

# **Nichtlineare Dynamik von chemischen Sauerstoff-Oszillatoren**

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

vorgelegt von

**Frank Erich Fecher**

aus

Aschaffenburg

Würzburg 2002

Eingereicht am: 26.02.2002  
bei der Fakultät für Chemie und Pharmazie

1. Gutachter: PD. Dr. A.F. Münster

2. Gutachter: Prof. Dr. I. Fischer  
der Dissertation

1. Prüfer: PD Dr. Arno F. Münster

2. Prüfer: Prof. Dr. S. Ebel  
der mündlichen Prüfung

Tag der mündlichen Prüfung: 30.04.2002

Doktorurkunde ausgehändigt am:

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>Grundlagen der nichtlinearen Dynamik</b>	<b>6</b>
2.1	Beschreibung erregbarer Systeme	6
2.2	Der klassische Brusselator	10
2.3	Stabilitätsanalyse von stationären Zuständen	12
2.3.1	Die Hopf-Bifurkation	20
2.4	Beschreibung räumlicher Reaktions-Diffusions-Systeme	21
2.4.1	Randbedingungen	26
2.5	Beschreibung von Reaktions-Diffusions-Systemen durch Differentialgleichungen	27
2.5.1	Monostabilität	28
2.5.2	Bistabilität	28
2.5.3	Spontane Oszillationen	31

---

2.5.4	Erregbarkeit	33
2.5.5	Musterbildung	36
2.5.6	Kinematik der Frontausbreitung	37
2.5.7	Turing-Strukturen	38
<b>2.6</b>	<b>Lineare Stabilitätsanalyse in Reaktions-Diffusions-Systemen</b>	<b>39</b>
2.6.1	Zweidimensionale Variante von Reaktions-Diffusions-Systemen	42
2.6.1.1	Die komplexe Bifurkation (Hopf-Bifurkation)	44
2.6.1.2	Die reelle Bifurkation (Turing-Bifurkation)	45
<b>2.7</b>	<b>Nernst-Planck-Gleichung</b>	<b>45</b>
<b>3.</b>	<b>Mathematische und numerische Methoden</b>	<b>49</b>
3.1	Die Fouriertransformation	49
3.2	Die Fourieranalyse	50
3.3	Die kontinuierliche Fouriertransformation	51
3.4	Die diskrete Fouriertransformation	56
3.5	Erweiterung auf mehrere Dimensionen	58
3.6	Die spektrale Dichte	61
3.7	Eigenschaften der Fouriertransformation	62
3.8	Karhunen-Loeve-Zerlegung von raumzeitlichen Mustern	64
<b>4.</b>	<b>Der Polyacrylamid-Methylenblau-Sauerstoff-Oszillator (PA-MBO)</b>	<b>68</b>
4.1	Der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff-Oszillator	68

---

4.2	Turing Strukturen des MBO im Polyacrylamid-Gel	72
4.3	Ungestörte stationäre Muster	72
<b>5.</b>	<b>Experimentaltteil</b>	<b>78</b>
5.1	Experimentelle Versuchsaufbauten	78
5.1.1	Versuche mit dem PA-MBO-System in einer Petrischale	78
5.1.2	Experimentelle Durchführung	84
5.2	Versuchsaufbau und experimentelle Durchführung der stochastischen Resonanz in einem bistabilen System	86
5.3	Verwendete Chemikalien	87
<b>6.</b>	<b>Der Einfluß von Licht auf das PA-MBO-System</b>	<b>90</b>
<b>7.</b>	<b>Modellrechnungen zur kontrollierten Musterbildung</b>	<b>99</b>
7.1	Simulation von Turing-Mustern	101
<b>8.</b>	<b>Musterkontrolle durch ein externes elektrisches Feld</b>	<b>109</b>
8.1	Laterale Instabilität der Wellenfront	117
8.2	Karhunen-Loeve Zerlegung der experimentellen Daten	118
8.3	Nummerische Resultate	121
8.3.1	KL-Zerlegung der simulierten Daten	124

<b>9. Stochastische Resonanz in einem bistabilen System</b>	<b>126</b>
9.1 Theorie der stochastischen Resonanz	126
9.2 Stochastische Resonanz in der durch Kupfer(II)ionen katalysierten Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff	129
9.2.1 Batch-Experimente	130
9.2.2 CSTR Experimente	133
9.2.3 Stochastische Resonanz	141
<b>10. Zusammenfassung</b>	<b>147</b>
<b>11. Summary</b>	<b>153</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>157</b>
<b>Anhang Programm: MBO</b>	<b>166</b>

## **1. Einleitung**

Die klassische Physik mit ihrer Beschreibung stabiler und vorhersagbarer Phänomene und die Quantenmechanik mit der Beschreibung atomarer Prozesse haben in den letzten Jahrhunderten erfolgreich einfache Systeme und Vorgänge modelliert. Physik und Chemie haben sich dabei rasant entwickelt und wechselseitig befruchtet. Komplizierte Organisationsformen, wie z.B. biologische oder astrophysikalische Phänomene wurden hingegen von der mathematischen Betrachtungsweise ausgeklammert, obwohl sie sich aus den gleichen Elementarprozessen zusammensetzen. Die Hauptursache der offensichtlichen Komplexität solcher Organisationsformen wurde einer scheinbar unüberschaubaren Anzahl der Freiheitsgrade zugeschrieben. In den letzten Jahrzehnten reifte jedoch die Erkenntnis, daß bereits einfache nichtlineare Systeme mit wenigen Variablen kompliziertes dynamisches Verhalten zeigen können.

Viele Systeme dieser Art bilden vergleichsweise einfach erscheinende makroskopische Strukturen aus. Die Dynamik läßt sich dann in niedrigdimensionalen Zustandsräumen beschreiben, die meisten Freiheitsgrade sind vernachlässigbar. Im Zeitbereich können Oszillationen entstehen; ausgedehnte Systeme können räumliche Strukturen, "Muster", hervorbringen, die oftmals auch noch zeitlich veränderlich sind. Diese Muster sind oft direkter visueller Beobachtung zugänglich und tragen durch ihr vielfältiges Auftreten in der belebten und unbelebten Natur [1] nicht unwesentlich zu der Faszination bei, die innerhalb und außerhalb der Naturwissenschaften von Untersuchungen dynamischer Systeme ausgeht.

Für den Fall nichtlinearer Bewegungsgleichungen werden die Bewegungsmuster sehr kompliziert und die Gleichungen sind meistens analytisch nicht mehr lösbar. Auch die Synthese der zeitlichen Entwicklung aus den Lösungsfunktionen von isolierten berechenbaren Teilproblemen ist in diesen Fällen nicht mehr möglich. Das Dreikörperproblem [2] oder die Dynamik nichtlinearer Oszillatoren [3, 4] sind klassische Beispiele für solche Systeme. Sie zeichnen sich aus durch eine überraschende Diskrepanz zwischen der strengen Gesetzmäßigkeit, die der Dynamik zugrunde liegt, und der praktischen Unvorhersagbarkeit des Verhaltens über einen längeren Zeitraum hinweg.

Zahlreiche Arbeiten am Ausgang des vorletzten [5] und in den ersten Jahrzehnten [6-9] des vergangenen Jahrhunderts haben sich mit solchen Phänomenen beschäftigt und damit die Fundamente der Theorie nichtlinearer dynamischer Systeme begründet. Begriffe wie der des Attraktors [10, 11] und seiner strukturellen Stabilität wurden entwickelt, um die zeitliche Strukturbildung auf einem höheren Abstraktionsniveau mathematisch zu erfassen.

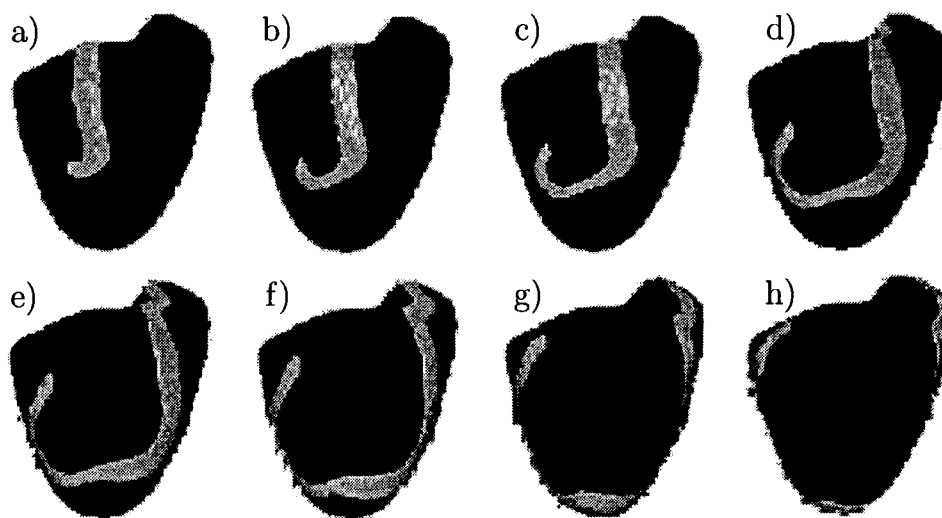
Die nichtlineare Dynamik beschäftigt sich mit Systemen, die sich fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht befinden und Selbstorganisationsphänomene zeigen. Dabei bedeutet "Selbstorganisation", daß ein System seine Struktur von innen heraus bildet, ohne daß ihm diese von außen aufgeprägt wird. Eine große Vielfalt musterbildender Prozesse in Nichtgleichgewichtssystemen resultiert aus dem Zusammenspiel zwischen nichtlinearer Dynamik und Transport der beteiligten Spezies. In zahlreichen chemischen Reaktionen ist die Nichtlinearität in der Regel auf autokatalytische Reaktionsschritte sowie Inhibierungsmechanismen zurückzuführen. Bereits 1952 sagte A. Turing die Existenz von stationären Mustern voraus [12]. Dieses Modell sollte die Bildung komplexer Muster während der Morphogenese vielzelliger Lebewesen über den Elementarmechanismus einer diffusionsbedingten Instabilität erklären [13, 14].

Seit einigen Jahren existiert die nichtlineare Dynamik sogar als eigenständiger Zweig der naturwissenschaftlichen Forschung, wofür vor allem ihr interdisziplinärer Charakter ausschlaggebend ist. Der Lebenszyklus und das Aggregationsmuster des Schleimpilzes (*Dictyostelium discoideum*) [15–22] sowie die Reizweiterleitung in Nervenzellen [14] sind oft zitierte Beispiele für Selbstorganisation in der Biologie.

Auch in der Elektrochemie [23–26], der Astronomie (z.B. Entstehung von Spiralgalaxien [27-29]), der Ausbreitung von Krankheiten [30], Pestepidemien [31] oder Flammenfronten hat die nichtlineare Dynamik ihren Einzug gehalten. Sogar bei der Synchronisation und



Unterdrückung der Menstruation in Gruppen von Frauen [32] treten musterbildende Phänomene auf. Eine der spannendsten Forschungsgebiete der Neuzeit ist sicher die Beobachtung nichtlinearer Phänomene in der Medizin. Zum Beispiel wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der Anregungsmuster und elektrischen Turbulenzen des menschlichen Herzens gemacht [21, 33-35], die das Verständnis von Herzrhythmusstörungen deutlich vertieften. Eine typische Bildsequenz einer Animation [36] ist in Abbildung 1.1 zu sehen.



**Abbildung 1.1:** Anregungsmuster eines Herzens aus einer Animation [36].

Auch bei der Erforschung von Epilepsie wurde schon Mitte der 80er Jahre vermutet, daß Epilepsie nur verstanden werden kann, wenn man das Gehirn als nichtlineares dynamisches System auffasst [37]. Es zeigt sich, daß Methoden der Chaostheorie sowohl zur Erforschung als auch zur Verbesserung der Diagnostik und Therapie von Epilepsien beitragen können [38, 39].

Zeitlich periodische Vorgänge in chemischen Systemen sind bereits seit Ende des 17. Jahrhunderts bekannt. Zu dieser Zeit beschrieb R. Boyle periodische Leuchtvorgänge während der Oxidation von Phosphor [40]. Um die Jahrhundertwende untersuchte W. Ostwald die oszillatorischen Vorgänge bei der Auflösung von Chrom in Salzsäure [41-43]. Chemische Oszillationen in homogenen Systemen wurden 1921 von W.C. Bray bei der

Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Jodsäure beobachtet [44]. Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) ist jedoch von den musterbildenden, homogen katalysierten chemischen Reaktionen mit Abstand die am besten untersuchte, da der experimentelle Aufwand hier sehr gering ist. Die BZ-Reaktion ist eine oszillierende chemische Reaktion in homogener Phase, bei der Malonsäure mit schwefelsaurer Bromatlösung in Gegenwart von Cer oxidiert wird [43]. B.P. Belousov entdeckte um 1950 diese Reaktion. Seine Ergebnisse stießen trotz sorgfältiger Dokumentation zunächst auf große Skepsis, so daß er die Ergebnisse erst Jahre später in einer medizinischen Zeitschrift publizieren konnte [45]. A.M. Zhabotinsky erweiterte dann bis 1964 die Untersuchungen [22].

Ein weiteres gut bekanntes und gut untersuchtes chemisches Modellsystem für Ratenoszillationen stellt die katalytische CO-Oxidation auf Platin dar. Von Oszillationen während der heterogen-katalytischen Oxidation von CO am Platinkontakt im Durchflußreaktor wurde erstmals 1970 berichtet [46-48]. Die Entdeckung einer ganzen Reihe chemischer Oszillationen bei Reaktionen an der Gas/Festkörper-Grenzfläche folgte [49, 50], jedoch konnten die genauen Oszillationsmechanismen nicht geklärt werden, da die Ergebnisse überwiegend bei atmosphärischen Gasdrücken auf polykristallinen Katalysatoroberflächen gewonnen wurden. Erst die Untersuchung wohldefinierter Einkristallobereflächen unter Nieder- und Niedrigdruckbedingungen (HV bzw. UHV) sowie der Einsatz verbesserter Analytik eröffneten Zugang zu den grundlegenden Oszillationsmechanismen [51, 52]. Im Gegensatz zu der BZ-Reaktion ist die Anzahl der an der Reaktion beteiligten Spezies klein, so daß unmittelbar an den Elementarschritten orientierte kinetische Modelle aufgestellt werden konnten [53, 54].

Prinzipiell läßt sich die Eigenschaft der räumlichen Strukturbildung auf die Wechselwirkung von einem nichtlinearen Reaktionsschritt mit Transport-, meist Diffusionsprozessen zurückführen. Dabei muß man den störenden Einfluß von thermisch getriebener Konvektion auf die Musterbildung berücksichtigen. Hat man zu Beginn hauptsächlich in dünnen Flüssigkeitsschichten in geschlossenen Systemen (Petrischalen) [20, 55-65] experimentiert, so ist man mit der Zeit dazu übergegangen, die nichtlineare chemische Reaktion in eine Gelmatrix einzubetten und somit hydrodynamische Effekte zu beseitigen. Pioniere auf diesem Gebiet waren De Simon et al. [66] und Winfree [17, 67]. Sie verwendeten Kolloide, Millipore-Filter und Aerosil als Materialien. Diese hatten allerdings

---

den Nachteil, nicht transparent zu sein, so daß weitere Studien zu Strukturbildungsexperimenten auf optisch geeignetere Medien zurück greifen. Zu diesen Medien gehören vor allem Silicagel [68, 69], Agar-Agar-Gel [69, 70] und Polyacrylamidgel [69, 71], die auch heute noch Anwendung finden. Der Einsatz von Gelen ermöglicht die Beschickung von sogenannten CFURs (**c**ontinuous **f**low **u**nstirred **r**eactors) [72-76]. Dabei wird, wie z.B. in der BZ-Reaktion, der Katalysator (Ferroin) in dem Gel immobilisiert und die Edukte werden in einem kontinuierlichen Fluß über die Gelschicht geleitet, ohne daß sie dabei die entstehenden Muster beeinflussen.

Der Schwerpunkt dieser These liegt, aufbauend auf den Arbeiten von M Watzl und A.F. Münster [77-80], auf experimentellen und theoretischen Beobachtungen von Turingstrukturen, die durch elektrische Felder, oder durch selektive Beleuchtung kontrolliert werden können. Das dabei verwendete chemische System, der Methylenblau-Oszillator, ist während den Experimenten in einer Polyacrylamidgel-Matrix immobilisiert. Dadurch werden hydrodynamische Störungen während der Musterbildung ausgeschlossen, und man erhält Effekte, die nur durch Diffusion und ablaufende chemische Reaktion entstehen. Durch kleine Änderungen in der Zusammensetzung des Geles, wird der Erstarrungszeitpunkt der Gelmatrix verzögert und somit wird es zusätzlich möglich, hydrodynamische Auswirkungen auf die Bildung von stationären Mustern zu untersuchen. Ein weiterer in dieser Arbeit untersuchter Sauerstoff-Oszillator ist der Ascorbinsäure-Kupfer-Oszillator. An diesem bistabilen System wird mit Hilfe der stochastischen Resonanz gezeigt, daß das häufig unerwünschte Rauschen durchaus konstruktiv sein kann, wenn es mit einem periodischen Signal überlagert und die Systemdynamik so zwischen den beiden stabilen Zuständen treibt, daß periodische Oszillationen auftreten.

## **2. Grundlagen der nichtlinearen Dynamik**

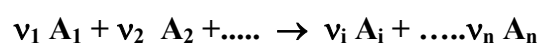
In diesem Kapitel werden die grundlegenden Begriffe und die damit in Zusammenhang stehenden kinetischen Methoden, die bei der Anwendung der nichtlinearen Dynamik auf chemische Reaktionen von Bedeutung sind, vorgestellt. Es wird aufgezeigt, welche Voraussetzungen erfüllt sein müssen, um das Auftreten nichtlinearer Effekte in chemischen Systemen zu beobachten. Weiter wird eine systematische Methode beschrieben, die ein Aufstellen von kinetischen Differentialgleichungen, ausgehend vom chemischen Reaktionsmechanismus, erlaubt. Durch gezielte Untersuchungen der Stabilität von Lösungen solcher Differentialgleichungssysteme erhält man eine Klassifizierung der dynamischen Zustände der nichtlinearen kinetischen Gleichungen.

### **2.1. Beschreibung erregbarer Systeme**

Ausgehend von den drei Postulaten von Epstein et al. [81], läßt sich das Auftreten von nichtlinearen Effekten in chemischen Reaktionen in folgender vereinfachter Weise wiedergeben:

- Zum einen müssen sich die Reaktionen weit entfernt von ihrem thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Dieses ist über einen längeren Zeitraum nur in offenen Systemen möglich. In flüssigen homogenen Reaktionen lassen sich solche offenen Systeme durch einen Durchflußrührreaktor (continuous flow stirred tank reactor, CSTR) und in zweidimensionalen Reaktions-Diffusions-Systemen durch einen ungerührten Durchflußreaktor (continuous flow unstired reactor, CFUR) verwirklichen.
- Desweiteren muß die Reaktion einen nichtlinearen Schritt beinhalten. Das bedeutet, daß mindestens ein Elementarschritt der Reaktion durch Prozesse wie Autokatalyse oder Autoinhibierung rückgekoppelt sein muß.
- Eine dritte aber nicht notwendige Bedingung ist eine Bistabilität des untersuchten Systems. Es kann bei gleicher Wahl der Reaktionsparameter zwei unterschiedliche stationäre Zustände aufsuchen. Trägt man die Bifurkationslinien zwischen diesen beiden stationären Zuständen gegen zwei Reaktionsparameter auf, so erhält man ein sogenanntes gekreuztes Bifurkationsdiagramm (crossed-shaped phase diagram). Im Schnittbereich der beiden Bifurkationslinien lassen sich sowohl Oszillationen als auch bistabile Bereiche finden.

Möchte man die nichtlinearen Phänomene in chemischen und biologischen Systeme besser verstehen, ist es nötig, ein Instrumentarium zu finden, welches es erlaubt, die experimentellen Ergebnisse wieder zu geben. Dies geschieht durch Aufstellen sogenannter Geschwindigkeitsgleichungen. Enthalten diese nur Ableitungen nach einer Variable (z.B. der Zeit), werden sie als *gewöhnliche* Differentialgleichungen (engl.: Ordinary Differential Equations, ODE) bezeichnet. Diese beschreiben im allgemeinen eine Konzentrationsänderung der chemischen Spezies  $A_i$  in der Zeit. Die Reaktionsgleichungen lauten ganz allgemein:



$v$  = stöchiometrischer Faktor

Unter Berücksichtigung der Massenerhaltung:

$$\sum_{i=1}^n \nu_i A_i = 0 \quad (2.1)$$

gelangt man zur kinetischen Gleichung:

$$-\frac{d[A_i]}{dt} = \sum_{k=1}^r \nu_{ik} R_k \quad (2.2)$$

wobei  $R_k$  die Rate der  $r$ -ten Reaktion bedeutet.

Für ein größeres kinetisches Gleichungssystem ist die Vektorschreibweise eine übersichtliche Form der Darstellung:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} C_{A1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ C_{An} \end{pmatrix} = \begin{matrix} \uparrow \\ \downarrow \end{matrix} \begin{matrix} \leftarrow k \rightarrow \\ \begin{pmatrix} \nu_{1,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \nu_{1,k} \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ \cdot & & & & \\ \nu_{n,1} & \cdot & \cdot & \cdot & \nu_{n,k} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R_1 \\ R_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ R_k \end{pmatrix} \end{matrix} \quad (2.3)$$

Der erste Index ( $n$ ) beschreibt die Spezies, der zweite Index ( $k$ ) beschreibt die Reaktion, die man betrachtet.

Kurz schreibt man für obiges Gleichungssystem:

$$\frac{d\vec{c}(A)}{dt} = S\vec{R} \quad (2.4)$$

$c(A)$  stellt einen  $n$ -dimensionalen Vektor dar, der die Konzentrationen der einzelnen Spezies  $A_i$  zum Zeitpunkt  $t$  enthält. Die Matrix  $\underline{S}$  beinhaltet die stöchiometrischen Koeffizienten.

Der Vektor  $\overline{R}$  enthält die Raten der Reaktionen. Er hängt von Parametern, wie z.B. die Geschwindigkeitskonstanten der  $n$  Einzelreaktionen oder den Ein- und Ausflußgeschwindigkeiten der Spezies  $A_i$ , ab.

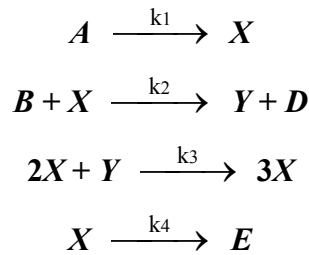
Ein Gleichungssystem, das ausschließlich aus linearen Termen besteht, wird als lineares Differentialgleichungssystem bezeichnet. Reaktionen, die durch lineare Gleichungssysteme beschrieben werden können, streben gleichförmig ihrem thermodynamischen Endzustand entgegen und die kinetischen Gleichungen sind im allgemeinen analytisch lösbar. Reaktionsmechanismen, die eine Autokatalyse oder eine Autoinhibierung enthalten, werden hingegen durch nichtlineare Gleichungssysteme beschrieben. Da diese nur in den einfachsten Fällen auf analytischem Wege lösbar sind, ist man auf das Hilfsmittel der numerischen Integration angewiesen, um die Dynamik solcher Gleichungssysteme darzustellen.

Das Zeitverhalten dieser dynamischen Systeme kann über eine Zeitreihe, das heißt die Auftragung einer Variablen  $A_i$  gegen die Zeit  $t$ , dargestellt werden. Eine andere Darstellungsmöglichkeit ist die Auftragung der zeitlichen Entwicklung einer Variablen im Phasenraum, der sich durch die Gesamtheit aller Variablen des Systems aufspannen läßt. Letztere Darstellung führt zu einer räumlichen Bewegungslinie im Phasenraum, die auch als Trajektorie bezeichnet wird.

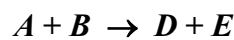
Dynamische Systeme lassen sich in konservative und dissipative Gruppen unterteilen. Konservative Systeme halten ihre Gesamtenergie konstant. Der Endzustand, dem konservative Systeme zustreben, ist von den Anfangsbedingungen abhängig. Dissipative Systeme hingegen, wie sie z.B. auch chemische Reaktionen darstellen, tauschen ständig Energie, Entropie und Masse mit der Umgebung aus. Nur sie besitzen die Fähigkeit zur "Selbstorganisation". Die dazu notwendige lokale Entropieerniedrigung wird dadurch kompensiert, daß die Entropie der Umgebung in einem größeren Maße zunimmt. Stabile Trajektorien dissipativer Systeme bewegen sich stets innerhalb eines begrenzten Volumens des Phasenraums. Dabei ist es unwichtig, von welchem Zustand aus das System gestartet wurde. Die Trajektorie eines dissipativen Systems bewegen sich in der Transienzzzeit auf einen "Attraktor" zu. Diese Attraktoren stellen stabile Lösungen dar und können sowohl einfache als auch komplexe Gebilde im Phasenraum darstellen.

## 2.2 Der klassische Brüsselator

Der klassische Brüsselator von Prigogine und Lefever [82] ist ein einfaches Modell, welches oszillatives Verhalten zeigt.



Im Verlauf der Bruttoreaktion werden aus den Ausgangsstoffen  $A$  und  $B$  die Produkte  $D$  und  $E$  gebildet:



Die Reaktion verläuft über zwei Intermediate  $X$  und  $Y$ . Im dritten Reaktionsschritt werden aus zwei Molekülen  $X$  und einem Molekül  $Y$  drei Moleküle  $X$  gebildet. Es handelt sich hierbei um eine Autokatalyse zweiter Ordnung. Diese Autokatalyse ist die Ursache für die Nichtlinearität des Brüsselators. Der Einfachheit halber wird angenommen, daß alle Reaktionen irreversibel verlaufen. Die Edukte  $A$  und  $B$  sollen außerdem im Überschuß vorliegen, so daß sich Ihre Konzentrationen sehr viel weniger ändern als die Konzentration der Zwischenprodukte  $X$  und  $Y$ . Durch diese als *chemical-pool-Näherung* bezeichnete Annahme werden die Eduktkonzentrationen zu konstanten Parametern des Modells. Aus thermodynamischer Sicht bedeutet dies, daß es sich um ein offenes System handelt, in dem  $A$  und  $B$  ständig von außen nachgeliefert werden. Die Produkte  $D$  und  $E$  werden als inert angesehen und spielen somit im weiteren Reaktionsverlauf keine Rolle. Daher reduziert sich der klassische Brüsselator auf zwei Differentialgleichungen für die zeitliche Änderung der Intermediate  $X$  und  $Y$ :



$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A] - (k_2[B] + k_4)[X] + k_3[X]^2[Y]$$

(2.5)

$$\frac{d[Y]}{dt} = k_2[B][X] - k_3[X]^2[Y]$$

Zur weiteren Analyse des Brüsselatorschemas ist es vorteilhaft, sowohl alle Konzentrationen als auch die Zeit in dimensionslose Variablen zu überführen. Dazu kann man die folgende Normierung verwenden:

Für die dimensionslose Zeit schreibt man:  $\tau = \frac{t[\text{sec}]}{t_0}$ .

Für die charakteristische Zeit wählt man:  $t_0 = \frac{1}{k_4}$ , da die Reaktion  $X \rightarrow E$  ( $k_4$ ) die

Umwandlung der autokatalytischen Spezies  $X$  in das Produkt  $E$  beschreibt. Aus den Variablen wird dadurch:

$$X = \frac{[X]}{(k_4/k_3)^{1/2}}; Y = \frac{[Y]}{(k_4/k_3)^{1/2}}; A = \frac{[A]}{(k_4/k_1 \cdot k_1 \cdot 2k_3)^{1/2}}; B = \frac{[B]}{(k_4/k_2)^{1/2}}$$

Die Differentialgleichungen für die zeitlichen Änderungen von  $X$  und  $Y$  lauten in dimensionsloser Form:

$$\frac{dX}{d\tau} = A - (B + 1)X + X^2Y$$

(2.6)

$$\frac{dY}{d\tau} = BX - X^2Y$$

Damit erhält man nach Gleichung (2.3) folgende vektorielle Schreibweise des klassischen Brüsselators:

$$\frac{d}{d\tau} \begin{pmatrix} X \\ Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 & -1 & +1 & -1 \\ 0 & +1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ BX \\ X^2Y \\ X \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

### 2.3 Stabilitätsanalyse von stationären Zuständen

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, besitzen dissipative Systeme stabile Lösungen, die sogenannten Attraktoren. Den einfachsten denkbaren Attraktor stellt ein Punkt im Phasenraum dar. Für einen solchen stationären Zustand gilt:

$$\frac{dA_i}{dt} = 0 \quad \text{und} \quad A_i(t) = \text{const.} \quad (2.8)$$

Stationäre Zustände ziehen die Trajektorien eines bestimmten Teils des Phasenraums an. Allgemein wird ein Bereich des Phasenraums, aus dem ein Attraktor die Trajektorie auf sich zieht, als das "Basin" des Attraktors bezeichnet.

Ein System im n-dimensionalen Phasenraum, das sich im stationären Zustand befindet, kann durch folgendes Differentialgleichungssystem beschrieben werden:

$$\frac{dA_i}{dt} = f_i(A) \quad \text{mit} \quad i = 1 \dots n \quad (2.9)$$

und

$$f_1^s = 0 \quad \dots \quad f_n^s = 0 \quad (2.10)$$

Der Index s bedeutet in diesem Zusammenhang, daß es sich um ein Gleichungssystem für einen stationären Zustand handelt. Im Fall des Brusselators gelangt man zu folgenden Ausdrücken:

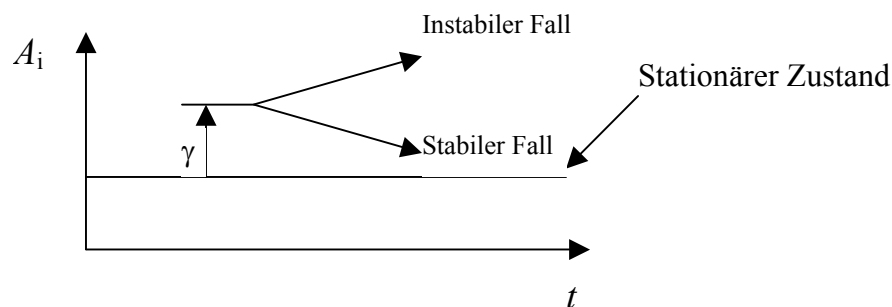
$$\frac{dX}{dt} = 0; \Rightarrow 0 = A - (B + 1) \cdot X + X^2 Y \quad (2.11)$$

und

$$\frac{dY}{dt} = 0; \Rightarrow 0 = BX - X^2 Y \quad (2.12)$$

Die Lösung der Gleichungen (2.11) und (2.12) liefern die Werte  $X^s = A$  und  $Y^s = B/A$ .

Um nun Aussagen über die Stabilität eines stationären Zustandes treffen zu können, bringt man eine kleine Störung  $\gamma$  an. Sollte es sich um einen stabilen stationären Zustand handeln, dann wird diese Störung mit der Zeit abklingen und das System wird auf den ursprünglichen Zustand zurücklaufen.



**Abbildung 2.1:** Stabilitätsanalyse eines stationären Zustandes

Der Vektor  $\gamma$  enthält die Vektorelemente die gleich den Störungen der einzelnen Variablen  $A_i$  sind.

$$\gamma = A - A^s \quad (2.13)$$

Die zeitliche Relaxation des Systems in der Nähe des stationären Zustandes kann durch eine Taylor-Reihe entwickelt werden. Diese Entwicklung gibt darüber Aufschluß, ob die Störung größer wird bzw. abklingt.

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = f_i^s + \left( \frac{\partial f_i^s}{\partial A_1} \right) \gamma_1 + \left( \frac{\partial f_i^s}{\partial A_2} \right) \gamma_2 + \dots \quad (2.14)$$

In der Nähe des stationären Zustandes ist  $f_i^s \approx 0$ ; desweiteren können quadratische und höher-dimensionale Terme für  $\lambda \ll 1$  vernachlässigt werden. Diese Vereinfachung darf bei kleinen Störungen durchgeführt werden, ohne daß signifikante Fehler auftreten. Deswegen spricht man hier auch von einer *linearen Stabilitätsanalyse*. Die zeitliche Entwicklung der einzelnen Variablen kann man vektoriell wie folgt formulieren:

$$\frac{dA}{dt} = J_0 A \quad (2.15)$$

Die Matrix  $J_0$  wird Jacobimatrix genannt. Sie wird durch die partiellen Ableitungen aller Reaktionsgleichungen nach den Variablen und durch Einsetzen der Werte für die Variablen am stationären Zustand gebildet.

$$J_0 = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_1^s}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial f_1^s}{\partial A_n} \\ \vdots & & \\ \frac{\partial f_n^s}{\partial A_1} & \dots & \frac{\partial f_n^s}{\partial A_n} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

Für den Brüsselator erhält man die Jacobimatrix, indem man die Ableitungen der beiden Gleichungen (2.11) und (2.12) jeweils nach  $X$  und  $Y$  bildet. Daraus resultiert die folgende Jacobimatrix:

$$J = \begin{pmatrix} -(B+1) + 2XY & X^2 \\ B - 2XY & -X^2 \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

Durch einsetzen von  $X^s$  und  $Y^s$  erhält man die Jacobimatrix am stationären Zustand des Brüsselators:

$$J_0 = \begin{pmatrix} B-1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

Durch lösen der Gleichung (2.15) mit (2.18) kann die Bestimmung der lokalen Stabilität erfolgen. Die Gleichung (2.15) besitzt immer die triviale Lösung  $A(t) = 0$ , was einer Störung des stationären Zustandes von 0, also keiner Störung, entspricht. Die nichttrivialen Lösungen der Jacobimatrix ergeben sich mit Hilfe der Eigenwerte  $\lambda$  und der Eigenvektoren  $\omega$ . Diese werden aus der Matrixgleichung

$$(J - \lambda I)\omega = 0 \quad (2.19)$$

bestimmt, wobei  $I$  der Einheitsmatrix entspricht. Für nichttriviale Lösungen ( $\omega \neq 0$ ) lautet die charakteristische Gleichung:

$$\mathbf{det}(J - \lambda I) = 0 \quad (2.20)$$

Die nichttriviale allgemeine Lösung lautet damit:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \sum_{i=1}^n \omega_i e^{\lambda_i t} \quad (2.21)$$

Für ein Gleichungssystem mit zwei Variablen erhält man genau zwei Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ , die die Gleichung (2.19) exakt lösen. Die charakteristische Gleichung lautet in diesem Fall:

$$\det \begin{pmatrix} \frac{\partial \left( \frac{dX_1}{dt} \right)}{\partial X_1} - \lambda & \frac{\partial \left( \frac{dX_1}{dt} \right)}{\partial X_2} \\ \frac{\partial \left( \frac{dX_2}{dt} \right)}{\partial X_1} & \frac{\partial \left( \frac{dX_2}{dt} \right)}{\partial X_2} - \lambda \end{pmatrix} = 0 \quad (2.22)$$

Für den Lösungsansatz von obigem Gleichungssystem erhält man:

$$\lambda^2 - \lambda \left( \frac{\partial \left( \frac{dX_1}{dt} \right)}{\partial X_1} + \frac{\partial \left( \frac{dX_2}{dt} \right)}{\partial X_2} \right) - \left( \frac{\partial \left( \frac{dX_1}{dt} \right)}{\partial X_2} \frac{\partial \left( \frac{dX_2}{dt} \right)}{\partial X_1} - \frac{\partial \left( \frac{dX_1}{dt} \right)}{\partial X_1} \frac{\partial \left( \frac{dX_2}{dt} \right)}{\partial X_2} \right) = 0 \quad (2.23)$$

In Gleichung (2.23) nennt man den linearen Koeffizient die Spur (engl.: **trace**), und das konstante Glied bezeichnet man auch als Determinante (engl.: **determinant**) von  $J$ . Hieraus vereinfacht sich Gleichung (2.23) zu:

$$\lambda^2 - \lambda \operatorname{tr}(J) + \det(J) = 0 \quad (2.24)$$

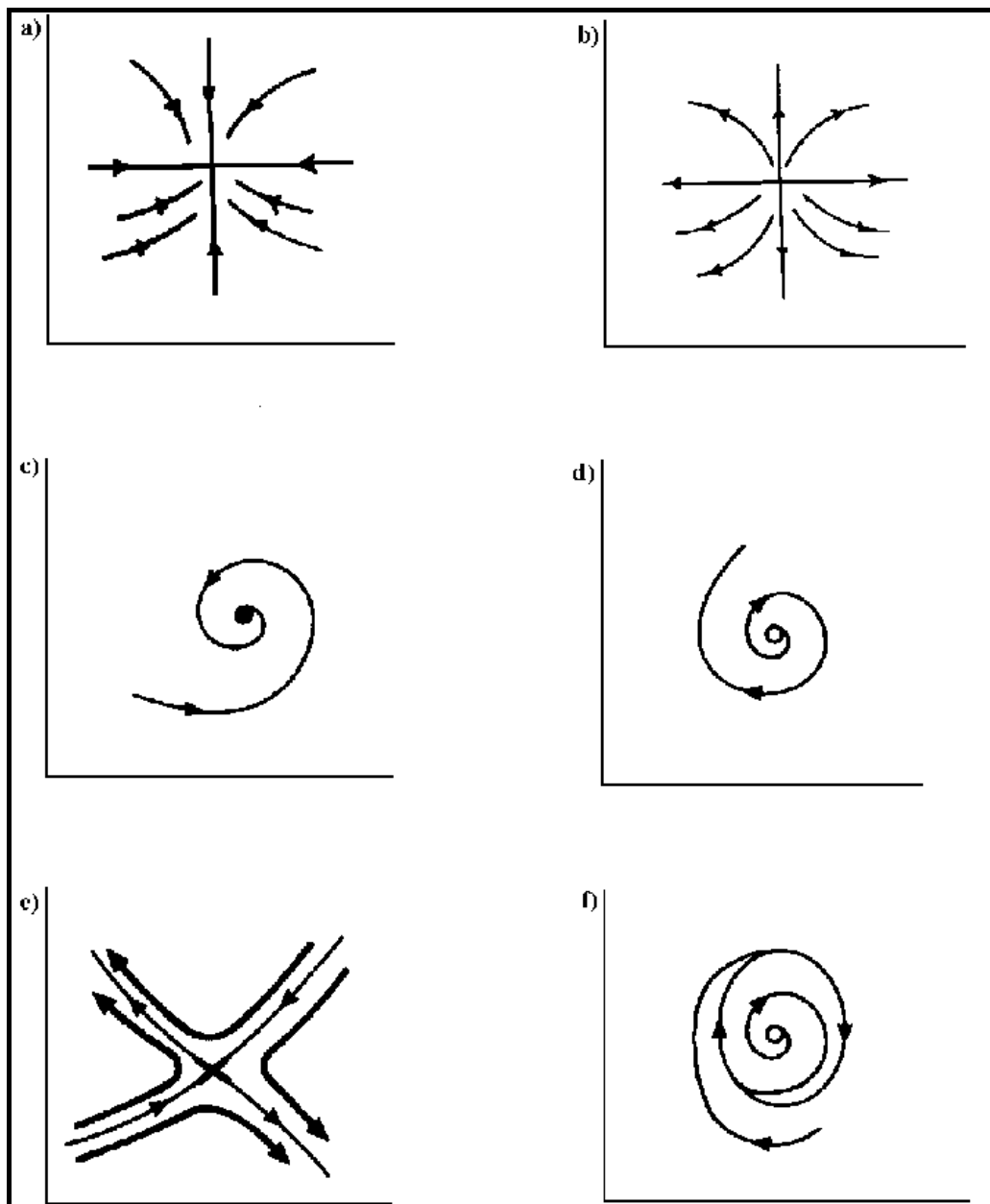
Die allgemeine Lösung des Eigenwertproblem es ist gemäß der allgemeinen Lösung quadratischer Gleichungen:

$$\lambda_{1,2} = \frac{\operatorname{tr}(J) \pm \sqrt{\operatorname{tr}(J)^2 - 4 \det(J)}}{2} \quad (2.25)$$

oder

$$\lambda_{1,2} = a_{1,2} + ib_{1,2} \quad (2.26)$$

Die Eigenwerte  $\lambda_{1,2}$  besitzen einen reellen ( $a_{1,2}$ ) und einen imaginären ( $b_{1,2}$ ) Anteil, die sowohl negativ als auch positiv sein können. Durch Kombination von  $a_{1,2}$  und  $b_{1,2}$  lassen sich sechs generische Typen von Attraktoren in einem zweidimensionalen System [83] konstruieren. Abbildung 2.2 zeigt die graphische Darstellung der oben beschriebenen sechs möglichen Fälle:



**Abbildung 2.2:** Stationäre Lösungen in zweidimensionalen Differentialgleichungssystemen

- (a)  $a_1 < 0, a_2 < 0, b_1 = b_2 = 0$   
Die Trajektorien laufen auf direktem Weg auf den stationären Zustand hin. Man spricht von einem stabilen Knoten.
- (b)  $a_1 > 0, a_2 > 0, b_1 = b_2 = 0$   
Die Trajektorien entfernen sich monoton vom instabilen stationären Zustand. Es handelt sich um einen instabilen Knoten.
- (c)  $a_1 < 0, a_2 < 0, b_1 = b_2 \neq 0$   
Die Trajektorien laufen spiralförmig auf den stationären Zustand zu. Dieses Verhalten wird als stabiler Fokus bezeichnet.
- (d)  $a_1 > 0, a_2 > 0, b_1 = b_2 \neq 0$   
Bei einer kleinen Störung laufen die Trajektorien spiralförmig vom instabilen stationären Zustand weg. Es handelt sich um einen instabilen Fokus.
- (e)  $a_1 > 0, a_2 < 0, b_1 = b_2 = 0$   
Aus einer Richtung werden die Trajektorien vom stationären Punkt angezogen, in der anderen von ihm abgestoßen. Ein solcher Punkt wird instabiler Sattelpunkt genannt.
- (f)  $a_1 = 0, a_2 = 0, b_1 = b_2 \neq 0$   
Die Trajektorien werden weder auf einen stationären Punkt hingezogen, noch entfernen sie sich von ihm, sondern bilden eine geschlossene Linie. Dieses wird als Grenzyklus oder limit-cycle bezeichnet und besitzt die geometrische Dimension 1.

Attraktoren sind experimentell nur beobachtbar, wenn deren Eigenwerte  $\lambda_i$  negative Realteile ( $a < 0$ ) besitzen. Attraktoren mit  $\lambda_i > 0$  (Repelloren) sind instabile Lösungen, die in physikalischen Systemen nicht beobachtet werden. In dem hier vorgestellten zweidimensionalen Phasenraum können nur Attraktoren der geometrischen Dimension 0 oder 1 auftreten. Dieses folgt aus dem Poincaré-Bendixon Theorem [84], das das Auftreten von Lösungen mit Dimensionen die größer als zwei sind, verbietet. Die Trajektorien dürfen sich in dem vorgegebenen Phasenraum nicht schneiden, da die Schnittpunkte nicht eindeutig bestimmt wären. In drei- oder höherdimensionalen Phasenräumen sind dagegen weitaus komplexere Lösungen erlaubt, da die Trajektorien selbst bei wesentlich komplizierterem Verlauf Schnittpunkte vermeiden können. So findet man in Systemen mit mehr als zwei Variablen (oder Freiheitsgraden) auch Übergänge zwischen oszillierenden



Lösungen. Hierbei können gefaltete Grenzzyklen, quasiperiodische Tori und seltsame Attraktoren entstehen.

Im nun folgenden werden die Gleichungen (2.19 – 2.26) auf das Modell des Brusselators, der in Abschnitt 2.2 vorgestellt wurde, angewendet. Aus  $J_0$  des Brusselators (Gleichung 2.18) erhält man nach (2.20) leicht die charakteristische Gleichung, aus der sich die Eigenwerte des Brusselators bestimmen lassen.

$$\begin{aligned} \det(J_0 - \lambda I) = 0 &\Rightarrow \det\left(\begin{pmatrix} B-1 & A^2 \\ -B & -A^2 \end{pmatrix} - \lambda \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}\right) = 0 \\ &\Rightarrow \det\begin{pmatrix} B-1-\lambda & A^2 \\ -B & -A^2-\lambda \end{pmatrix} = A^2 + (-B+1+A^2)\lambda + \lambda^2 = 0 \end{aligned} \quad (2.27)$$

$$\Rightarrow \lambda_{1,2} = \frac{B-1-A^2 \pm \sqrt{(-B+1+A^2)^2 - 4A^2}}{2} \quad (2.28)$$

Bei komplexen Eigenwerten aus den Gleichungen (2.20) und (2.28) erhält man oszillierende Lösungen, da sich das zeitliche Verhalten dieser komplexen Eigenwerte gemäß der Eulerschen Formel

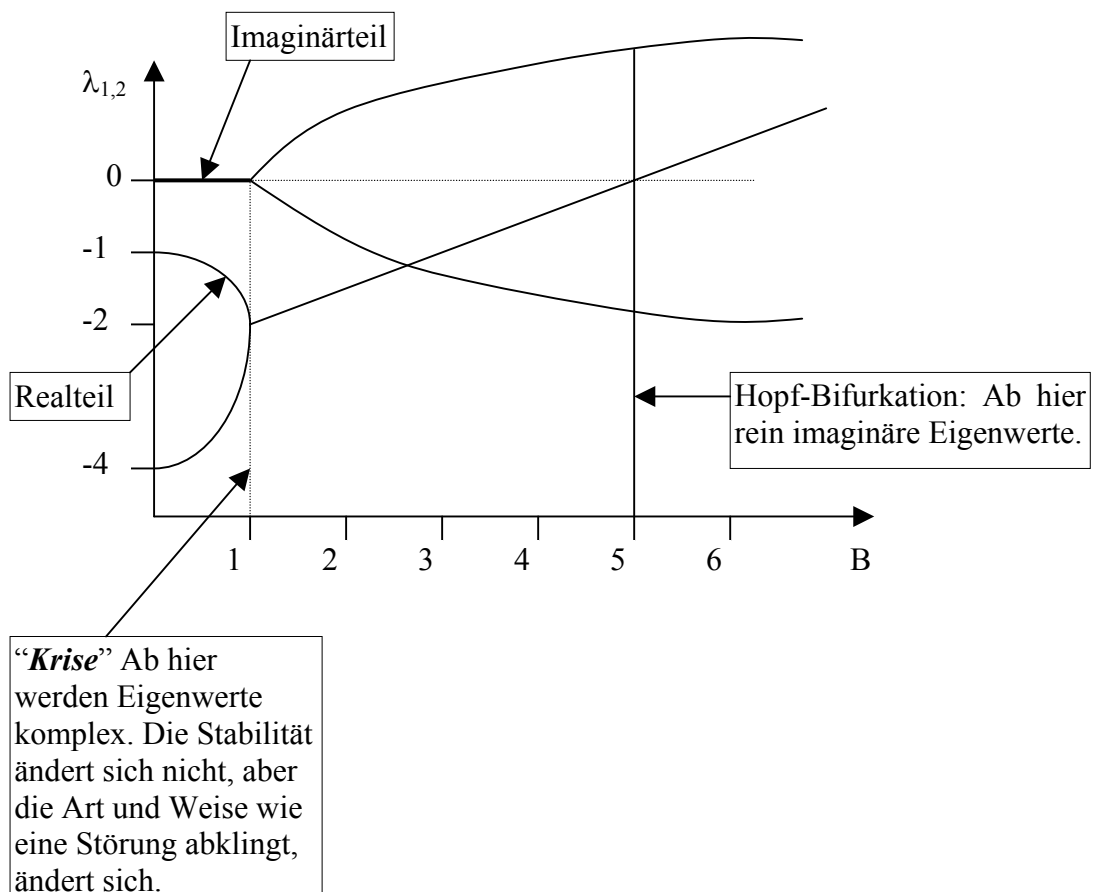
$$e^{i\phi} = \cos \phi + i \sin \phi \quad (2.29)$$

durch eine Kombination von Sinus- und Cosinus-Schwingungen darstellen läßt. Rein imaginäre Eigenwerte ergeben sich, wenn der Term  $B - 1 - A^2$  gleich Null ist. Beim klassischen Brusselator existiert also bei  $B_H = 1 + A^2$  eine Hopf-Bifurkation. Wenn  $B$  diesen Wert überschreitet, treten Oszillationen auf.

### 2.3.1 Die Hopf-Bifurkation

Ein Übergang von besonderem Interesse bietet sich dem Beobachter, wenn das System von einem stationären Zustand in einen oszillierenden Zustand übergeht. Dieses wird durch die Variation eines Parameters (*Bifurkationsparameter*) des Systems erreicht. 1942 konnte E.Hopf zeigen, daß aus einem stationärem Zustand Oszillationen entstehen können, wenn

- sich das System gerade noch im stationären Zustand befindet,
- die Jacobi-Matrix rein imaginäre Eigenwerte besitzt und
- $\frac{\partial \text{Re}(\lambda)}{\partial \mu} \neq 0$ , wobei  $\mu$  den zu variierenden Bifurkationsparameter darstellt.



**Abbildung 2.3:** Real- (durchgezogene Linie) und Imaginärteil (fette Linie) der Eigenwerte für den Brusselator für  $A=2$  und variables  $B$ .

## 2.4 Beschreibung räumlicher Reaktions–Diffusions–Systeme

Wie schon angesprochen, besitzen nichtlineare chemische Reaktionen nicht nur die Eigenschaft, zeitliche Oszillationen auszuführen, sondern auch die Fähigkeit zur räumlichen Selbstorganisation, d.h. zur räumlichen Strukturbildung. Dieses Kapitel wird auf die räumliche Musterbildung und deren detaillierten mathematischen Mechanismus eingehen. Voraussetzung für die Bildung räumlicher Strukturen ist die Kopplung der nichtlinearen chemischen Reaktion mit Transportprozessen. Von Transportprozessen ist die Rede, wenn Materie (Diffusion von Teilchen), Energie (Wärmeleitung, Stromtransport) oder eine andere Größe von einem Ort zum anderen transportiert wird. In der Chemie sowie auch in der Biologie, spielt die molekulare Diffusion als Stofftransportmechanismus eine entscheidende Rolle. Die Diffusion erfolgt entlang eines Konzentrationsgefälles, solange bis der Konzentrationsgradient entlang diesem Gefälle gleich Null geworden ist, also das Konzentrationsgefälle ausgeglichen ist. Dieser Effekt läßt sich z.B. veranschaulichen, wenn man in ein Glas Wasser einen Tropfen eines Farbstoffes gibt. Der Tropfen wird solange durch die Diffusion im Glas verteilt, bis eine homogene Lösung entstanden ist.

Man stelle sich ein zylindrisches Gefäß vor, das zunächst in der z-Richtung durch eine Trennwand in zwei Kammern unterteilt ist, die bei gleicher Temperatur und unter gleichem Druck mit zwei unterschiedlichen Gasen (oder Lösungen, Index 1 bzw. 2) gefüllt sind [85]. Wird die Trennwand entfernt, so durchmischen sich die beiden Gase spontan. Solange die Durchmischung noch nicht vollständig ist, besteht für beide Gase in der z-Richtung ein Konzentrationsgefälle, das man durch die Gradienten der Teilchenzahldichten  ${}^1N_1$  und  ${}^1N_2$ ,

d.h. durch  $\left(\frac{d{}^1N_1}{dz}\right)$  bzw.  $\left(\frac{d{}^1N_2}{dz}\right)$  messen kann. Unter dem Einfluß dieses Gradienten

kommt es zu einem Teilchenfluß  $\vec{J}_{N_i} = \frac{dN_i}{A dt}$ , den man als Zahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit durch die Einheit der Fläche A, einer zur z-Achse senkrechten Ebene, wandern, ausdrückt:

$$\vec{J}_{N_1} = \frac{dN_1}{A dt} = -D_{12} \frac{d^1N_1}{dz} \quad (2.30)$$

$$\vec{J}_{N_2} = \frac{dN_2}{A dt} = -D_{21} \frac{d^1N_2}{dz} \quad (2.31)$$

Die Gleichungen (2.30) und (2.31) bezeichnet man als *erstes Ficksches Gesetz*. Die Proportionalitätskonstante nennt man Diffusionskoeffizient  $D_{ij}$  (für die Diffusion des Stoffes  $i$  im Stoff  $j$ ). Da im gesamten System Temperatur und Druck konstant sind, muß auch die Gesamtkonzentration, ausgedrückt durch die Teilchendichte, konstant und ortsunabhängig sein

$${}^1N_1 + {}^1N_2 = {}^1N = \text{const.} \quad (2.32)$$

Daraus folgt, daß sowohl

$$\frac{d^1N_1}{dz} + \frac{d^1N_2}{dz} = 0 \quad (2.33)$$

und bezüglich jeder beliebigen Ebene

$$\vec{J}_{N_1} + \vec{J}_{N_2} = 0 \quad (2.34)$$

gilt.

Setzt man die Gleichungen (2.30) und (2.31) in Gleichung (2.34) ein, so zeigt sich, daß

$$D_{12} = D_{21} \quad (2.35)$$

ist.

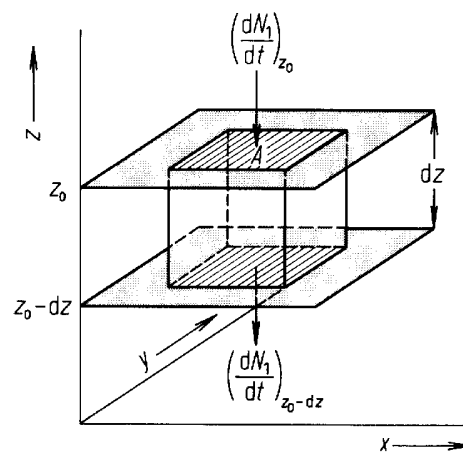
Sind in einem Zylinder mehr als zwei Teilchensorten eingesperrt, so hat jede Teilchensorte ihren Diffusionskoeffizienten und somit gilt ganz allgemein für  $i$  Teilchen:

$$\vec{J}_i = -D_i \frac{\partial N_i}{\partial z} \quad \text{bzw.} \quad \vec{J}_i = -D_i \nabla N_i \quad (2.36)$$

Der Operator  $\nabla$  wird als vereinfachende Schreibweise eingeführt und bezeichnet die Ableitung der Konzentration einer Spezies  $A_i$  nach einer Raumkoordinate (Gradient). In einem eindimensionalen System (Raumkoordinate  $z$ ) ist  $\nabla = e \partial/\partial z$ , wobei  $e$  der Einheitsvektor ist; in einem zweidimensionalen Raum ist  $\nabla = e_1 \partial/\partial x + e_2 \partial/\partial y$  und in drei Dimensionen 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 jeweiligen Raumrichtungen  $x$ ,  $y$  und  $z$  weisen.

Nun läßt man die Bedingung des zeitunabhängigen Konzentrationsgradienten fallen [85] und betrachtet den nichtstationären Zustand, d.h. die zeitliche Änderung der Konzentration und fragt danach, wie sich die Zahl der  ${}^1N_i$  Teilchen pro Volumeneinheit in einem kleinen Raumelement dadurch ändert, daß der eintretende und der austretende Teilchenstrom unterschiedlich groß sind. Abbildung 2.4 verdeutlicht die Situation. Ausgehend davon, daß ein Konzentrationsgradient in Richtung der  $z$ -Achse existiert, also mit zunehmenden  $z$  auch die Konzentration wächst und deshalb die Teilchen in Richtung der negativen  $z$ -Achse diffundieren. Betrachtet man das Raumelement der Grundfläche  $A$  zwischen den zur  $z$ -Achse senkrechten Ebenen durch  $z_0$  und  $z_0-dz$ , dann ist die Teilchenzahl in diesem Raumelement  ${}^1N_i A dz$  und die Anreicherungsgeschwindigkeit  $\frac{\partial {}^1N_i}{\partial t} A dz$  gleich der Differenz zwischen Eintritts- und Austrittsgeschwindigkeit.

$$\frac{\partial {}^1N_i}{\partial t} A dz = \left( \frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{z_0} - \left( \frac{\partial N_i}{\partial t} \right)_{z_0-dz} \quad (2.37)$$



**Abbildung 2.4:** Zur Ableitung des zweiten Fickschen Gesetzes [85]

Die Differenz von Eintritts- und Austrittsgeschwindigkeit setzt das Vorhandensein eines Gradienten der Diffusionsgeschwindigkeit voraus, so daß gilt:

$$\left(\frac{\partial N_i}{\partial t}\right)_{z_0-dz} = \left(\frac{\partial N_i}{\partial t}\right)_{z_0} + \frac{\partial(\partial N_i / \partial t)_{z_0}}{\partial z} dz \quad (2.38)$$

Setzt man diese Gleichung in (2.37) ein und berücksichtigt Gl. (2.30), dann führt das zu

$$A \frac{\partial^1 N_i}{\partial t} = -A \frac{\partial}{\partial z} \left[ -D_i \left( \frac{\partial^1 N_i}{\partial z} \right) \right] \quad (2.39)$$

und, wenn der Diffusionskoeffizient von  $z$  unabhängig ist, und man statt  $N_i$  zur Konzentration  $c_i$  übergeht, zum *zweiten Fickschen Gesetz*:

$$\frac{\partial^1 N_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 ({}^1 N_i)}{\partial z^2} = D_i \Delta N_i \quad (2.40)$$

$$\text{bzw. } \frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2}$$

Den Operator  $\Delta$  bezeichnet man als den Laplace-Operator, der der zweiten Ableitung nach der Ortskoordinate entspricht. Für  $\Delta$  ist auch die Schreibweise  $\nabla^2$  üblich. In einer Raumdimension ist  $\Delta = \partial^2/\partial z^2$ , in zwei Dimensionen  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2$  und in einem dreidimensionalen räumlichen System ist  $\Delta = \partial^2/\partial x^2 + \partial^2/\partial y^2 + \partial^2/\partial z^2$ .

Die Gleichungen (2.30), (2.31) und (2.40) sind für Gase diskutiert worden. Allerdings sind doch einige Gesetzmäßigkeiten allgemein gültig. Das erste Ficksche Gesetz (2.30), (2.31) gilt ebenso wie das zweite Ficksche Gesetz (2.40) für alle Aggregatzustände. Wir können deshalb in den eben erwähnten Gleichungen die Teilchendichte durch die Konzentration des Stoffes in einer Lösung ersetzen. Zu erwähnen bleibt, daß der Mechanismus der Diffusion in kondensierter Phase sicherlich ein völlig anderer ist als in der Gasphase. Hier dürften für die Diffusion Platzwechselfvorgänge maßgebend sein.

Das zweite Ficksche Gesetz ist eine Differentialgleichung erster Ordnung bezüglich der Zeit und eine Differentialgleichung zweiter Ordnung bezüglich des Raumes. Zum Lösen der Gleichung sind daher zwei räumliche Randbedingungen und ein zeitlicher Anfangswert festzulegen. Eine Möglichkeit dieses zu gewährleisten ist z.B., daß bei  $t = 0$  alle Teilchen am Ort  $z = 0$  sind. Eine weitere Randbedingung ist dann die Forderung, daß die Teilchenzahl konstant bleibt und daß die Konzentration an jedem Ort des Systems endlich sei. Die für die Analyse von Reaktions-Diffusions-Systemen nötigen Randbedingungen werden später noch genauer diskutiert werden.

Durch das zweite Ficksche Gesetz (2.40) und dem Geschwindigkeitsgesetz (2.2) läßt sich die raum-zeitliche Strukturbildung in nichtlinearen Reaktions-Diffusions-Systemen allgemein durch

$$\frac{\partial[A_i]}{\partial t} = f(A) - \nabla J = f(A) + D_i \Delta[A_i] \quad (2.41)$$

beschreiben.

Auch hier ist es, wie auch schon beim einfachen Brüsselator-Modell, nützlich, die Gleichung in dimensionsloser Form zu formulieren. Wie dies funktioniert wurde bereits bei den Gleichungen (2.5) demonstriert. Für Gleichung (2.41) ergibt sich die folgende dimensionslose Form:

$$\frac{\partial A_i}{\partial \tau} = f(\mathbf{A}) + D_i \Delta A_i \quad (2.42)$$

Hier steht  $A_i$  als dimensionslose Konzentration für  $[A_i]$ . Die Ortskoordinate liegt dabei in einem Bereich zwischen  $0 \leq z \leq L$ , wobei  $L$  die charakteristische Ausdehnung des Systems ist. Durch die Normierung des Diffusionskoeffizienten ( $D_n \rightarrow D_i / L^2$ ) erreicht man, daß die Länge des Systems stets gleich eins ist, d.h. die Koordinate  $z$  liegt jetzt immer im Bereich zwischen  $0 \leq z \leq 1$ . Daraus folgt:

$$\frac{\partial A_i}{\partial \tau} = f(\mathbf{A}) + D_n \frac{\partial^2 A_i}{\partial z^2} \quad (2.43)$$

### 2.4.1 Randbedingungen

Um ein Reaktions-Diffusions-System vollständig definieren zu können, ist außer Gleichung (2.42), die den chemischen Mechanismus und den molekularen Stofftransport beschreibt, die Angabe von Randbedingungen, die die Umgebung, in welcher sich das Reaktions-Diffusions-System befindet, genauer beschreiben, nötig. Ein Beispiel dafür ist, wie auch später noch in den Experimenten zu sehen sein wird, die Modellierung von Turing-Strukturen in einer Petrischale. Hierbei muß man beachten, daß an dem Glasrand der Petrischale kein diffusiver Stofftransport stattfindet. Durch die Randbedingungen werden also die Funktionswerte an den Rändern (0 und L) definiert. Wichtige Randbedingungen sind:

“von-Neumann-“ Randbedingungen oder auch “zero-flux-“Randbedingungen

$$\frac{\partial A_i}{\partial z}(0, t) = 0 \quad \text{und} \quad \frac{\partial A_i}{\partial z}(L, t) = 0 \quad (2.44)$$

Dies bedeutet, daß an den Rändern des Systems (bei  $z = 0$  und  $z = L$ ) kein Konzentrationsgradient auftreten darf (z.B. Modellierung von Strukturen in einer Petrischale).



“Dirichlet-“ Randbedingungen

$$A_i(0, t) = \text{const.} \quad \text{und} \quad A_i(L, t) = \text{const.} \quad (2.45)$$

Durch diese Randbedingungen sind die Konzentrationen an den Rändern des Systems festgelegt. Als Beispiel hierfür betrachtet man eine mit Gel gefüllte Glaskapillare, die zwischen zwei Durchflußrührreaktoren angebracht ist. Die Konzentrationen an den Enden der Kapillare muß den jeweiligen Reaktorkonzentrationen entsprechen. Ist der Wert in beiden Reaktoren identisch, dann hat man symmetrische Randbedingungen, ansonsten asymmetrische Randbedingungen.

“periodische Randbedingungen“

$$A_i(z, t) = A_i(z + L, t) \quad \text{und} \quad \frac{\partial A_i}{\partial z}(z, t) = \frac{\partial A_i}{\partial z}(z + L, t) \quad (2.46)$$

Hier stellt man sich zweckmäßiger Weise ein ringförmiges Reaktions-Diffusions-System vor. An den fiktiven Rändern bei  $z$  und  $z + L$  müssen die Konzentrationen und ihre Gradienten identisch sein.

## 2.5 Beschreibung von Reaktions-Diffusions-Systeme durch Differentialgleichungen

Reaktions-Diffusions-Systeme können grundsätzlich mit einem Satz gekoppelter nichtlinearer Differentialgleichungen beschrieben werden. In den folgenden Abschnitten werden die mathematischen Grundlagen hierfür hergeleitet. Dabei wird ein einfaches mathematisches Modell entwickelt, welches Mono- (2.5.1) und Bistabilität (2.5.2), spontane Oszillationen (2.5.3), Anregbarkeit (2.5.4) und Musterbildung in ein- und mehreren

Dimensionen (2.5.5) beschreibt. Für eine allgemeinere und erweiterte Diskussion sei auf die Veröffentlichung von E. Meron [86] sowie auf die Bücher von H. Haken [87, 88] und A.S. Mikhailov [89] verwiesen.

### 2.5.1 Monostabilität

Ein monostabiles System hat die Eigenschaft, in einem stabilen Zustand zu bleiben und von außen verursachte Störungen innerhalb kurzer Zeit zu dämpfen. Diese Störungen können zum Beispiel durch experimentelle Fluktationen, Defekte oder Inhomogenitäten verursacht werden.

Der Zustand der Monostabilität wird im Phasenraum durch genau einen Fixpunkt und das Verhalten durch ein Potentialmodell mit genau einem Minimum dargestellt.

### 2.5.2 Bistabilität

Definitionsgemäß besitzt ein bistabiles System zwei stabile Zustände (sogenannte stationäre Zustände), in denen bei unveränderlichen äußeren Parametern die Observablen des Systems zeitlich konstant bleiben. Bei kleinen Störungen von außen bleibt das System in dem Zustand stabil, in dem es sich momentan befindet. Überschreitet die externe Störung einen bestimmten Schwellenwert, so kann ein Übergang zwischen den beiden stationären Zuständen ausgelöst werden. Dieser Übergang findet im räumlich ausgedehntem System in Form einer *trigger*-Welle statt.

In einer Phasenraumbeschreibung gibt es in diesem Fall zwei stabile Fixpunkte. Im Potentialmodell wird dies durch zwei lokale Minima beschrieben, die durch ein lokales Maximum voneinander getrennt sind. Eine mathematisch einfache Gleichung, die einen bistabilen Zustand beschreibt, lautet:

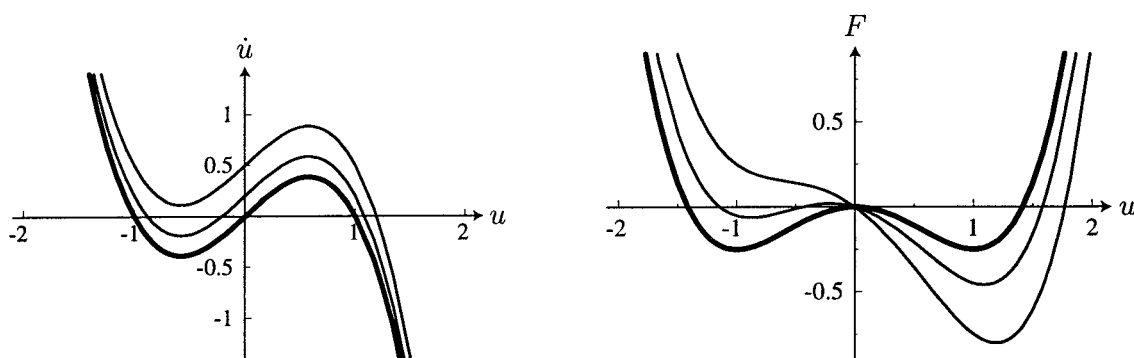
$$\dot{u} = u - u^3 \quad (2.47)$$

mit  $\dot{u} = du/dt$ . Diese Funktion ist links in Abbildung 2.5 zu sehen, sie weist drei Nullstellen  $u_0 = (-1, 0, +1)$  auf, für die  $\dot{u}(u_0) = 0$  gilt. Eine Stabilitätsanalyse, bei der das System eine Störung  $\delta u$  erfährt, die  $u$  zu  $u = u_0 + \delta u$  verschiebt, ergibt:

$$\begin{aligned}
 \dot{u} &= u - u^3 \\
 &= (u_0 + \delta u) - (u_0 + \delta u)^3 \\
 &= \underbrace{(u_0 - u_0^3)}_{=0} + \delta u(1 - 3u_0^2) + \delta u^2 \\
 &= \delta u(1 - 3u_0^2)
 \end{aligned} \tag{2.48}$$

Daraus folgt für das System um die drei Ruhepunkte  $u_0 = (-1, 0, +1)$

$$\begin{aligned}
 u_0 = -1 &\rightarrow \dot{u} = -2\delta u \\
 u_0 = 0 &\rightarrow \dot{u} = \delta u \\
 u_0 = 1 &\rightarrow \dot{u} = -2\delta u
 \end{aligned} \tag{2.49}$$



**Abbildung 2.5:** Links ist die Funktion  $\dot{u} = u - u^3 - w$  dargestellt. Für  $w=0$  (fette Linie) und  $w=0.2$  gibt es zwei, für  $w=0.5$  einen stabilen Zustand. Rechts ist  $\dot{u}$  als Funktion eines Potentials  $F(u)$  dargestellt:  $\dot{u} = -\delta F/\delta u$

Wird das System in den Zuständen  $u_0 = (-1, +1)$  um  $\delta u > 0$  gestört, so ist  $\dot{u} = -2\delta u$  negativ, ist die Störung dagegen  $\delta u < 0$ , so ist  $\dot{u}$  positiv. Störungen werden also gedämpft und Systeme in den Zuständen  $u_0 = (-1, +1)$  sind stabil. Befindet sich das System dagegen im Zustand  $u_0 = 0$ , so werden Störungen  $\delta u$  wegen der Beziehung  $\dot{u} = \delta u$  verstärkt. Das System im Zustand  $u_0 = 0$  ist daher instabil.

Die Potentialdarstellung eines bistabilen Systems ist eine analoge Betrachtungsweise. Sie erhält man, indem  $\dot{u}$  in Gl. (2.47) aus einem Potential  $F$  hergeleitet wird:

$$\dot{u} = -\frac{\partial F}{\partial u} \quad (2.50)$$

Eine Lösung für  $F$  ist

$$F = -\int \dot{u} du = -\frac{u^2}{2} + \frac{u^4}{4} \quad (2.51)$$

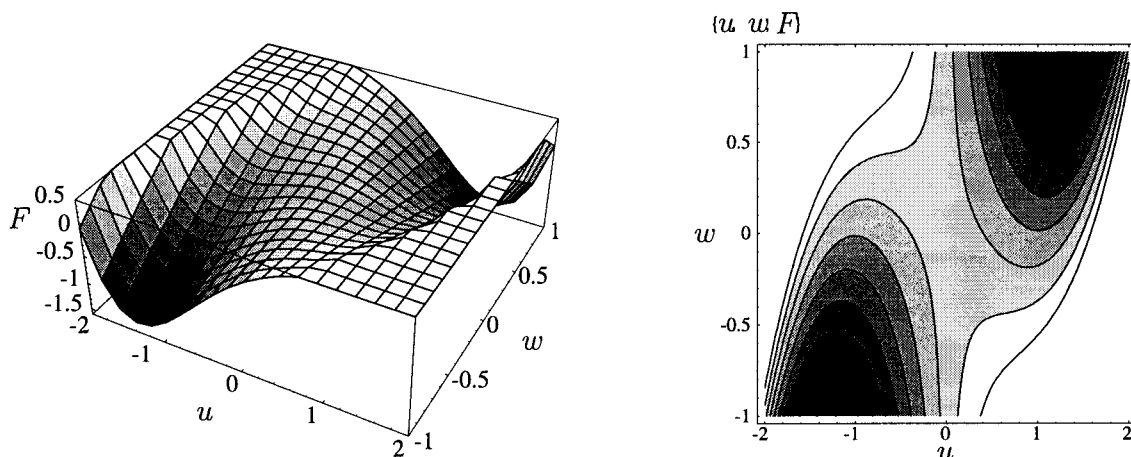
$F$  ist also ein Potential mit zwei Minima, das die beiden quasi-stationären Zustände, in denen das System in Ruhe ist, darstellt. In Abbildung 2.5 rechts ist das Potential  $F(u)$  als fette Linie abgebildet.

Das bistabile System, welches durch Gleichung (2.47) beschrieben wird ( $\dot{u} = u - u^3$ ), kann um eine Variable  $w$  erweitert werden:

$$\dot{u} = u - u^3 - w \quad (2.52)$$

Die Variable  $w$  verschiebt somit die Funktion  $\dot{u}$  vertikal. Überschreitet  $w$  eine kritische Größe, so gibt es nur noch eine Nullstelle  $u_0$ , welche die Bedingung  $\dot{u}(u_0) = 0$  in Gl. (2.52) erfüllt. Das System ist dann nur noch in diesem Punkt in Ruhe ( $\dot{u} = 0$ ). In Abbildung 2.5 ist ein unter- und ein überkritischer Fall dargestellt. Für  $w = 0.2$  existieren zwei Nullstellen, während die Funktion  $\dot{u}$  für  $w = 0.5$  nur noch eine Nullstelle besitzt. Das Potential  $F = -\int \dot{u} du$  zeigt für den Fall  $w = 0$  und  $w = 0.2$  zwei Minima, während es für  $w = 0.5$  nur

ein Minimum gibt.  $F$  beschreibt also ein bistabiles bzw. monostabiles System, und  $w$  die Asymmetrie des Potentials. Eine dreidimensionale Darstellung der Funktion  $F(u, w)$  ist in Abbildung 2.6 zu sehen.



**Abbildung 2.6:** Links ist eine dreidimensionale Darstellung und rechts eine Graustufen-darstellung der Funktion  $F(u, w) = -\int \dot{u} du$  mit  $\dot{u}$  aus Gleichung (2.52) abgebildet.

Ein perfekt bistabiles System, wie es oben mathematisch hergeleitet wurde, zeigt noch keine Musterbildung, da das System in einem der Potentialminima in Ruhe verweilt. Üblicherweise meint man im Falle von Musterbildung in bistabilen Systemen eine "dynamische Bistabilität" in bezug auf Diffusion. In einem bistabilen System kann man eine eindeutige Abhängigkeit der Geschwindigkeit von Reaktions-Diffusions-Fronten gegenüber den äußeren Parametern ableiten. Weiterhin ist die Existenz eines kritischen Radius für das Wachsen von Fronten von Bedeutung. Im Abschnitt 2.5.6 über die Kinematik der Frontausbreitung wird näher darauf eingegangen.

### 2.5.3 Spontane Oszillationen

Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Verhaltensweisen zeichnet sich ein oszillatorisches Medium dadurch aus, daß keine äußere Störung oder Anregung notwendig ist, um periodisches Verhalten zu erzeugen.

Wird in der Funktion  $\dot{u} = u - u^3 - w$  aus Gleichung (2.52) der Parameter  $w$  nicht mehr konstant gehalten, sondern taucht als dynamische Variable auf, die wiederum über den Parameter  $\varepsilon$  zeitlich von  $u$  abhängt, ergibt sich folgendes Gleichungssystem:

$$\begin{aligned} \dot{u} &= u - u^3 - w \\ \dot{w} &= \varepsilon u \quad 0 < \varepsilon \ll 1 \end{aligned} \quad (2.53)$$

Angenommen, das System befindet sich im stabilen Punkt, d.h.  $\dot{u}(u_0 = 0)$  bei  $u_0 < 0$  der zunächst bistabilen Funktion  $\dot{u}$  aus Abb. 2.5 und die Variable  $w$ , die sich wegen  $0 < \varepsilon \ll 1$  zeitlich nur langsam ändert, verschiebt  $\dot{u}$  vertikal so lange nach oben, bis die Funktion nur noch den Ruhepunkt bei  $u > 0$  besitzt, dann bewegt sich das System in diesen einzig verbleibenden stabilen Punkt. Dabei ändert sich jedoch das Vorzeichen von  $u$  und wegen Gl. (2.53) auch das Vorzeichen von  $\dot{w}$ . Die Variable  $w$  wird kleiner und verschiebt dabei die Funktion  $\dot{u}$  vertikal nach unten. Zunächst wird die monostabile Funktion wieder bistabil, wenn  $\dot{u}$  die Achse bei  $u < 0$  schneidet. Bei weiterer Abnahme von  $w$  verschwindet dann der Zustand bei  $u > 0$ , in dem sich das System bisher befunden hat. Es bewegt sich daher wieder zurück in den anderen, einzig verbliebenen stabilen Zustand bei  $u < 0$ .  $u$  und  $\dot{w}$  ändern erneut das Vorzeichen, und der Vorgang beginnt erneut. Als Resultat entstehen spontane Oszillationen, die das System auf einer stabilen Bahn um den Fixpunkt herumlaufen lassen.

Betrachtet man das Gleichungssystem (2.53), so erkennt man, daß für  $\dot{u}$  zwar  $\dot{u} \propto -w$  gilt, für  $\dot{w}$  jedoch  $\dot{w} \propto +u$ . Die Variable  $u$  sorgt dafür, daß  $w$  größer wird, während die Variable  $w$  dafür sorgt, daß  $u$  klein bleibt. Daher nennt man  $u$  die Aktivatorvariable (im Englischen auch trigger oder propagator variable), während  $w$  als Inhibitorvariable (recovery oder controller variable) bezeichnet wird.

In Abbildung 2.7 ist in einem  $u - w$ -Phasendiagramm die Entstehung spontaner Oszillationen in einem Medium dargestellt. In solchen Phasendiagrammen werden die sogenannten Nullklinen eingezeichnet, d.h. die Äste, auf denen  $\dot{u} = 0$  oder  $\dot{w} = 0$  gelten. Die S-förmige Nullkline der Variable  $u$  wird aus den kubischen Termen der Kinetik bestimmt. Zusätzlich sind die Gebiete gekennzeichnet, in denen  $\dot{u} \leq 0$  und  $\dot{w} \geq 0$  gilt. Sollte sich das System im metastabilen Zustand ① befinden, so reicht bereits eine kleine Störung

aus, um die Oszillation zu starten. Im autonom oszillierenden Fall ist dabei kein stabiler Zustand zugänglich, und die Trajektorie im Phasenraum vollzieht einen geschlossenen Grenzyklus um den stabilen Zustand.

Angenommen, die Störung sei  $\delta u > 0$ , dann landet das System im Gebiet oberhalb von ① mit  $\dot{u} > 0$  und  $\dot{w} > 0$ . Da sich  $u$  bei kleinem  $\varepsilon$  viel schneller ändert als  $w$ , bewegt sich das System auf die Nullkline mit  $\dot{u} = 0$  zu ②. Auf dieser Nullkline gilt jedoch weiterhin  $\dot{w} > 0$ , das System wandert langsam bis der Zustand ③ erreicht ist. Dort wird die Nullkline wegen  $\dot{w} > 0$  verlassen, und ein Zustand mit  $\dot{u} < 0$  liegt vor. Bei kleinem  $\varepsilon$  gibt es einen fast senkrechten Übergang (gestrichelte Linie) zu Punkt ④. Dieser Punkt liegt auf der Nullkline  $\dot{u} = 0$ , jedoch im Gebiet mit  $\dot{w} < 0$ . Das System bewegt sich also zum Punkt ⑤, an dem es einen fast senkrechten Übergang zum oberen Teil der Nullkline  $\dot{u} = 0$  vollzieht. Von dort wird dann der Oszillationszyklus erneut durchlaufen.

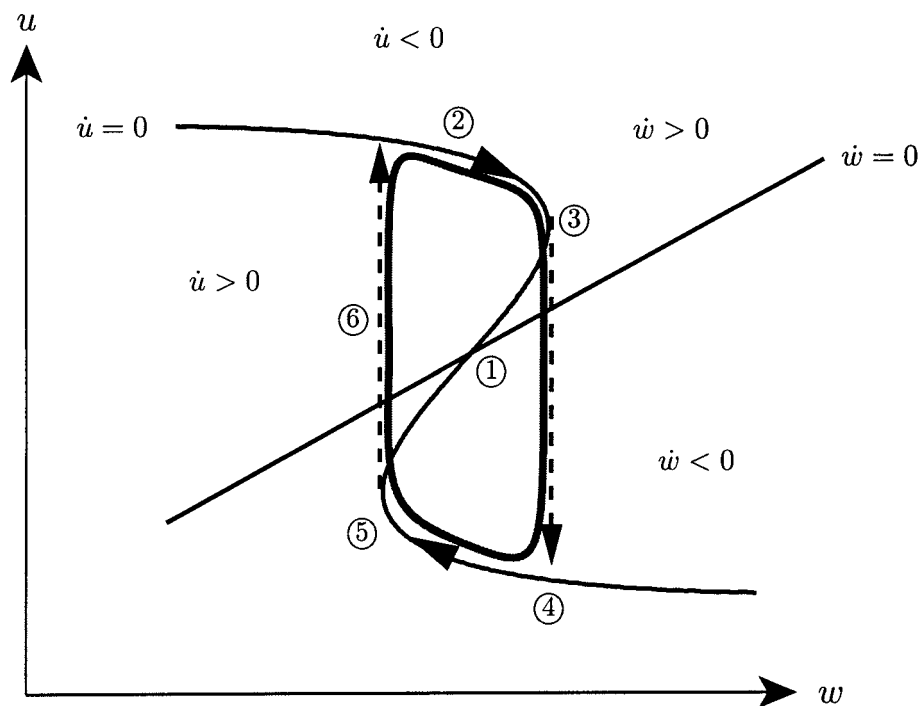
#### 2.5.4 Erregbarkeit

Ein aktives Medium kann auch "erregbares" Verhalten zeigen. Hierbei existiert ein stationärer Zustand, der stabil gegen kleine Störungen von außen ist.

Ist die Störung genügend groß (superkritisch), so geht das Medium in einen erregten Zustand über, aus dem es nicht direkt in den stabilen Zustand relaxieren kann. Es kann sich ein ausgelöster Impuls räumlich in Form einer Welle durch das System fortpflanzen und wie bei einer Kettenreaktion wiederum neue superkritische Störungen erzeugen. Da sich solche Wellen in vielerlei Hinsicht von klassischen Wellen (wie z.B. optischen oder mechanischen Wellen) unterscheiden, werden sie oft als Autowellen bezeichnet. Sie werden in chemischen (z.B. BZ-Reaktion, MBO-Reaktion (siehe Experimentalteil) oder Reaktions-Diffusions-Fronten auf Katalysatoroberflächen), physikalischen (z.B. Flammenfronten, Phasenübergänge) und biologischen (Erregungswellen im Herzmuskel, Fortleitung von Nervenimpulsen) Systemen beobachtet.

Einen wichtigen Einfluß auf das Verhalten von Autowellen hat die refraktäre Eigenschaft aktiver Medien, d.h. das System ist nach erfolgter Anregung während eines Zeitintervalls (die sogenannte Refraktär- oder Totzeit) nicht mehr erregbar. Daraus folgt, daß eine Welle

nicht rückwärts durch ihre eigene Refraktärzone laufen kann, somit also keine Reflexion auftreten kann.



**Abbildung 2.7:** Entstehung spontaner Oszillationen in einem Medium. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit  $\dot{u} = 0$  und  $\dot{w} = 0$  sowie die Gebiete mit  $\dot{u} \gtrless 0$  und  $\dot{w} \gtrless 0$ . Das System durchläuft den grau eingezeichneten Oszillationszyklus.

Wird das System nach der Refraktärphase periodisch immer wieder an derselben Stelle angeregt (z.B. durch einen Defekt), so führt dies zu einer sich wiederholenden Abfolge von Ringen, die Zielscheibenmuster oder *target pattern* genannt werden. Bei freien Enden der Pulse können sich Spiralen ausbilden.

Um erregbares Verhalten durch Differentialgleichungen zu modellieren, muß das Gleichungssystem für oszillierende Systeme (Gl. (2.53) mit  $\dot{u} = u - u^3 - w$  und  $\dot{w} = \epsilon u$ ) erweitert werden. Dazu wird ein zusätzlicher Term  $a$  eingeführt, der als Dämpfungsterm das Verhalten unter- und überkritischer Störungen berücksichtigt. Ist die Störung  $\delta u < a$ , so wird die Störung gedämpft und das System relaxiert in den stationären Zustand zurück, während überkritische Störungen  $\delta u > a$  das System anregen:

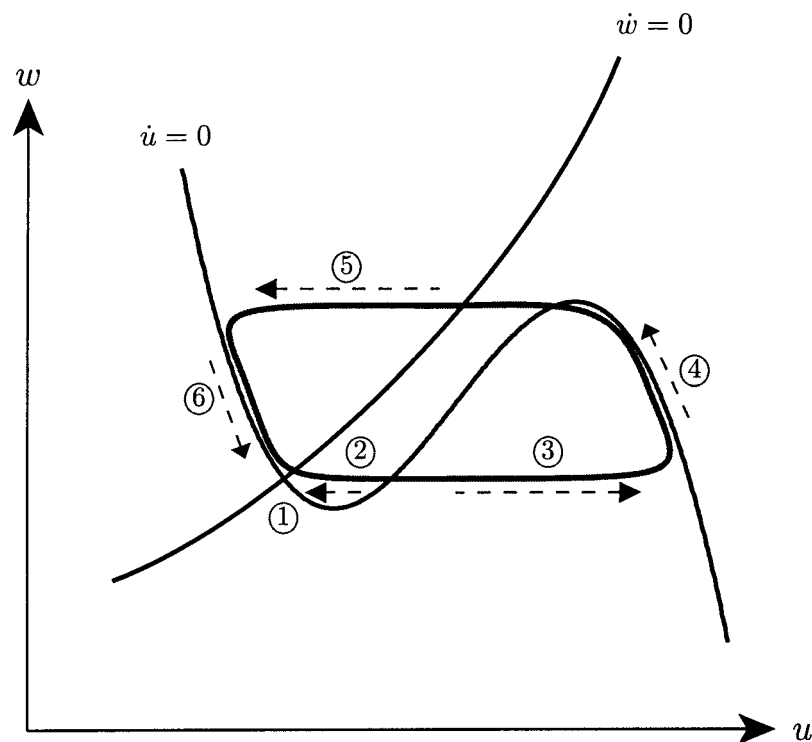


System	Aktivator	Inhibitor
Pulsweiterleitung in Nerven	Membranpotential	Ionenleitfähigkeit
BZ-Reaktion	Bromsäure (HBrO <sub>2</sub> )	Feroin (Fe <sup>2+</sup> )
Katalyse auf Platin{110}	CO-Bedeckung	1x1-Oberfläche
Ausbreitung von Epidemien [31]	Erreger	Immunität
Dynamik von Populationen [90, 91]	Beute	Räuber
Spiralgalaxien [27-29]	Gravitation	Temperatur

**Tabelle 2.1:** Beispiele anregbarer Medien und ihrer Aktivator- und Inhibitorspezies [92]

$$\begin{aligned}
 \dot{u} &= -u(u-a)(u-1) - w \\
 &= -au + (1+a)u^2 - u^3 - w \\
 \dot{w} &= \varepsilon u \quad \text{mit } 0 < \varepsilon \ll 1
 \end{aligned}
 \tag{2.54}$$

Das Gleichungssystem (2.54) ist ein Spezialfall des sogenannten Fitz-Hugh-Nagumo-Modells [93-95]. In Abb. 2.8 ist die Anregung eines aktiven Mediums in einem  $u$ - $w$ -Diagramm dargestellt. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit  $\dot{u} = 0$  und  $\dot{w} = 0$  sowie die Gebiete mit  $\dot{u} \gtrless 0$  und  $\dot{w} \gtrless 0$ . Das System befinde sich im stationären Zustand ①. Dann werden unterkritische Störungen ② gedämpft und das System relaxiert in den stabilen Zustand. Bei überkritischen Störungen wird ein langer Ausbruch vom Ruhezustand induziert. Nach der Anregungsphase ③, in der die Propagatorspezies  $u$  autokatalytisch produziert wird, bleibt das System eine bestimmte Zeit im angeregten Zustand und die Inhibitorvariable steigt an ④. Nachdem die Anregungsphase ⑤ abgeschlossen ist, ist das Medium zunächst absolut refraktär ⑥. Diese Refraktärphase während des Relaxationsprozesses ist sehr bedeutend für die Musterbildung in erregbaren Medien. Erst wenn das Medium wieder auf den Ruhezustand ① zustrebt, gewinnt es langsam die Erregbarkeit wieder. Auch ist aus diesem Diagramm ersichtlich, daß ein erregbares Medium einen stabilen Zustand besitzt, während bistabile Medien zwei und spontan oszillierende Medien keine stabile Zustände besitzen.



**Abbildung 2.8:** Erregbarkeit in einem aktiven Medium [100]. Eingezeichnet sind die Nullklinen mit  $\dot{u} = 0$  und  $\dot{w} = 0$  sowie die Gebiete mit  $\dot{u} \gtrless 0$  und  $\dot{w} \gtrless 0$ . Unterkritische Störungen ② relaxieren in den stabilen Ruhezustand ①. Bei überkritischen Störungen durchläuft das System den grau eingezeichneten Zyklus, der eine zeitlich parametrisierte Trajektorie im Parameterraum  $(u, w)$  darstellt [92].

### 2.5.5 Musterbildung

Das in den vorigen Abschnitten entwickelte mathematische Modell beschreibt bisher nur die zeitliche Entwicklung homogener Medien. Treten in diesen Medien zusätzlich räumliche Konzentrationsgradienten auf, so können dissipative Transportprozesse stattfinden.

Die Kopplung von Anregbarkeit und Diffusion kann zu Wellenausbreitungsphänomenen führen. Angenommen, ein räumlich ausgedehntes System, welches sich anfangs im stationären Zustand befindet, wird lokal überkritisch gestört. Durch die explosionsartige Erzeugung der autokatalytischen Spezies (z.B.  $\text{HBrO}_2$  in der BZ-Reaktion) entsteht ein starker Konzentrationsgradient. Die Diffusion in das angrenzende Gebiet erzeugt dann dort eine überkritische Störung, die wiederum die autokatalytische Reaktion in diesem Gebiet

auslöst. Dadurch breitet sich die Anregung im gesamten Medium aus. Schließlich relaxieren alle angeregten Regionen in den Ruhezustand. Als Ergebnis entstehen also Pulswellen (sog. *Trigger waves*), die sich mit konstanter Geschwindigkeit ausbreiten [86]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieser Triggerwellen ist proportional zum Verhältnis aus der Wurzel der Diffusionskonstante [92, 97-99]. Hinter der Phasenfront läuft die sogenannte Phasenwelle (phase wave), welche die Refraktärzone einschließt. Die Phasenwelle dagegen ist nur eine scheinbare sich bewegende Welle, da sie eigentlich nur aus dem Gradienten des Relaxationsprozesses besteht. Daher ist die Phasenwelle unabhängig von Diffusionseigenschaften und die Ausbreitung nur eine Funktion der Relaxationszeit des Mediums. Der Abstand (und damit die Zeitdifferenz) zwischen der Trigger- und der Phasenwelle ist daher für das jeweilige Medium in einem bestimmten Punkt des Parameterraums konstant. Die überkritische Störung und damit die Muster, z.B. bei der BZ-Reaktion in einer Petrischale, werden also durch Schrittmacher (engl. *Pace maker*) erzeugt, die periodisch das Medium anregen. Die Ursachen sind hier noch nicht vollständig erforscht, sie sind aber höchstwahrscheinlich in Inhomogenitäten, wie z.B. Stufen, Defekte, Verunreinigungen, begründet.

Durch die Einführung des Parameters  $\varepsilon$  mit der Bedingung  $0 < \varepsilon \ll 1$  wird berücksichtigt, daß sich die Propagatorvariable  $u$  viel schneller als die Inhibitorvariable  $w$  ändert.

### 2.5.6 Kinematik der Frontausbreitung

Um eine einfache Aussage über die Bewegung von Reaktions-Diffusions-Fronten zu formulieren, zeigt R. Luther bereits 1906, daß in homogenen autokatalytischen Reaktionen eine konstante Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $c_0$  der Reaktionsfront existiert [97]. Der Betrag dieser Geschwindigkeit ist durch die Reaktionsrate  $k$  und die Diffusionskonstante  $D$  der autokatalytischen Spezies bestimmt:

$$c_0 = \sqrt{k \cdot D} \quad (2.55)$$

Diese Relation behält auch dann ihre Gültigkeit, wenn neben dem Propagator auch eine reaktionshemmende Spezies (Inhibitor) produziert wird. Wenn die Produktion des Inhibitors

langsam gegenüber der Autokatalyse des Propagators ist, unterscheidet sich die Bewegung eines solchen Pulses nicht von der Ausbreitung einer einfachen Front. Da die Richtung der Ausbreitung normal zur Konturlinie konstanter Konzentration ist, hat die lokale Krümmung  $\kappa = 1/R$  der Reaktionsfront Einfluß auf die Propagation. Eine Störungsrechnung erster Ordnung liefert eine Korrektur zur Geschwindigkeit  $c_0$  der ungekrümmten Front [100]:

$$c = c_0 - D\kappa \quad \kappa = \frac{1}{R} \quad (2.56)$$

Dies bedeutet anschaulich: Je konvexer eine Front ist ( $\kappa > 0$ ), desto langsamer propagiert sie. Dadurch werden Fronten geglättet und gegenüber kleinen Störungen stabilisiert. Um den kritischen Radius für eine Front-Nukleation abzuschätzen ist im allgemeinen Gleichung (2.56), für bistabile Systeme, gültig. Für die Bildung und Propagation von Spiralen in anregbaren Medien dagegen reicht diese Abschätzung nicht aus.

### 2.5.7 Turing-Strukturen

Im Jahre 1952 schrieb der bekannte britische Mathematiker Alan M. Turing seine einzige, jedoch sehr einflußreiche Veröffentlichung auf dem Gebiet der Chemie [12]. A.M. Turing zeigte, daß in chemischen Reaktionen unter geeigneten Bedingungen bezüglich nichtlinearer Kinetik und Diffusion stationäre Muster entstehen können. Dieser Elementarprozeß zur spontanen räumlichen Kompartimentierung in einem zuvor unstrukturiertem Gebiet sollte erklären, wie es zur Ausbildung komplizierter Strukturen in biologischen Systemen (Morphogenese) kommt. Allerdings dauerte es fast vierzig Jahre, bis seine Theorie experimentell bestätigt werden konnte [101].

Turings Ansatz war es, Systeme zu untersuchen, in denen neben Diffusion, die üblicherweise Inhomogenitäten ausgleicht, auch Reaktionen in der Art stattfinden, daß zeitlich stationäre Strukturen entstehen, die stabil gegenüber unterkritischen Störungen sind [102]. Das Interesse, welches Turings Veröffentlichung erregte, kann man daran erkennen, daß sie in den folgenden Jahren über 2000 mal in theoretischen Veröffentlichungen zitiert wurde. Dabei waren die Untersuchungen nicht nur auf chemische und biologische Systeme

beschränkt, sondern erreichten z.B. auch Gebiete der Ökonomie [103], der Halbleiterphysik [104] oder der Sternentstehung [27-29].

Die experimentellen Schwierigkeiten lagen darin, daß es in nichtchemischen und nichtbiologischen Systemen kaum möglich ist, die Aktivator- und die Inhibitorvariable eindeutig zu bestimmen. In komplexen chemischen Systemen dagegen muß gewährleistet werden, daß in einem offenen System die Konzentration der beteiligten Spezies bei perfekter Durchmischung konstant gehalten wird. In einem Aktivator-Inhibitor-Modell entstehen Turing-ähnliche Strukturen, falls die Aktivatorvariable wesentlich langsamer diffundiert als die Inhibitorvariable.

## 2.6 Lineare Stabilitätsanalyse in Reaktions-Diffusions-Systemen

Auch in räumlich ausgedehnten Reaktions-Diffusions-Systemen beruht die mathematische Analyse der Stabilität stationärer Zustände auf den gleichen Ideen, wie sie schon in Kapitel 2.3 vorgestellt wurden. In Reaktions-Diffusions-Systemen trifft man ebenso wie in zeitabhängigen nichtlinearen Reaktions-Systemen auf stabile und instabile Zustände. Unter einem raum-zeitlich stationären Zustand einer chemischen Reaktion versteht man ein räumliches Konzentrationsprofil, welches sich mit der Zeit nicht verändert. Mathematisch läßt sich ein solcher Zustand durch

$$\frac{\partial A_i}{\partial t} = f^s(\mathbf{A}) + D_n \Delta A_i^s = 0 \quad (2.57)$$

beschreiben. Der hochgestellte Index  $s$  bedeutet, daß sich das System in einem stationären Zustand befindet. Der stationäre Zustand wird gestört durch:

$$\gamma = \mathbf{A} - \mathbf{A}^s \quad (2.58)$$

$\gamma$ ,  $\mathbf{A}$  und  $\mathbf{A}^s$  sind  $n$ -dimensionale Vektoren, deren Elemente die Konzentrationen der gestörten Variablen beinhalten. Die zeitliche Entwicklung der Störung kann durch eine lineare Näherung für kleine  $\gamma$ -Werte ( $\gamma \ll 1$ ) durch die Beziehung

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = J_0 \gamma + D \Delta \gamma \quad (2.59)$$

zum Ausdruck gebracht werden.

$\mathbf{J}_0$  ist die Jacobimatrix am stationären Zustand, vgl. (2.15) und (2.17), und die Elemente der Matrix  $\mathbf{D}$  sind die Diffusionskoeffizienten der chemischen Spezies.

$$T = \begin{pmatrix} D_{11} & \cdots & D_{1n} \\ \vdots & & \\ D_{n1} & \cdots & D_{nn} \end{pmatrix} \quad (2.60)$$

Durch die Annahme, daß die  $n$  verschiedenen Spezies unabhängig voneinander diffundieren, vereinfacht sich die Matrix  $\mathbf{D}$  zu einer diagonalen Matrix, da alle Elemente  $D_{ij}$  ( $i \neq j$ ) = 0 werden. Um die Gleichung (2.59) lösen zu können, führt man eine räumliche Fouriertransformation aus. Hierzu ersetzt man die partielle Differentialgleichung (2.59) durch einen Satz gewöhnlicher Differentialgleichungen, deren Lösung weniger Schwierigkeiten bereitet. Die Fouriertransformation bewirkt, daß die Komponenten  $\gamma_i$  des Störvektors, die auf die jeweiligen Variablen  $A_i$  wirken, in eine Reihe von Cosinus-Wellen mit der Wellenzahl  $k$  und der Wellenlänge  $l = 2\pi/k$  zerlegt werden. Jede dieser Wellen besitzt eine definierte Amplitude  $y_k(t)$  und trägt somit zum räumlichen Gesamtmuster bei. Für  $\gamma_i$  erhält man:

$$\gamma_i(t, z) = \sum_{k=0}^{\infty} y_k(t) \cos(k\pi z) \quad (2.61)$$

Die  $n$  gewöhnlichen Differentialgleichungen sind dann von folgender Gestalt:

$$\frac{\partial y_k}{\partial t} = (J_0 - k^2 D) y_k \quad (2.62)$$

$y_k(t)$  beschreibt hier die zeitabhängige Amplitudenfunktion, die zur Fourierkomponente der Störung  $\gamma_i$  mit der Wellenzahl  $k$  gehört. Die Wellenzahl  $k$  beschreibt die charakteristische Ausdehnung einer räumlichen Fourierkomponente. In einem nicht begrenztem System gibt es dabei ein kontinuierliches Spektrum an möglichen Wellenzahlen  $k$ . Befindet man sich aber in einem endlich begrenztem System, so wird das Spektrum der Wellenzahlen auf diskrete Werte beschränkt, was als Konsequenz der Randbedingungen zu werten ist. Als kleinster möglicher Wert ergibt sich  $k_{\min} = 2\pi/L$  mit  $L$  als Ausdehnungslänge des Systems. Die allgemeine Lösung von Gleichung (2.62) lautet:

$$y_k(t) = e^{(J_0 - k^2 D)t} y_k^0 \quad (2.63)$$

Mit Gleichung (2.63) wird die zeitliche Entwicklung der Störung  $\gamma$  um den stationären Zustand beschrieben. Die Stabilität jeder Fourierkomponente der Störung hängt von den Eigenwerten der Matrix  $(J_0 - k^2 D)$  ab. Wenn alle Eigenwerte dieser Matrix für eine gegebene Wellenzahl negative Realteile haben, dann wird die Fourierkomponente der Störung mit dieser Wellenzahl abklingen. Besitzt allerdings nur ein Eigenwert für irgendeine Wellenzahl einen positiven Realteil, dann ist der stationäre Zustand instabil, d.h. eine kleine Störung wird zeitlich in der instabilen Fourierkomponente anwachsen und das System zum Verlassen des stabilen Zustandes zwingen.

Um nun eine Aussage über die Stabilität eines stationären Zustandes machen zu können, ist es nötig, die Eigenwerte der Reaktions-Diffusions-Matrix  $(J_0 - k^2 D)$  zu berechnen. Hierzu bedient man sich der charakteristischen Gleichung:

$$\det(\lambda I - J_0 + k^2 D) = 0 \quad (2.64)$$

oder

$$\lambda^n + c_1(k)\lambda^{n-1} + c_2(k)\lambda^{n-2} + \dots + c_n(k) = 0 \quad (2.65)$$

n bringt die Zahl der Variablen im System zum Ausdruck, und die Koeffizientenfunktionen  $c_n(k)$  sind Funktionen der Elemente der Reaktions-Diffusions-Matrix. Um eine bessere Vorstellung von raum-zeitlichen Reaktions-Diffusions-Systemen zu bekommen, wird anschließend ein System mit zwei Variablen betrachtet. In einem zwei Variablen-System ist die Transparenz wesentlich höher und die Lösungen sind analytisch zu finden.

### 2.6.1 Zweidimensionale Variante von Reaktions-Diffusions-Systemen [105]

Will man die Eigenwerte der Matrix  $(J'_0 - k^2 D')$  für ein Modell mit zwei Variablen bestimmen, dann normiert man zur Vereinfachung die beiden Teilmatrizen  $J'_0$  und  $D'$  auf das jeweils größte Matrixelement. Dadurch liegt der Wert aller Matrixelemente zwischen Null und Eins. Gleichzeitig wird eine normierte Wellenzahl  $\mu$  eingeführt. Die Normierungsbedingung lautet:

$$\begin{aligned} \varepsilon &= \max_{ij} (J_{ij}), & \delta &= \max_{ij} (D_{ij}) \\ J_{ij}^n &= \frac{J_{ij}}{\varepsilon}, & D_{ij}^n &= \frac{D_{ij}}{\delta}, & \mu &= \frac{k^2 \delta}{\varepsilon} \end{aligned} \quad (2.66)$$

Der hochgestellte Index n bedeutet, daß es sich um die normierten Matrixelemente  $J_{ij}$  und  $D_{ij}$  handelt. Die Indizes i und j bezeichnen die Zeile bzw. die Spalte, in der das Element steht. Die Reaktions-Diffusions-Matrix lautet somit in normierter Form:  $(J_0^n - \mu D^n)$ . Für das Modellsystem mit zwei Variablen ergibt sich die Jacobimatrix  $J_0$  und die Diffusionsmatrix  $D^n$  zu:

$$J_0^n = \begin{pmatrix} J_{1,1} & J_{1,2} \\ J_{2,1} & J_{2,2} \end{pmatrix} \quad \text{und} \quad D^n = \begin{pmatrix} D_{1,1} & D_{1,2} \\ D_{2,1} & D_{2,2} \end{pmatrix} \quad (2.67)$$

Um das Vorgehen möglichst transparent zu halten, kürzt man die Spur der Matrizen  $J^n$  und  $D^n$  mit  $\text{tr}()$ , ihre Determinante mit  $\text{det}()$  ab. Daraus ergibt sich:



$$\begin{aligned}
\operatorname{tr}(J_0^n) &= J_{1,1} + J_{2,2}, & \operatorname{tr}(D^n) &= D_{1,1} + D_{2,2} \\
\operatorname{tr}(J_0^n D^n) &= J_{1,1}D_{1,1} + J_{1,2}D_{2,1} + J_{2,1}D_{1,2} + J_{2,2}D_{2,2} \\
\det(J_0^n) &= J_{1,1}J_{2,2} - J_{1,2}J_{2,1} \\
\det(D^n) &= D_{1,1}D_{2,2} - D_{1,2}D_{2,1}
\end{aligned} \tag{2.68}$$

Wie schon erwähnt, erhält man die Eigenwerte analytisch aus der charakteristischen Gleichung. Diese lautet für ein zwei Variablen-Modell:

$$\lambda^2 + c_1(\mu)\lambda + c_2(\mu) = 0 \tag{2.69}$$

Für die Koeffizientenfunktionen  $c_1(\mu)$  und  $c_2(\mu)$  erhält man:

$$\begin{aligned}
c_1(\mu) &= \mu \operatorname{tr}(D^n) - \operatorname{tr}(J_0^n) \\
c_2(\mu) &= \mu^2 \det(D^n) + \mu \{ \operatorname{tr}(J_0^n D^n) - \operatorname{tr}(J_0^n) \operatorname{tr}(D^n) \} + \det(J_0^n)
\end{aligned} \tag{2.70}$$

Als Lösung von Gleichung (2.69) erhält man zwei Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ :

$$\lambda_{1,2}(\mu) = \frac{-\mu \operatorname{tr}(D^n) + \operatorname{tr}(J_0^n) \pm \sqrt{\Gamma}}{2} \tag{2.71}$$

$$\begin{aligned}
\Gamma &= \mu^2 \left\{ \operatorname{tr}(D^n)^2 - 4 \det(D^n) \right\} + \mu \left\{ 2 \operatorname{tr}(J_0^n) \operatorname{tr}(D^n) - 4 \operatorname{tr}(J_0^n D^n) \right\} \\
&\quad + \left\{ \operatorname{tr}(J_0^n)^2 - 4 \det(J_0^n) \right\}
\end{aligned}$$

Die Eigenwerte hängen von der reduzierten Wellenzahl  $\mu$  ab und somit von  $k$ . Die Beziehung  $\lambda = \lambda(\mu)$  bzw.  $\lambda = \lambda(k^2)$  wird auch als Dispersions-Relation bezeichnet. Mit Gleichung (2.71) ist es nun möglich, die Stabilität von stationären Zuständen in zwei Variablen-Systemen zu untersuchen. Interessant sind zunächst die Fälle für sehr kleine und sehr große Wellenzahlen. Ist  $\mu$  sehr klein, werden die Muster große Wellenlängen besitzen.

Umgekehrt, wenn  $\mu$  groß ist, dann wird die Wellenlänge der Muster klein sein. Im Grenzfall  $\mu \rightarrow 0$  folgt aus Gleichung (2.71):

$$\lambda_{1,2} \rightarrow \frac{\text{tr}(J_0^n) \pm \sqrt{\text{tr}(J_0^n)^2 - 4 \det(J_0^n)}}{2} \quad (2.72)$$

Es ist leicht ersichtlich, daß die Stabilität des stationären Zustandes nur von der Jacobi-Matrix abhängt. Somit verhält sich das System *reaktionskontrolliert* und die Diffusion spielt keine Rolle. Anders verhält es sich, wenn  $\mu \rightarrow \infty$  geht:

$$\lambda_{1,2} \rightarrow \frac{-\mu \text{tr}(D^n) \pm \sqrt{\text{tr}(D^n)^2 - 4 \det(D^n)}}{2} \quad (2.73)$$

Hieraus ist ersichtlich, daß die Eigenwerte jetzt nur von der Diffusion abhängig sind. Das heißt, die Dynamik des Systems ist in erster Linie vom *diffusiven* Transport geprägt und nicht von der chemischen Reaktionskinetik.

Weist ein System in den beiden Grenzfällen - ( $\mu \rightarrow 0$ ) Reaktionskontrolle und ( $\mu \rightarrow \infty$ ) Diffusionskontrolle - Stabilität auf, so kann es durch die Wechselwirkung von Reaktion und Diffusion zu einer Instabilität führen, wenn die Wellenzahl einen Wert zwischen den beiden Grenzfällen besitzt. Somit können neue Bifurkationen in Erscheinung treten, die man in einem System, welchem eine homogene Reaktion zu grunde liegt, nicht beobachtet. Die durch Wechselwirkung von Reaktion und Diffusion erzeugten Bifurkationen werden in zwei Klassen eingeteilt: Reelle und komplexe Verzweigungen. Im ersten Fall sind die Eigenwerte reell, d.h., am Bifurkationspunkt sind sowohl Real- als auch Imaginärteil der Eigenwerte gleich Null. Im zweiten Fall liegen am Bifurkationspunkt rein imaginäre Eigenwerte vor.

### 2.6.1.1 Die komplexe Bifurkation (Hopf-Bifurkation)

Verschwindet in Gleichung (2.71) der Realteil, dann werden die Eigenwerte von  $(J_0^n - \mu D^n)$  komplex und raum-zeitliche Oszillationen treten auf. Der Realteil der Eigenwerte ist durch

$\text{Re}(\lambda) = \frac{1}{2} [-\mu \text{tr}(D^n) + \text{tr}(J_0^n)]$  gegeben und hängt lediglich von den Diagonalelementen von  $J_0^n$  und  $D^n$  ab. Die übrigen Elemente bestimmen, ob die Eigenwerte komplex oder reell sind. Die komplexe Hopf-Bifurkation wurde schon im Abschnitt 2.3.1 vorgestellt. Wie auch im Fall von Reaktionen in homogener Lösung führt diese Verzweigung von einem stationären zu einem oszillierenden Zustand. Im homogenen Fall entsteht bei rein imaginären Eigenwerten ein oszillierender Zustand (Grenzzyklus). In einem Reaktions-Diffusions-System unterscheidet man die Oszillationen danach, ob sie an verschiedenen Orten definierte Phasenverschiebung besitzen, oder ob das gesamte räumliche System in-Phase oszilliert. Im ersten Fall spricht man von *Phasenwellen* (Oszillationen breiten sich wellenartig aus), im zweiten von *Bulk-Oszillationen*.

### 2.6.1.2 Die reelle Bifurkation (Turing-Bifurkation)

Sind die Eigenwerte der Reaktions-Diffusions-Matrix reell, so kann es sein, daß sie am Bifurkationspunkt den Wert Null annehmen, d.h. sowohl der Real- als auch der Imaginärteil verschwindet. Für diesen Fall gilt demnach:  $\text{Re}(\lambda) = 0$  und  $\text{Im}(\lambda) = 0$ . Die Bifurkation, die mit diesen Voraussetzungen einhergeht, führt also von einem gleichförmigen stationären Zustand zu einem nicht uniformen stationären Zustand zu einem stationären Muster. Bei der *Turing-Bifurkation* entsteht somit aus der Wechselwirkung zwischen Reaktion und Diffusion ein geordnetes und stationäres Muster aus einem unstrukturierten Zustand! Den durch die Parameter festgelegten Raum bezeichnet man als *Turing-space*. Ein Gegenstück zu dieser Bifurkation in homogener Phase gibt es nicht.

## 2.7 Nernst-Planck-Gleichung

Die Nernst-Planck-Gleichung wurde vor ca. hundert Jahren zunächst für die Elektrodifusion in Elektrolyten aufgestellt, sie beschreibt aber genau so gut Elektrodifusion in Gelen oder Zellmembranen. Durch den Transport von Ionen entsteht eine Ladungsverschiebung, d.h. es bildet sich eine Potentialdifferenz aus. Diffundieren z.B.



Führt man jetzt noch für die Konzentration  $C$  das Verhältnis von “Anzahl der vorhandenen Teilchen pro Volumen” und für die Geschwindigkeit des Transportes  $v$  “zurückgelegte Strecke  $x$  pro Zeiteinheit  $t$ ” ein, gelangt man zu folgendem einfachen Ausdruck:

$$C = \frac{n}{V}, \quad v = \frac{x}{t} \Rightarrow j = C \cdot v \quad (2.75)$$

Für den gesamten, während des Transports entstehenden Strom  $j$  gilt nun, daß er zerlegbar ist in die Summe aus elektrischem Strom ( $j_{el}$ ) und Diffusionsstrom ( $j_d$ ):

$$j = j_{el} + j_d \quad (2.76)$$

Für den Diffusionsstrom  $j_d$  gilt nun

$$j_d = -D \frac{dC}{dx}, \quad (2.77)$$

dabei ist  $D$  = Diffusionskonstante und  $dC/dx$  entspricht dem Konzentrationsgradienten.

Der elektrische Strom  $j_{el}$  ist direkt proportional zur Anzahl der Ladungen  $z$  (= Ladungszahl, Wertigkeit des Ions), der Elementarladung  $e_0$  und der entsprechenden elektrischen Feldstärke  $E$ :

$$j_{el} \approx z \cdot e_0 \cdot E \quad (2.78)$$

Die Bewegungskraft  $K$  im flüssigen Medium ist abhängig von der Reibungskonstanten  $f$  und der Geschwindigkeit  $v$ :  $K = f \cdot v$ .

Speziell in unserem Fall entspricht diese Bewegungskraft aber der elektrischen Kraft für die gilt:  $K_{el} = z \cdot e_0 \cdot E$ . Die elektrische Feldstärke entspricht aber gerade der Veränderung des elektrischen Potentials über den Weg:

$$E = -\frac{d\varphi}{dx} \quad (2.79)$$

Aus diesen Tatsachen folgt:

$$f \cdot v = -z \cdot e_0 \cdot \frac{d\varphi}{dx} \Leftrightarrow v = -\frac{z \cdot e_0}{f} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.80)$$

Da die allgemeine Beschreibung des Stromes  $j$  bekannt ist ( $j = C \cdot v$ ), folgt hieraus:

$$j_{el} = -C \cdot \frac{z \cdot e_0}{f} \cdot \frac{d\varphi}{dx} \quad (2.81)$$

Für den Gesamtstrom  $j_G = j_{el} + j_d$  ergibt sich somit:

$$j_G = -\left( C \frac{z \cdot e_0}{f} \cdot \frac{d\varphi}{dx} + D \frac{dC}{dx} \right) \quad (2.82)$$

Bekanntermaßen verhält sich sowohl die Diffusionskonstante  $D$  als auch die Reibungskonstante  $f$  proportional zur absoluten Temperatur  $T$ . Damit läßt sich Gleichung (2.82) umformulieren:

$$j_G = -\left( C \cdot D \frac{z \cdot e_0}{k \cdot T} \cdot \frac{d\varphi}{dx} + D \frac{dC}{dx} \right) \quad (2.83)$$

Für die Boltzmann-Konstante  $k$  gilt:  $k = R/L$ , mit  $R =$  allgemeine Gaskonstante und  $L =$  Loschmidt-Zahl. Die Loschmidt-Zahl kann durch die Faraday-Konstante  $F$  und  $e_0$  ausgedrückt werden:  $L = F/e_0$ .

Damit vereinfacht sich Gleichung (2.83) weiter zu der allgemein bekannten *Nernst-Planck-Gleichung*:

$$j_G = -\left( C \frac{z \cdot F}{R \cdot T} D \frac{d\varphi}{dx} + D \frac{dC}{dx} \right) \quad (2.84)$$

## 3. Mathematische und numerische Methoden

### 3.1 Die Fouriertransformation

Eines der wichtigsten mathematischen Werkzeuge in der digitalen Bildverarbeitung unter den linearen Transformationen ist die Fast-Fouriertransformation (FFT). Jedoch nicht nur in der Bildverarbeitung, sondern auch in vielen anderen wissenschaftlichen und industriellen Anwendungsbereichen hat diese Transformation Einzug gehalten. Historisch betrachtet stammen viele mathematische Operationen der Bildverarbeitung wie die FFT aus der digitalen Signalverarbeitung ab.

Dieses Gebiet ist, im Vergleich zu dem der klassischen Physik, relativ jung. Im Jahre 1965 stellte *Jury* [106] die Darstellung einer Funktion im Frequenzbereich durch die *z-Transformation* vor. Die *z-Transformation* stellt eine Verallgemeinerung der Fouriertransformation dar. Die Fouriertransformation selbst eignete sich damals auf Grund des immensen Rechenaufwandes für die praktische Anwendung noch nicht. Auch heute wäre die Anwendung der diskreten Fouriertransformation völlig indiskutabel, wenn sie direkt nach ihrer Definition (3.13) berechnet werden würde. Erst durch die Entwicklung eines effizienten Algorithmus, der den Rechenaufwand um zwei bis drei Größenordnungen reduziert, wurde die praktische Anwendung möglich.

Schon bei der Bildaufnahme - dem Schritt, der jeglicher Bildverarbeitung vorangeht - wird bei genauer Betrachtung klar, daß die Fouriertransformation zu einem tieferen Verständnis der Bildverarbeitung und der Digitalisierung von Information führt. Auf dem CCD-Chip einer Videokamera wird die Intensität des einfallenden Lichts für einen Bildpunkt im Idealfall gleichmäßig über die Fläche der einzelnen Photodioden integriert. Im Ortsraum entspricht diese Operation einer Faltung und somit einer Glättung des Bildes. Im Fourierraum führt dies zu einer Bandbegrenzung des Spektrums [107].

Schon an diesem ersten Schritt der Bildaufnahme läßt sich erkennen, welche Bedeutung der Fouriertransformation in der Bildverarbeitung zukommt. Ihre häufigsten Anwendungen in der digitalen Bildverarbeitung sind:

- Faltungen und Transferfunktionen [108]
- Wiener Filter [109]
- Korrelation und Autokorrelation [110]
- Spektrale Dichte und Energieverteilung [111]
- Geschwindigkeitsfilter [112]
- Lokale Orientierung [113]

Dieses Kapitel soll einen Überblick über die Fouriertransformation und ihre praktische Anwendungen in der Bildverarbeitung geben. Beginnend mit der Fourier-Reihe (Abschnitt 3.2) und einem einfachen Beispiel führt das Kapitel von der ein- zur dreidimensionalen Fouriertransformation, im Kontinuierlichen (Abschnitt 3.3) sowie im Diskreten (Abschnitt 3.4). Im Abschnitt (3.5) wird die Ausweitung auf mehrere Dimensionen betrachtet. Am Ende des Kapitels (3.7) sind die wichtigsten Eigenschaften der Fouriertransformation zusammengestellt.

### 3.2 Die Fourieranalyse

Man betrachte einen Vorgang  $\psi(t)$  beliebiger Form, der sich nach einer Periode  $T$  wiederholt. Es gilt also  $\psi(t+T)=\psi(t)$ . *J.B. Fourier* zeigte 1822 in seiner "Theorie



*analytique de la chaleur*“, daß sich solch ein Vorgang vollständig aus harmonischen Schwingungen aufbauen läßt. Die Grund- und Oberschwingungen nennt man *Fourierkomponenten*. Die komplette Fourier-Reihe, die den Vorgang beschreibt, lautet:

$$\psi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \psi_n \sin(n\omega t + \phi_n) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \rho_n e^{i\omega t} \quad (3.1)$$

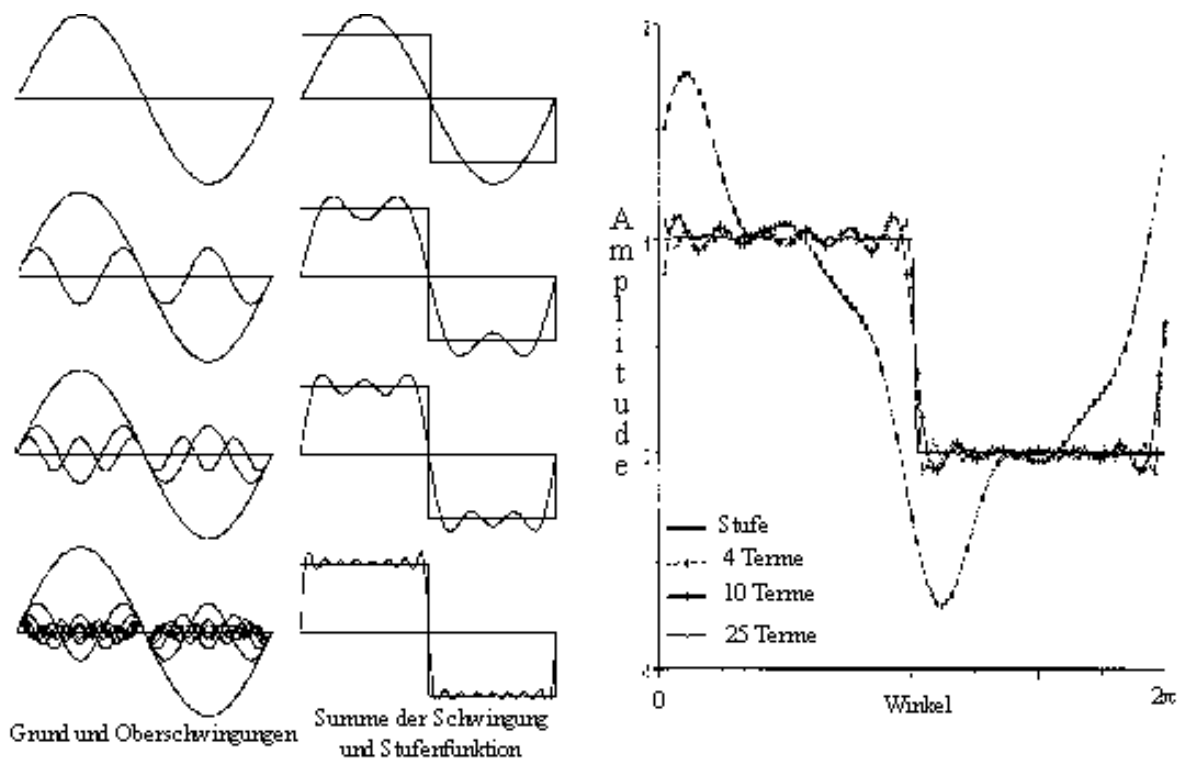
Die Amplituden  $\psi_n$  und Phasen  $\phi_n$  bestimmen eindeutig den Gesamtvorgang. Ein Beispiel soll das Prinzip der Reihe verdeutlichen. In Abbildung 3.1 wird eine Stufenfunktion in ihre Fourierkomponenten zerlegt. Auf der linken Seite sind die Grund- und Oberschwingungen zu sehen. In der Mitte und rechts ist jeweils die Summe der Schwingungen und zum Vergleich die zu approximierende Stufenfunktion abgebildet. Es ist klar zu erkennen, daß mit zunehmender Anzahl der Terme die Stufenfunktion immer besser angenähert wird.

Die Fourier-Reihe Gl. (3.1) kann auch komplex geschrieben werden, muß dann aber von  $-\infty$  bis  $+\infty$  summiert werden, da jeder *Cosinus* auch Glieder mit negativem Exponenten liefert [114]. Prinzipiell sind unendlich viele Glieder in der Reihe nötig, doch erreicht man recht häufig schon mit wenigen Termen eine gute Annäherung an die zu approximierende Funktion (siehe Abbildung 3.1).

Ist ein Vorgang, der auf ein Intervall beschränkt ist, unperiodisch, so kann man ihn trotzdem nach der Methode von Fourier analysieren, indem man ihn sich ständig wiederholt vorstellt. Bei einem unendlich ausgedehnten Vorgang werden die Oberfrequenzen immer dichter, und der Grenzübergang von der Fourier-Summe zum Fourier-Integral muß vollzogen werden.

### 3.3 Die kontinuierliche Fouriertransformation

Die Fouriertransformation bietet die Möglichkeit, eine Funktion nach ihren Periodizitäten zu analysieren. Die Information der Grauwerte in einem Bild können so in einer anderen Form dargestellt werden. Mathematisch formuliert ist die Fouriertransformation die Entwicklung einer Funktion nach einem vollständigen Satz orthogonaler Funktionen. Für



**Abbildung 3.1:** Fourieranalyse einer Stufenfunktion. Die Funktion kann durch Summation von Grund- und Oberschwingungen (links) approximiert werden (Mitte). Mit zunehmender Anzahl der Terme wird die Anpassung immer besser (rechts).

ein Bild bedeutet dies: anstatt die Grauwerte in jedem einzelnen Bildpunkt darzustellen, wird das Bild durch Überlagerung periodischer Grauwertschwankungen beschrieben. Jede einzelne dieser Schwankungen wird durch drei Größen charakterisiert:

- Der Wellenvektor  $\vec{k}$ .
- Die Amplitude, d.h. die Intensität mit der die Grauwertschwankung auftritt.
- Die Phase  $\phi$ , d.h. die Verschiebung gegenüber dem Ursprung.

Die eindimensionale Fouriertransformierte  $\vec{f}(k)$ , auch Spektralfunktion oder Spektrum der Funktion  $f(x)$  genannt, ist definiert durch:

$$\vec{f}(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx f(x) e^{-ikx} \quad (3.2)$$

Dabei ist  $k$  die Wellenzahl. Die Wellenlänge  $\lambda$  kann durch die Beziehung  $k = 2\pi/\lambda$  bestimmt werden. Die Fouriertransformierte  $\vec{f}(k)$  liefert eine Entwicklung der Funktion  $f(x)$  in periodische Komponenten der Wellenzahl  $k$ , wobei die Funktionen  $e^{-ikx}$  als Basisfunktionen und  $f(x)$  als Koeffizienten der Entwicklung aufgefaßt werden können. In Abbildung 3.2 ist dies schematisch dargestellt.

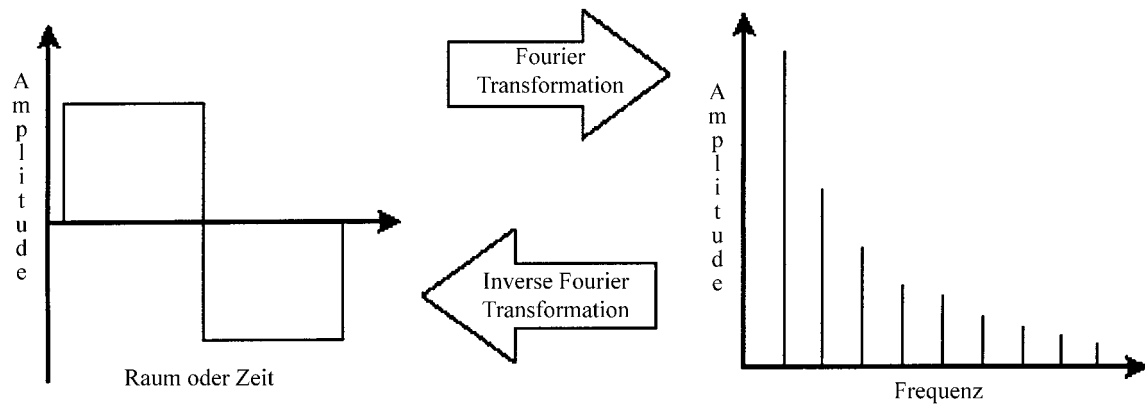
Da die Fouriertransformation vollständig informationserhaltend ist, muß eine inverse Transformation existieren. Durch die inverse Fouriertransformation erhält man aus dem Spektrum  $\vec{f}(k)$  wieder die ursprüngliche Funktion  $f(x)$ :

$$f(x) = \int_{-\infty}^{\infty} dk \vec{f}(k) e^{ikx} \quad (3.3)$$

Die Funktionen  $e^{-ikx}$  werden als Kern der Fouriertransformation bezeichnet. Offensichtlich bilden die Funktionen  $1/\sqrt{2\pi} e^{-ikx}$  eine vollständige orthogonale Basis, die von dem kontinuierlichen Parameter  $x$  bzw.  $k$  abhängt. Orthogonal heißt, die Funktionen stehen senkrecht aufeinander, so daß das Skalarprodukt zweier verschiedener Funktionen verschwindet:

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-ikx} \cdot e^{-ik'x} = \delta(k - k') \quad (3.4)$$

In der Bildverarbeitung ist die zu transformierende Funktion  $f(x)$ , also z.B. der Grauwertverlauf eines Bildes, stets eine reelle Funktion. Die Spektralfunktion einer reellen Funktion ist komplex und läßt sich als Addition von Real- und Imaginärteil Gl. (3.5) oder in Polarkoordinaten mit Betrag und Phase Gl. (3.6) schreiben:



**Abbildung 3.2:** Veranschaulichung der Fouriertransformation. Die Fouriertransformation liefert eine Entwicklung der Funktion nach der in ihr enthaltenen periodischen Komponenten.

$$\vec{f}(k) = \text{Re}[\vec{f}(k)] + \text{Im}[\vec{f}(k)] \quad (3.5)$$

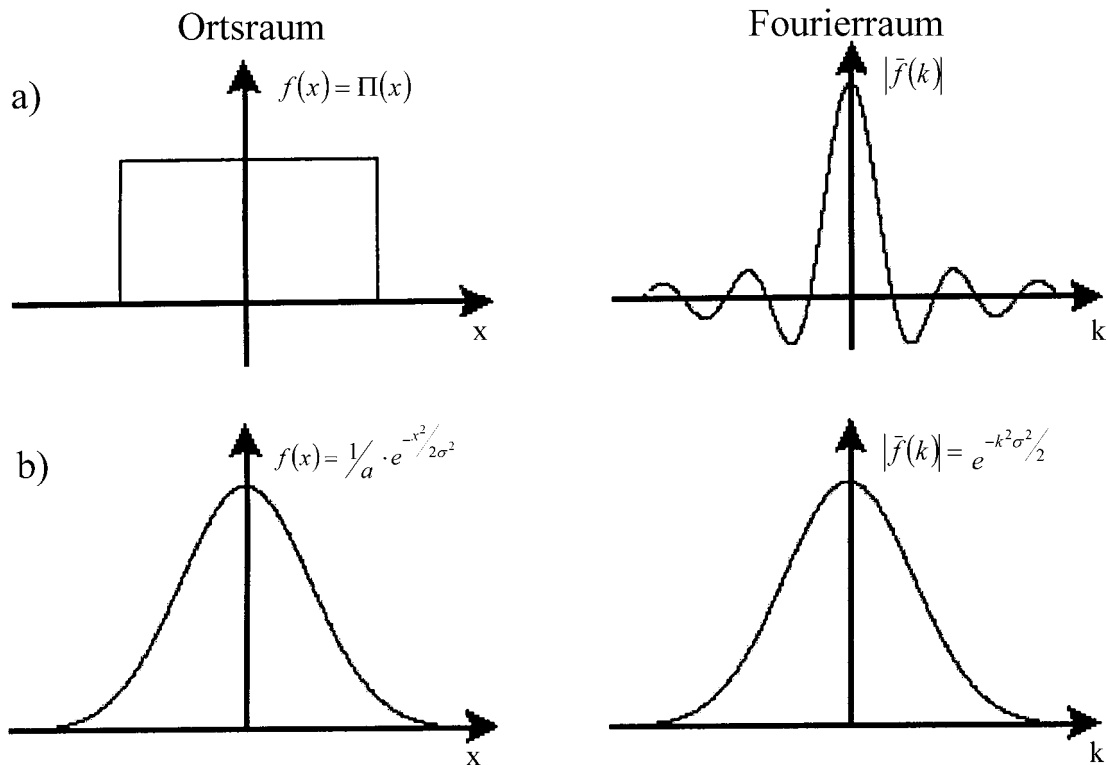
$$\vec{f}(k) = |\vec{f}(k)| e^{i\phi(k)} \quad (3.6)$$

wobei Betrag  $|\vec{f}(k)|$  und Phase  $\phi(k)$  definiert sind durch:

$$|\vec{f}(k)| = \sqrt{\text{Re}[\vec{f}(k)]^2 + \text{Im}[\vec{f}(k)]^2}$$

$$\phi(k) = \arctan \left[ \frac{\text{Im}[\vec{f}(k)]}{\text{Re}[\vec{f}(k)]} \right]$$

Beispiel für ausgewählte Fouriertransformationspaare:



**Abbildung 3.3:** a) Die Rechteckfunktion  $\Pi(x)$  ist die einfachste Fensterfunktion, die in der Bildverarbeitung gebräuchlich ist. Ihre Fouriertransformierte ist die *sinc*-Funktion, deren Nullstellen von der Breite des Fensters im Ortsraum abhängt. b) Die Gaußsche Verteilungsfunktion ändert ihre Form unter der Fouriertransformation nicht. Lediglich die Halbwertsbreite der Verteilungsfunktion ändert sich in beiden Räumen reziprok, d.h. eine breite Verteilung im Ortsraum ergibt im Fourierraum eine scharfe lokalisierte Verteilung und umgekehrt. Diese Eigenschaft wird als “Unschärferelation” der Fouriertransformation bezeichnet und wird beim Filterdesign genutzt.

### 3.4 Die diskrete Fouriertransformation

Diskrete Signale werden durch Rasterung kontinuierlicher Informationen erhalten. Dies geschieht bei der Bildaufnahme durch einen CCD-Chip. Die Digitalisierung führt zu einer Begrenzung der Auflösung, da eine kontinuierliche Funktion mit unendlichem Definitionsbereich auf eine Matrix mit diskretem Definitionsbereich abgebildet wird.

Um ein diskretes Bild im Ortsfrequenzraum zu betrachten, benötigt man eine diskrete Transformation. Zur Abgrenzung gegenüber der klassischen Fouriertransformation, die auf kontinuierliche Funktionen wirkt, wird die in Gleichung (3.2) definierte Transformation als diskrete Fouriertransformation bezeichnet. Dabei ist zu beachten, daß nur endlich viele Werte  $M$  verarbeitet werden können, da der Speicherplatz eines Rechners begrenzt ist. Neben der Ortsvariablen  $u$  muß auch die Wellenzahlvariable  $m$  diskret sein.

Im eindimensionalen Fall bildet die DFT einen  $M$ -dimensionalen Vektor  $f_m$  auf sich selbst ab und ist gegeben durch:

$$\vec{f}_u = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^{M-1} f_m \cdot e^{-\frac{2\pi i m u}{M}} \quad (3.7)$$

Die inverse eindimensionale DFT lautet:

$$\vec{f}_m = \sum_{u=0}^{M-1} f_u \cdot e^{\frac{2\pi i m u}{M}} \quad (3.8)$$

Die Diskretisierung einer Funktion wird mathematisch als Multiplikation mit einem Deltakamm aufgefaßt. Im Ortsfrequenzraum entspricht diese Operation einer Faltung der Fouriertransformierten mit der Transformierten des Deltakamms. Dabei bezeichnet man den Deltakamm im Ortsfrequenzraum als reziprokes Gitter, da dessen Gitterkonstante  $^p k_i$  umgekehrt proportional zum Gitterabstand  $\Delta x$  im Ortsraum ist:

$${}^p k_i = \frac{2\pi}{\Delta x} \quad (3.9)$$

Um eine Funktion exakt durch ihr diskretes Spektrum beschreiben zu können, muß das *Abtasttheorem* (Sampling Theorem) erfüllt sein. Die Abtastfrequenz muß doppelt so groß wie die maximale Frequenz sein, die fehlerfrei abgetastet werden soll. Diese Grenzfrequenz wird als *Nyquist-Frequenz* bezeichnet. Im Fourierraum lautet das Abtasttheorem [115]:

*Wenn die Ortsfunktion  $f(x)$  begrenzt ist, d.h.  $f(x) = 0 \forall |x_i| \geq \frac{{}^p x_i}{2}$ , dann kann das*

*Spektrum der Funktion im Fourierraum,  $\vec{f}(k)$ , aus Abtastwerten im Abstand  $\Delta k_i = \frac{2\pi}{{}^p x_i}$*

*exakt rekonstruiert werden.*

Dies bedeutet, daß eine periodische Struktur mindestens zweimal pro Wellenlänge abgetastet werden muß, um exakt rekonstruiert werden zu können. Ist diese Voraussetzungen nicht erfüllt, kommt es zur Überlappung von Teilspektren, die im Englischen als *Aliasing* bezeichnet wird, und das kontinuierliche Signal läßt sich nicht mehr exakt aus dem diskreten rekonstruieren. Diese Bedingung bedeutet eine Begrenzung des Spektrums auf einen Flächenbereich. In der Festkörperphysik bezeichnet man diese Bereiche als 1. *Brillouin-Zone*. Sofern die Funktion  $f(x)$  nicht von vornherein bandbegrenzt ist, sollte sie mit einem Tiefpass gefiltert werden. Der Tiefpass-Filter wird auch als "*Anti-Aliasing-Filter*" bezeichnet. Bei der Implementierung einer diskreten Transformation auf einem Rechner werden prinzipiell zwei Anforderungen gestellt, die es zu optimieren gilt: eine schnelle effiziente Berechnung und geringer Speicherplatzbedarf sind wünschenswert. Im Falle der Fouriertransformation kann dem genüge getan werden:

- Eine erhebliche Verminderung des Rechenaufwands kann erreicht werden, indem nur der positive Halbraum berechnet wird. Der negative Halbraum ergibt sich dann aus der konjugiert komplexen Funktion, da die Spektralfunktion hermitesch, bzw. antihermitesch ist. Für die Transformation bedeutet dies, daß sie "*in place*" durchgeführt werden kann, da die Transformierte den gleichen Speicherplatzbedarf wie den des Originalbildes benötigt. Es sind zwar komplexe Werte, bestehend aus Real- und Imaginärteil, zu speichern, dafür aber nur der Halbraum.

- Die FFT (Fast Fourier Transform) stellt eine Version der diskreten Fouriertransformation dar, die mit geringstem Aufwand auf einem Rechner ausführbar ist. Hier seien die wichtigsten Algorithmen zur Berechnung aufgezählt, die sehr schnell sind und sich einfach implementieren lassen [116]:
  - o *Winograd-Algorithmus*
  - o *Primfaktor-Algorithmus*
  - o *Radix-2-Algorithmus*

Eine genaue Beschreibung der Funktionsweise des Radix-2-Algorithmus findet sich z.B. in Literatur [117]. Würde man die DFT direkt nach Gleichung (3.7) berechnen, so ergibt sich ein Aufwand von  $N^2$  komplexen Multiplikationen und  $N^2 - 1$  komplexen Additionen. Für  $N=1024$  ergibt sich für die schnelle FFT, berechnet mit dem *Radix-2-Algorithmus*, eine Ersparnis von ungefähr 99% (!) der Operationen.

### 3.5 Erweiterung auf mehrere Dimensionen

In der digitalen Bildverarbeitung liegt das Datenmaterial zweidimensional (Bilder), dreidimensional (Bildfolgen) oder vierdimensional (Bildfolgen von Volumenbildern) vor. Um diese im Ortsfrequenzraum zu betrachten, muß die Fouriertransformation in höheren Dimensionen betrachtet werden. Die Definition für die zweidimensionale Fouriertransformation, analog zu der eindimensionalen Gleichung (3.2), lautet:

$$\vec{f}(\vec{k}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d^2x f(\vec{x}) e^{-i\vec{k}\vec{x}} \quad (3.10)$$

Hierbei ist  $\vec{k}$  der Wellenvektor, und die Wellenlänge  $\lambda$  kann durch die Beziehung  $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$  bestimmt werden. Die inverse Transformation ist gegeben durch:



$$f(\vec{x}) = \int_{-\infty}^{\infty} d^2k \vec{f}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{x}} \quad (3.11)$$

Die zweidimensionale Fouriertransformation unterscheidet nicht nur nach Größe der Wellenzahlen, sondern auch nach Richtungen der periodischen Strukturen bzw. der Wellenzahlen. Der Kern der zweidimensionalen Fouriertransformation ist separabel. Dies ist leicht einzusehen, wenn das Skalarprodukt im Kern der Transformation ausgeführt wird:

$$e^{-i\vec{k}\vec{x}} = e^{-ik_1\vec{x}_1} e^{-ik_2\vec{x}_2} \quad (3.12)$$

Im diskreten zweidimensionalen Fall bildet die DFT eine  $M \times N$ -Matrix auf sich selbst ab. Die Definitionen für die Hin- und Rücktransformation lauten:

$$\vec{f}_{u,v} = \frac{1}{MN} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} f_{m,n} e^{\frac{2\pi i m u}{M}} e^{\frac{2\pi i n v}{N}} \quad (3.13)$$

$$f_{m,n} = \sum_{u=0}^{M-1} \sum_{v=0}^{N-1} \vec{f}_{u,v} e^{\frac{2\pi i m u}{M}} e^{\frac{2\pi i n v}{N}} \quad (3.14)$$

Sollen Prozesse in ihrem zeitlichen Verhalten analysiert werden, muß die Zeit  $t$  ebenso transformiert werden. Die dreidimensionale Hin- und Rücktransformation in den Ortsfrequenz- bzw. Ortszeitraum mit einer zeitlichen Koordinate und zwei Ortskoordinaten ist gegeben durch:

$$\vec{f}(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{\infty} d^2x dt f(\vec{x}, t) e^{-i(\vec{k}\vec{x} + \omega t)} \quad (3.15)$$

$$f(\vec{x}, t) = \int_{-\infty}^{\infty} d^2k d\omega f(\vec{k}, \omega) e^{i(\vec{k}\vec{x} + \omega t)} \quad (3.16)$$

Bei der Transformation wird die korrespondierende Variable der Zeit  $t$  im Fourierraum als Frequenz  $\omega$  bezeichnet. Physikalisch betrachtet kommt  $\omega$  die Bedeutung einer räumlichen Frequenz zu. Bewegt sich eine sinusförmige Welle mit großer Wellenlänge durch ein Bild, erzeugt dies eine kleinere zeitliche Änderung des Grauwerts (und somit eine kleinere räumliche Frequenz) als eine Welle mit sehr kurzer Wellenlänge.

Betrachtet man zwei periodische Strukturen gleicher Wellenlänge, die sich mit unterschiedlicher Geschwindigkeit in die gleiche Richtung bewegen, so erhält man im dreidimensionalen Spektrum zwei  $\delta$ -Linien. Diese haben zwar die gleichen  $k_x$  und  $k_y$  Koordinaten (aufgrund gleicher Wellenlänge und Richtung), unterscheiden sich aber in ihrer  $\omega$ -Koordinate. Die unterschiedlichen Geschwindigkeiten bewirken eine unterschiedlich schnelle räumliche Änderung des Grauwerts im Ortsraum und führen somit zu einer unterschiedlichen Frequenz  $\omega$  im Fourierraum. Im zweidimensionalen Fall, den man aus dem dreidimensionalen erhält, indem man das  $\vec{k}\omega$ -Spektrum über die Variable  $\omega$  integriert, würden diese beiden periodischen Strukturen auf den gleichen Punkt im Spektrum abgebildet und könnten nicht mehr unterschieden werden.

Die DFT einer dreidimensionalen Bildfolge mit  $x,y$ - und  $t$ -Komponente ergibt sich durch:

$$\vec{f}_{u,v,w} = \frac{1}{MNL} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{l=0}^{L-1} f_{m,n,l} e^{-\frac{2\pi i m u}{M}} e^{-\frac{2\pi i n v}{N}} e^{-\frac{2\pi i l w}{L}} \quad (3.17)$$

Die Rücktransformation in den Ortsraum lautet:

$$f_{m,n,l} = \sum_{u=0}^{M-1} \sum_{v=0}^{N-1} \sum_{w=0}^{L-1} \vec{f}_{u,v,w} e^{\frac{2\pi i m u}{M}} e^{\frac{2\pi i n v}{N}} e^{\frac{2\pi i l w}{L}} \quad (3.18)$$

Der Kern bleibt separabel, genau wie bei der zweidimensionalen Fouriertransformation:

$$e^{-i(\vec{k}\vec{x} + \omega t)} = e^{-ik_1 x_1} e^{-ik_2 x_2} e^{-i\omega t} \quad (3.19)$$

Diese Separabilität des Kerns ist sehr hilfreich bei der Berechnung der dreidimensionalen FFT. Die Transformation wird in drei eindimensionale Transformations-Gleichungen (3.7) zerlegt, die nacheinander ausgeführt werden können. Bei jeder diskreten  $n$ -dimensionalen Fouriertransformation ist die Zerlegung in  $n$ -eindimensionale Transformationen prinzipiell möglich, so daß jede Fouriertransformation beliebiger Dimension „*in place*“ berechnet werden kann.

### 3.6 Die spektrale Dichte

Als spektrale Dichte  $P(\vec{k})$  bezeichnet man im allgemeinen das reelle Betragsquadrat der Fouriertransformierten von  $f(\vec{x})$ :

$$P(\vec{k}) = |\vec{f}(\vec{k})|^2 \quad (3.20)$$

Bei allen linearen Systemen ist das Amplitudenquadrat eines Signals (mechanische Welle, elektromagnetische Welle usw.) proportional zu dessen Energie. Aus diesem Grund wird das Betragsquadrat der Spektralfunktion auch als Powerspektrum bezeichnet. Häufig wird dabei die Abkürzung PSD (**P**ower **S**pectral **D**ensity) verwendet. Mit Hilfe des PSD kann die Energieverteilung eines Systems bestimmt werden, sofern das vorliegende Signal (Bildaten) proportional zu der Amplitude des physikalischen Systems ist. Ebenso bietet die spektrale Dichte den Vorteil, daß sie reell ist und sich einfacher und somit verständlicher darstellen läßt als eine komplexe Größe, wie z.B. die Fouriertransformierte eines reellen Bildes. Die Interpretation eines Powerspektrums ist anschaulich. Hat man in einem Powerspektrum eine Häufung um einen bestimmten Punkt, so geben jeweils die Koordinaten des Punkts die Größe der Wellenzahlen  $k_i$  in der entsprechenden Koordinatenrichtung an. Die Summe der Häufung macht eine Aussage darüber, wie stark die Wellenzahlen im Originalbild ausgeprägt sind, bzw. wie groß deren Anteil an der Gesamtenergie des Systems ist.

Die Darstellung im PSD eignet sich besonders gut, um periodische Strukturen oder Rauschen aus einem Signal zu isolieren. Das Powerspektrum einer reellen Funktion ist hermitesch [118], da ihre Fouriertransformierte hermitesch ist (siehe Abschnitt 3.7). Für die praktische Anwendung bedeutet dies, daß das Powerspektrum einer solchen Funktion vollständig durch den Halbraum beschrieben wird und somit nur den halben Speicherplatz des Originalbildes benötigt.

Die Verbindung der Betragsquadrate zwischen Orts-Zeitraum und Orts-Frequenzraum im Diskreten ist durch das *Parsevalsche Theorem* gegeben:

$$\frac{1}{MN} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} |f_{m,n}|^2 = \sum_{u=0}^{M-1} \sum_{v=0}^{N-1} |\vec{f}_{u,v}|^2 \quad (3.21)$$

Das Parsevalsche Theorem besagt die Erhaltung der Norm unter der diskreten Fouriertransformation. Physikalisch betrachtet gibt Gleichung (3.21) an, daß die Berechnung der Energie in beiden Räumen äquivalent ist.

### 3.7 Eigenschaften der Fouriertransformation

In diesem Abschnitt sind die wichtigsten Eigenschaften der Fouriertransformation zusammengefaßt. Die Eigenschaften gelten sowohl für die diskrete als auch für die kontinuierliche Fouriertransformation in  $n$ -Dimensionen. Eine umfassende Darstellung befindet sich in Literatur [118].

Die Fouriertransformation ist eine lineare Transformation, es gilt das Additionstheorem:

$$\alpha f(\vec{x}) + \beta h(\vec{x}) \quad \text{O} \text{---} \bullet \quad \alpha \vec{f}(\vec{k}) + \beta \vec{h}(\vec{k}) \quad (3.22)$$

Im Diskreten gilt für zwei Folgen der Länge  $N$  und mit den Faktoren  $\alpha, \beta \in R$ :

$$\alpha \cdot x_1(n) + \beta \cdot x_2(n) \quad \text{O} \text{---} \bullet \quad \alpha \cdot \vec{x}_1(m) + \beta \cdot \vec{x}_2(m) \quad (3.23)$$

wobei  $\bar{x}_1(m)$  bzw.  $\bar{x}_2(m)$  die diskrete Fouriertransformation der jeweiligen Folge ist. Wenn die Längen beider Folgen nicht gleich groß sind, wird das maximale  $N$  benutzt. Fehlende Werte der kleineren Folge werden mit Nullen aufgefüllt, was im Englischen als "zero-padding" bezeichnet wird.

Die Norm, d.h. das Integral über das Betragsquadrat der Funktion oder die Summe über die Betragsquadrate der Folge bleibt unter der Transformation erhalten:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d^n x |f(\bar{x})|^2 = (2\pi)^n \int_{-\infty}^{\infty} d^n k |\tilde{f}(\bar{x})|^2 \quad (3.24)$$

Im Diskreten besagt das *Parsevallsche Theorem* die Normerhaltung:

$$\frac{1}{MN} \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{n=0}^{N-1} |f_{m,n}|^2 = \sum_{u=0}^{M-1} \sum_{v=0}^{N-1} |\tilde{f}_{u,v}|^2 \quad (3.25)$$

Für die Symmetrieeigenschaften der Fouriertransformation ist der Kern der Transformation verantwortlich. Nach der *Eulerschen Formel* läßt sich der Kern auch schreiben als:

$$e^{i\vec{k}\vec{x}} = \cos(\vec{k}\vec{x}) + i \sin(\vec{k}\vec{x}) \quad (3.26)$$

Betrachtet man die Fouriertransformation einer reellen Funktion, so ergibt sich als Transformierte eine komplexe Funktion mit geradem Realteil (*Cosinus*) und ungeradem Imaginärteil (*Sinus*). Diese Eigenschaft wird als *hermitesch* und im umgekehrten Falle als *antihermitesch* bezeichnet:

$$f^*(x) = f(-x) \quad f \text{ hermitesch} \quad (3.27)$$

$$f^*(x) = -f(-x) \quad f \text{ antihermitesch} \quad (3.28)$$

Diese Symmetrie spiegelt die physikalische Eigenschaft wider, daß im Fourierraum nicht unterschieden werden kann, ob eine Welle vorwärts oder rückwärts läuft. Dies gilt, wenn die Ortskoordinaten transformiert werden. Hat man zusätzlich eine zeitliche Information, kann aus dieser die Geschwindigkeit und somit die Ausbreitungsrichtung bestimmt werden. Eine Verschiebung einer Funktion im Ortsraum bewirkt eine Phasenverschiebung der Fouriertransformierten. Umgekehrt liefert eine Phasenverschiebung im Ortsraum eine Verschiebung der Funktion im Fourierraum. Eine partielle Ableitung  $\frac{\partial f(\vec{x})}{\partial x_i}$  einer Funktion im Ortsraum entspricht einer komplexen Multiplikation mit der Wellenzahl  $k_i$  im Fourierraum. Das gleiche gilt auch umgekehrt.

### 3.8 Karhunen-Loeve-Zerlegung von raumzeitlichen Mustern

Die Karhunen-Loeve-Zerlegung ist ein klassisches Verfahren in der statistischen Mustererkennung [119, 120]. Sie ist auch unter dem Namen orthogonale Zerlegung und Hauptkomponentenanalyse bekannt. Die Anwendung der KL-Zerlegung besteht darin, raumzeitliche Muster zu charakterisieren und somit unterschiedliche Muster besser vergleichbar zu machen [121]. Bei einer gegebenen Zahl von Momentaufnahmen eines Musters liefert die KL-Zerlegung eine "optimale" orthogonale Basis, die dieses Muster repräsentiert, sowie den Beitrag, den diese Basisfunktion zur Gesamtenergie (mittlere quadratische Abweichung vom zeitlichen Mittelwert) liefert. Die Basis ist optimal in dem Sinne, daß diese gekürzte Serie an Basisfunktionen (Moden) und ihrer Amplitudenfunktionen zu einer kleineren Abweichung ("truncation error") vom realen Muster führt, als die Annäherung durch einen gleichgroßen Satz anderer Basisfunktionen. Das Signal  $u(x,t)$  wird durch eine Reihenentwicklung wiedergegeben:

$$u(x,t) = \sum_i a_i(t) \varphi_i(x) \quad (3.29)$$

mit  $\varphi_i(x)$  = Nur vom Ort abhängige orthogonale Basisfunktion

$a_i(t)$  = Amplitudenfunktion zur i-ten Basisfunktion

Die KL-Zerlegung wird auch als Methode der empirischen Eigenfunktionen bezeichnet und unterscheidet sich damit prinzipiell von Analysemethoden wie der Fourier-Transformation, wo die Basisfunktionen a priori festgelegt werden.

Die KL-Zerlegung ist aus folgenden Gründen sehr hilfreich bei der Analyse von Mustern:

- 1) Man erhält die zeitunabhängigen Moden und aus ihren mittleren quadratischen Fluktuationen ihre Wichtigkeit.
- 2) Unwichtige Strukturen wie z.B. Rauschen können eliminiert werden.
- 3) Die Aufteilung des raumzeitlichen Musters in eine Serie von stationären Mustern und zeitabhängigen Amplituden vereinfacht die Darstellung und Interpretation der dominierenden Strukturen.
- 4) Auf die erhaltenen Amplitudenfunktionen können die gängigen Methoden der Zeitserienanalyse, wie Autokorrelation, Kreuzkorrelation, Fourier-Transformation und Attraktorrekonstruktion angewendet werden.

### **Mathematische Behandlung der KL-Zerlegung:**

Man betrachte einen Datensatz  $u(x,t)$ , in dem  $x$  ein Vektor der räumlichen Variablen und  $t$  die Zeit ist. Gesucht wird nun die Funktion  $\phi_i(x)$  mit der größten Amplitude  $a_i(t) = [u(x,t), \phi_i(x)]$ , wobei  $[u(x,t), \phi_i(x)]$  das innere Produkt in  $x$  ist. Normalerweise ist nur der fluktuierende Anteil eines Prozesses von Interesse. Daher wird der zeitliche Mittelwert vom Signal subtrahiert, um die Funktion  $u(x,t)$  zu ergeben.

Gegeben ist ein Ensemble von Momentaufnahmen z.B. einer chemischen Welle zu äquidistanten Zeitpunkten ( $t = n \theta$ ). Das original Signal soll nach KL zerlegt werden:

$$u(x,t) = \sum_{i=1}^m a_i(t) \phi_i(x) \quad (3.30)$$

Die Größe  $\frac{[u(x,t), \phi(x)]}{|\phi(x)|}$  gibt an, wie gut die Funktion  $\phi(x)$  das räumliche Verhalten des Signals zu einem bestimmten Zeitpunkt wiedergibt. Um das Quadrat dieser Größe im zeitlichen Mittel zu maximieren, maximiert man die Funktion:

$$\frac{[(u, \phi_i)(u, \phi_i)]}{\phi_i \phi_i} = \lambda_i \quad (3.31)$$

$\lambda_i$  ist die Energie der Mode  $\phi_i$ . Die Euler-Lagrange-Gleichung für dieses Problem lautet:

$$(A(x, x^0), \phi_i(x^0)) = \lambda_i \phi_i(x) \quad (3.32)$$

Der Autokorrelationsoperator ist näherungsweise durch

$$A(x, x^0) \approx \frac{1}{M} \sum_{n=1}^M u^n(x) u^n(x^0) \quad (3.33)$$

gegeben. Die Eigenfunktionen ergeben sich aus der Matrix  $A$ , der sogenannten Autokorrelationsmatrix, und dem Signal selbst. Die Eigenvektoren stehen als Spaltenvektoren in  $A$ .

$$\phi(x) \approx \sum_{n=1}^M A_n u^n(x) \quad (3.34)$$

Mit diesen Näherungen wird das Eigenwertproblem zu

$$0 = \sum_{n=1}^M \sum_{m=1}^M u^m(x) A_n \left[ \frac{1}{M} \int u^m(x^0) u^n(x^0) dx^0 \right] - \lambda \sum_{m=1}^M A_m u^m(x) \quad (3.35)$$



Der Term in Klammern wird als  $\mathbf{C}$  bezeichnet. Die Elemente  $C_{m,n}$  der Kovarianzmatrix ergeben sich nach:

$$C_{m,n} = \frac{1}{M} \int u^m(x^0) u^n(x^0) dx^0 \quad (3.36)$$

Damit muß

$$0 = \sum_{m=1}^M \left[ \sum_{n=1}^M C_{m,n} A_n - \lambda A_m \right] u^m(x) \quad (3.37)$$

erfüllt sein. In Matrixnotation lautet diese Gleichung  $\mathbf{C}\mathbf{A} = \lambda\mathbf{A}$ . Die Eigenvektoren von  $\mathbf{C}$  werden mit Hilfe von IMSL-[122] oder EISPACK-[123] Routinen berechnet, und die Basisfunktionen werden aus  $\mathbf{A}$  und  $u^n(x)$  berechnet. Die zeitabhängigen Amplitudenkoeffizienten werden nach

$$a_i(t) = (u(x,t), \phi_i(x)) \quad (3.38)$$

berechnet. Aus den Eigenwerten von  $\mathbf{C}$  kann der Beitrag der einzelnen Moden zur Gesamtenergie abgeschätzt werden.

Die Eigenwerte  $\lambda_i = 1, 2, \dots, \infty$  sind real und positiv. Sie werden auf die Gesamtenergie normiert:  $\mu_i = \lambda_i / \sum \lambda_i$ . Die entsprechenden Eigenfunktionen bilden eine orthogonale Basis der Funktion.

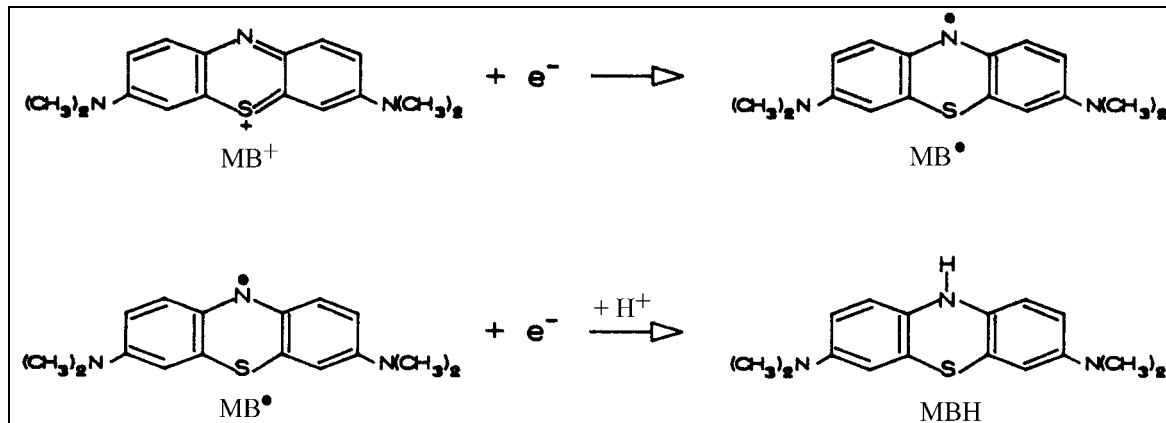
## **4. Der Polyacrylamid-Methylenblau-Sauerstoff Oszillator (PA-MBO)**

In diesem Kapitel soll zunächst der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator (MBO) vorgestellt werden. Es wird ein Mechanismus gezeigt, der die experimentellen Befunde erklärt, sowie auf Computer gestützten Simulationen ermöglicht. Im Anschluß daran wird ein Überblick der räumlichen Strukturen, wie sie im MBO-System in Gegenwart von Polyacrylamid (PA) Gel auftreten, gegeben.

### **4.1 Der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator**

Der nichtlineare Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator wurde erstmals in einem gerührten Durchflußreaktor (CSTR) von Burger und Field [124] beschrieben. Der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator ist gekennzeichnet durch die durch Methylenblau katalysierte Oxidation von  $\text{HS}^-$  durch  $\text{O}_2$  beim natürlichen pH-Wert der Reaktionslösung von  $\text{pH} = 10-12$  [125]. Die Produkte der Reaktion sind Polysulfide (z.B.  $\text{S}_4\text{S}^{2-}$  oder  $\text{S}_5\text{S}^{2-}$ ), elementarer Schwefel und geringe Mengen von  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  und  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ . Den verbrauchten Sauerstoff findet man in Form von  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  wieder. Das Methylenblau existiert in

zwei stabilen Formen,  $\text{MB}^+$  bzw.  $\text{MBH}$ . Die strukturellen Übergänge zwischen beiden Redoxformen behinhalten einen radikalischen Zwischenschritt und sind in Abbildung 4.1 dargestellt. Die Redoxbeziehung zwischen  $\text{MB}^+$  und  $\text{MBH}$  ist in Literatur [126] aufgezeigt.

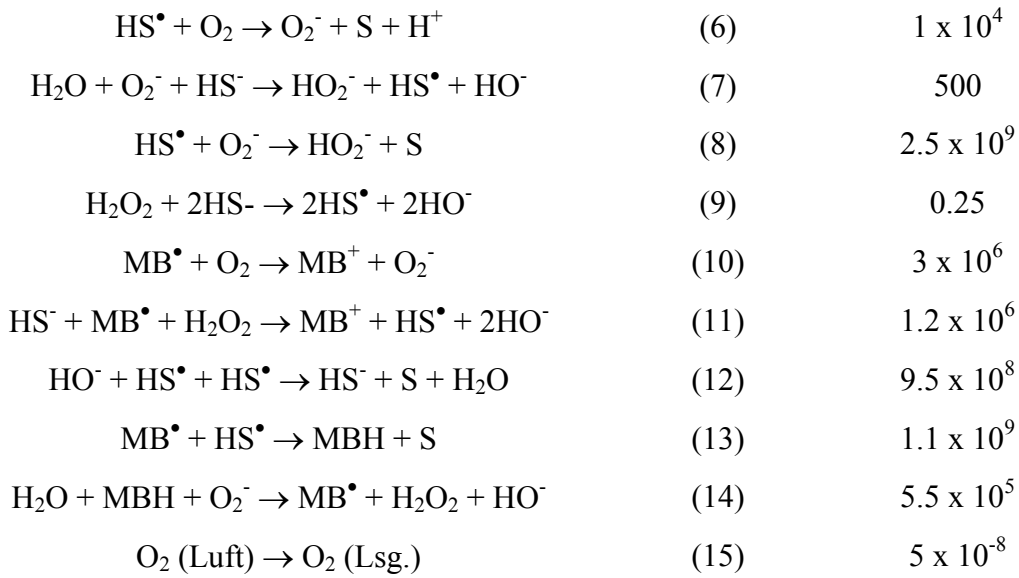


**Abbildung 4.1:** Darstellung der für Methyleneblau geltenden elektronischen Umsetzungen bei  $\text{pH}=12.5$

Da die oxidierte Form, also das  $\text{MB}^+$ , tief blau ist, kann man den Fortgang der Reaktion mit Hilfe eines UV-Spektrometers verfolgen.  $\text{MB}^+$  besitzt ein Absorptionsmaximum bei 668 nm ( $\epsilon = 64000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ). Die reduzierte Form, also das  $\text{MBH}$  (Leukomethyleneblau), ist dagegen farblos. Dadurch läßt sich die Strukturbildung leicht auch visuell beobachten.

Ein detaillierter chemischer Mechanismus für den MBO, welcher die Oszillationen im CSTR erklärt, wurde von Resch et al. vorgeschlagen [127]. Der komplexe Mechanismus umfaßt 15 Reaktionsschritte und wird im folgenden vorgestellt:

Reaktion	Schritt	Geschwindigkeitskonstanten in $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$
$\text{MB}^+ + \text{HS}^- \rightarrow \text{MB}^\bullet + \text{HS}^\bullet$	(1)	0.1
$\text{H}_2\text{O} + \text{MB}^\bullet + \text{HS}^- \rightarrow \text{MBH} + \text{HS}^\bullet + \text{HO}^-$	(2)	60
$\text{HO}^- + \text{HS}^\bullet + \text{MB}^+ \rightarrow \text{MB}^\bullet + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$	(3)	$6 \times 10^8$
$\text{H}_2\text{O} + \text{MB}^\bullet + \text{MB}^\bullet \rightarrow \text{MB}^+ + \text{MBH} + \text{HO}^-$	(4)	$2 \times 10^6$
$\text{HS}^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{HS}^\bullet + \text{O}_2^-$	(5)	$1.5 \times 10^{-3}$



**Tabelle 4.1:** Ausführlicher Mechanismus des MBO-Systems

Dieser Mechanismus basiert auf Experimenten und Simulationen, die an einfacheren Teilreaktionen durchgeführt wurden. Diese enthielten die Reduktion von  $\text{MB}^+$  durch  $\text{HS}^-$  in An- und Abwesenheit von Sauerstoff und die Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{O}_2$  mit  $\text{HS}^-$ . Das wichtigste Charakteristikum des Mechanismus ist die Konkurrenz von einerseits den oxidierend wirkenden Spezies  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  und andererseits den reduzierend wirkenden Komponenten  $\text{HS}^-$  und  $\text{HS}^\bullet$ , um die Reaktion mit  $\text{MB}^\bullet$ . Solange  $\text{H}_2\text{O}_2$  im System als Oxidationsmittel fungiert, führt es zur Bildung des stark reduzierend wirkenden  $\text{HS}^\bullet$ , welcher seinerseits das Methylenblau in seinem reduzierten Zustand hält. Diese Inhibierung zwingt den Oszillator in den reduzierten Zustand, während sich  $\text{O}_2$  durch den Zufluß an Edukten in den CSTR akkumulieren kann. Es gibt keinen Hinweis darauf, daß den Polysulfiden eine maßgebliche Rolle im Mechanismus zukommt.

Der von Resch et al. gefundene Mechanismus war die Grundlage für Zhang et al. [128], die Nichtlinearität des MBO genauer zu untersuchen. Durch Sensitivitätsanalyse kam er zum Schluß, daß die von Resch et al. vorgeschlagene Autokatalyse in  $\text{H}_2\text{O}_2$  nicht die Dynamik der Oszillationen bestimmt, sondern daß die Ursache der Oszillationen vielmehr auf einer doppelten Inhibierung von Radikalkettenprozessen beruht: Die Radikalkettenreduktion von  $\text{MB}^+$  zu  $\text{MBH}$  wird durch  $\text{O}_2$  inhibiert.  $\text{O}_2$  seinerseits wird durch  $\text{MB}^+/\text{MB}^\bullet$  aus dem System entfernt. Das dabei produzierte  $\text{HS}^\bullet$  inhibiert die Reoxidation von  $\text{MBH}$  lange genug, so daß

sich ausreichend  $O_2$  durch den Zufluß anreichert um letztendlich MBH zu  $MB^+$  rück zu oxidieren. In diesem Stadium verweilt es einige Zeit, um dann wieder zu MBH reduziert zu werden. Da  $MB^+$  seine eigene Bildung verstärkt, kann es in diesem Sinne als Aktivator gesehen werden, wohingegen die radikalisch- und ionisch-sulfidischen Spezies, welche mit  $MB^+$  reagieren, Inhibitoren darstellen.

Der ausführliche und komplexe Mechanismus von Resch et al., der 15 Reaktionsschritte und 7 Variablen umfaßt, ist durch stöchiometrische Netzwerkanalyse [129], die von Münster und Eiswirth angefertigt wurde, deutlich vereinfacht worden. Er besteht hier nur noch aus acht Reaktionsschritten und fünf Variablen.

Reaktion	Schritt	Geschwindigkeitskonstanten in $M^{-1}s^{-1}$
$\{H_2O\} + MB^\bullet + \{HS^-\} \rightarrow \{MBH\} + HS^\bullet + \{HO^-\}$	(2)	60
$\{HO^-\} + HS^\bullet + MB^+ \rightarrow MB^\bullet + \{S\} + \{H_2O\}$	(3)	$6 \times 10^8$
$\{H_2O\} + O_2^- + \{HS^-\} \rightarrow \{HO_2^-\} + HS^\bullet + \{HO^-\}$	(7)	500
$HS^\bullet + O_2^- \rightarrow \{HO_2^-\} + \{S\}$	(8)	$2.5 \times 10^9$
$\{H_2O_2\} + 2\{HS^-\} \rightarrow 2 HS^\bullet + 2\{HO^-\}$	(9)	0.25
$MB^\bullet + O_2 \rightarrow MB^+ O_2^-$	(10)	$3 \times 10^6$
$\{H_2O\} + \{MBH\} + O_2^- \rightarrow MB^\bullet + \{H_2O_2\} + \{HO^-\}$	(14)	$5.5 \times 10^5$
$O_2 \text{ (Luft)} \rightarrow O_2 \text{ (Lsg.)}$	(15)	$5 \times 10^{-8}$

**Tabelle 4.2:** Reduzierter Mechanismus des MBO-System

Dieser reduzierte Mechanismus zeigt dennoch chemisch realistisches Verhalten. Er wird später, wenn es um die Synchronisation von eindimensionalen Turing-Strukturen geht, in den Simulationen mit den selben Geschwindigkeitskonstanten zur Anwendung kommen.

## 4.2 Turing Strukturen des MBO im Polyacrylamid-Gel

Von großem Interesse sind Reaktions-Diffusions-Muster wie sie von dem MBO in einer Polyacrylamid-Matrix gebildet werden. Bei diesen Mustern spielt die Hydrodynamik keine Rolle. Sie wird unterdrückt durch die feste Gelmatrix. Die Muster kommen ausschließlich durch das Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Diffusion zustande. Auf diesen Sachverhalt wird in einem der noch folgenden Kapitel genauer eingegangen.

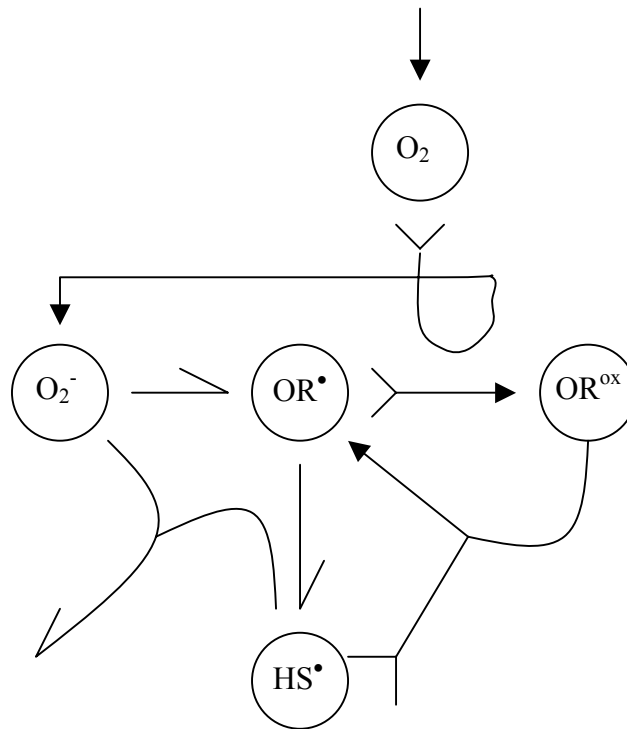
Im PA-MBO-System werden die Gelkomponenten Acrylsäureamid, N,N'-Methylenbisacrylsäureamid, sowie ein Initiatorsystem aus Ammoniumpersulfat und Trisethanolamin mit den Komponenten des MBO vermischt. Für die beobachtbaren hexagonalen und streifenförmigen Mustern werden die chemischen Reaktionen zwischen den Gelkomponenten und dem MBO-System als äußerst wichtig erachtet. Dennoch ist die Frage nach den genauen Wechselwirkungen zwischen den Radikalen, die bei der Oxidation von Sulfid gebildet werden und denen die in den Polymerisationsprozeß involviert sind, noch nicht endgültig beantwortet. Erst vor kurzem berichtete Orban et al. [130, 131] von Strukturbildung bei der Polymerisation von Acrylamid-Gel in Gegenwart von Sulfid, jedoch ohne die Anwesenheit von Methylenblau. Diese Beobachtung gibt Aufschluß darüber, daß der Farbstoff nicht zwingend für die Musterbildung nötig ist. Die Nichtlinearität resultiert aus einer kompetitiven Autokatalyse von Polymeren mit hohem Molekulargewicht und geringem Diffusionsvermögen [132]. Die inhibitorischen Spezies hingegen besitzen ein größeres Diffusionsvermögen und somit wird eine weitreichende Inhibierung erst möglich. Diese ist jedoch Voraussetzung für die Entstehung von stationären räumlichen Mustern.

In Abbildung 4.2 ist schematisch die kompetitive Autokatalyse als stöchiometrisches Netzwerk dargestellt. Dabei entspricht die Zahl der Pfeilspitzen den Koeffizienten der Produkte und die Zahl der Federn entsprechend den Koeffizienten der Edukte.

## 4.3 Ungestörte stationäre Muster

In den Abbildungen 4.4 – 4.6 sind quasi-stationäre, zweidimensionale räumliche Muster, mit ihren zugehörigen Amplitudenverteilungen der räumlichen Frequenzen, zu sehen. Das

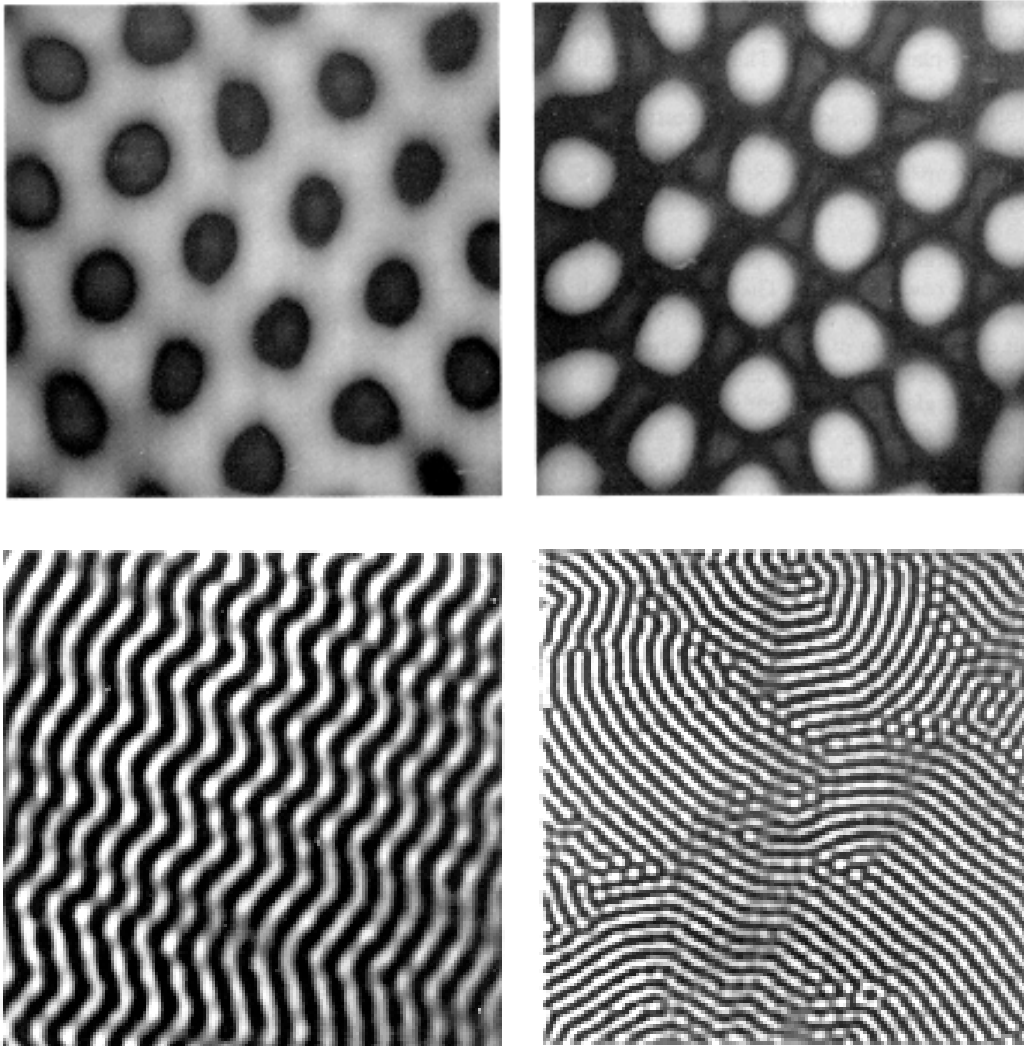
Phasendiagramm der zu beobachtenden Muster in Abhängigkeit der Ausgangskonzentrationen von  $\text{MB}^+$  bzw.  $\text{Na}_2\text{S}$  wird in Abbildung 4.7 gezeigt. In einem typische Experiment erscheinen die Muster nach ca. 15–25 Minuten nach Vermischen der



**Abbildung 4.2:** Stöchiometrisches Netzwerk des “Minimal Modells”

Eduktlösungen. Die charakteristische Wellenlänge der Strukturen beträgt in den Experimenten [133, 134] 2 mm. Im Gegensatz zu den aus hydrodynamischen Effekten stammenden Mosaik-Mustern [133], ist hier die Wellenlänge nicht signifikant von der Schichtdicke des Gels abhängig. Die Strukturen sind über einen Zeitraum von ca. 1 bis 3 Stunden sichtbar. Es liegt in ihrer Natur, daß sie nur vorübergehend stabil sind, da sich das System seinem thermodynamischen Gleichgewichtszustand nähert. Das Auftreten der Muster geht einher mit einer leichten Strukturierung der Oberfläche des Gels. Dieses wiederum zeigt eine Wechselwirkung zwischen dem Polyacrylamidgel und den Komponenten des MBO während der Gelbildung an. In der CIMA-Reaktion (Chlor-Iodid-Malonsäure-Reaktion), deren Mechanismus in Literatur [135] dargestellt ist, berichtet Lee et al. ähnliche Schwellungsphänomene [136]. Die Autoren berichten von Turing-Strukturen (siehe Abbildung 4.3) in einem stärkefreiem Polyacrylamidgel mit einer hohen Konzentration an Quervernetzer. In ihren Experimenten geht die Bildung der Muster einher

mit einer nicht gleichmäßigen Schwellung des Gels, deshalb schlagen sie vor, daß dem Gel eine aktive Rolle während des Bildungsprozesses der Muster zukommt.

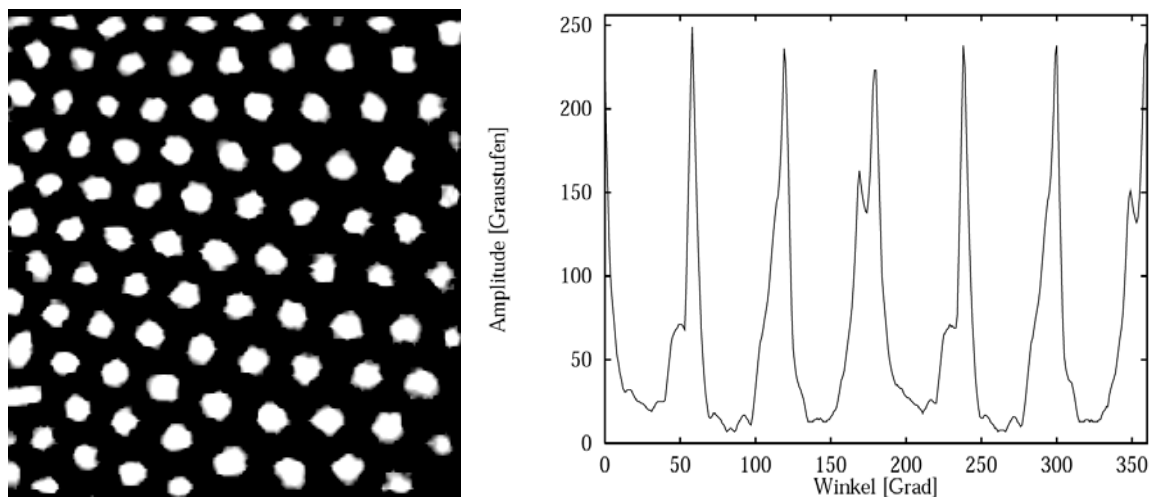


**Abbildung 4.3:** Turingmuster in der CIMA-Reaktion [137, 138]; links oben: Hexagone vom Typ  $H\pi$ , rechts oben: Hexagone vom Typ  $H0$ , links unten: Streifen, rechts unten: Zickzack Streifen. Im Gegensatz zum PA-MBO-System beträgt die Wellenlänge in der CIMA-Reaktion nur 0.1 mm, was die Beobachtung mit dem bloßen Auge deutlich erschwert.

Im Verlauf eines Experimentes, welches blaue Hexagone zeigt (Abb. 4.4), kann die Gelschicht aus der Petrischale herausgenommen werden und nach 3 bis 5 Minuten entstehen kurzlebige weiße Hexagone (Abb. 4.5). Erlaubt man der Gelschicht frei in der

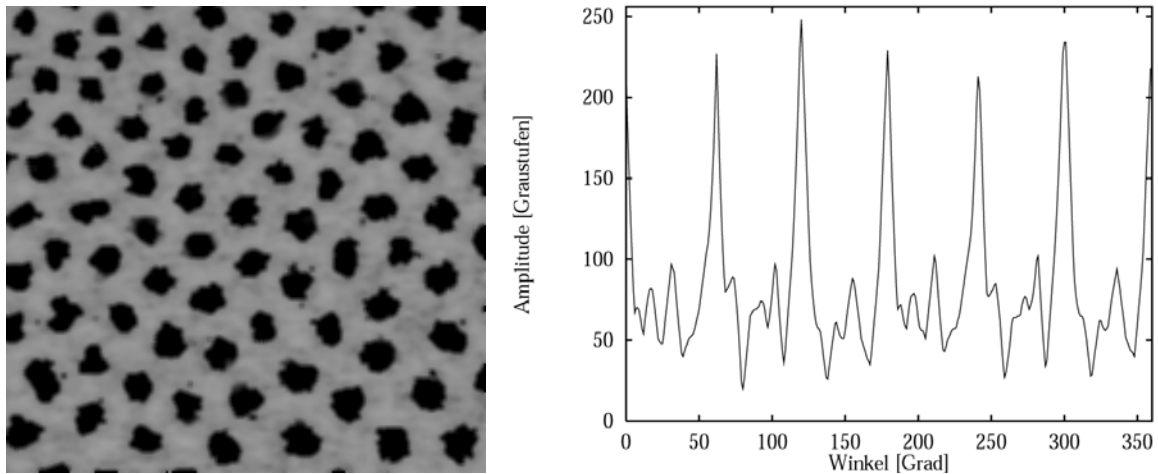


Methylenblaulösung zu schwimmen, so wird die quasi zweidimensionale Schicht von beiden Seiten mit Methylenblaulösung und dem darin gelösten Sauerstoff umgeben, somit dringt der Sauerstoff auch vom Boden her in die Gelschicht ein und die blauen Punkte verschwinden nach ca. 15 min. Die komplette Gelschicht überzieht sich mit einem einheitlichem Blau (oxidiertes Zustand). Aus diesem einheitlichen Zustand heraus entwickeln sich nach weiteren 50 Minuten blaue Hexagone. Diese Beobachtung konnte jedoch nicht im gesamten Konzentrationsbereich gemacht werden, in dem die blauen Hexagone erscheinen (siehe Abb. 4.7). In Experimenten bei denen die Gelschicht während der Dauer der Reaktion nicht aus der Petrischale herausgenommen wurde, verwandelten

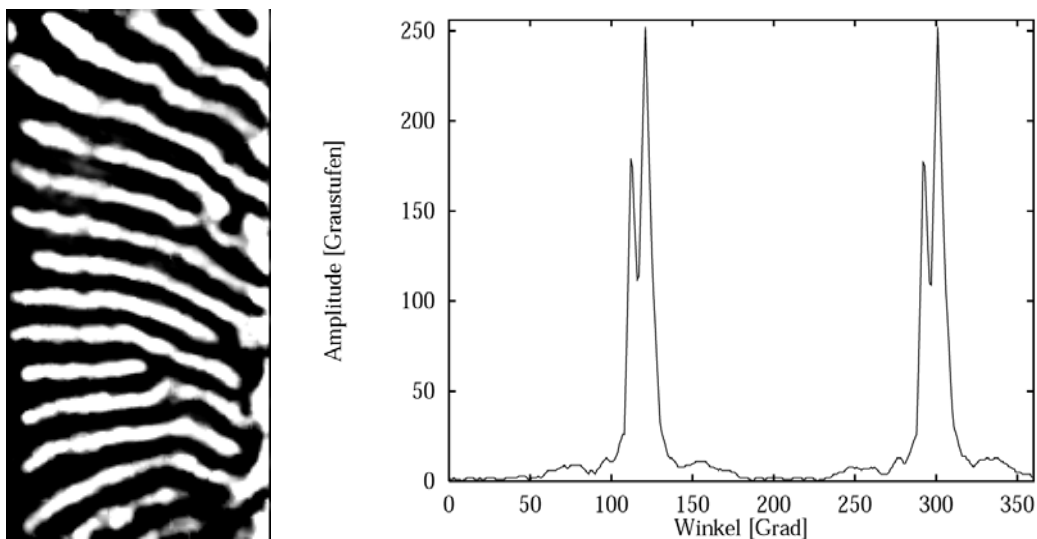


**Abbildung 4.4:** Hexagonale Turing-Muster und ihre winkelabhängige Graustufenverteilung [132]

sich die am Anfang zu sehenden blauen Hexagone langsam in kurze Streifen und pfeilartige zick-zack Muster. Abbildung 4.6 zeigt ein Streifenmuster, welches in einem kleinen Konzentrationsausschnitt am rechten Rand des Phasendiagrammes (Abb. 4.7) zu sehen ist. Im Phasendiagramm (Abb. 4.7) ist die Konzentration von Methylenblau nach Vermischen mit den anderen Reaktionskomponenten gegen die Sulfidionenkonzentration, ebenfalls nach Vermischung, aufgetragen. Für Sulfidionenkonzentrationen unterhalb 0.009 M und einer Methylenblaukonzentration von weniger als  $2.5 \times 10^{-4}$  M ist der Kontrast der resultierenden Muster zu schwach, um zuverlässige Ergebnisse zu bekommen.



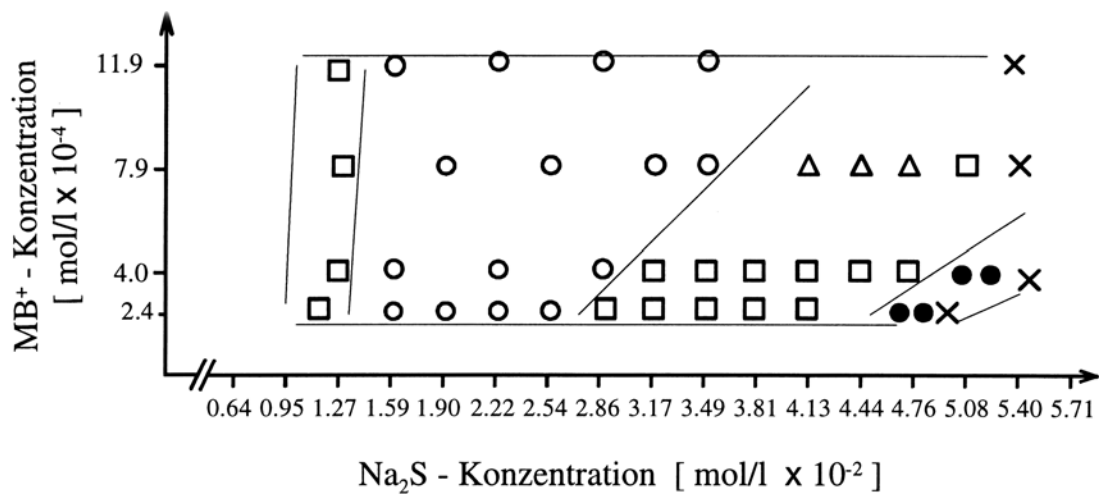
**Abbildung 4.5:** Hexagonale Turingmuster und deren winkelabhängige Graustufenverteilung [132].



**Abbildung 4.6:** Gestreifte Turing-Muster und deren winkelabhängige Graustufenverteilung [132].

Für Methylenblaukonzentrationen über 0.0012 M wurden auch Muster beobachtet, jedoch war das Gel nicht homogen, so daß die Ergebnisse eher zweifelhaft sind. Die weißen Kreise beschreiben eine Region, in der sowohl blaue Hexagone als auch kurzlebige weiße Hexagone zu sehen sind. Für größere Sulfidkonzentrationen und geringere Methylenblaukonzentrationen existiert ein Bereich, in dem man nur farblose Punkte sieht.

Dreiecke beschreiben die gleiche Situation wie die farblosen Punkte, mit der Ausnahme, daß das Wiedererscheinen von farblosen Punkten nicht zu beobachten ist. Für noch höhere  $\text{Na}_2\text{S}$  Konzentrationen wurde ein kleiner Bereich mit Streifen gefunden ( ausgefüllte Kreise). Das 'x' markiert eine Region im Phasendiagramm in der die Polymerisation nicht initiiert werden konnte, und das Gel einerseits und die Komponenten der Reaktionslösung andererseits im flüssigen Zustand verbleiben.



**Abbildung 4.7:** Experimentelles Phasendiagramm des PA-MBO-System. Die Achsen geben die jeweiligen Konzentrationen nach Durchmischung wieder. Vierecke: blaue Hexagone; nicht ausgefüllte Kreise und Dreiecke: blaue und weiße Hexagone; ausgefüllte Kreise: Streifen.

## 5. Experimentaltel

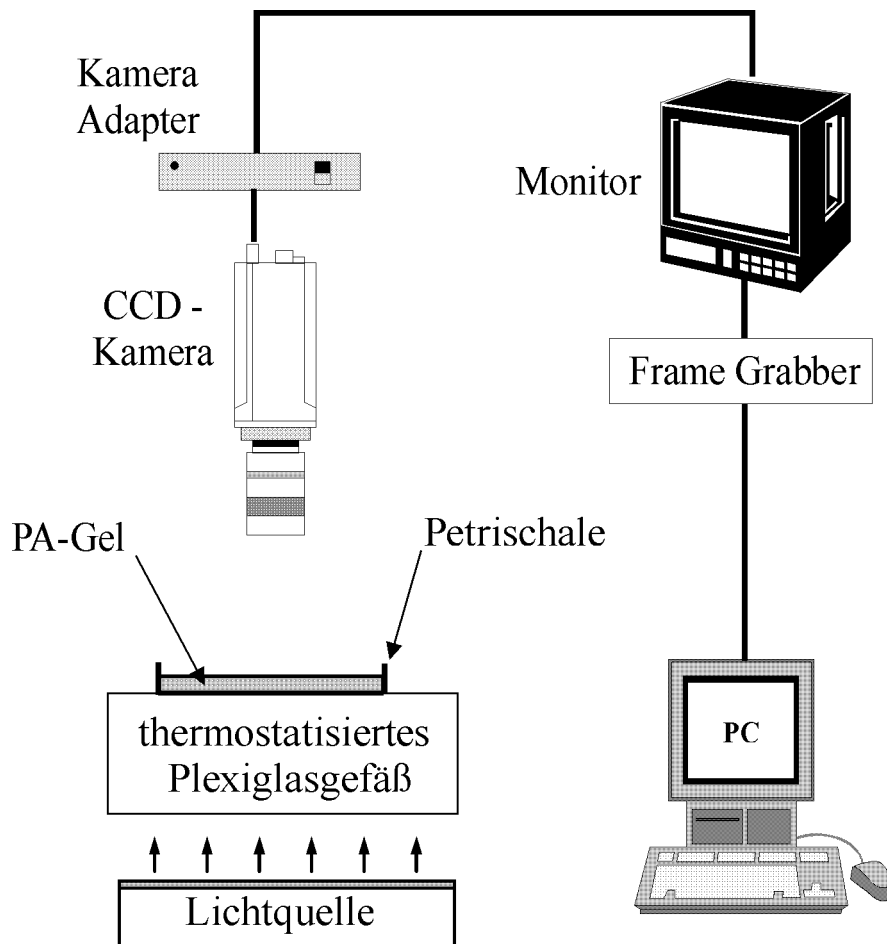
Für die Untersuchungen des PA-MBO-Systems und für Experimente zu hydrodynamischen Struktur-Effekten sowie für die Versuche, welche sich mit der stochastischen Resonanz befassen, wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten verwendet. Hier werden die experimentellen Setups schematisch gezeigt. Weiter werden verwendete Chemikalien, Arbeitstechniken und Auswertungsverfahren vorgestellt.

### 5.1 Experimentelle Versuchsaufbauten

#### 5.1.1 Versuche mit dem PA-MBO-System in einer Petrischale

Untersuchungen zur Bildung von Turing-Mustern in einer PA-Gelmatrix werden in einem halboffenen (semi-batch) Gel-Reaktor durchgeführt. Der Hauptbestandteil ist dabei eine Petrischale, in welche die Reaktionslösung gegeben wird. Nach der Polymerisation des Gels ist ein homogener Ausgangszustand erreicht, aus dem heraus sich Strukturen bilden. Die Beobachtung geschieht mit dem in Abbildung 5.1 gezeigten Aufbau. Dieser sehr einfache Aufbau kommt bei Untersuchungen von hydrodynamischen Effekten im PA-MBO-System, wie sie in Kapitel 8 vorgestellt werden, zum Einsatz. Der Aufbau wird im Prinzip mit

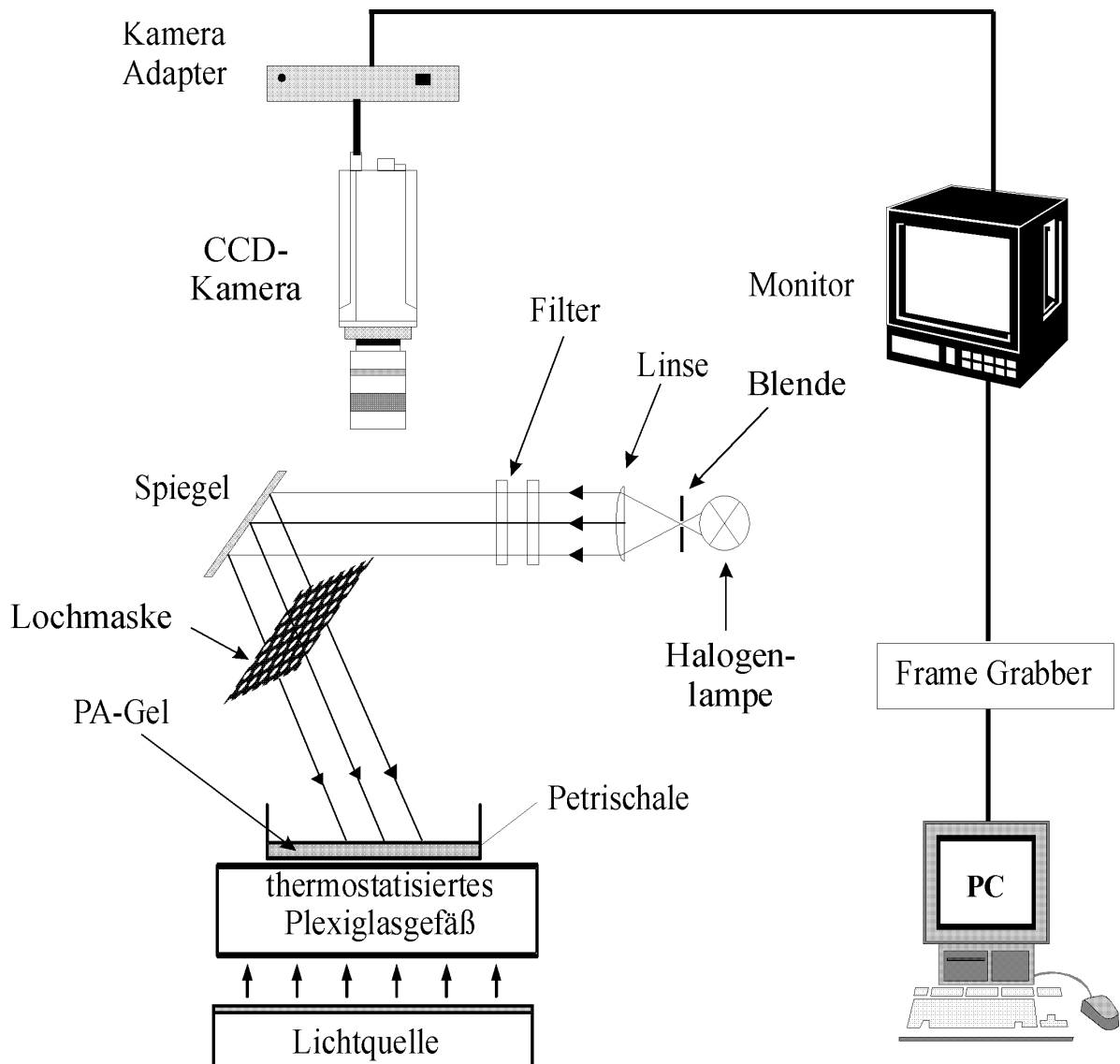
kleinen Änderungen in allen Experimenten, die sich mit der Strukturbildung im PA-MBO-System befassen, verwendet.



**Abbildung 5.1:** Allgemeiner schematischer Versuchsaufbau

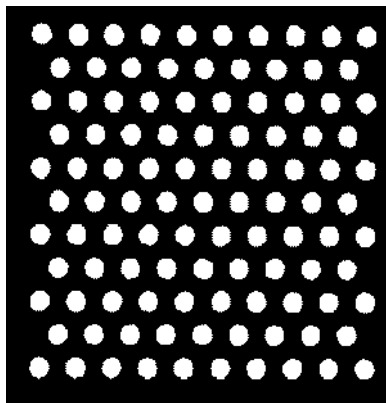
Hierbei befindet sich die Petrischale (Durchmesser: 90 mm) auf einer Plexiglasbox, die durch das im Inneren zirkulierende Wasser konstant auf einer Temperatur von  $25 \pm 0.4 \text{ }^\circ\text{C}$  gehalten wird. Als Lichtquelle dient eine Beleuchtungsbox mit Tageslichtleuchtstoffröhren (Leistung:  $2 \times 15\text{W}$ , Farbtemperatur  $5000\text{K}$ , Beleuchtungsstärke:  $4000 \text{ Lux}$ ). Diese verbessert die Detektierung und Kontraste der Strukturen. Ein weiterer Effekt ist eine raschere Polymerisation des Polyacrylamids. Die Lichtquelle ist mit einer Streuglasscheibe bedeckt, so daß eine homogene Belichtung gewährleistet ist. Die Muster werden mit einer

CCD-Kamera (XC-77/77CE) aufgenommen und das analoge Signal an einen separaten Monitor weitergeleitet. Die Kamera besitzt eine Auflösung von 756 (H) x 581 (V) Bildelementen mit einer Pixelgröße von  $11.0 \times 11.0 \mu\text{m}$ . Gespeichert und weiterverarbeitet werden die Bilder auf einem PC, nachdem diese zuvor digitalisiert worden sind.



**Abbildung 5.2:** Schematischer Versuchsaufbau, wie er für räumliche Kodierung verwendet wird. Im Versuch wird die räumliche Störung durch eine Halogenlampe, deren Licht mit Hilfe von einem Spiegel durch die Lochmaske hindurch auf die Oberfläche der Gelschicht projiziert wird, angebracht.

In Kapitel 6.2.1, das von Synchronisation der Turing-Mustern unter selektiver Beleuchtung handelt, wird als externe Beleuchtungseinrichtung (vgl. Abbildung 5.2) eine Halogenlampe (12V/35W, max. Farbtemperatur 3000 K) verwendet. Diese wird so installiert, daß ihre Lichtstrahlen über Filter homogenisiert, durch eine Linse fokussiert und über einen Spiegel von oben durch die Lochmaske hindurch auf die Petrischale mit dem Gel gerichtet sind. Die Halogenlampe ist an ein Spannungsnetzgerät (0-30V) angeschlossen, um eine stufenlose Regulierung der Beleuchtungsstärke zu garantieren. Durch das Einbringen verschiedener Lochmasken (vgl. Abb. 5.3) zwischen Spiegel und Gel werden dem Reaktions-Diffusions-Medium verschiedene Muster aufgeprägt. Dabei ist zu beachten, daß in den ersten drei Minuten die Petrischale komplett beleuchtet wird. Danach wird unter Zuhilfenahme eines Stücks Kartonage, aus dem man ein Rechteck ausgeschnitten hat, nur noch der Bereich belichtet, in dem die Maske kodiert werden soll. Nach weiteren sieben Minuten selektiver Beleuchtung entfernt man die Kartonage und beobachtet von nun an im Durchlicht.

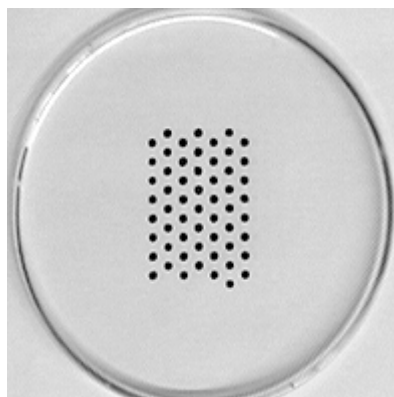


**Abbildung 5.3:** Lochmaske mit  $\lambda = 4.2$  mm

Um die Muster dem Reaktionsmedium nicht von oben durch eine Lochmaske, sondern vom Boden der Petrischale her aufzuprägen, verwendet man den leicht abgewandelten Versuchsaufbau wie er in Abbildung 5.5 skizziert ist. Dabei wird keine Lochmaske verwendet, sondern das "Negativ" der Lochmaske (vgl. Abb. 5.4) auf den Boden der Petrischale gezeichnet. Das Licht wird hierbei nicht durch eine zweite externe Beleuchtungseinheit geliefert, sondern von der Beleuchtungsbox die man verwendet, um die Muster besser detektieren zu können. Zu Beginn wird die ganze Petrischale für drei Minuten beleuchtet. Danach verwendet man ein Stück Kartonage, aus der ein Rechteck

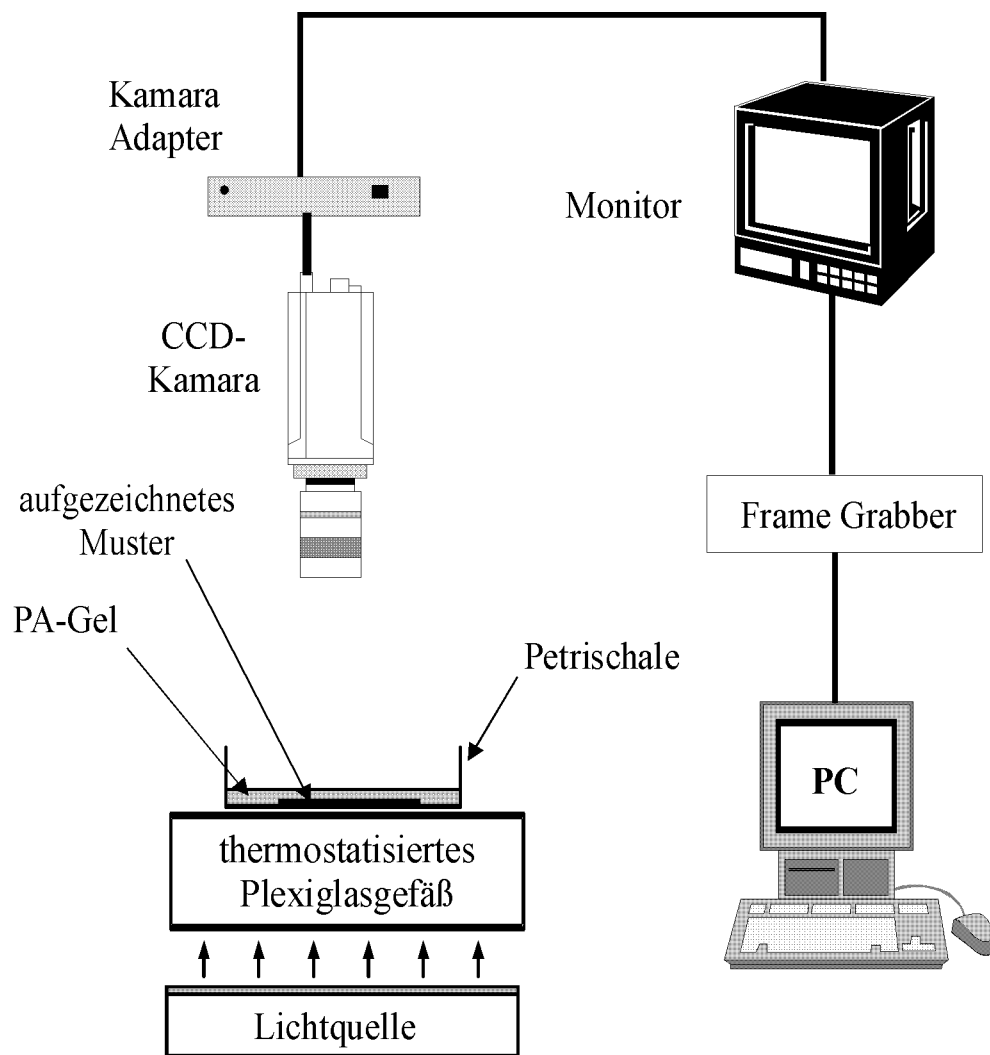
herausgeschnitten wird, so daß nur noch der Ausschnitt der Petrischale mit dem aufgezeichneten Muster dem Licht ausgesetzt ist. Jetzt wird für weitere acht Minuten selektiv der Ausschnitt mit der aufgezeichneten Maske belichtet. Danach entfernt man die Kartonage und die weitere Beobachtung erfolgt im Durchlicht der Lichtquelle (vgl. Abb. 5.5).

Der Versuchsaufbau, wie er in Abbildung 5.6 dargestellt ist, wird benutzt, um Wanderwellen in einem quasi eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Migrations-System zu studieren. Diese Wanderwellen werden durch ein externes elektrisches Feld induziert. Dieses wird durch die beiden Platinelektroden (vgl. Abb. 5.7), die mit einem Potentiostaten verbunden sind, der ein konstantes elektrisches Feld erzeugt, realisiert. Der Abstand der beiden Elektroden beträgt dabei 40 mm. Die Tiefe des Plexiglas-Stegs beträgt 2 mm und die Breite 2.5 mm. In der Petrischale und zwischen dem Steg befinden sich die Komponenten des nichtlinearen Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff-Oszillators und die des PA-Gels (vgl. Abb. 5.7). Die so präparierte Petrischale wird in eine Plexiglasbox eingeschlossen, um den Sauerstoffstrom – über der reaktiven Schicht - kontrollieren zu können. Dabei beobachtet man bei verschiedenen Feldstärken und unterschiedlichen Sauerstoffpartialdrücken hoch komplexes-dynamisches Verhalten. Für die Aufnahmen der Sequenzen wurde eine CCD-Kamera von der Firma Perkin Elmer, Modell TE3/A KAF0401 E verwendet. Diese Kamera besitzt einen Chip der  $2^{16}$  Graustufen auflösen kann. Dadurch ist eine genau optische Analyse der komplexen Dynamik möglich.

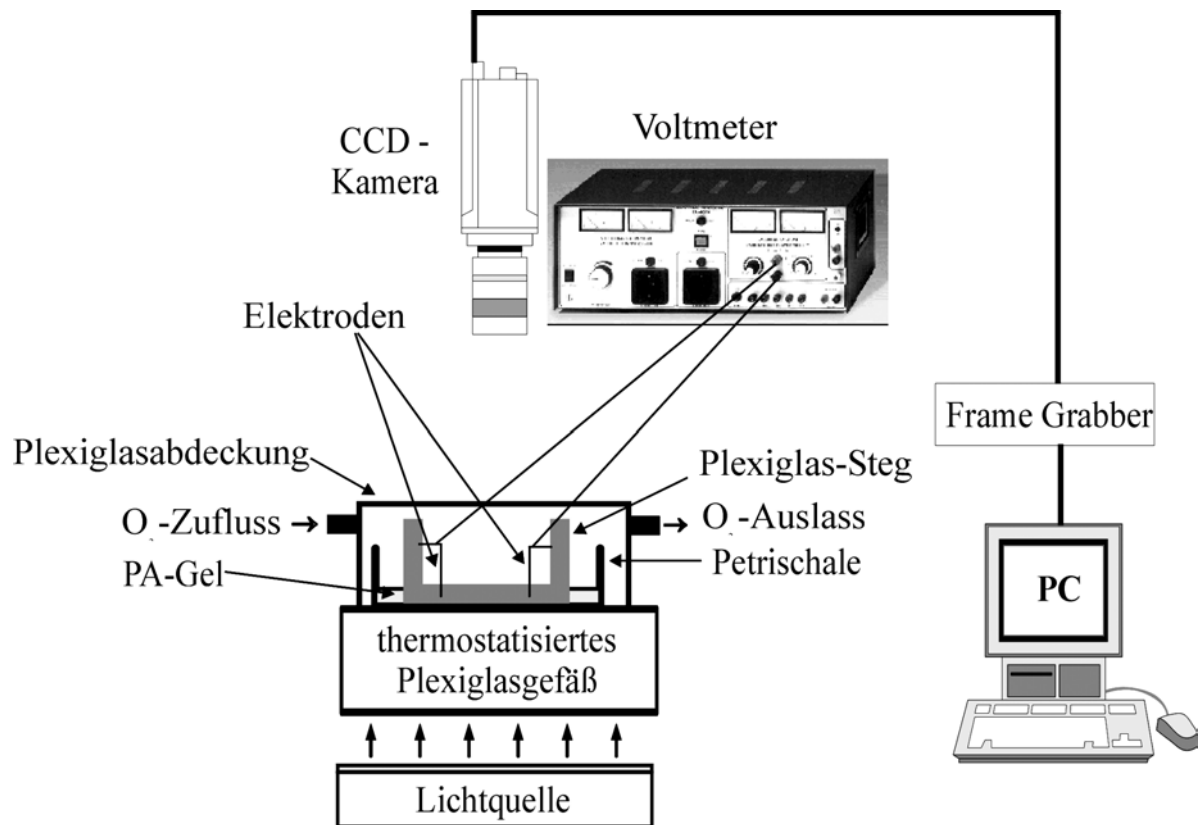


**Abbildung 5.4:** Petrischale mit Muster,  $\lambda = 4.2$  mm. Das Muster wird auf der Außenseite des Bodens der Petrischale aufgezeichnet. Nach der Belichtungsphase wird es entfernt.





**Abbildung 5.5:** Schematischer Versuchsaufbau, wie er für räumliche Kodierung verwendet wird. Die räumliche Störung wird im Durchlicht, von der Unterseite der Petrischale auf welcher das Muster aufgezeichnet ist, erzeugt.



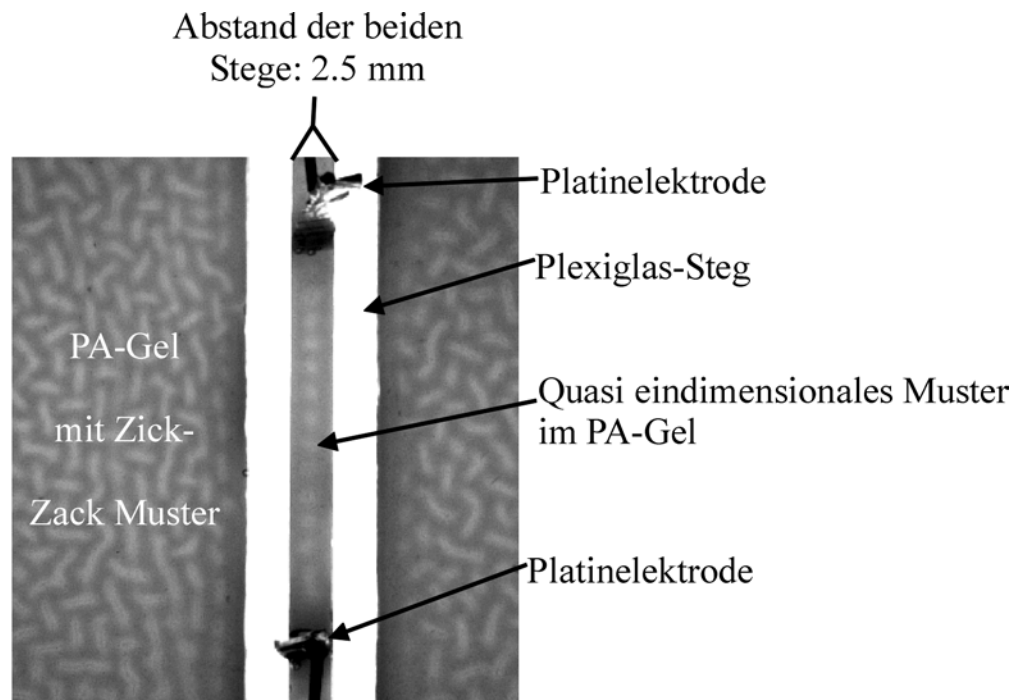
**Abbildung 5.6:** Schematischer Versuchsaufbau für Untersuchungen eines quasi eindimensionalen Musters unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes. Der Abstand zwischen den Elektroden beträgt 40 mm..

### 5.1.2 Experimentelle Durchführung

Zur Durchführung eines Experiments werden die Lösungen für das Polyacrylamidgel mit den Lösungen des MBO Systems vermischt. Dabei wurden folgende *Stammlösungen* verwendet:

*Gelkomponenten:*

- (1) Acrylsäureamid:  $2.8 \text{ mol/l}$ ; 20%ige Lösung
- (2) N,N'-Methylen-bisacrylamid:  $0.13 \text{ mol/l}$ ; 2%ige Lösung
- (3) Trisethanolamin:  $1.96 \text{ mol/l}$ ; (2.6ml pro 10 ml)



**Abbildung 5.7:** Draufsicht auf die Petrischale aus Abb. 5.6. Hervorgehoben ist der Plexiglas-Steg und die Platinelektroden, wie sie im Versuchsaufbau Abb. 5.6 angeordnet sind.

- (4) Ammoniumpersulfat:  $0.88 \text{ mol/l}$ ; 20%ige Lösung

*MBO-Edukte:*

- (5) Methylenblau: 0.01M
- (6) Natriumsulfid: 1M
- (7) Natriumsulfit: 0.01M

Das Ansetzen des PA-MBO-Systems erfolgt in drei Arbeitsschritten: a) Man titriert 0.3 ml von Lösung (6) zu 4.3 ml Wasser ( $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$ ). b) Separat mischt man 6.3 ml von (1), 0.48 ml von (2), 0.54 ml von (3), 0.6 ml von (5) und 1.7 ml von Lösung (7) zusammen. Die so erhaltenen Lösungen a) und b) werden nun zusammen geschüttet und gleich darauf gibt man 0.28 ml von Lösung (4) dazu um die Polymerisation zu starten. Die vereinten Lösungen gibt man sofort nach Durchmischen in eine Petrischale ( $\varnothing 9 \text{ cm}$ ) und diese stellt man auf die Lichtquelle (vgl. Abb. 5.1). Durch Beleuchten des Gemisches (4000 Lux) ist

die Polymerisation nach ca. 10 Minuten abgeschlossen und man erhält eine homogene, blau gefärbte Gelschicht der Dicke 2 mm. Um eventuelle Verunreinigungen von der Oberfläche des nun festen Gels zu entfernen, spült man die Oberfläche mit einer Lösung von Methylenblau (Lösung (5) im Verhältnis 1:10 mit Wasser (18.2MΩ/cm) vermischt) ab und gibt gerade soviel von dieser Lösung auf die Geloberfläche, daß diese mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm bedeckt ist. Dadurch verhindert man das Austrocknen des Gels. Da jetzt keine weiteren Edukte mehr hinzugefügt werden, ist zwischen Gel und der Umgebung nur noch Sauerstoffaustausch möglich; der Reaktor wird somit unter semi-batch Bedingungen gefahren. Das hier beschriebene Vorgehen ist in allen Versuchen gleich. Die genauen Konzentrationen und eventuelle Abwandlungen in der Herstellung werden an den entsprechenden Stellen im Text gegeben.

## **5.2 Versuchsaufbau und experimentelle Durchführung der stochastischen Resonanz in einem bistabilen System**

Die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff unter Kupfer(II)-Katalyse ist wie auch das MBO-System ein Sauerstoffoszillator. Die Reaktion zeigt Bistabilität und Oszillationen. Um die Dynamik beobachten oder beeinflussen zu können, verwendet man den Versuchsaufbau, wie er schematisch in Abbildung 5.8 skizziert ist.

Der dabei verwendete Durchflußrührreaktor (continuous flow stirred tank reactor, CSTR) hat ein Volumen von 2 ml und wird auf 298.0 K temperiert. Eine Durchmischung der Lösung wird durch einen Teflonzahn sichergestellt, der durch einen Elektromotor der Firma Beckmann mit einer Rührgeschwindigkeit von 750 rpm betrieben wird. Die Versorgung des CSTRs mit den Edukten erfolgt über zwei Teflonschläuche, die in den Deckel des Reaktors eingearbeitet sind. Ein dritter Schlauch dient als Abfluß für die Reaktionslösung. Das Gesamtpotential des CSTRs wird durch eine Platinelektrode mit einer Silber/Silberchlorid Referenzelektrode überwacht. Die Signale werden über einen Personal Computer als Funktion der Zeit in einem Zeitintervall von 0.1 s aufgezeichnet. Die Lösungen werden aus gasdichten Spritzen (50 ml, Firma Fortuna) mittels einer im Arbeitskreis entwickelten schrittmotorgetriebenen Präzisionspumpe eingebracht [139]. Die Vorschubwerte der Pumpe

in einem Einzelschritt des Motors, beträgt nur 100 nm ( $\equiv$  0.083  $\mu$ l pro Pumpenpuls), wodurch eine minimale Einflußmenge von 2.5 ml/h reproduzierbar gewährleistet werden kann [140].

Es werden folgende Spritzenkonzentrationen verwendet:

Spritze 1:  $1 \times 10^{-3}$  M Ascorbinsäure ( $H_2Asc$ ),  $5 \times 10^{-5}$  M  $H_2SO_4$  und 0.04 M  $Na_2SO_4$

Spritze 2:  $4.0 \times 10^{-6}$  M Kupfer(II)sulfat,  $6 \times 10^{-5}$  M  $H_2SO_4$  und 0.04 M  $Na_2SO_4$

Die Reaktorkonzentrationen ergeben sich somit zu:

$[H_2Asc]_0$ :  $5.0 \times 10^{-4}$  M

$[Cu^{2+}]_0$ :  $2.0 \times 10^{-6}$  M

$[H_2SO_4]$ :  $6.0 \times 10^{-5}$  M

$[Na_2SO_4]$ : 0.04 M

### 5.3 Verwendete Chemikalien

Die Untersuchungen im PA-MBO-System wurden mit folgenden Chemikalien durchgeführt:

Acrylsäureamid (99% +)	$C_3H_5NO$	Sigma Nr. A 8887
Ammoniumperoxodisulfat (98% +)	$(NH_4)_2S_4O_8$	Sigma-Aldrich Nr. 24861-4
Cyclohexan	$C_6H_{12}$	Sigma Nr. C 8456
N,N'-Methylen-bis-(acrylsäureamid) (99% +)	$C_7H_{10}N_2O_2$	Sigma-Aldrich Nr. 14607-2
Methylenblau-chlorid (Trihydrat)	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	Sigma-Aldrich Nr. 86124-3
Natriumhydroxid-Plätzchen	NaOH	Sigma Nr. S8045
Natriummethacrylat (99%)	$C_4H_5O_2Na$	Sigma-Aldrich Nr. 40821-2
Natriumsulfid (Nonahydrat)	$Na_2S \cdot 9H_2O$	Sigma-Aldrich Nr. 20804-3
Natriumsulfit (wfr., 98% +)	$Na_2SO_3$	Merck Nr. 6657

Triesethanolamin	$C_6H_{10}NO_3$	Sigma Nr. T 5830
------------------	-----------------	------------------

Das verwendete  $Na_2S \cdot 9H_2O$  wurde zur Reinigung nach folgender Vorschrift umkristallisiert:

Alle Arbeiten werden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

130g  $Na_2S \cdot 9H_2O$  und 8g Cu-Pulver werden in 800 ml Ethanol eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Der dabei anfallende Niederschlag wird abfiltriert und die klare Lösung ca. 20 Stunden zum Auskristallisieren bei 4°C aufbewahrt. Dabei fällt kristallwasserhaltiges  $Na_2S$  in Form von weißen langen Nadeln aus. Diese werden nach dem Abdekantieren des Lösungsmittels für ca. 3 Stunden im Ölpumpenvakuum (0.1 Torr) getrocknet.

Für Untersuchungen der stochastischen Resonanz im  $H_2Asc$ -System wurden die unten aufgeführten Chemikalien verwendet:

Ascorbinsäure ( $\geq 99.5\%$ )	$C_6H_8O_6$	Fluka Nr. 95209
Kupfer(II)-sulfat wfr. ( $\geq 99\%$ )	$CuSO_4$	Fluka Nr. 61230
Natriumsulfat wfr. ( $\geq 99\%$ )	$Na_2SO_4$	Fluka Nr. 71959
Schwefelsäure (95-97%)	$H_2SO_4$	Riedel deHaën Nr. 874034

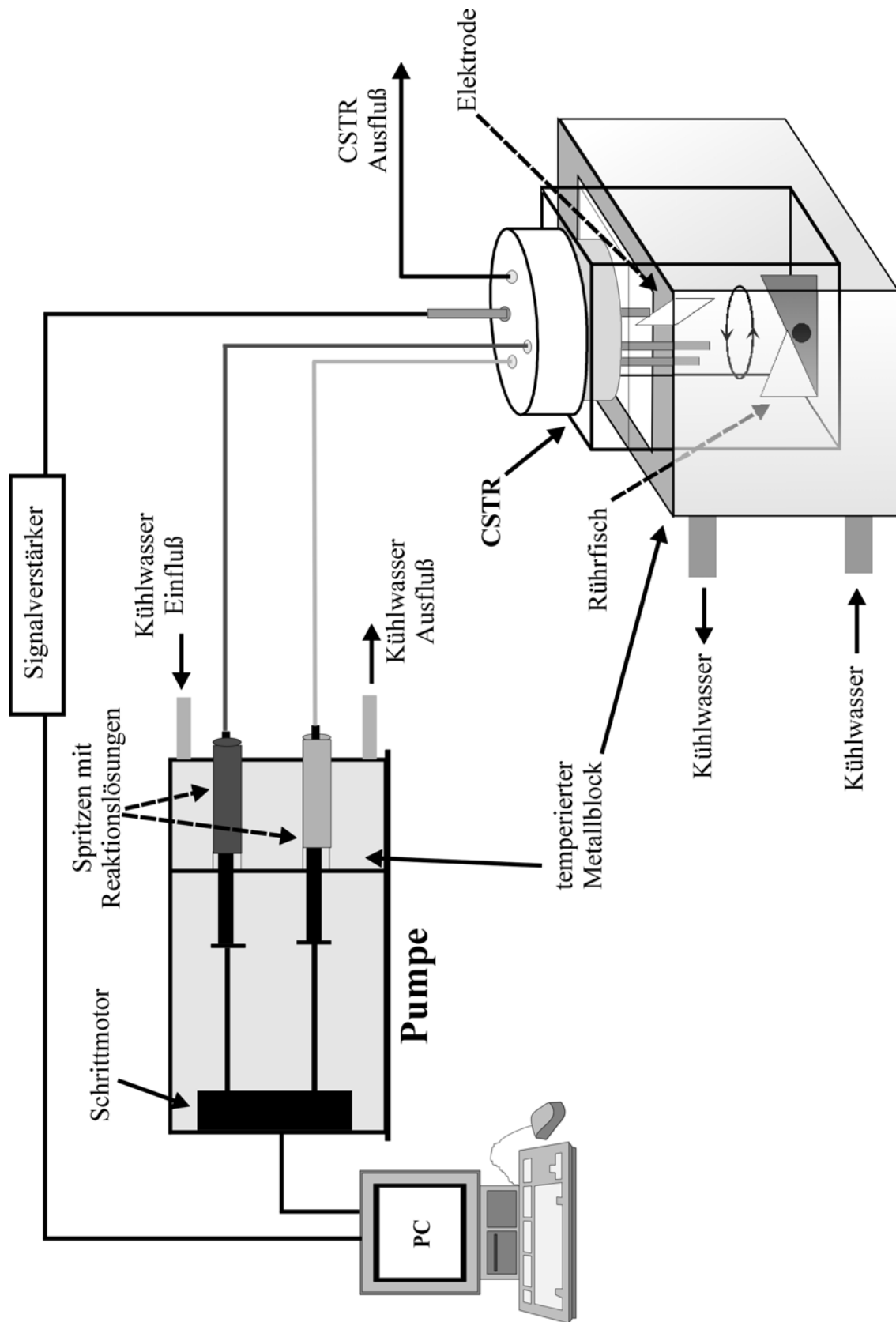


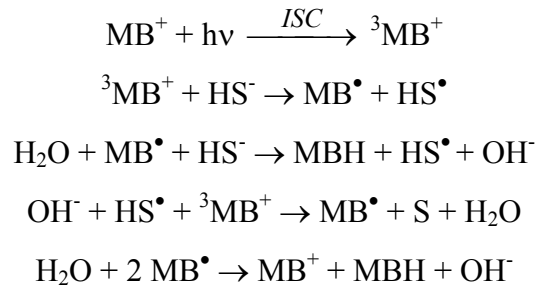
Abbildung 5.8: Versuchsaufbau: Stochastische Resonanz

## 6. Der Einfluß von Licht auf das PA-MBO-System

In früheren CSTR Experimenten mit dem oszillierenden MBO-System konnte man beobachten, daß die Oszillationsfrequenz anstieg, wenn das Reaktionsmedium mit Licht der Wellenlänge 668 nm belichtet wurde [130]. Wie schon erwähnt, wurde der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff-Oszillator von Burger und Field [124] vorgestellt. Auf der Basis eines detaillierten chemischen Mechanismus [125] des MBO, in Abwesenheit von Polyacrylamidgel, zeigte sich durch stöchiometrische Netzwerkanalyse [142], daß Methylenblau als der Aktivator und Sauerstoff als Inhibitoren betrachtet werden konnten. Durch Verstärken der Lichtintensität von 1090 lx auf 22000 lx konnte man die Frequenz der P1-Oszillationen von  $2.51 \times 10^{-2}$  rad/s (1090 lx) auf  $3.79 \times 10^{-2}$  rad/s (22000 lx) steigern. Mit zunehmender Lichtintensität wurde die Amplitude der Oszillationen und das Signal zu Rausch-Verhältnis kleiner, bis die Oszillationen schließlich bei 40000 lx komplett unterdrückt wurden. Diese Beobachtung läßt sich auf Grundlage der Photoreduktion des  $\text{MB}^+$ -Ions erklären. Wie aus der Literatur bekannt, wird der Triplett-Zustand (T1-Zustand)  $^3\text{MB}^+$  als reaktive Spezies angesehen [143, 144], z. B. während der Reduktion von  $\text{MB}^+$  mit z.B.  $\text{Fe}^{2+}$ , zu farblosem MBH.  $\text{HS}^-$  Ionen spielen im MBO-System die Rolle der reduzierend wirkenden Spezies. Methylenblau (in seinem oxidierten Zustand  $\text{MB}^+$ ) absorbiert Licht bei  $\lambda = 668$  nm. Durch ISC (intersystem crossing) wird der angeregte Triplett- Zustand ( $^3\text{MB}^+$ ) rasch gebildet. Bei größer werdender Lichtintensität wird der reaktive Triplett- Zustand viel schneller populiert und die Reduktionsrate von  $\text{MB}^+$  erhöht sich. Dadurch ist es möglich,



die Population des Triplett-Zustandes und auch die Reaktivität von Methyleneblau gegenüber reduzierend wirkenden Reagenzien zu kontrollieren. Die Reaktion zwischen  $MB^+$  und Sulfid unter Ausschluß von Sauerstoff folgt nachstehendem Reaktionsschema:

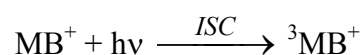


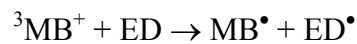
Dieses Reaktionsschema ist auch übereinstimmend mit dem experimentell gefundenen Geschwindigkeitsgesetz für  $MB^+$ :

$$\frac{d[MB^+]}{dt} = k_{\text{exp}} [MB^+]^{0.5} [HS^-]^{1.5} \quad (6.1)$$

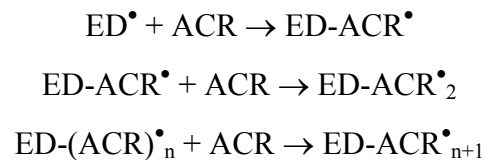
Für die scheinbare Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{exp}}$  wurde bei 1090 lx ein Wert von  $2.5 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  und bei 64000 lx ein Wert von  $9.3 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  gefunden.

Auch bei der Bildung von stationären Mustern in einer PA-Gel Matrix ist Abhängigkeit von der Belichtungsstärke zu sehen. Hier muß in dem Zusammenspiel von Licht und Methyleneblau auch die Polymerisation von Acrylamid in Betracht gezogen werden. Oberhalb einer Beleuchtungsintensität von 3000 lx dauert es ca. 10 Minuten, bis Musterbildung eintritt. Die Musterbildung kann durch Belichtung kontrolliert werden, da durch Lichtabsorption von Methyleneblau nicht nur die Reaktionsrate mit Sulfid gesteigert wird, sondern auch die Bildung von organischen Radikalen initiiert wird und diese ihrerseits den Polymerisationsprozeß in Gang bringen. Dabei reagiert der Triplett-Zustand  ${}^3MB^+$  mit dem Elektronendonator Triethanolamin (ED), um das Farbstoffradikal  $MB^\bullet$  und ein Radikalkation  $ED^\bullet$  zu erzeugen [145]:

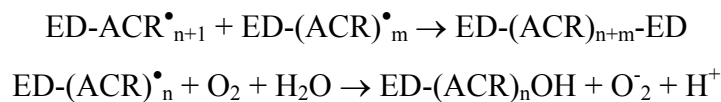




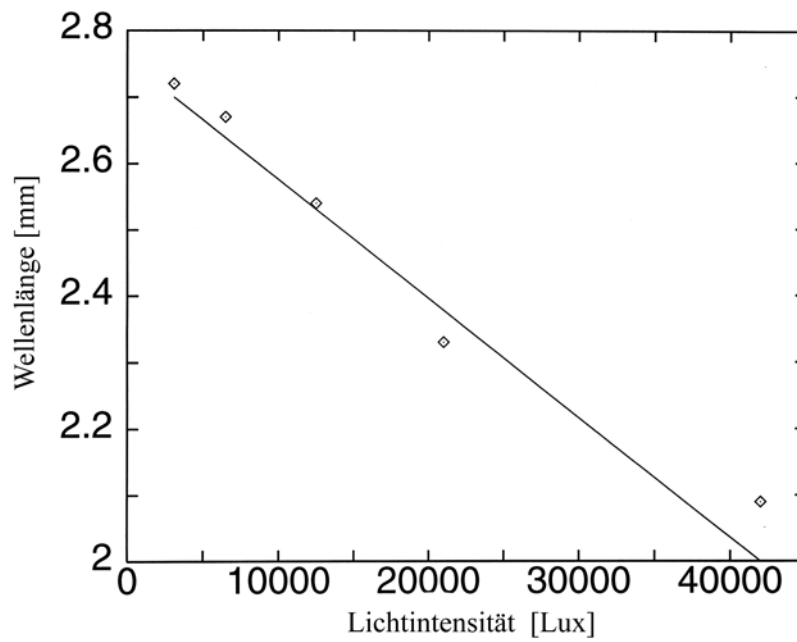
Der Triethanolamin-Radikal ist seinerseits ausreichend reaktiv, um die Polymerisation des Acrylamids (ACR) zu initiieren:



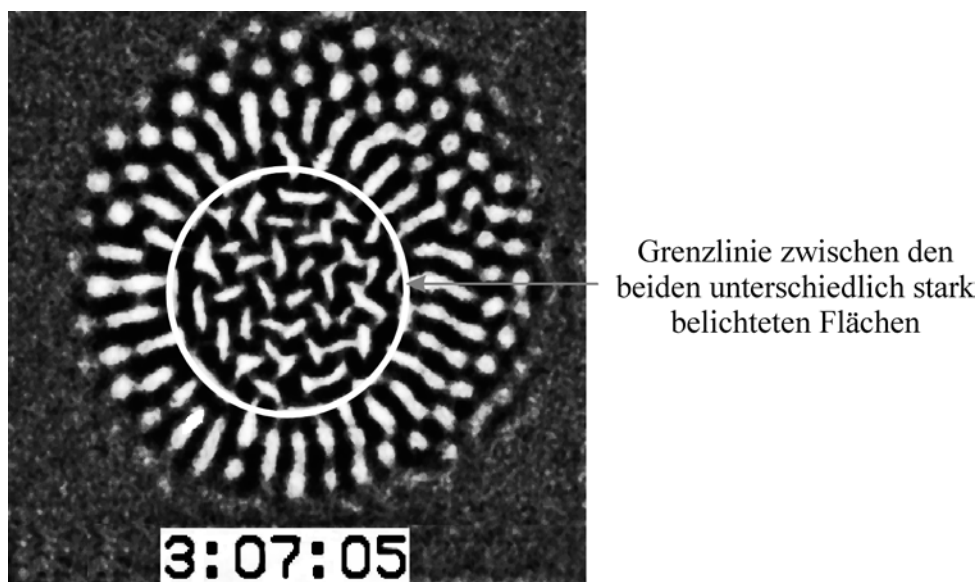
Der Kettenabbruch der Polymerisation geschieht durch folgende Reaktionen:



Im vorangestellten Kapitel wird ein Mechanismus für die Polymerisation in Gegenwart von Sulfid vorgeschlagen. Organischen Radikalen wie  $\text{ED-(ACR)}^\bullet_n$  kommt eine Schlüsselrolle in dem nichtlinearen Reaktionsschema zu. Hierfür wird der Effekt des Lichtes in Anwesenheit von Methylenblau besonders hervorgehoben. In Abbildung 6.1 ist die lineare Abhängigkeit der Musterwellenlänge (Hexagone) von der Belichtung wiedergegeben. Ferner kann die Musterbildung durch selektive Beleuchtung des Reaktions-Diffusions-Systems kontrolliert werden. Abbildung 6.2 zeigt ein stationäres Muster, welches dadurch entstanden ist, daß eine kreisförmige Fläche von 20 mm Durchmesser mit einer Lichtintensität von 22000 lx und das die Kreisfläche umgebende Medium mit nur 3900 lx belichtet wurde. Aufgrund der Belichtung ist während der Polymerisation die Konzentration des reaktiven Triplett-Zustandes von Methylenblau in der stärker belichteten kreisförmigen Fläche höher als in deren Umgebung. Deswegen unterscheiden sich die beiden Flächen in ihrer chemischen Zusammensetzung. Dadurch setzt ein diffusiver Fluß zwischen der intensiver belichteten Fläche und deren Umgebung ein, was zu "Dirichlet-Randbedingungen" an den Grenzen führt. Sehen kann man dies daran, daß sich an der Grenzlinie zwischen den unterschiedlich stark belichteten Flächen Streifen bilden. Diese verlaufen senkrecht zur Grenzlinie.



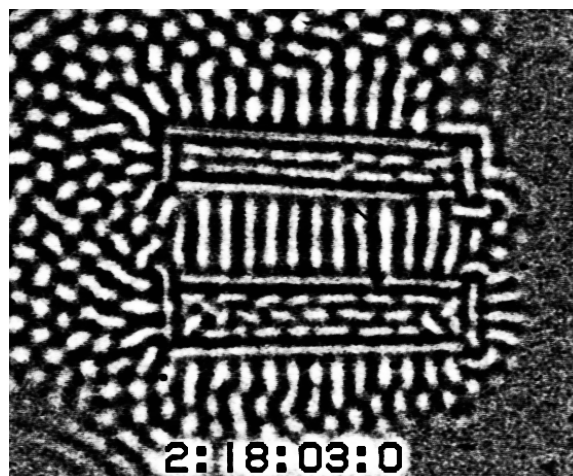
**Abbildung 6.1:** Die Wellenlänge der Hexagone in Abhängigkeit von zunehmender Belichtungsstärke.



**Abbildung 6.2:** Musterkontrolle durch selektive Beleuchtung (die Zahlen geben die Zeit in h:m:s nach vermischen der einzelnen Reaktionskomponenten an).

Im Laufe des Experimentes wachsen die Streifen in der festen Gelmatrix an, solange bis sie einen bestimmten Abstand von der Grenzlinie erreicht haben um letztendlich zum Stillstand zu kommen. Dieses Verhalten ist verständlich, wenn man die Muster als Turing-Muster interpretiert: die charakteristische Wellenlänge der Streifen ist ca. 2 mm und durch die starre Geometrie müßte sich die Wellenlänge vergrößern, sollten die Streifen weiter anwachsen. Würde man auf der anderen Seite einen Mechanismus zu Grunde legen, der Rayleigh-Bénard-Konfektion favorisiert, könnte man diese Phänomene nicht auf so einfache Weise erklären.

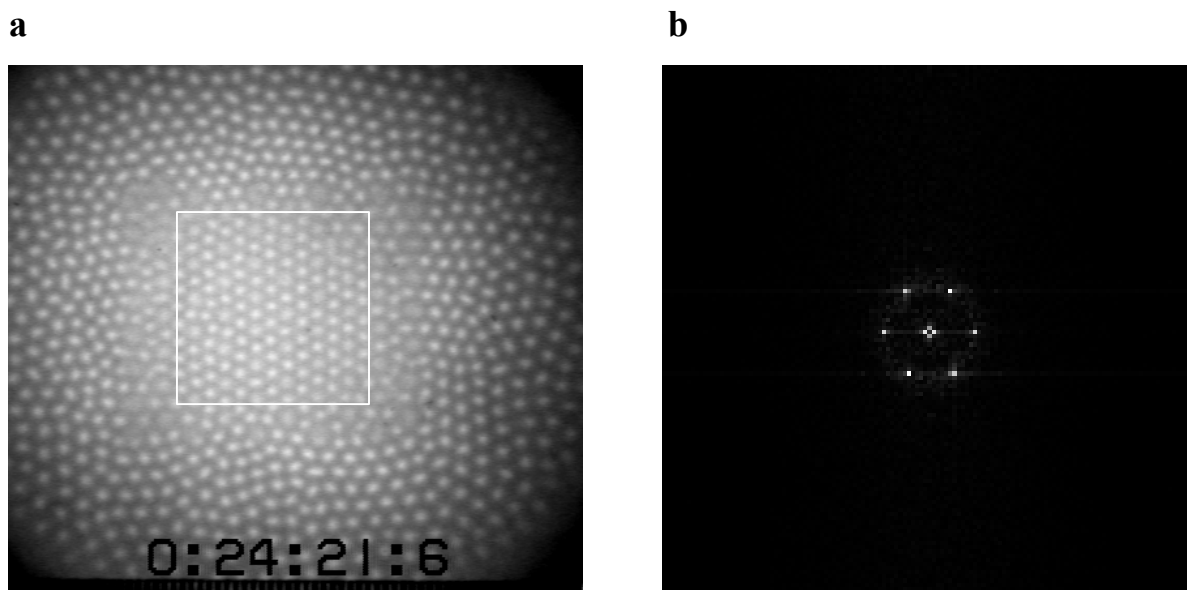
Um längere Streife zu bekommen, ist es nötig an der Grenze zwischen stark und schwach belichteten Flächen gerade Linien zu erzeugen. Diese kann man erzeugen, indem man die Geometrie der hell belichteten Fläche so wählt, daß sie die Form eines Rechtecks annimmt. In Abbildung 6.3 wird dies realisiert. Zwischen den beiden stark belichteten Rechteckflächen bilden sich gerade, regelmäßige Streifen aus. Grenzlinien zwischen stark und schwächer belichteten Gebieten werden durch Dirichlet-Randbedingungen beschrieben, wohingegen die übrigen Bezirke durch von-Neumann-Randbedingungen gekennzeichnet sind. Diese Experimente veranschaulichen die kontrollierte Bildung von gestreiften stationären Mustern, welche in Übereinstimmung mit den numerischen Vorhersagen stehen [146], die im Brüsselatormodell gemacht wurden. In Abbildung 6.3 wird die Entstehung von gestreiften Turing-Mustern in einem quadratischen Reaktions-Diffusions-System mit gemischten Randbedingungen vorgestellt.



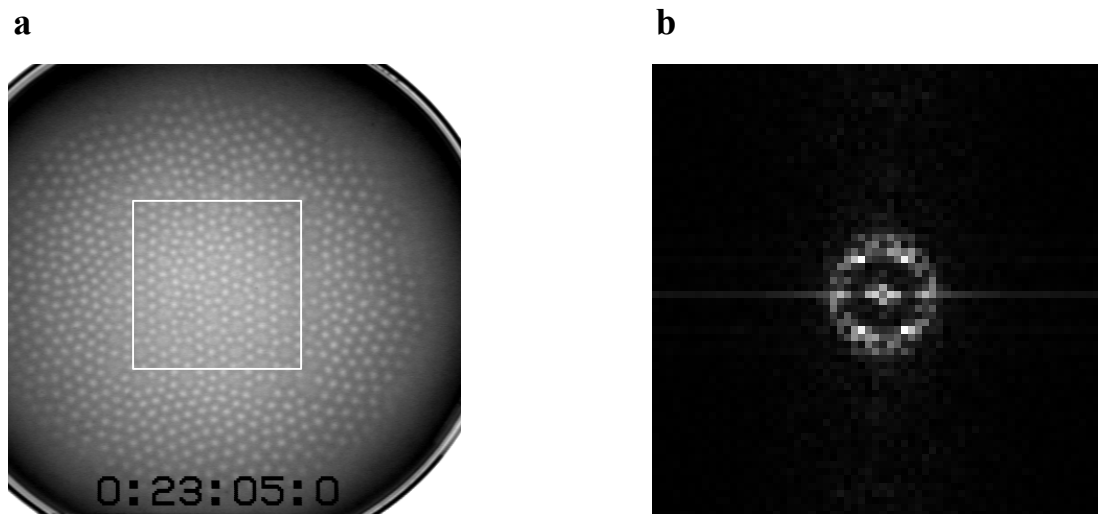
**Abbildung 6.3:** Kontrollierte Entstehung von stationären Streifen durch eine rechteckige Belichtungsgeometrie.

Die Empfindlichkeit des Musterbildungsprozesses gegenüber Licht erlaubt es, das System einer räumlich-periodischen Störung auszusetzen und somit das räumliche Antwortverhalten des PA-MBO-Systems zu beobachten. Während den zeitlich-periodischen Störungen in oszillierenden Reaktionen großes Interesse und viel Aufmerksamkeit zugekommen ist, fanden die räumlich-periodischen Störungen bisher nur geringes Interesse. Hier werden die Effekte einer räumlich-periodischen Störung im PA-MBO-System aufgezeigt.

In den hier gezeigten Experimenten werden die in Kapitel 5 beschriebenen Konzentrationen der Edukte des PA-MBO-Systems verwendet. Die verwendeten Aufbauten sind ebenfalls in Kapitel 5 vorgestellt. Läßt man eine räumliche Störung, wie sie in Abbildung 5.4 gezeigt ist, auf das System einwirken, dann erhält man als Antwort die in Abbildung 6.4 und 6.5 gezeigten Muster.



**Abbildung 6.4:** a) Experimentelle Synchronisation von Hexagonen im PA-MBO-System durch ein hexagonales Beleuchtungsmuster. Die räumliche Störung ist in der durch ein Rechteck gekennzeichneten Region angebracht worden. Die Wellenlänge der Störung war exakt die doppelte der natürlichen Wellenlänge der hexagonalen Muster des PA-MBO-Systems. Die Zeit nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten ist am unteren Bildrand in h:mm:ss wiedergegeben. b) Fourier-Transformierte der synchronisierten Hexagone in a).



**Abbildung 6.5:** a) Beträgt die Wellenlänge der räumlichen Störung das 2.14-fache der natürlichen Wellenlänge, so schlägt die Synchronisation fehl. b) Fourier transformierte der beobachteten Antwort. Die Störung wurde auch hier in der mit einem Rechteck markierten Region aufgeprägt.

Die räumliche Störung wird hier mit Hilfe der in Abbildung 5.3 gezeigten Lochmaske auf der Unterseite der Petrischale erzeugt. Nach dem Mischen der Gelkomponenten und der Komponenten des MBO-Systems in der Petrischale, wird diese auf einen Durchleuchter gestellt und bei 3900 lx beleuchtet. Die Maske besteht aus einem computergenerierten Muster, das aus gefüllten Kreisen mit einem Durchmesser von je 2 mm aufgebaut ist. Jeder dieser Kreise ist an einer Ecke eines regelmäßigen Hexagons platziert und somit von sechs weiteren Kreisen umgeben. Die Abmessung der belichteten Region beträgt 3 x 3 cm. Die minimale Entfernung zweier Kreise ist 4.2 mm, der größte Abstand 4.5 mm. Nach drei Minuten Belichtungszeit wird die aufgezeichnete Maske auf der äußeren Bodenfläche der Petrischale entfernt, ohne dabei die Reaktionsmischung zu erschüttern. Danach wird für die nächsten neun Minuten nur die Region mit dem zuvor entfernten Muster belichtet. Im Anschluß daran spült man die Oberfläche der nun polymerisierten Reaktionsmischung mit einer 0.001 M Methylenblaulösung ab und überschichtet die Geloberfläche mit der 0.001 M Methylenblaulösung gerade so, daß ein dünner Flüssigkeitsfilm das Gel vor Austrocknung schützt. Die weitere Beobachtung der Petrischale erfolgt im Durchlicht, die Muster werden mit einer CCD-Kamera aufgenommen.

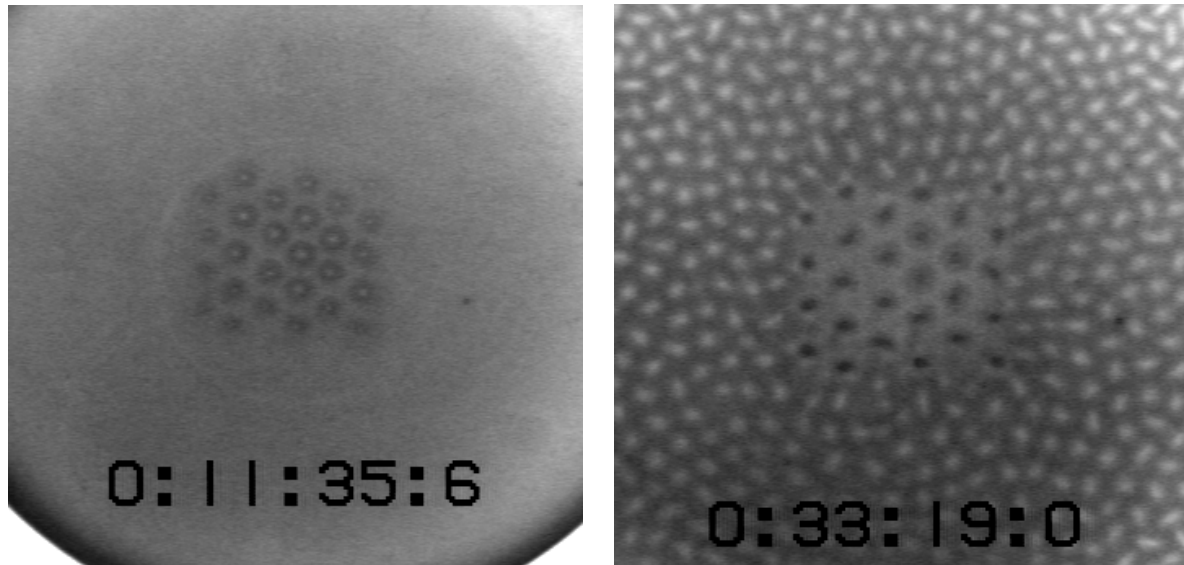
Abbildung 6.4a zeigt ein hexagonales Muster zusammen mit seiner räumlichen Fouriertransformierten. Die Wellenlänge der Störung betrug in diesem Fall  $l_p = 4.2$  mm und somit genau das Doppelte der natürlichen Wellenlänge der Hexagone von  $l_0 = 2.1$  mm. Wie aus der Abbildung ersichtlich, ist die Ausrichtung der entstanden Hexagone synchron mit dem Störungsmuster. Weiter sind die Muster innerhalb der selektiv belichteten Region nahezu perfekt regelmäßig. Dies wird auch von der räumlichen Fouriertransformation bestätigt. Diese zeigt sechs Punkte in einem Winkelabstand von  $60^\circ$ .

Ein davon abweichendes Antwortverhalten erhält man, wenn die Störwellenlänge zu  $l_p = 4.5$  mm gewählt wird. In diesem Fall ist das Verhältnis zwischen Störwellenlänge und natürlicher Wellenlänge  $l_p/l_0 = 2.14$ . Jetzt erkennt man in Abbildung 6.5a keine räumliche Synchronisation mehr. Vielmehr erhält man ein quasi-periodisches Muster, was man auch in der nahezu isotropen Verteilung der räumliche Fouriertransformation sehen kann. Die natürliche hexagonale Symetrie wird durch die räumliche Störung, deren Wellenlänge kein Vielfaches der natürlichen Wellenlänge ist, aufgehoben.

Ähnliche Resultate erhält man, wenn die Experimente mit dem aus Abbildung 5.2 gezeigten Aufbau durchgeführt werden. Die Vorgehensweise ist dieselbe mit dem Unterschied, daß das Störungsmuster von oben durch eine Lochmaske unter zu Hilfenahme einer zusätzlichen Lichtquelle auf die Oberfläche des Reaktionsmediums projiziert wird. Hierbei werden auf der Geloberfläche Lichtpunkte, die dieselbe Symetrie aufweisen, wie die dunklen Punkte, welche auf die Unterseite der Petrischale aufgetragen wurden, generiert. Der Unterschied zu obigen Experimenten ist, daß sich hier blaue Hexagone bilden anstatt der weißen, die in den vorherigen Experimenten beobachtet wurden (Abbildung 6.6).

In beiden Arten von räumlicher Strörung zeigte sich, daß die Wellenlänge des verwendeten Lichtes 668 nm (Absorptionsmaximum von Methylenblau) betragen mußte, um Effekte zu erzielen. Belichtung durch Filter, welche diesen Bereich des Spektrums herausfilterten, zeigte keine Wirkung. Es ist wichtig zu erwähnen, daß beide Arten von Lichtquellen - Wolframlampe (welche im sichtbaren und infraroten Bereich emittiert) und Lichtröhren (welche hauptsächlich im sichtbaren Bereich und nur wenig im infraroten Bereich emittieren) - verwendet wurden. Im Falle der Wolframlampe werden Synchronisationseffekte nur dann beobachtet, wenn es Licht der Wellenlänge 668 nm erlaubt war, auf die Geloberfläche zu treffen. Der Gebrauch von 'kalten' Lichtröhren,

andererseits, führt zu denselben Ergebnissen. Deswegen wird angenommen, daß Temperatureffekte, welche bei der Absorption von Energie in der Gelschicht auftreten, keine signifikante Rolle bei unseren Experimenten spielen.



**Abbildung 6.6:** Musterentwicklung, wie sie im zweiten Fall, also bei der Störung durch Lichtpunkte, beobachtet werden kann.



## 7. Modellrechnungen zur kontrollierten Musterbildung

Die in diesem Kapitel gezeigten Modellrechnungen basieren auf einem umfangreichen chemischen Mechanismus der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Reaktion. Wegen der Komplexität der Reaktion und den praktischen Schwierigkeiten bei der numerischen Behandlung wurde eine Reduktion des vollständigen Mechanismus (vgl. Kapitel 4, Tabelle 4.1) auf die essentiellen Spezies und Reaktionen vorgenommen. Dieser reduzierte Mechanismus ist ebenfalls in Kapitel 4, Tabelle 4.2 mit den zugehörigen Ratenkonstanten zu sehen. Die Reduktion von  $MB^+$  zu MBH und die Rückoxidation von MBH zu  $MB^+$  verlaufen über konkurrierende Radikalkettenreaktionen. An diesen radikalischen Zwischenschritten sind im wesentlichen die Radikale  $MB^\bullet$ ,  $HS^\bullet$  und  $O_2^-$  beteiligt. Im Sinne einer kompetitiven Autokatalyse fällt  $MB^+$  die Rolle des Aktivators zu und  $O_2$  repräsentiert die inhibierende Spezies. In den Modellrechnungen wurden die in Tabelle 7.1 aufgeführten Parameter benutzt. Die Geschwindigkeitskonstanten befinden sich in Kapitel 4, Tabelle 4.2. Der Reaktionsmechanismus führt zu folgenden fünf gekoppelten partiellen Differentialgleichungen, welche die MBO-Reaktion in einem räumlich eindimensionalen Reaktions-Diffusions System beschreiben [147]:

$$\frac{d[HS^\bullet]}{dt} = 2k_9 \{H_2O_2\} \{HS^-\}^2 - k_3 [HS^\bullet] \{OH^-\} + k_7 [O_2^-] \{H_2O\} \{HS^-\} - k_8 [HS^\bullet]$$

$$\begin{aligned}
& [O_2^-] + k_2 [MB^\bullet] \{H_2O\} \{HS^-\} + D_{HS} \nabla^2 [HS^\bullet] \\
\frac{d[O_2]}{dt} &= k_{15} - k_{10} [O_2] [MB^\bullet] + D_{O_2} \nabla^2 [O_2] \\
\frac{d[O_2^-]}{dt} &= k_{10} [O_2] [MB^\bullet] - k_7 [O_2^-] \{H_2O\} \{HS^-\} - k_8 [O_2^-] [HS^\bullet] - k_{14} \{H_2O\} \{MBH\} \\
& [O_2^-] + D_{O_2^-} \nabla^2 [O_2^-] \\
\frac{d[MB^\bullet]}{dt} &= -k_{10} [O_2] [MB^\bullet] + k_3 \{OH^-\} [HS^\bullet] [MB^+] + k_{14} [O_2^-] \{H_2O\} \{MBH\} - \\
& k_2 [MB^\bullet] \{H_2O\} \{HS^-\} + D_{MB^\bullet} \nabla^2 [MB^\bullet] \\
\frac{d[MB^+]}{dt} &= k_{10} [O_2] [MB^\bullet] - k_3 \{OH^-\} [HS^\bullet] [MB^+] + D_{MB^+} \nabla^2 [MB^+] \quad (7.1)
\end{aligned}$$

Die Konzentrationen der Spezies in geschweiften Klammern werden als konstant angenommen. Sie liegen in großem Überschuß vor, bzw. oszillieren praktisch nicht. Durch die *chemical-pool*-Annahme für das Edukt Sulfid sowie den Zufluß von Luftsauerstoff – ausgedrückt durch die Flußrate  $k_{15}$  in  $s^{-1}$  – wird die Reaktion unter den Randbedingungen eines offenen Systems modelliert. Zur numerischen Lösung dieser Gleichungen (siehe Anhang: Programm MBO) wurde der Laplace-Operator mit Hilfe der Methode finiter Differenzen zweiter Ordnung diskretisiert und das so erhaltene System gewöhnlicher Differentialgleichungen wurde mit einer impliziten Methode variabler Ordnung und variabler Schrittweite integriert.

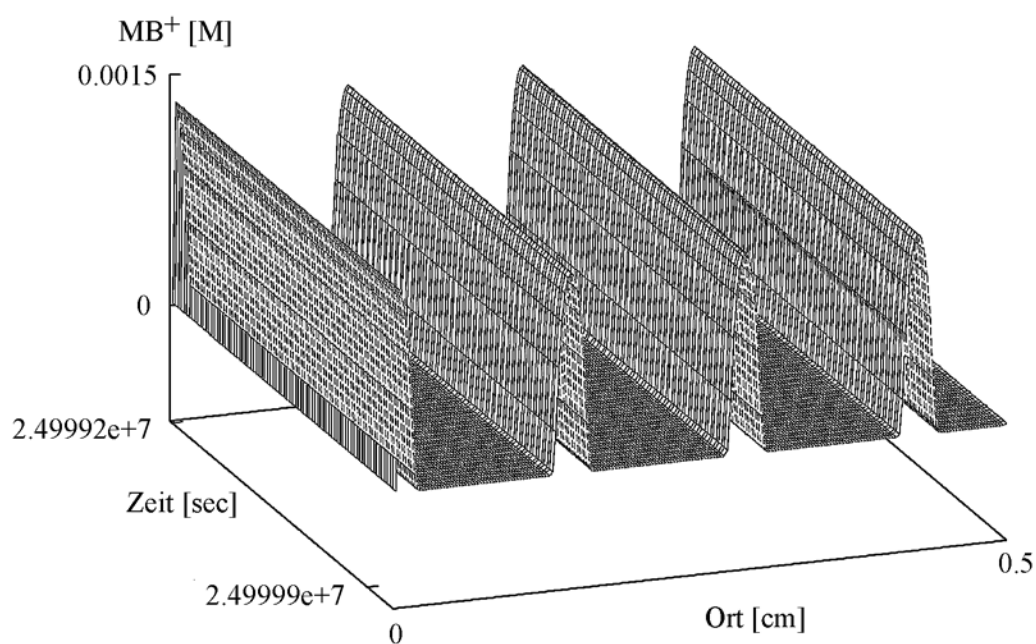
**Tabelle 7.1:** Parameter für das reduzierte MBO-Modell

$D_n$ in $cm^2 s^{-1}$	$\{c_n\}$ in mol/l
$D_{HS^\bullet} : 2,0 \times 10^{-5}$	$[OH^-] : 1 \times 10^{-4}$
$D_{O_2} : 2,5 \times 10^{-5}$	$[SH^-] : 5 \times 10^{-2}$
$D_{O_2^-} : 2,5 \times 10^{-5}$	$[H_2O_2] : 2 \times 10^{-5}$
$D_{MB^\bullet} : 1,0 \times 10^{-9}$	$[MBH] : 1 \times 10^{-4}$

$D_{MB^+} : 1,0 \times 10^{-9}$	
---------------------------------	--

### 7.1 Simulation von Turing-Mustern

Bei den hier angestellten Berechnungen wird die Divergenz des elektrischen Feldes im Reaktions-Diffusions-Migrationsmodell vernachlässigt, d.h. in den Rechnungen wird ein räumlich konstanter Gradient des elektrischen Potentials angenommen. Durch numerische Integration der obigen gekoppelten Differentialgleichungen erhält man in einem räumlich eindimensionalen System stationäre Konzentrationsprofile, wie sie in Abbildung 7.1 zu sehen sind.



**Abbildung 7.1:** Eindimensionales Turing-Muster im Modell der MBO-Reaktion.

Da die Experimente, die in Kapitel 6 und Kapitel 8 vorgestellt werden, in einer Petrischale durchgeführt wurden und durch die festen Glaswände der Petrischale kein diffusiver Stofftransport stattfindet, wurden in den nachfolgenden Rechnungen *von-Neumann*-Randbedingungen angenommen. Diese besagen, daß an den Begrenzungen (bei  $z = 0$  und  $z$

= L) des Systems keine Konzentrationsgradienten auftreten, also  $\frac{\partial A_i}{\partial z}(0, t) = \frac{\partial A_i}{\partial z}(L, t) = 0$ .

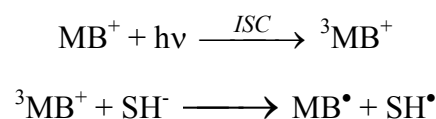
Das wiederum erlaubt es, die Spiegelung an der Ebene, die die Konzentrationsachse mit der Zeitachse bildet, als eine mögliche Lösung für ausgedehntere Systeme in Betracht zu ziehen. Diese Art der Vorhersage wird bestätigt, wenn man das System von 0,5 cm Länge auf 1 cm Länge erweitert (vgl Abb. 7.2 und Abb. 7.4).

Amplitude und Wellenlänge des simulierten Turing-Musters stimmen in etwa mit den experimentell gefundenen Werten überein: Während im Experiment (in zwei Raumdimensionen und unter semi-offenen Bedingungen) Wellenlängen von 1,8 bis 2,0 mm beobachtet werden, liefert die Simulation mit den realistischen Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 7.1 Turing-Muster mit einer Wellenlänge von 1,7 mm (bei Dirichlet-Randbedingungen, in Abbildung 7.1: 1,5 mm). Die Zeitskala ist im Modell jedoch wesentlich langsamer als im Experiment. In den Rechnungen dauerte es bis zu  $10^6$  s, bis sich das asymptotisch stabile, stationäre Muster aus einem nahezu homogenen Anfangszustand entwickelte! Hier sei nochmals darauf hingewiesen, daß die Rechnungen auf einem stark reduzierten Modell beruhen. Eine exakte Übereinstimmung mit dem Experiment ist daher nicht zu erwarten.

Um Simulationen zum Zwecke der Synchronisation von Turing-Mustern durchführen zu können, wurde in den reduzierten Mechanismus (Tabelle 4.2) noch eine Geschwindigkeitsgleichung aus dem ausführlichen chemischen Mechanismus (Tabelle 4.1) aufgenommen:



Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß durch die Belichtungsstärke die Musterbildung kontrolliert werden kann. Durch Lichtabsorption von Metylenblau wird die Reaktionsrate mit Sulfid gesteigert:



Durch räumlich-periodische Variation der Geschwindigkeitskonstante für den Reaktionsschritt (7.2) kann man nun dem Reaktionsmedium verschiedene Störungsmuster unterschiedlicher Wellenlänge und verschieden großer Störampplitude anbieten. Dadurch hat man die Möglichkeit, noch eventuelle andere Störwellenlängen zu finden, die auch zu synchronen Turing-Muster führen und die im Experiment nicht zu sehen waren.

Zu erwähnen ist, daß die Geschwindigkeitskonstante ( $k_s$ ) für Schritt (7.2) den Wert von  $0.0001 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  nicht unterschreiten darf, da sonst dieser Schritt keinerlei Auswirkung auf die Simulation hat. Rechnungen mit  $k_s = 0.00002 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  hatten als Antwort immer die ungestörte Wellenlänge des Systems, nämlich 0.14 cm, wie es in Abbildung 7.1 gezeigt ist. Die Systemlänge wurde zwischen 0.5 und 1 cm variiert. Als synchrone Muster werden

solche bezeichnet, bei denen der Quotient aus  $\frac{\lambda_{\text{Störung}}}{\lambda_{\text{Antwort}}}$  gleich eins oder zwei ist, oder nahe

an diesen Zahlen liegt. In Tabelle 7.2 sind die Ergebnisse der Simulationen zusammengefaßt.

Störampplitude [ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]	Systemlänge [cm]	Wellenlänge der Störung $\lambda_S$ [cm]	$\frac{\lambda_{\text{Störung}}}{\lambda_{\text{Antwort}}}$
0.0001	0.5	0.112	0.911
0.0001	0.5	0.144	1.17
0.0001	0.5	0.145	1.04
0.0001	0.5	0.187	1.496
0.0001	0.5	0.197	1.576
0.0001	0.5	0.202	1.443
0.001	0.5	0.11	0.91
0.001	0.5	0.126	0.89
0.001	0.5	0.13	0.92
0.001	0.5	0.136	0.96
0.001	0.5	0.139	1.13
0.001	0.5	0.144	1.17
0.001	0.5	0.178	1.37
0.001	0.5	0.187	1.5

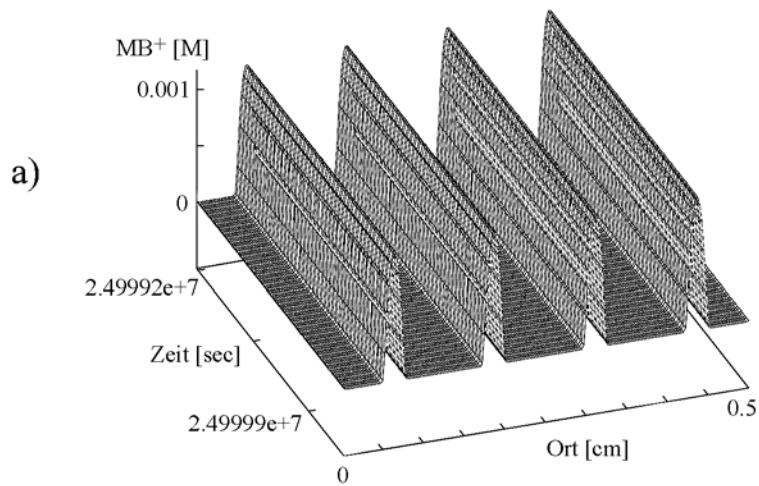
Störampplitude [ $M^{-1}s^{-1}$ ]	Systemlänge [cm]	Wellenlänge der Störung $\lambda_S$ [cm]	$\frac{\lambda_{Störung}}{\lambda_{Antwort}}$
0.001	0.5	0.197	1.6
0.01	0.5	0.088	0.55
0.01	0.5	0.106	0.85
0.01	0.5	0.13	0.93
0.01	0.5	0.144	1.15
0.01	0.5	0.177	1.38
0.01	0.5	0.187	1.5
0.01	0.5	0.197	1.6
0.01	1.0	0.2375	2.07
0.01	1.0	0.2625	1.98
0.01	1.0	0.2825	2.0
0.01	1.0	0.291	2.29
0.01	1.0	0.314	2.19

**Tabelle 7.2:** Ergebnisse der Simulationen

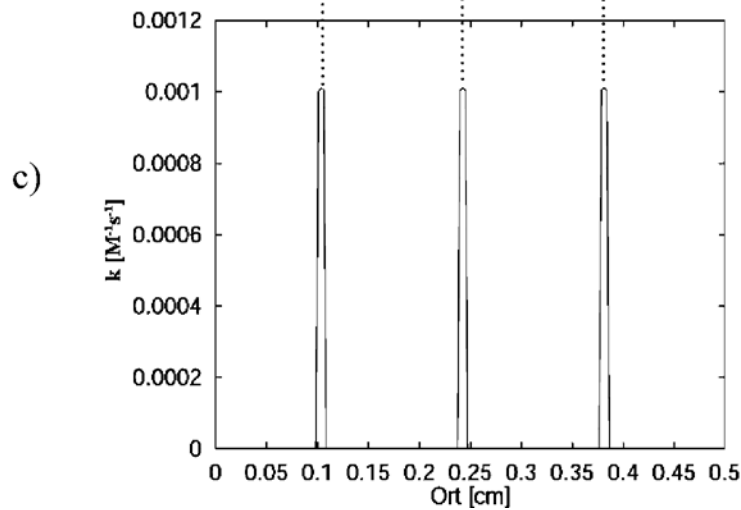
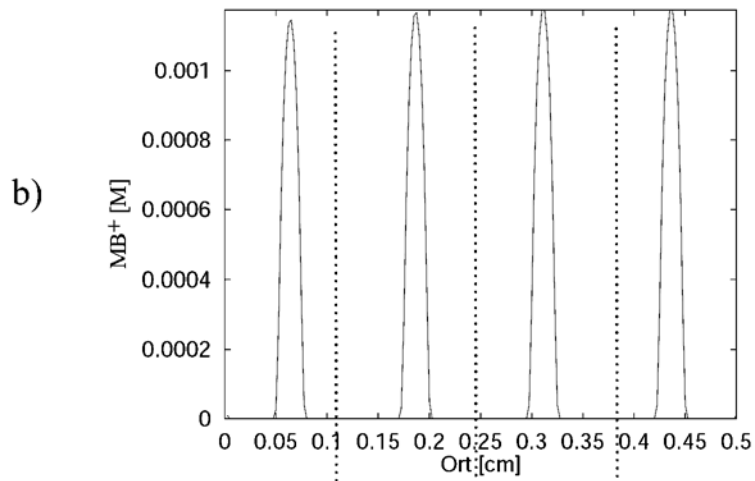
An den Werten der in Tabelle 7.2 grau unterlegten Reihen wird im nachfolgenden exemplarisch die Ausrichtung der Antwort an dem Störungsmuster aufgezeigt. In den Abbildungen 7.2 bis 7.5 sind jeweils das zeitlich stabile stationäre Antwort-Muster und ein daraus zu einem fixen Zeitpunkt herausgeschriebenes Profil zu sehen. Darunter befindet sich das aufgeprägte Störmuster.

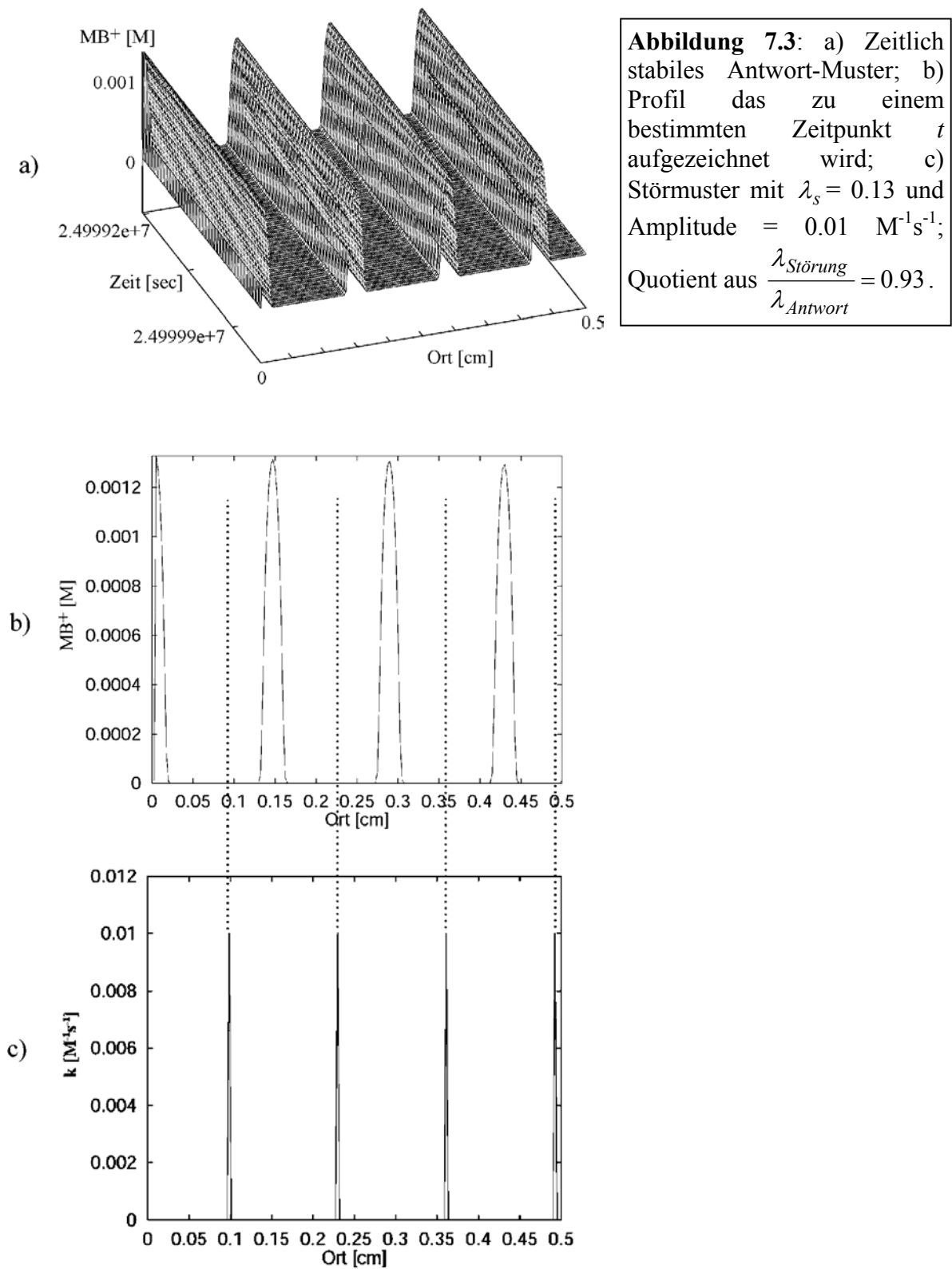
Hervorzuheben sind hier die Abbildungen 7.4 und 7.5, die in absoluter Analogie zu den Experimenten in Kapitel 6 stehen (vgl. Abbildung 6.4 und 6.5).

Das Programm-Listing befindet sich im Anhang dieser Arbeit.

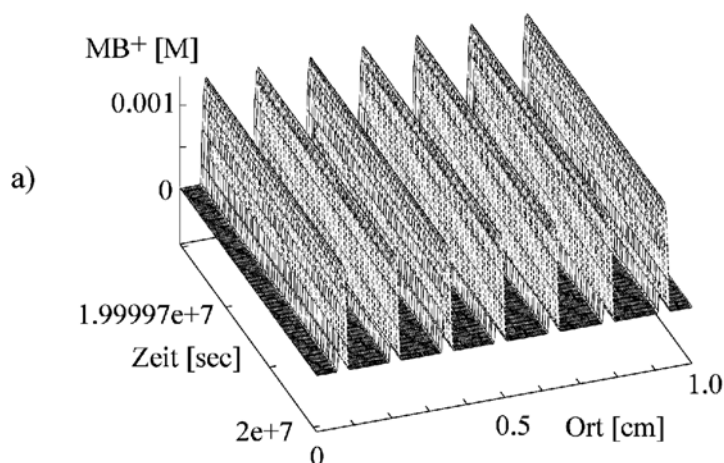


**Abbildung 7.2:** a) Zeitlich stabiles Antwort-Muster; b) Profil das zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  aufgezeichnet wird; c) Störmuster mit  $\lambda_s = 0.136$  und Amplitude =  $0.001 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; Quotient aus  $\frac{\lambda_{Störung}}{\lambda_{Antwort}} = 0.96$ .

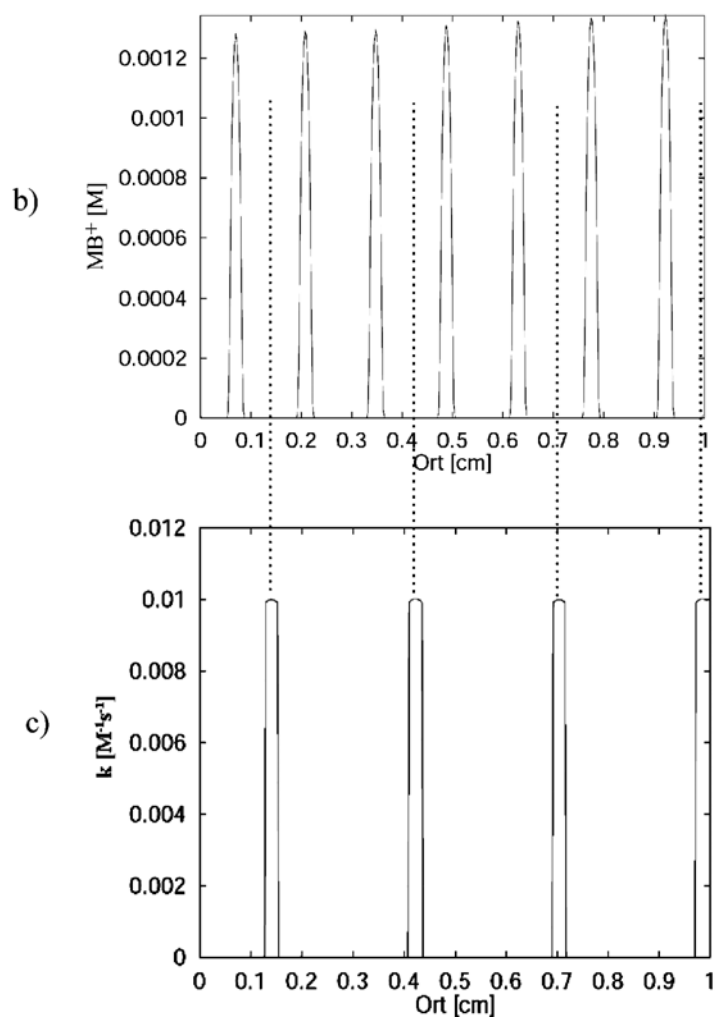


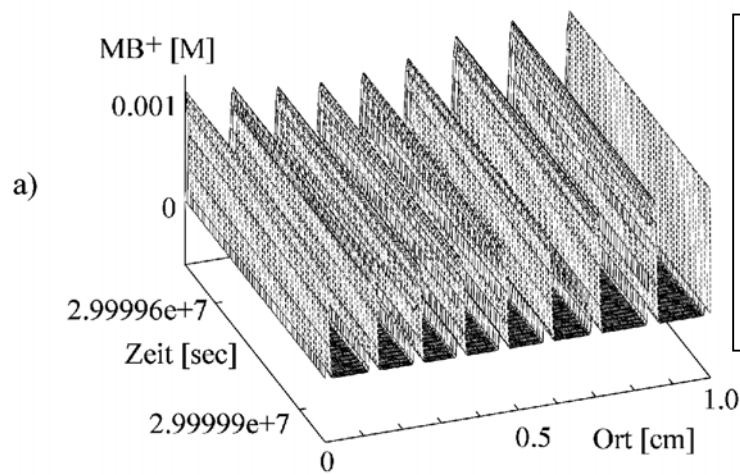




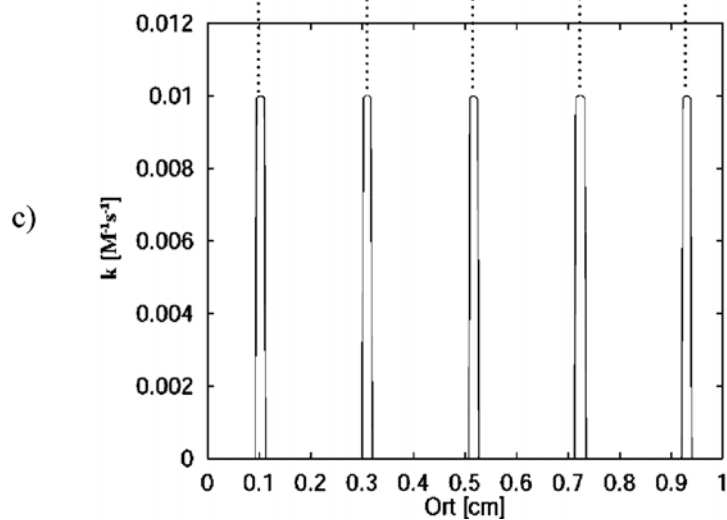
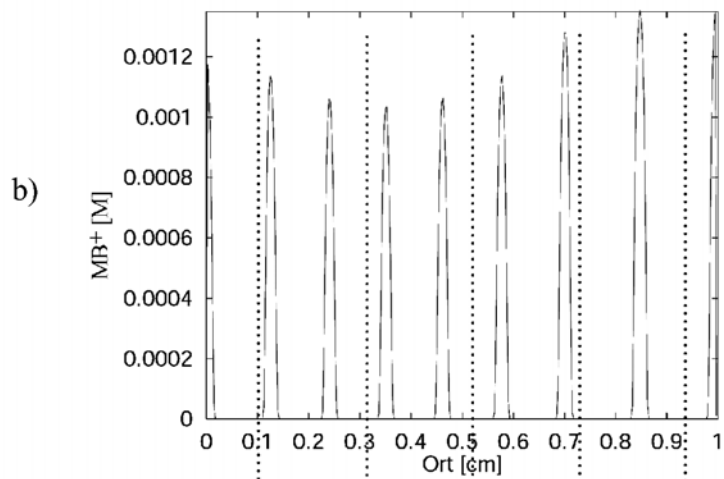


**Abbildung 7.4:** a) Zeitlich stabiles Antwort-Muster; b) Profil das zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  aufgezeichnet wird; c) Störmuster mit  $\lambda_s = 0.2825$  und Amplitude =  $0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ; Quotient aus  $\frac{\lambda_{\text{Störung}}}{\lambda_{\text{Antwort}}} = 2.0$ .





**Abbildung 7.5:** a) Zeitlich stabiles Antwort-Muster; b) Profil das zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  aufgezeichnet wird; c) Störmuster mit  $\lambda_s = 0.2375$  und Amplitude =  $0.01 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ . Die Antwort des Systems ist quasiperiodisch.



## 8. Musterkontrolle durch ein externes elektrisches Feld

Die Musterbildung im PA-MBO-System kann durch ein externes elektrisches Feld stark beeinflusst werden. In den Experimenten mit elektrischem Feld wurden während des Polymerisationsprozesses zwei Elektroden aus Nitrozellulose in die Gelmatrix eingebracht. Die beiden Elektroden wurden für 24 h in einer alkalischen Methylenblau-Chlorid-Lösung von  $\text{pH} = 10$  aufbewahrt, wodurch die elektrische Leitfähigkeit sichergestellt wird. Die Elektroden wurden unter Zuhilfenahme von Krokodilklemmen mit einem regelbaren Potentiostaten verbunden. Während eines Experiments muß darauf geachtet werden, daß die Elektroden ständig feucht sind, gegebenenfalls müssen sie mit der Elektrolytflüssigkeit erneut befeuchtet werden. 10 min nach dem Zusammengeben der Reaktionskomponenten mit den Gelkomponenten ist die Polymerisation abgeschlossen und das elektrische Feld wird eingeschaltet.

In Gegenwart eines elektrischen Feldes erhält man streifenförmige Muster, anstelle von den ansonsten beobachtbaren (ohne Feld) blauen Hexagone. Trotzdem kann man immer noch ungestörte blaue Hexagone am unteren Rand der Elektrode (Anode) sehen (vgl. Abbildung 8.1). Die Elektrode befindet sich am linken Bildrand. Die Orientierung der Streifen, bezüglich der Orientierung des angelegten elektrischen Feldes, richtet sich nach der Intensität des Feldes: Eine Feldstärke von ungefähr  $0,5 \text{ V/mm}$  führt zu Streifen, die parallel zum Feldvektor verlaufen. Dagegen verlaufen die Streifenmuster senkrecht zum Feldvektor,

wenn die Feldstärke obigen Wert deutlich übersteigt (ungefähr 1 V/mm), (Abbildung 8.2). In einer früheren Arbeit [141] wurde das Antwortverhalten von hydrodynamisch generierten Mosaik-Mustern auf ein elektrisches Feld untersucht. Diese Muster bilden sich in einer flüssigen Schicht, die die Komponenten des MBO-Systems enthält. Sie werden induziert durch einen Gradienten von  $O_2$  von der Oberfläche in tiefere Schichten. Dieser wiederum beeinflusst die Oberflächenspannung und damit kommt es zur Ausbildung von hydrodynamischen Rollen (Bernard-Marangoni-Konvektion). Ein externes elektrisches Feld führt im Falle von Mustern, die ihre Entstehung der hydrodynamischen Konvektion verdanken, stets zu einer Orientierung parallel zum elektrischen Feldvektor. Im Gegensatz zu den Experimenten, die in einer PA-Gelmatrix durchgeführt wurden, beobachtet man hier keine Ausrichtung senkrecht zum elektrischen Feldvektor.



**Abbildung 8.1:** Die Ausrichtung der Streifen bei einer Feldstärke von ca. 0,5 V/mm ist parallel zum Feldvektor. Der Pfeil zeigt die Orientierung des elektrischen Feldes an [132].

Selektive Belichtung des Polyacrylamid-Reaktionsmediums kann dazu benutzt werden, um die Randbedingungen für den Musterbildungsprozeß zu ändern (vgl. Hierzu Kapitel 6). In Abbildung 6.3 wird gezeigt, wie durch Belichtung einer rechteckigen Fläche Streifenmuster beobachtet werden anstelle der Hexagone, welche sich unter Standardbedingungen bilden würden.



**Abbildung 8.2:** Bei einer Feldstärke von 1 V/mm ist die Ausrichtung der Streifen senkrecht zum angelegten E-Feld. Der Pfeil zeigt die Orientierung des elektrischen Feldes an [132].

Durch selektive Belichtung sind dort zwei Ränder mit dirichlet-artigen Grenzen und zwei Gebiete mit *von-Neumann*-Randbedingungen entstanden. Die streifenförmigen Muster, welche unter diesen "gemischten" Randbedingungen entstehen, kann man anschließend einem elektrischen Feld aussetzen. Richtet man den elektrischen Feldvektor parallel zu den *von-Neumann*-Randbedingungen aus, mit einer Intensität von 1 V/mm, dann brechen die Streifen auf und formieren sich zu Punkten. Dieser Effekt ist 1h:28min nach dem Zusammengeben der Reaktionsmischung mit den Gelkomponenten in Abbildung 8.3 zu sehen.

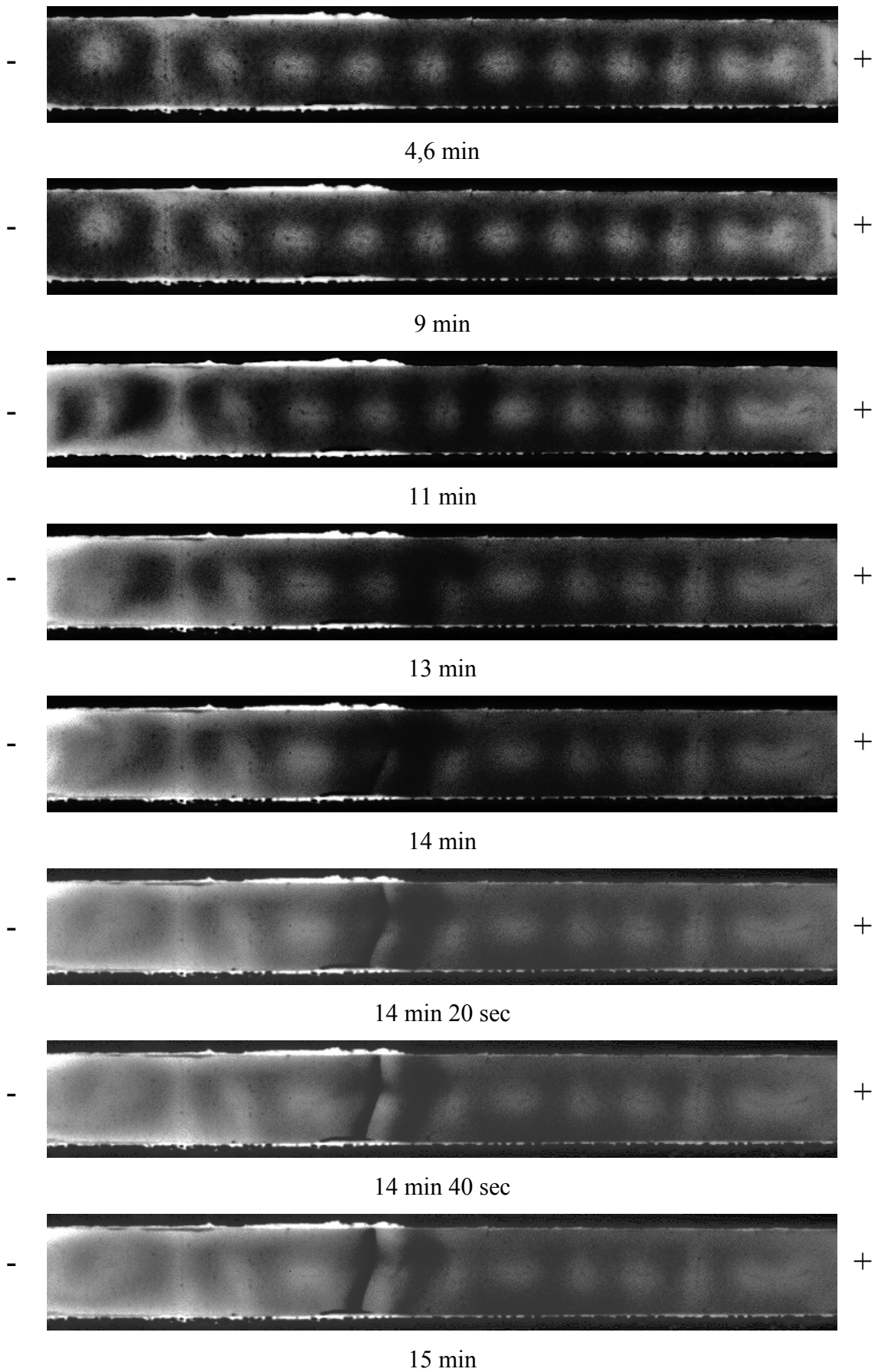
In den folgenden Experimenten wurde der Aufbau aus Abbildung 5.6 verwendet. Dabei wurde untersucht, wie sich ein elektrisches Feld auf die Musterbildung in einem quasi-eindimensionalen Reaktions-Diffusions-Migrations-System (RDM-System) auswirkt. Die Anordnung des Plexiglasstreifens ist in Abbildung 5.7 zu sehen. Der Abstand der beiden Stege beträgt 2.5 mm, die Länge 40 mm und die Tiefe 2 mm. Die beiden Platinelektroden wurden an den Enden des Plexiglasstreifens eingebettet (vgl. Abbildung 5.7). Durch den relativ schmalen Streifen ( $1 \text{ cm}^2$ ) können Stromdichten von mehr als  $200 \text{ mA/cm}^2$  leicht realisiert werden. Die Mischung der MBO-Reaktion und die der

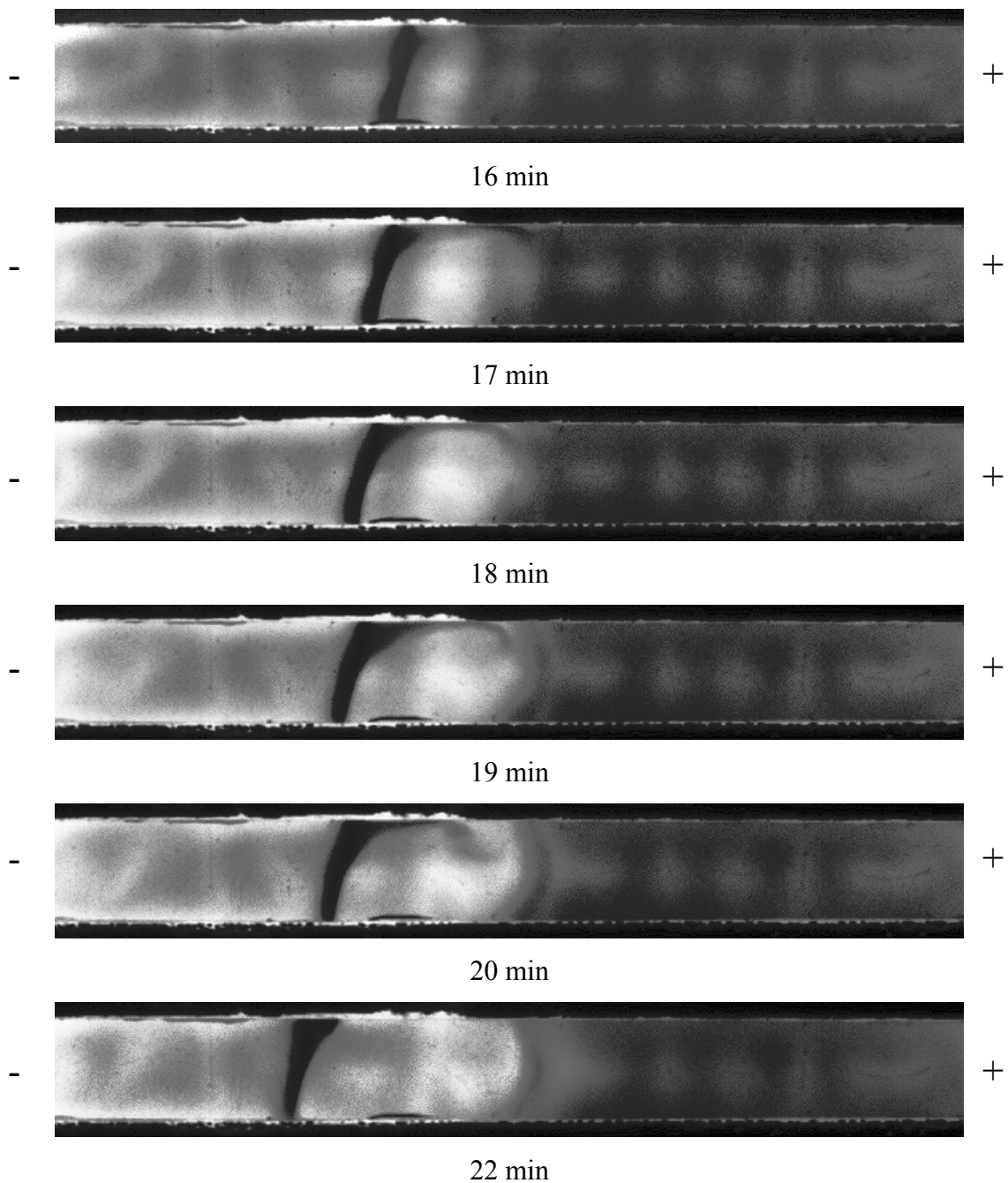
Polyacrylamidkomponenten werden in einer Petrischale zusammengegeben. Danach wird der vorher präparierte Plexiglassteg - die Elektroden werden daran zuvor befestigt - vorsichtig eingebracht. Danach wird die Petrischale in eine Plexiglasbox gestellt und diese von reinem Sauerstoff mit einem Druck von einer Atmosphäre durchströmt. Alle Ergebnisse wurden unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre erhalten.

Nach ca. 5 min ist die Gelbildung abgeschlossen und nach weiteren 10 min bildet sich eine lineare Kette von weißen (reduzierten) Punkten, eingebettet in eine blaue (oxidierte Zustand des Methylenblau) Umgebung. Nachdem sich die Punkte gebildet haben, wird ein elektrisches Feld von 0,5 V/mm angelegt. In Abbildung 8.4 sind Schnappschüsse des Gelstreifens zu sehen, man erkennt die Ablösung der Pulswelle von einem Turing-Punkt. Das erste Bild wurde 4,6 min nachdem sich das quasi-eindimensionale Muster gebildet hat, aufgenommen. In den Bildern befindet sich die Kathode am linken Rand. Die Konzentration von Methylenblau erhöht sich zur Kathode hin und die Punktmuster zerfallen langsam. Dadurch entsteht eine Pulswelle zwischen der Anodenseite (rechts) - wo die Punktmuster nahezu unberührt von den Auswirkungen bleiben - und der Kathodenseite (links) des Gelstreifens. Die Welle wandert in Richtung Kathode mit einer annähernd konstanten Geschwindigkeit von ca. 0.0014 mm/s. In der Nähe der Anode bleiben die Punkte für die Dauer des Experimentes stabil. Das führt zu einer Koexistenz von Punktmustern und Wellen im selben Gelstreifen.



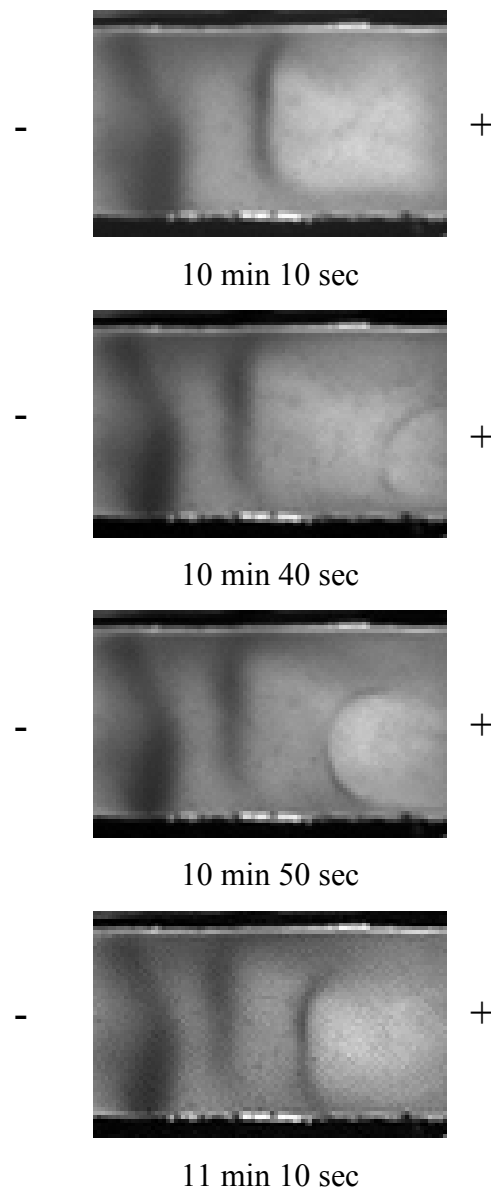
**Abbildung 8.3:** Nach selektiver Belichtung wird entlang des Pfeiles ein elektrisches Feld angelegt. Dadurch brechen die zuvor gebildeten streifenförmigen Muster auf und formieren sich zu Punkten. Die Zahlen am unteren Bildrand geben die Zeit (h:min:s), nach dem Zusammengeben der Gel- und Reaktionslösungen, an [132].





**Abbildung 8.4:** Die Bilder zeigen Ausschnitte (3,56 cm x 0,2 cm) des Gelstreifens. Die Zeitpunkte sind unter den jeweiligen Bildern angegeben. Die Spannungsquelle wird eingeschaltet, nachdem sich das quasi-eindimensionale Punktmuster gebildet hat. In den Bildern wird die Entstehung und Wanderung einer Pulswelle Richtung in Kathode gezeigt.





**Abbildung 8.5:** Die Bilder zeigen Ausschnitte (0,78 cm x 0,2 cm) des Gelstreifens. Die Zeitpunkte sind unter den jeweiligen Bildern angegeben. Die Spannungsquelle wird eingeschaltet, nachdem sich das quasi-eindimensionale Punktmuster gebildet hat. In diesem Versuch ist eine Feldstärke von 6,25 V/cm angelegt. Dadurch ist es möglich die Entstehung und Wanderung von mehreren Pulswellen zu beobachten.

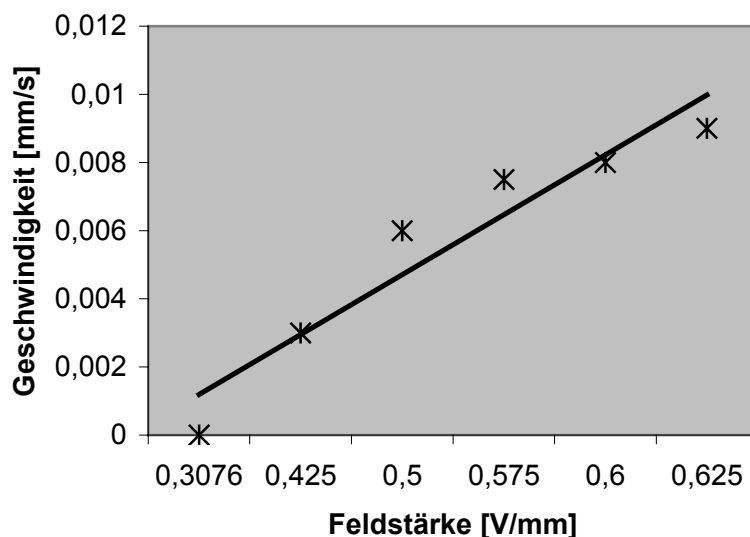
Bei unterschiedlichen Feldstärken registriert man ein Anwachsen der Wanderungsgeschwindigkeit der Pulswelle. Weiter wurde in einigen Experimenten die Entstehung von mehreren Pulswellen beobachtet. Dieses Phänomen wurde auch in

Simulationen vorhergesagt [147] und hier zum ersten Mal experimentell bestätigt. In Tabelle 8.1 sind die Feldstärken mit den zugehörigen Wellengeschwindigkeiten dargestellt.

Feldstärke [V/mm]	0,425	0,50	0,575	0,60	0,625
Wanderungsgeschwindigkeit [mm/s]	0,003	0,006	0,0075	0,008	0,009

**Tabelle 8.1:** Elektrische Feldstärken und zugehörige Wanderungsgeschwindigkeiten

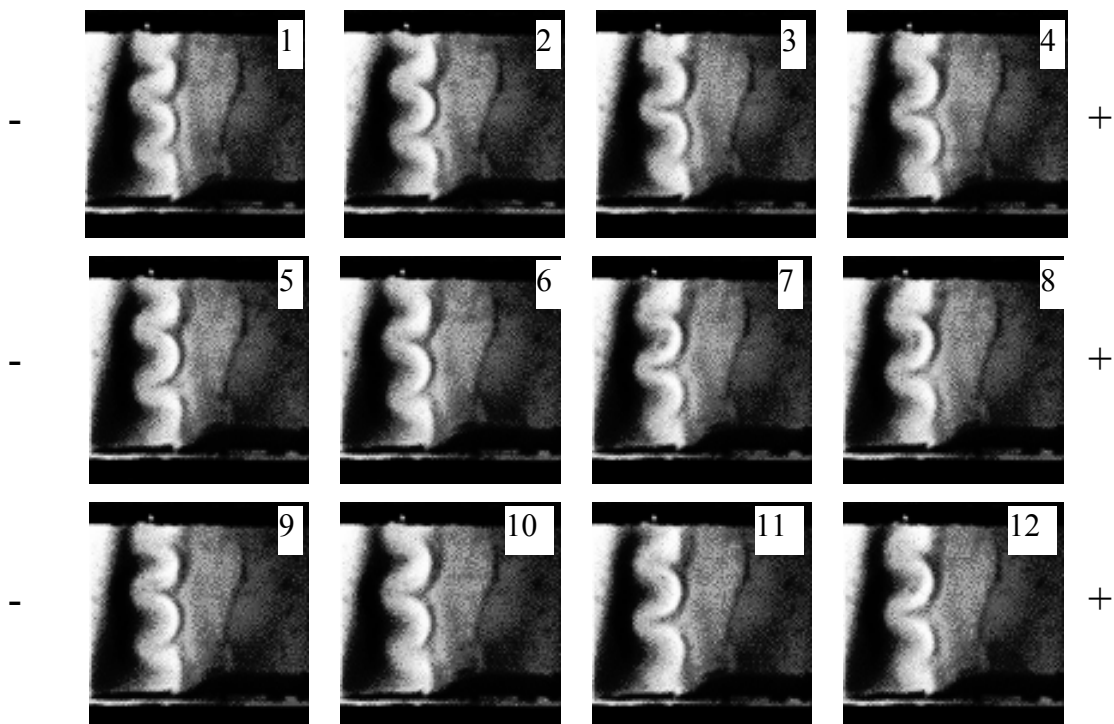
In Grafik 8.1 sind die Werte aus Tabelle 8.1 abgebildet. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit liegt den gemessenen Werten ein linearer Zusammenhang zugrunde. Der Korrelations-Koeffizient der Ausgleichsgeraden  $r = 0,9553$  und die Steigung beläuft sich auf  $0,0288224 \frac{\text{mm}^2}{\text{Vs}}$ . Eine Extrapolation auf 0 ergibt eine minimale Feldstärke von 3,08 V/cm, bei der die Wanderungsgeschwindigkeit gleich 0 ist. Dieser Wert wird auch durch den experimentell ermittelten Schwellenwert von 3,0 V/cm bestätigt. Unterhalb dieses Schwellenwertes der Feldstärke wurden keine Wellen beobachtet.



**Grafik 8.1:** Linearisierter Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Wellengeschwindigkeit.

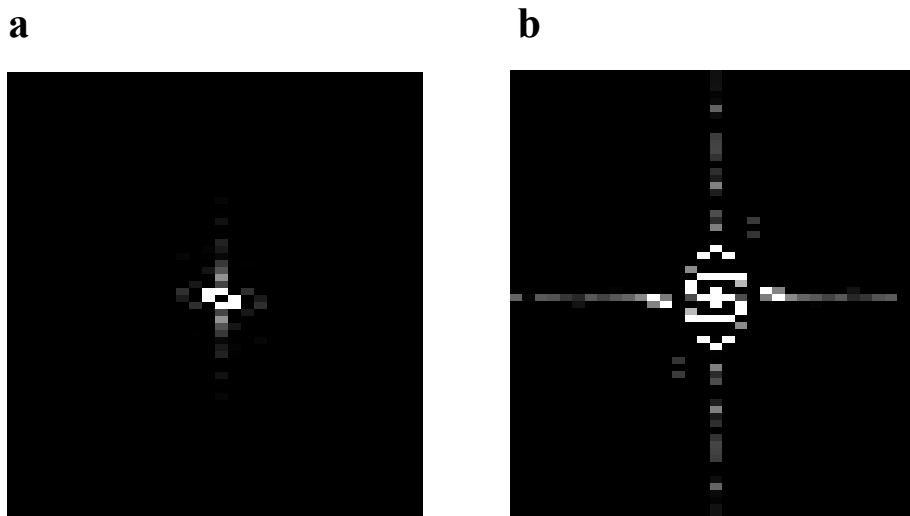
### 8.1 Laterale Instabilität der Wellenfront

In einigen der vorangestellten Experimenten wurde außer der wandernden Pulswelle zusätzlich eine laterale Instabilität der zu Beginn geraden Wellenfront beobachtet. Diese Instabilität konnte bei verschiedenen Feldstärken (3,50 V/cm, 4,25 V/cm, 4,35 V/cm) reproduziert werden. In Abbildung 8.6 ist diese Instabilität gezeigt, die sich als wellenförmig und senkrecht zum elektrischem Feldvektor ausbreitende Störung manifestiert. Diese "schlangenartigen Muster" verlaufen unregelmäßig entlang der Wellenfront. Die Bilder sind in Zeitintervallen von 10 sec aufgenommen. Es ist zu betonen, daß diese Bewegung im festen Polyacrylamidgel stattfindet, und somit hydrodynamische Effekte ausgeschlossen sind. Das Problem von Frontinstabilitäten, die durch geringes Diffusionsvermögen der rückkoppelnden Spezies ausgelöst werden - in Abwesenheit eines elektrischen Feldes - wurde bereits in früheren Arbeiten untersucht [148 – 150].



**Abbildung 8.6:** Schnappschüsse der instabilen Front. Ein Ausschnitt von 3,8 x 2,5 mm wird gezeigt. Die Bilder wurden in konstanten Zeitintervallen von 10 sec aufgenommen. Die Pulswelle bewegt sich von rechts nach links auf die Kathode zu. Die laterale Instabilität breitet sich senkrecht zur Wanderungsrichtung der Pulswelle aus.

In Abbildung 8.7(a) ist die zweidimensionale Fourier-Transformation der Pulswelle aus Abbildung 8.4 zu sehen. Abbildung 8.7(b) zeigt die zweidimensionale Fourier-Transformation der Pulswelle aus Abbildung 8.6, die zusätzlich eine laterale Instabilität aufweist. Die Fourier-Analyse dieser Pulswelle zeigt im Gegensatz zu 8.7a eine weitere Fourier-Mode, welche senkrecht zur Fourier-Mode der einfachen Pulswelle verläuft. Das belegt eine gestiegene Komplexität der Wellenfront.



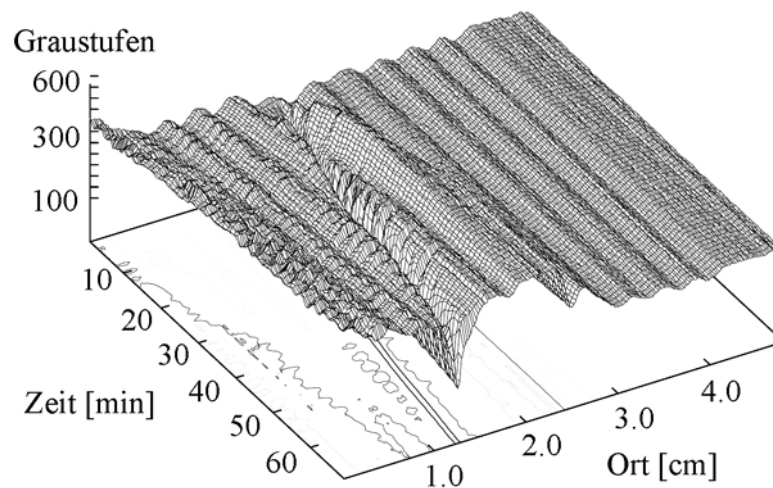
**Abbildung 8.7:** (a) Fourier-Transformation der planaren Wellenfront aus Abbildung 8.4. (b) Fourier-Transformation der Wellenfront aus Abbildung 8.6.

## 8.2 Karhunen-Loeve Zerlegung der experimentellen Daten

Um die Dynamik der feldinduzierten planaren Wellenfront quantitativ zu analysieren, wurde die Methode der KL-Zerlegung angewandt. Der Analyse liegen Daten zugrunde, die entlang der Längsachse des Gelstreifens aufgenommen wurden. Die Richtung senkrecht zum Feldvektor wird dabei ignoriert.

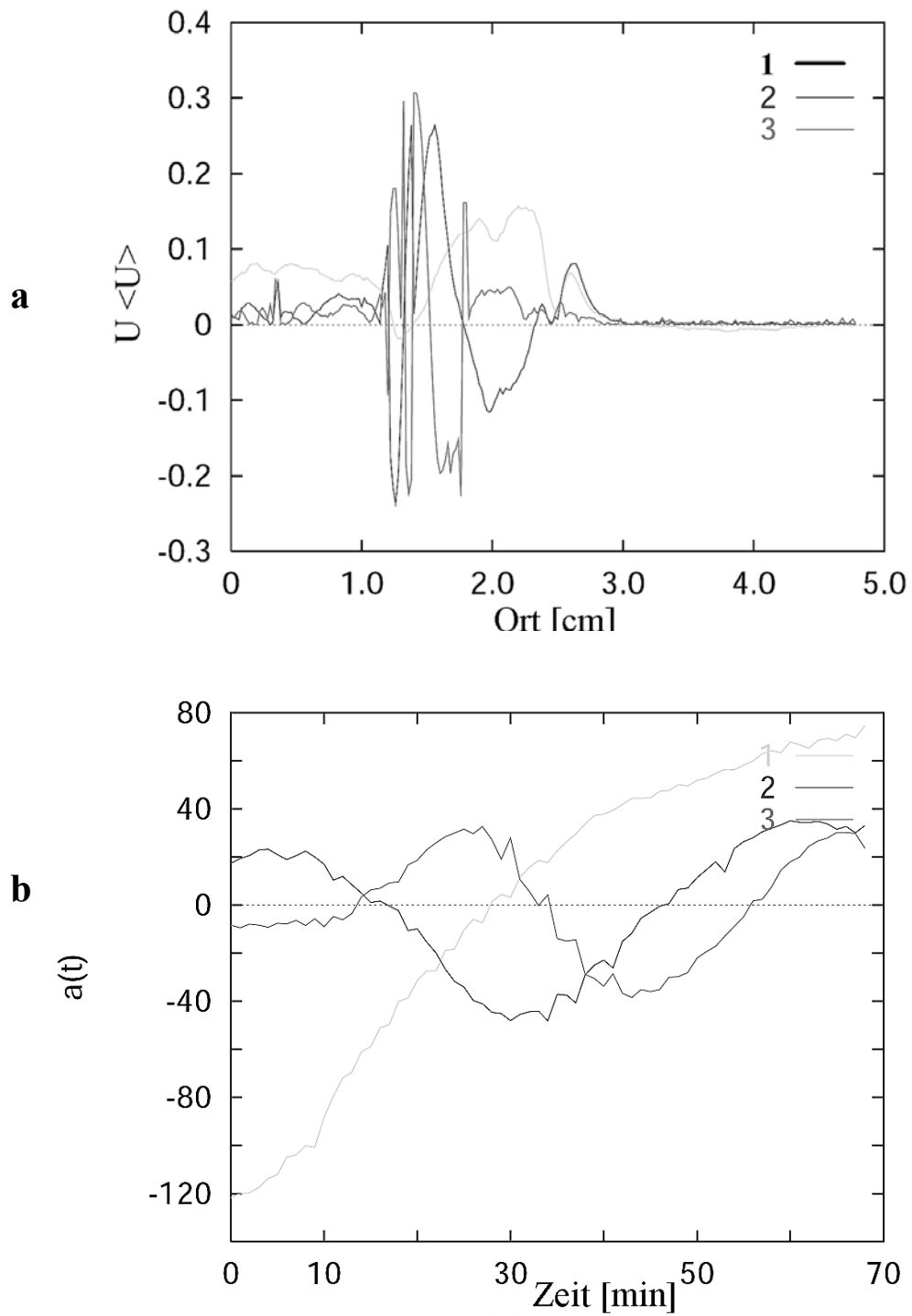
Abbildung 8.8 zeigt grafisch die zeitliche und räumliche Entwicklung der feldinduzierten planaren Wellenfront. Die Grafik wurde aus 134 einzelnen, zeitversetzten Linien, die die Graustufen entlang der Längsachse des Gelstreifens widerspiegeln, konstruiert. Die Linien

wurden in regelmäßigen Zeitabständen von 30 sec aus den schwarz-weiß Bildern der CCD-Kamera extrahiert. Jede Linie besteht aus 720 individuellen Punkten, das heißt, die Zeitachse erstreckt sich über ein Zeitintervall von 67 min und die Ortsachse schließt eine Strecke von 37,4 mm ein. Diese Daten, die die eindimensionale Dynamik entlang der Hauptachse des Systems beschreiben, wurden einer KL-Zerlegung unterworfen. Dabei repräsentieren kleine Graustufenwerte dunkle Regionen (Regionen mit hoher  $\text{MB}^+$  Konzentration) und umgekehrt. Das Tal, das in Abbildung 8.8 zu sehen ist, stellt somit die Pulswelle von oxidiertem Methylenblau dar.



**Abbildung 8.8:** Zeitlich und räumliche Entwicklung der strominduzierten planaren Wellenfront. Große Werte der Graustufen repräsentieren helle Regionen der Bilder und niedrige Werte der Graustufen stellen Regionen mit hoher  $\text{MB}^+$  Konzentration dar.

Die drei Hauptmoden, die aus der KL-Zerlegung (siehe Kapitel 3.8) resultieren und die zugehörigen Amplitudenfunktionen sind in Abbildung 8.9 dargestellt. Bei dieser Zerlegung enthält die erste Mode 76% der gesamten Energie, welche in dem Muster steckt, die zweite 9% und die dritte Mode enthält noch 5%. In der Nähe der Anode (zwischen 3 und 4 cm) sind alle Moden annähernd gleich Null. Das reflektiert die praktisch stationären Muster, welche in Abbildung 8.4 auf der rechten Seite des Gelstreifens zu sehen sind. In der näheren Umgebung der Kathode hingegen spiegeln die drei Haupt-KL-Moden den relativ komplexen Verlauf des Musters wider. Die Amplituden der Hauptmoden weisen Maxima



**Abbildung 8.9:** (a) Die durch KL-Zerlegung gewonnenen Basisfunktionen (Topos). (b) Amplitudenfunktionen der drei Haupt-KL-Moden (Chronos). Die Ziffern nehmen Bezug auf die Reihenfolge der Moden.

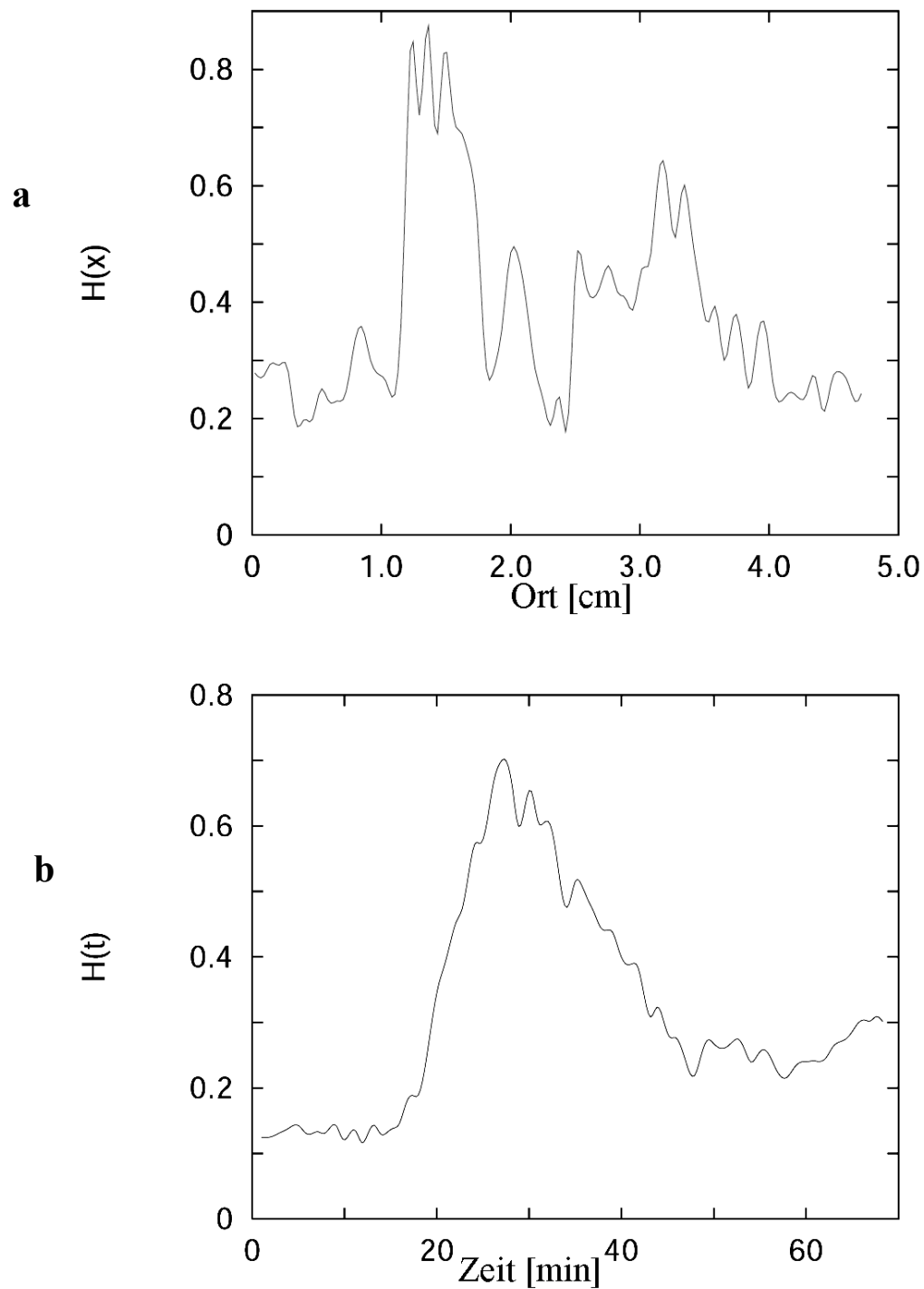
zwischen  $x = 1$  und  $2,5$  cm auf. Für die Dauer des Experiments beobachtet man, daß genau in dieser Region die Pulswelle wandert. Auch die Amplitudenfunktion der ersten KL-Mode steigt stetig an, was die Bewegung der Wellenfront durch das RDM-System belegt. Die Amplitudenfunktionen der zweiten und dritten Mode oszillieren mit einer Phasendifferenz von nahezu  $90^\circ$ . Diese Oszillationen werden durch kleine "Amplituden-Atmungen" am Rande des quasi-stationären Teils des Gelstreifens hervorgerufen.

Unter Verwendung der ersten 12 KL-Moden – welche mehr als 99% der Gesamtenergie des Musters enthalten – wurden entropieanaloge Maßzahlen berechnet (vgl. Kapitel 3.8). Die zeitlich- ( $H(x)$ ) und räumlich gemittelte Entropie ( $H(t)$ ) für die in Abbildung 8.8 gezeigte Wellenfront ist in Abbildung 8.10 dargestellt. Die globale Entropie errechnet sich zu  $H = 0,449$ . Die zeitlich gemittelte Entropie  $H(x)$  ist auffallend groß in der Region von  $x = 3$  cm und zwischen  $x = 1$  und  $2$  cm (vgl. Abbildung 8.10a). Diese Maxima stimmen mit dem komplex-dynamischen Verhalten am Ort der Entstehung ( $x = 3$  cm) der Pulswelle und dem Teil des Gelstreifens, in dem Wellenpropagation stattfindet, überein. In den Regionen, in denen keine Wellenfronten anzutreffen sind, sind die Werte der mittleren zeitlichen Entropie niedrig. Die räumliche Entropie Verteilung  $H(t)$  weist ein Maximum bei  $t = 25$  min auf (vgl. Abbildung 8.10b). Das entspricht genau dem Zeitpunkt, zu dem sich die strominduzierte Pulswelle vom quasi-stationären Teil des Punktmusters (rechter Teil in Abbildung 8.4) löst. Folglich ist der Ausschnitt des Gelstreifens zwischen den beiden Grenzgebieten – stationärer bzw. dynamischer Anteil des quasi-eindimensionalen Musters – der Teil, der die größte Dynamik aufweist.

### 8.3 Numerische Resultate

Detaillierte Informationen bezüglich den numerischen Simulationen befinden sich in folgenden Literaturstellen [125, 129, 147, 151-154].

Für die numerische Simulation wurde, wie auch schon in Kapitel 7, die Parameter aus Tabelle 4.2 und Tabelle 7.1 verwendet. Wie das externe elektrische Feld in den gekoppelten Differentialgleichungen realisiert ist, wird in der Arbeit von Münster bzw. Fecher et al. [147, 154] diskutiert. Unter Verwendung der oben erwähnten Parameter war es möglich eine Turinginstabilität aufzuzeigen, die zu inhomogenen Konzentrationsmustern führt. Die

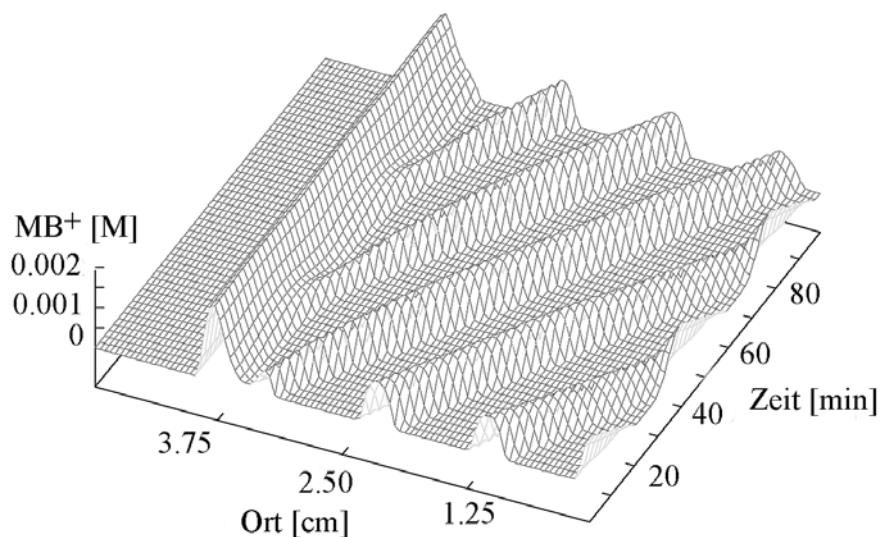


**Abbildung 8.10:** Entropiefunktionen als Maß für die Komplexität von chemischen Wellen in Ort und Zeit. (a) Berechnete, räumliche Verteilung der mittleren zeitlichen Entropie für die Pulswelle aus Abbildung 8.4. (b) Räumlich gemittelte Entropie für die feldinduzierte Pulswelle.



berechnete Wellenlänge des räumlich eindimensionalen Musters stimmt relativ gut mit den experimentell gefundenen Werten überein. Auch in Abwesenheit eines externen elektrischen Feldes findet man lokale Inhomogenitäten in der Intensität des elektrischen Feldes [154]. Diese kommen durch die unterschiedlichen Beweglichkeiten der ionischen Reaktionskomponenten zustande. Die eindimensionalen "Turing-Punkte" erzeugen eine elektrische Doppelschicht an ihren Rändern.

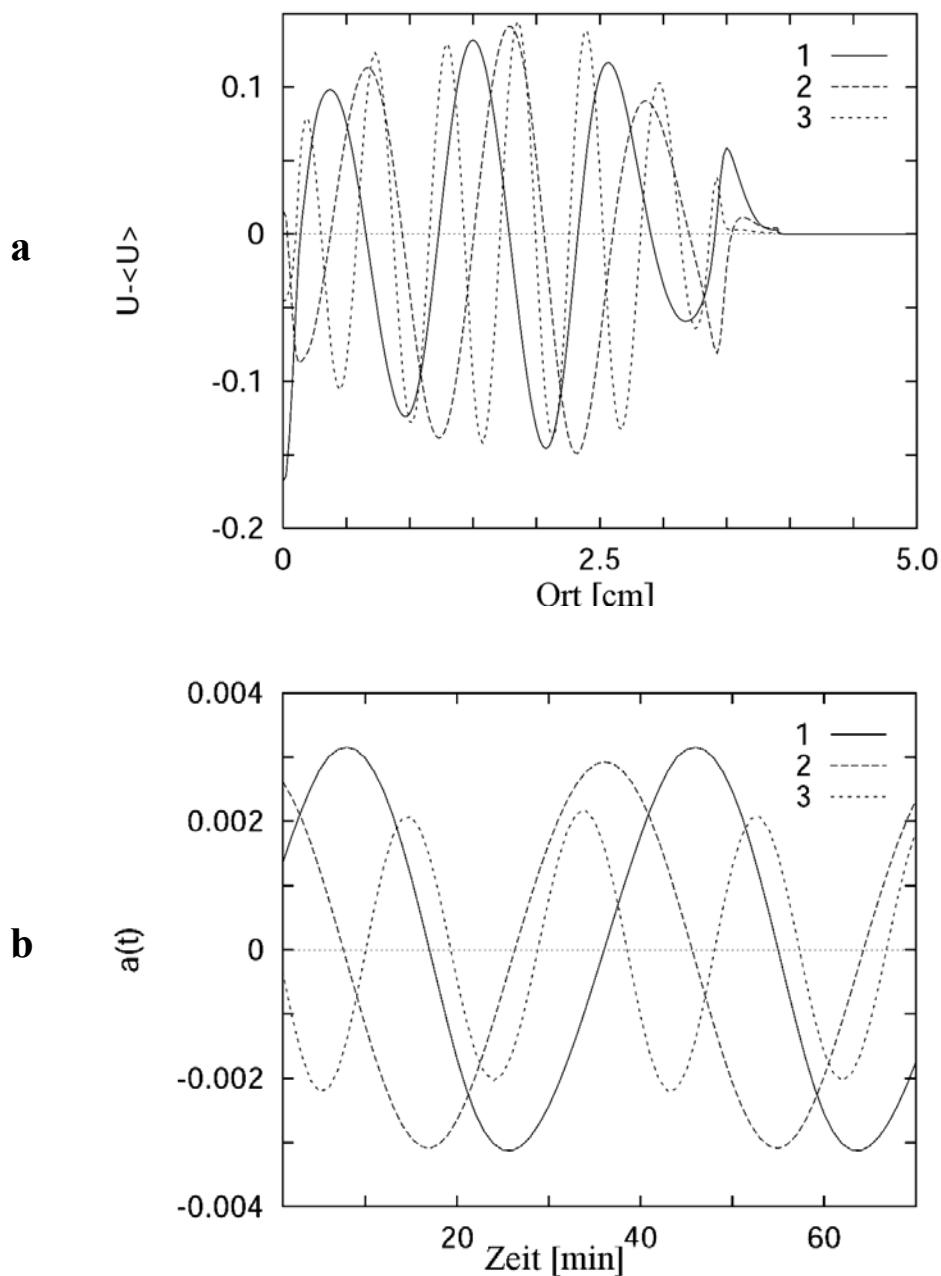
Wird ein elektrischer Strom durch das System geschickt, dann lösen sich die Punktmuster in ähnlicher Weise auf, wie das auch schon vorher im ionischen Brusselatormodell beobachtet werden konnte [146, 155]. Übersteigt der Strom einen Schwellenwert von 2,5 mA, dann beobachtet man eine stationäre Domäne, welche mit einer Domäne von wandernden Wellenfronten koexistiert. Dieses Verhalten ist in Abbildung 8.11 gezeigt. Ein stationärer Turing-Punkt emittiert Wellen von kleiner Amplitude, die in Richtung der Kathode laufen. Im vorangegangenen Experimentalteil konnte dieses Verhalten nicht exakt nachgestellt werden. Dort wurden unter den semi-batch Bedingungen maximal fünf bis sechs aufeinanderfolgende Pulswellen registriert. Diese Restriktion trifft für die Simulationen nicht zu. Hier können Wellenzüge von beliebiger Länge leicht realisiert werden. Folglich erlauben die Simulationen Vorhersagen über das "asymptotische" Verhalten der feldinduzierten Wellen zu machen.



**Abbildung 8.11:** Räumliche und zeitliche Entwicklung der strominduzierten Wellen im MBO-System. Der durch das System geschickte Strom betrug 4,5 mA.

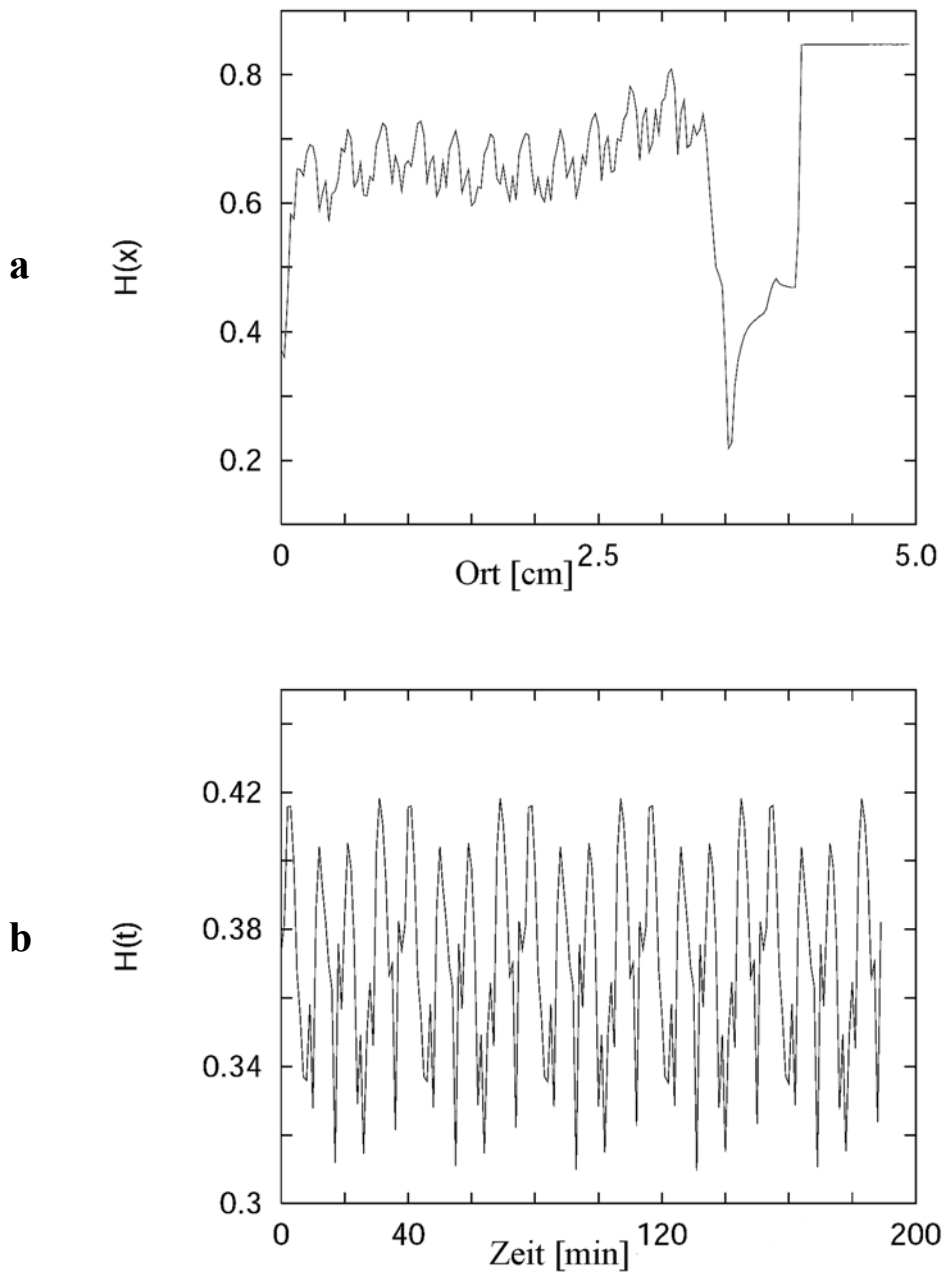
### 8.3.1 KL-Zerlegung der simulierten Daten

In den simulierten Daten kann eine größere Anzahl von aufeinanderfolgenden Wellenpulsen zur KL-Zerlegung herangezogen werden. In Abbildung 8.12 wurde eine Sequenz von 15 fortlaufenden Wellen zugrunde gelegt.



**Abbildung 8.12:** (a) Die energiereichsten KL-Moden für die feldinduzierten Wellen. (b) Die zu den führenden KL-Moden gehörigen Amplitudenfunktionen.

Die globale Entropie wurde zu  $H = 0,566$  bestimmt. Die räumliche und zeitliche Entropieverteilung ist in Abbildung 8.13 wiedergegeben.



**Abbildung 8.13:** (a) Zeitlich gemittelte räumliche Entropieverteilung; (b) Räumlich gemittelte Entwicklung der Entropie für die simulierten Wellen aus Abbildung 8.11.

Analog zu den Experimenten ist die Entropie an der Grenze zwischen der stationären und der oszillierenden Domäne am größten.

## 9. Stochastische Resonanz in einem bistabilen System

### 9.1 Theorie der stochastischen Resonanz

Das Phänomen der stochastischen Resonanz ist an einem recht simplen Modell zu erklären: dem Modell eines gedämpften Teilchens in einem symmetrischen Doppelmuldenpotential

$V(x) = \frac{1}{4}bx^4 - \frac{1}{2}ax^2$  das in Wechselwirkung mit seiner Umgebung (vgl. Abbildung 9.1)

steht [156]. Die Minima der Potentialkurve liegen bei  $x_m = \pm\sqrt{a/b}$ , und die Höhe des

Potentialwalls ist. Eine periodische Kraft kann man mathematisch wie folgt beschreiben:

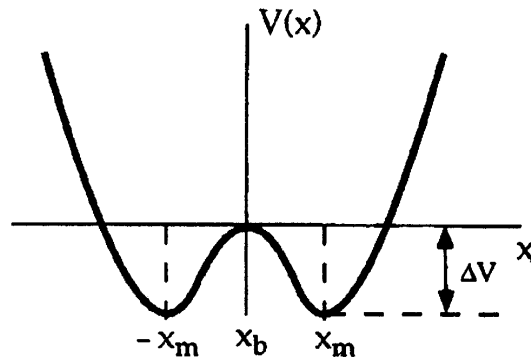
$F(t) = A_0 \cos(\omega t)$ . Man erhält also ein zeitabhängiges Potential

$V(x, t) = V(x) - A_0 \cos(\omega t)$ .  $\Delta V = a^2/(4b)$ . Das Teilchen wird nun fluktuierenden Kräften

ausgesetzt, beispielsweise durch Wechselwirkung mit einem Wärmebad. Die Übergangsrate zwischen den beiden Potentialmulden ist durch die Kramersche Rate gegeben [157]:

$$r_K = \frac{\omega_0 \omega_b}{2\pi\gamma} \exp\left(-\frac{\Delta V}{D}\right) \quad (9.1)$$

Dabei ist  $\omega_0^2 = V''(x_m)/m$  die quadratische Kreisfrequenz des Potentials in den Minima bei  $\pm x_m$  und  $\omega_b^2 = |V''(x_b)/m|$  die quadratische Kreisfrequenz an der Potentialobergrenze bei  $x_b$ .  $\Delta V$  ist die Höhe der Potentialbarriere, welche die beiden Minima trennt. Die Rauschintensität  $D = k_B T$  ist proportional zur Temperatur  $T$ .



**Abbildung 9.1:** Symmetrisches Doppelmuldenpotential. Beschreibung vgl. Text.

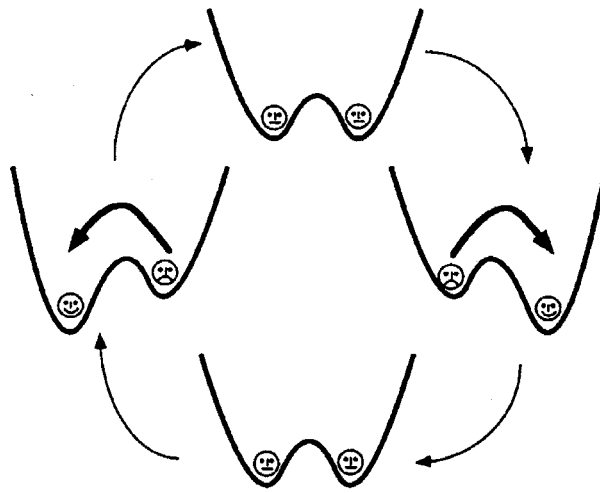
Schon für kleine Werte von  $A_0$  führt dies zu einer periodischen Änderung von  $\Delta V$  (vgl. Abbildung 9.2). Dennoch ist die periodische Kraft alleine zu schwach, um das Teilchen gleichförmig von der einen in die andere Potentialmulde zu treiben. Das rauschinduzierte "Springen" zwischen den Potentialmulden kann mit der schwachen periodischen Kraft  $F(t)$  synchronisiert werden. Diese statistische Synchronisation findet dann statt, wenn die durchschnittliche Verweilzeit  $T_K(D) = 1/r_K$  zwischen zwei rauschinduzierten Übergängen gleich der *halben* Periodendauer  $T_\omega$  der periodischen Kraft ist. Das führt zu der "passenden" Zeitskalen-Einteilung, die für die stochastische Resonanz nötig ist:

$$2T_K(D) = T_\omega \quad (9.2)$$

In einem Doppelminimumpotential manifestiert sich stochastische Resonanz, wenn die Frequenz der induzierten Barriereüberquerungen mit der, des schwachen "periodischen Treibens" des Doppelminimumpotentials, synchron ist [158, 159]. Für eine gegebene

Periode  $\omega$ , können die passenden zeitlichen Bedingungen erfüllt werden, indem man den Rauschlevel  $D_{\max}$  so wählt, wie es Gleichung (9.2) verlangt.

Das Phänomen der "Stochastische Resonanz" wurde zum ersten Mal von Benzi et al. 1981 vorgeschlagen [160-162]. Dabei ging es um die Erklärung des periodischen Auftretens von Eiszeiten. Die über  $10^6$  Jahre beobachtete Periode beträgt in etwa  $10^5$  Jahre [163-166]. Die einzige vergleichbare Zeitskala ist die periodische Modulation der Exzentrizität der Erdbahn. Sie führt zu einer periodischen Modulation des Energieflusses von der Sonne mit einer Abweichung von 0.1%. Ob dies tatsächlich die Periode der Eiszeit erklärt, ist aber umstritten [167-170].



**Abbildung 9.2:** Die passende "Dosis" an Rauschen macht das "traurige Gesicht" zu einem "lachenden", wenn es ihm durch synchronisierte Barrierübergänge erlaubt wird, im stabileren Minimum zu verweilen.

Experimentell wurde die stochastische Resonanz zunächst in elektronischen Systemen (Schmitt-Trigger) [171] und in bistabilen Ringlasern beobachtet [172]. Über die Jahre wurde der Begriff der stochastischen Resonanz so ausgeweitet, daß er eine große Anzahl von unterschiedlichen Mechanismen enthielt. In biologischen Systemen wurde sie in Nervenzellen nachgewiesen: stochastische Resonanz wurde in Neuronen von Mechanorezeptoren, die im fächerartigen Schwanz von Flußkrebse lokalisiert sind [173], und in Haarzellen von Grillen [174], demonstriert. Es gibt eine Reihe von Systemen, die

stochastische Resonanz zeigen oder zumindest als Kandidat für solche Systeme gelten. Einen sehr guten Überblick liefert der Übersichtsartikel von Gammaitoni et al. [156].

## **9.2 Stochastische Resonanz bei der durch Kupfer(II)ionen katalysierten Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff**

Nichtlineare Phänomene wurden in verschiedenartigen chemischen Reaktionen gefunden [102, 175-179]. Die katalytische Autoxidation von verschiedenen Substraten durch Luftsauerstoff ist nur eines von vielen Beispielen. Diese Klasse von Reaktionen wurde in geschlossenen (batch), halboffenen (semibatch) und auch in Durchfluß-Reaktoren (CSTR) untersucht [102, 175-181]. Zu dem am besten untersuchten System unter diesen Reaktionen gehört die durch Meerretichperoxidase katalysiert Oxidation von NADH durch O<sub>2</sub>, auch bekannt als "Peroxidase-Oxidase (PO) Reaktion" [181]. Die Cobalt-katalysierte Luftsauerstoff-Oxidation von Benzaldehyd ist eine weitere Autoxidation, bei der oszillatives Verhalten beobachtet wurde [182-184].

Metallionen oder deren koordinierte Verbindungen – soweit sie in oszillierenden chemischen Reaktionen auftreten – dienen nur als Katalysatoren. Hervorzuheben sind hierbei die große Anzahl von Kupfer(II)-katalysierten Reaktionen [185-190].

Im Folgenden wird über nichtlineare Phänomene, welche bei der Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(II)ionen auftreten, berichtet. Das dynamische Verhalten wird im geschlossenen Reaktor durch Variation der Anfangskonzentrationen von H<sub>2</sub>Asc und des Kupfer(II)komplexes, und im CSTR, ebenfalls durch Änderungen der Einflußkonzentrationen und zusätzlich durch Variation der Flußrate ( $k_f$ ), studiert. Es wird demonstriert, wie durch periodische und stochastische Störungen der Flußrate, das Auftreten von stochastischer Resonanz zu beobachten ist.

Die Experimente wurden mit dem Aufbau aus Abbildung 5.8 durchgeführt. Die verwendeten Reagenzien und deren Konzentrationen sind in Kapitel 5.2 aufgeführt. Stammlösungen der Ascorbinsäure wurden vor jedem Experiment frisch hergestellt. Der batch-Reaktor besitzt ein Volumen von 40 ml und wird für die Dauer der Experimente auf

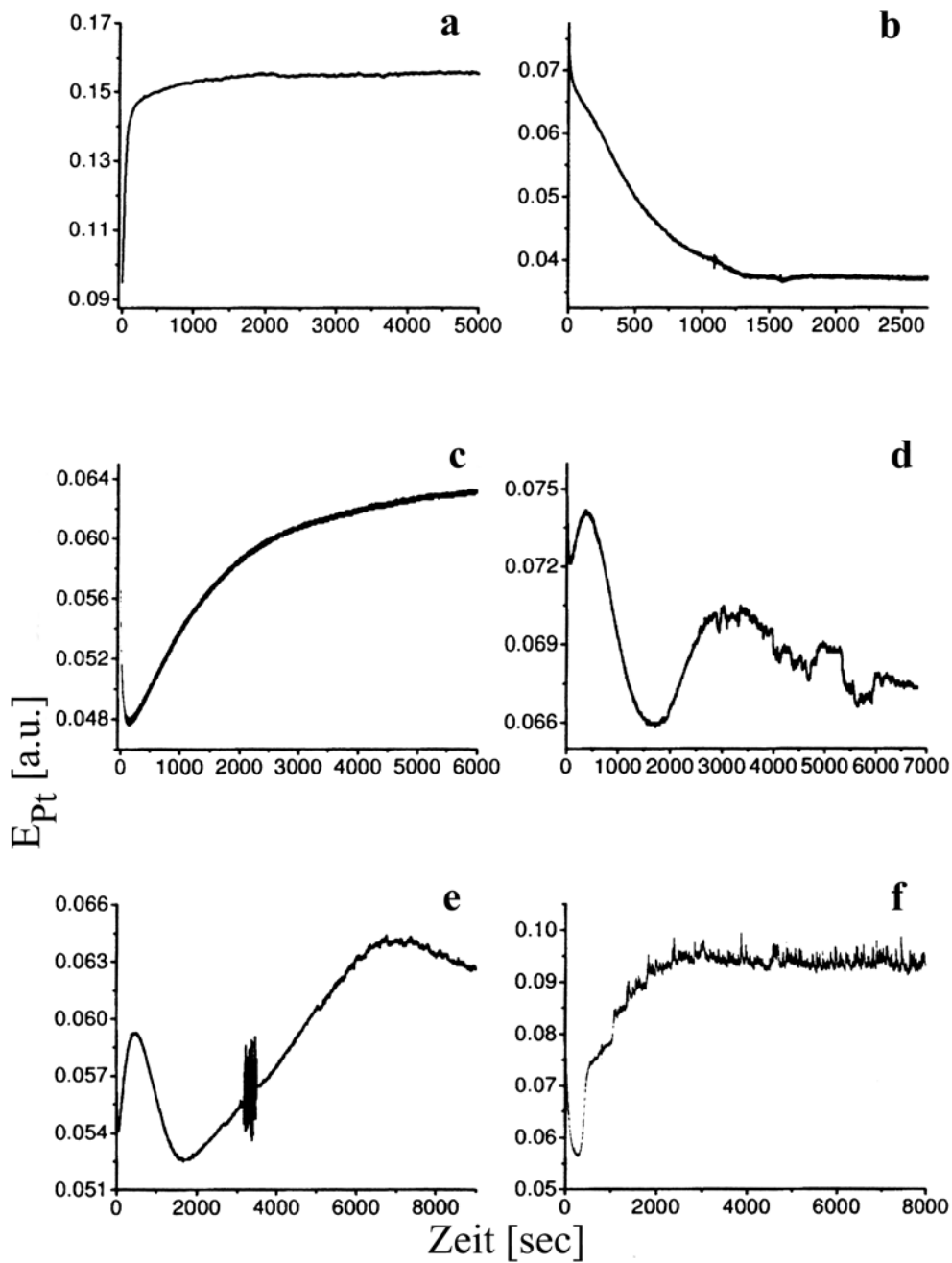
einer konstanten Temperatur von  $298.0 \pm 0.1$  K gehalten. In allen batch-Experimenten enthielt die Reaktionsmischung  $6.0 \times 10^{-5}$  M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $0.04$  M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Untersuchungen im temperierten CSTR wurden bei  $T = 298.0 \pm 0.1$  K durchgeführt. Durch messen des Elektrodenpotentials der Platinelektrode, mit einer Silber/Silberchlorid Referenzelektrode, wurde die Reaktion im CSTR verfolgt. Die Signale wurden mit einem Laborrechner als Funktion der Zeit mit einer Abtastfrequenz von  $10\text{s}^{-1}$  aufgezeichnet. Die Konzentrationen im CSTR sind wie folgt:  $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \times 10^{-4}$  M,  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.0 \times 10^{-6}$  M,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6.0 \times 10^{-5}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.04$  M. Der Index 0 steht für die fiktive Konzentration die nach dem Mischen der Stammlösungen vorherrschen würde, wenn keine Reaktion stattfände.

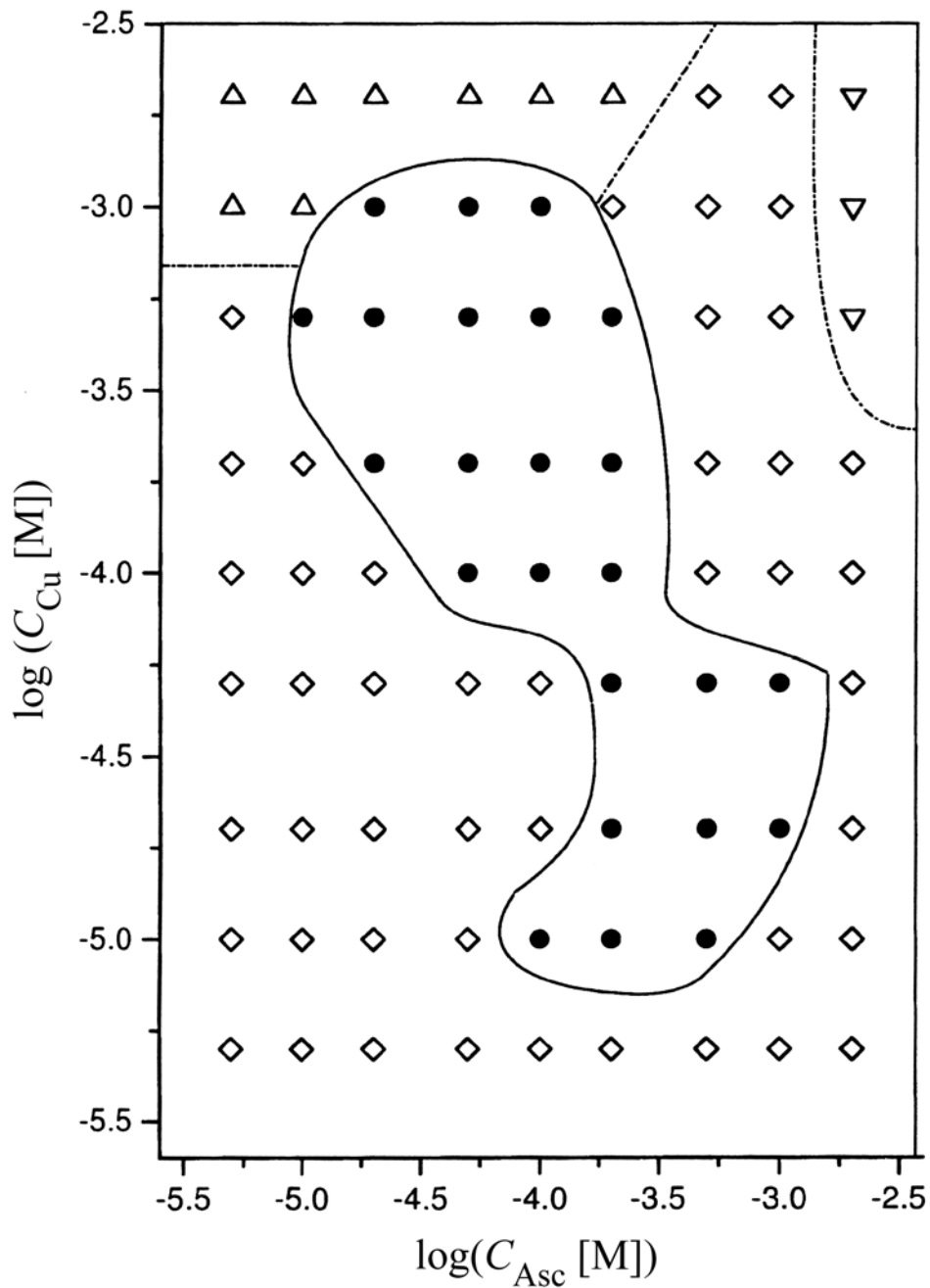
### 9.2.1 Batch-Experimente

Die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(II)ionen im geschlossenen System zeigt, je nach Anfangskonzentration der Ascorbinsäure und des  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen, unterschiedliche quasi-stationäre Zustände. Typische Zeitserien des Elektrodenpotentials der Platinelektrode sind in Abbildung 9.3 zu sehen. Im Zustandsdiagramm (Abb. 9.4) sind die Anfangskonzentrationen von Ascorbinsäure ( $C_{\text{Asc}}$ ) und Kupfer(II)ionen ( $C_{\text{Cu}}$ ) gegeneinander aufgetragen. Die Region, welche mit nach oben zeigenden Dreiecken gekennzeichnet ist (Abb. 9.4), und auch bei höheren Anfangswerten von  $C_{\text{Cu}}$ , steigt das Pt-Elektrodenpotential monoton mit der Zeit an (vgl. Abb. 9.3(a)) und erreicht dann einen nahezu konstanten Wert. In Regionen mit großen (gekennzeichnet mit nach unten weisenden Dreiecken) und sehr großen Anfangskonzentrationen der Ascorbinsäure, verringert sich das Pt-Elektrodenpotential monoton (vgl. Abb. 9.3(b)). Bei niedrigen  $\text{Cu}^{2+}$ -Anfangskonzentrationen wurde komplexes nichtmonotones Verhalten der transienten Regime beobachtet. In der durch Rauten gekennzeichneten Region (Abb. 9.4), zeigt das Pt-Elektrodenpotential zuerst einen Potentialeinbruch, bevor es nach einiger Zeit wieder zu steigen beginnt (vgl. Abb. 9.3(c)). Im Gebiet mit gefüllten Kreisen beobachtet man verschiedenartig komplexe transiente Regime. Ein Beispiel ist in Abb. 9.3(d) gezeigt, wo gedämpfte Oszillationen mit einer Periodendauer von 2000-3000 sec zu sehen sind.





**Abbildung 9.3:** Zeitserien, die verschiedene quasi-stationäre Zustände illustrieren, welche in batch-Experimenten mit folgenden Anfangskonzentrationen zu beobachten sind: (a)  $C_{Asc} = 1.0 \times 10^{-5}$  M,  $C_{Cu} = 1.0 \times 10^{-3}$  M; (b)  $C_{Asc} = 1.0 \times 10^{-2}$  M,  $C_{Cu} = 1.0 \times 10^{-5}$  M; (c)  $C_{Asc} = 1.0 \times 10^{-5}$  M,  $C_{Cu} = 1.0 \times 10^{-4}$  M; (d)  $C_{Asc} = 5.0 \times 10^{-4}$  M,  $C_{Cu} = 5.0 \times 10^{-5}$  M; (e)  $C_{Asc} = 1.0 \times 10^{-3}$  M,  $C_{Cu} = 5.0 \times 10^{-5}$  M; (f)  $C_{Asc} = 1.0 \times 10^{-4}$  M,  $C_{Cu} = 1.0 \times 10^{-4}$  M. Jede der Reaktionslösungen enthalten außerdem  $6.0 \times 10^{-5}$  M  $H_2SO_4$  und 0.04 M  $Na_2SO_4$ .



**Abbildung 9.4:** Zustandsdiagramm des Systems bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen der Reagenzien im batch-Reaktor.  $\triangle$  - monotones Anwachsen des Pt-Elektrodenpotentials [Abb. 9.3(a)];  $\nabla$  - monotones Abfallen des Pt-Potentials [Abb. 9.3(b)];  $\diamond$  - Pt-Elektrodenpotential nimmt zuerst ab, um dann mit der Zeit anzuwachsen [Abb. 9.3(c)];  $\bullet$  - unterschiedliche nicht monotone transiente Regime [Abb. 9.3(d-f)].

Ein weiteres Beispiel stellt Abb. 9.3(e) dar. Es sind gebündelte Spitzen zwischen zwei Oszillationen zu erkennen. Bei anderen Anfangskonzentrationen in dieser Region beobachtet man langlebige, irreguläre Oszillationen, die kleine Spitzen hervorbringen, wie sie in Abbildung 9.3(f) gezeigt sind.

Aus den Daten wird ersichtlich, daß das System gegenüber Änderungen der Anfangskonzentrationen von Ascorbinsäure und Kupfer(II)ionen empfindlich reagiert. Im Besonderen kann man aus Abbildung 9.3(a, b) und 9.4 (Gebiete mit nach unten und nach oben gerichtete Dreiecken) sehen, daß das System zwei unterschiedliche quasi-stationäre Zustände - abhängig von den Anfangsbedingungen - besitzt. Diese Beobachtung zeigt, daß die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Anwesenheit von  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen durch ein *transiente Bistabilität* gekennzeichnet ist. Von einer ähnlichen Bistabilität wurde schon in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion berichtet [191, 192]. Hält man die Einflußkonzentration von Ascorbinsäure - in der Region, die mit schwarzen Kreisen in Abbildung 9.4 gekennzeichnet ist - konstant und variiert die Einflußkonzentration von Kupfer(II)ionen und die Fließgeschwindigkeit, dann ist es möglich, verschiedene stationäre Zustände im CSTR zu beobachten.

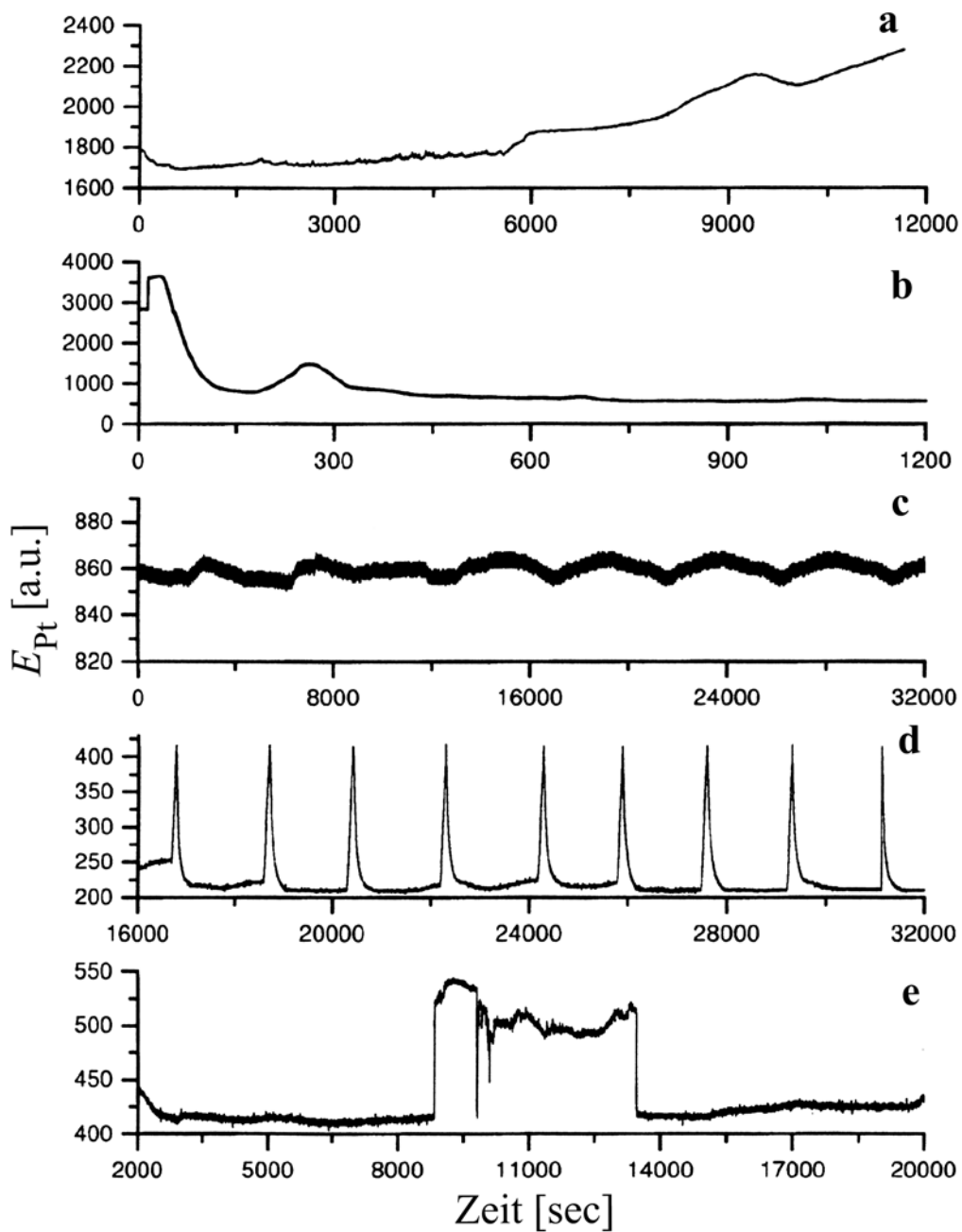
### 9.2.2 CSTR Experimente

In den CSTR Experimenten wird die Einflußkonzentration von Ascorbinsäure konstant bei  $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  gehalten. Durch Änderung der Kupfer(II)ionen Konzentration und der Fließgeschwindigkeit kann man beobachten, wie das System verschiedene dynamische Zustände aufsucht. Einige dieser Zustände sind in Abbildung 9.5 gezeigt. So zeigen die Abbildungen 9.5(a) und (b) gedämpfte Oszillationen, die im Laufe des Experiments auftreten. In Abbildung 9.5(c) sind Oszillationen mit kleiner Amplitude zu sehen, wohingegen Abbildung 9.5(d) Relaxationsoszillationen mit großer Amplitude zeigt. Andere Einflußkonzentrationen der Kupfer(II)ionen haben einen metastabilen Zustand, wie in Abbildung 9.5(e) dargestellt, zur Folge.

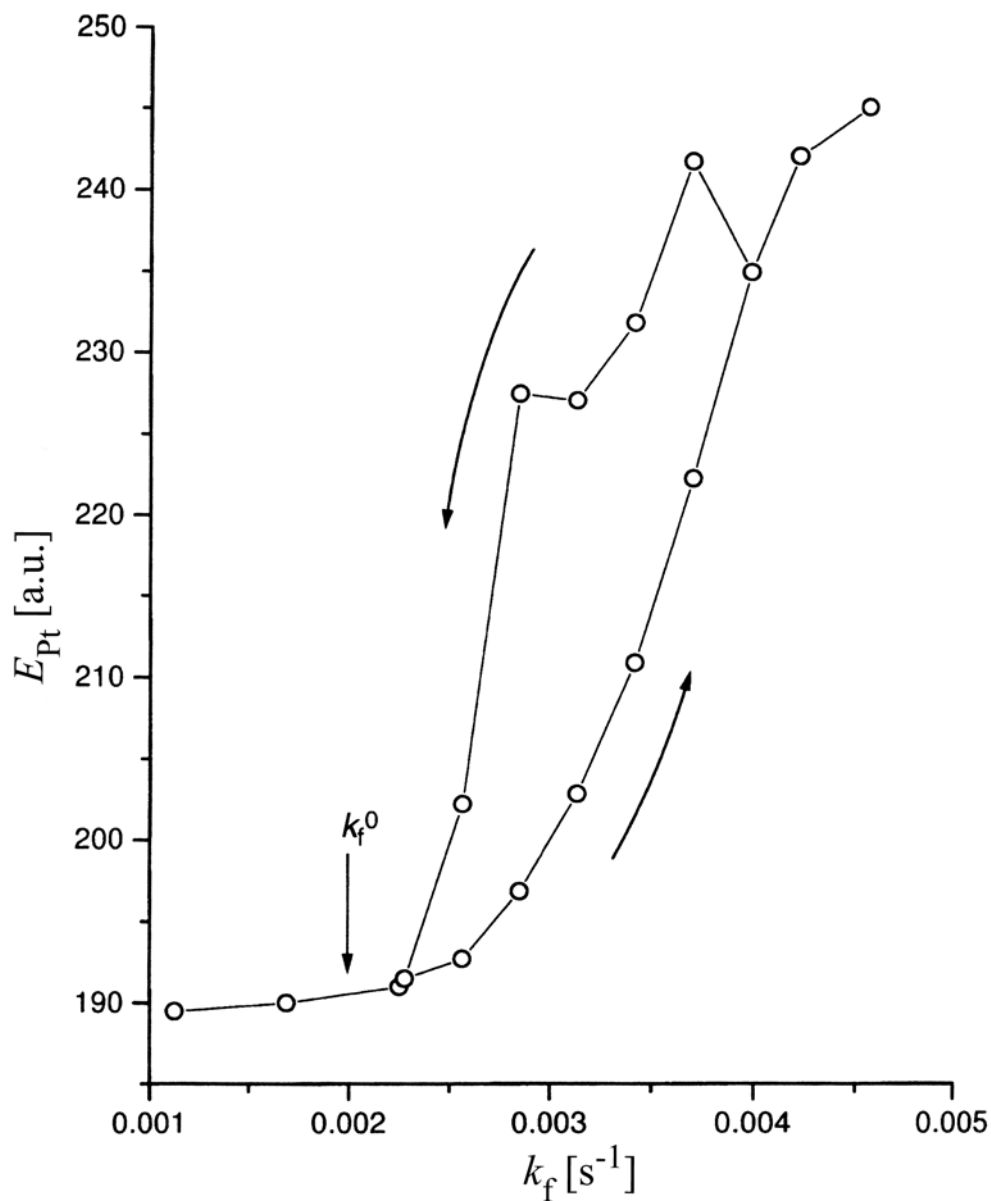
Die Autoxidation von Ascorbinsäure, welche durch Kupfer(II)ionen katalysiert wird, zeigt im CSTR eine Hysterese. Abbildung 9.6 gibt die Systemantwort auf eine Variierung der

Flußrate ( $k_f$ ) wieder. Bei kleinen Flußraten befindet sich das System in einem stationären Zustand, der durch ein niedriges Pt-Elektrodenpotential gekennzeichnet ist. Wird die Flußrate sukzessive erhöht, so folgt das System dem unteren Zweig um, dann schließlich einen zweiten stationären Zustand zu erreichen, der durch ein größeres Pt-Elektrodenpotential charakterisiert ist. Der Übergang vom unteren zum oberen Zweig geschieht in der Nähe von  $k_f = 0.0037 \text{ s}^{-1}$ . Verändert man  $k_f$  hin zu kleineren Werten, so folgt das System zuerst dem oberen Zweig, um schließlich in der Nähe von  $k_f = 0.0023 \text{ s}^{-1}$  zum unteren Zweig zurückzukehren. Somit koexistieren zwei stabile stationäre Zustände im Intervall von  $k_f = 0.0023 - 0.0037 \text{ s}^{-1}$ . Zu erwähnen ist, daß das Hysterese-Verhalten, wie es in Abbildung 9.6 dargestellt ist, sich qualitativ von typischen Hysteresen, die man in bistabilen chemischen Systemen beobachtet, unterscheidet. Für gewöhnlich sind Übergänge zwischen zwei koexistierenden stabilen Zuständen dadurch charakterisiert, daß sie sehr scharf sind. In diesem Fall ist der Übergang vom unteren zum oberen Zweig sanft. Der Weg von oben nach unten dagegen ist steil abfallend, wobei der Punkt bei  $k_f = 0.0023 \text{ s}^{-1}$  durch eine kritische Verlangsamung zu Stande kommt.

Die experimentellen Daten werden im Diagramm in Abbildung 9.7 zusammengefaßt. Die Abbildung repräsentiert das Bifurkationsdiagramm des Systems in der  $k_f - [\text{Cu}^{2+}]_0$  Ebene. In den Abbildungen stehen weiße Kreise für stationäre Zustände, schwarze Kreise signalisieren oszillatives Verhalten und schwarze Rauten kennzeichnen Regionen, in denen man Bistabilität antrifft. Das Diagramm wird auch "gekreuztes Phasendiagramm" genannt, was für viele chemische Oszillatoren charakteristisch ist [102, 175-178]. Aufgebaut ist es aus Regionen von Bistabilitäten und Oszillationen, welche durch Gebiete von stationären Zuständen getrennt werden. Bistabilitäten und Oszillationen besitzen in diesem Diagramm einen Schnittpunkt. Man nennt diesen Punkt "Takens-Bogdanov-Punkt" [193, 194]. Dieser Punkt ist in Abbildung 9.7 durch einen Stern gekennzeichnet. Theoretisch müßten es zwei Punkte sein, weil die Linie der Hopf-Bifurkation eine stetige Funktion ist und deshalb keinen Punkt besitzen kann, der nicht differenzierbar ist. Die Bistabilität hingegen besitzt einen solchen Punkt (Cusp-Punkt), deshalb besteht der "Schnittpunkt" zwischen beiden Bifurkationen aus zwei eng benachbarten Punkten. Wegen der eingeschränkten experimentellen Auflösung kann man diese zwei Punkte im Experiment nicht getrennt sichtbar machen. Am Takens-Bogdanov-Punkt ist die Linearisierung der Dynamik des



**Abbildung 9.5:** Die Zeitserien spiegeln die unterschiedlichen Regime, die im CSTR beobachtet werden, wider. Die einzelnen Zeitserien sind bei folgenden Anfangsbedingungen zu sehen: (a)  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $k_f = 0.00113 \text{ s}^{-1}$ ; (b)  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $k_f = 0.00242 \text{ s}^{-1}$ ; (c)  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3.25 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $k_f = 0.00113 \text{ s}^{-1}$ ; (d)  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $k_f = 0.00141 \text{ s}^{-1}$ ; (e)  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.65 \times 10^{-6} \text{ M}$ ,  $k_f = 0.00208 \text{ s}^{-1}$ . Einflußkonzentrationen anderer Reaktionspartner sind konstant gehalten:  $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  und  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.04 \text{ M}$ .

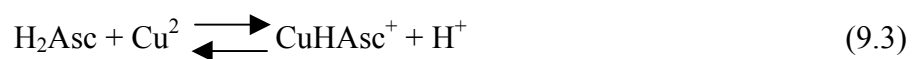


**Abbildung 9.6:** Systemantwort in Abhängigkeit von der Flußrate bei folgenden Einflußkonzentrationen der Reaktionsteilnehmer:  $[H_2Asc]_0 = 5.0 \times 10^{-4}$  M;  $[Cu^{2+}]_0 = 2.0 \times 10^{-6}$  M;  $[H_2SO_4]_0 = 6.0 \times 10^{-5}$  M;  $[Na_2SO_4]_0 = 0.04$  M.

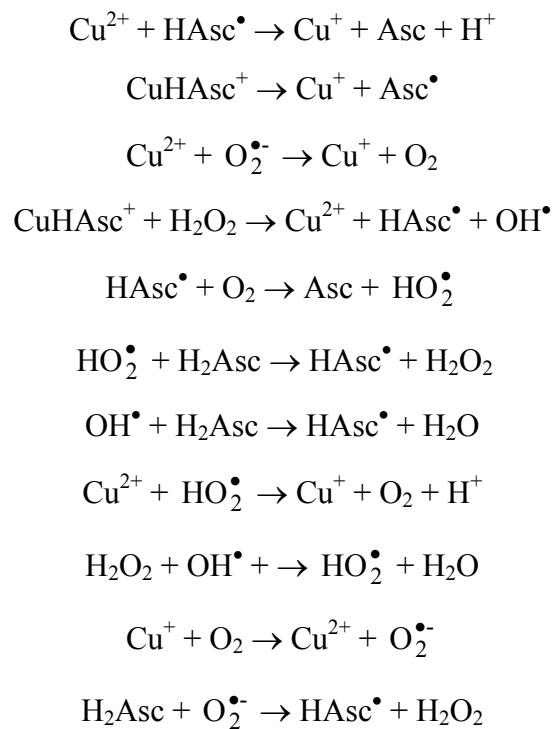
Systems nicht länger erlaubt, d.h. es ist nicht sinnvoll eine Jacobi-Matrix aufzuschreiben. In der Nähe dieses Punktes der Co-Dimension Zwei ist das dynamische Verhalten des Systems viel zu komplex und man kann nicht vorhersagen wie es sich entwickeln wird. Dies hat zur Folge, daß das System eine bemerkenswerte Empfindlichkeit gegenüber Störungen besitzt. Die Daten, die in Abbildung 9.5(e) zu sehen sind, belegen diesen Sachverhalt. In der Nähe

des Takens-Bogdanov-Punktes springt das System zwischen zwei stationären Zuständen hin und her und zeigt zeitweise oszillatives Verhalten. Die Existenz eines gekreuzten Phasendiagrammes deutet darauf hin, daß ein oszillativer Zustand über eine sub- oder superkritische Hopf-Bifurkationen zu erreichen ist. Um herauszufinden welche Art der Bifurkation vorliegt, ist es hilfreich die Abhängigkeit der Oszillationsperiode bzw. der Oszillationsamplitude von den Kontrollparametern zu untersuchen. In Abbildung 9.8 ist die Abhängigkeit des Amplitudenquadrates der Oszillation (a) bzw. der Oszillationsfrequenz (b) von der Flußrate gezeigt. Eine lineare Abhängigkeit des Amplitudenquadrates der Oszillation von der Flußrate wird zwischen  $k_f = 0.00124 - 0.00141 \text{ s}^{-1}$  beobachtet. Das bedeutet, daß bei niedrigen Flußraten ( $k_f = 0.00124 \text{ s}^{-1}$ ) Oszillationen über eine superkritische Hopf-Bifurkation entstehen. Bei diesem Wert der Flußrate ist die Oszillationsfrequenz nahezu konstant. Geht man über zu höheren Werten der Flußrate ( $k_f > 0.00141 \text{ s}^{-1}$ ), bleibt die Amplitude der Oszillation annähernd gleich (Abbildung 9.8(a)), wohingegen die Oszillationsperiode deutlich ansteigt (Abbildung 9.8(b)). Das hat zur Folge, daß die Oszillationen durch einen homoklinischen Orbit verschwinden, also über die Trajektorie des Orbits zurück auf einen stabilen Knoten laufen.

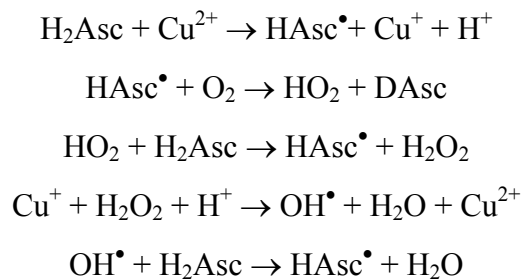
Ein gekreuztes Phasendiagramm (vgl. Abb. 9.7) ist bei nichtlinearen chemischen Systemen häufig anzutreffen, besonders in solchen, die sich durch eine Autokatalyse 1. Ordnung auszeichnen, wenn die Reaktion in einem CSTR verfolgt wird [102, 175-178]. Daher lassen die vorangestellten Ergebnisse Rückschlüsse auf eine Autokatalyse im Ascorbinsäure/Kupfer(II)/Sauerstoff-System zu. Für die Autokatalyse sind vermutlich folgende Reaktionsschritte verantwortlich. Eingeleitet wird der Prozeß durch nachstehende Reaktion [195]:



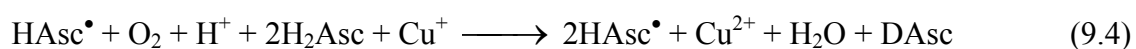
Nach dieser Gleichung tauchen im System Ascorbinsäure- und Kupfer(I)- Radikale auf. Beide Spezies könnten mit sauerstoffhaltigen Reaktionspartnern reagieren und so eine autokatalytische Rückkopplung verursachen. Im Einzelnen sind das die folgenden Reaktionsschritte die eine autokatalytische Bildung von Ascorbinsäure-Radikale vermuten lassen:



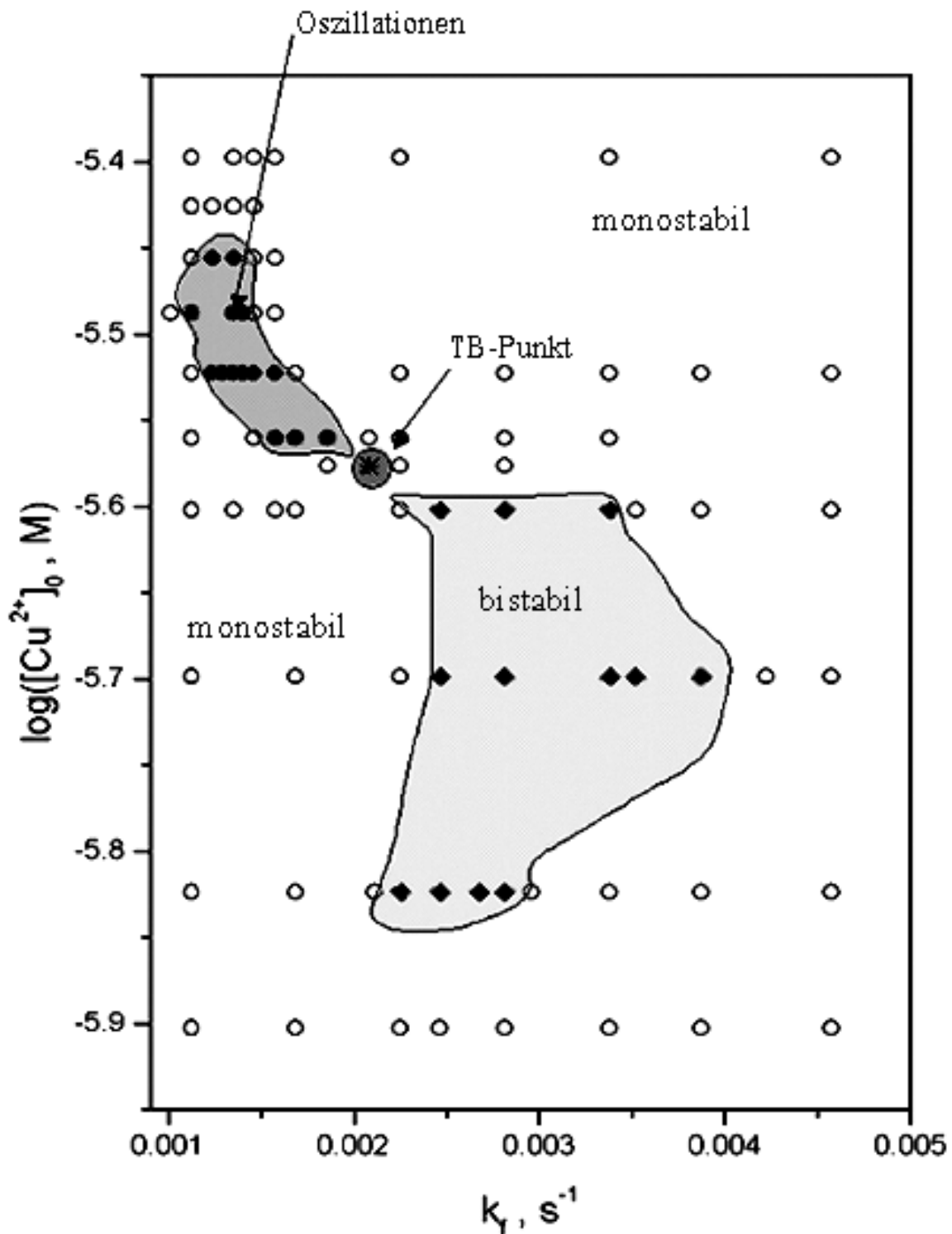
Dies 11 Reaktionen führen zu chemisch realistische Ergebnissen, wenn man sie in Simulationen verwendet. Die Nichtlinearität beziehungsweise ein Modell für die Rückkopplung wird durch nachstehende Reaktionsgleichungen zum Ausdruck gebracht:



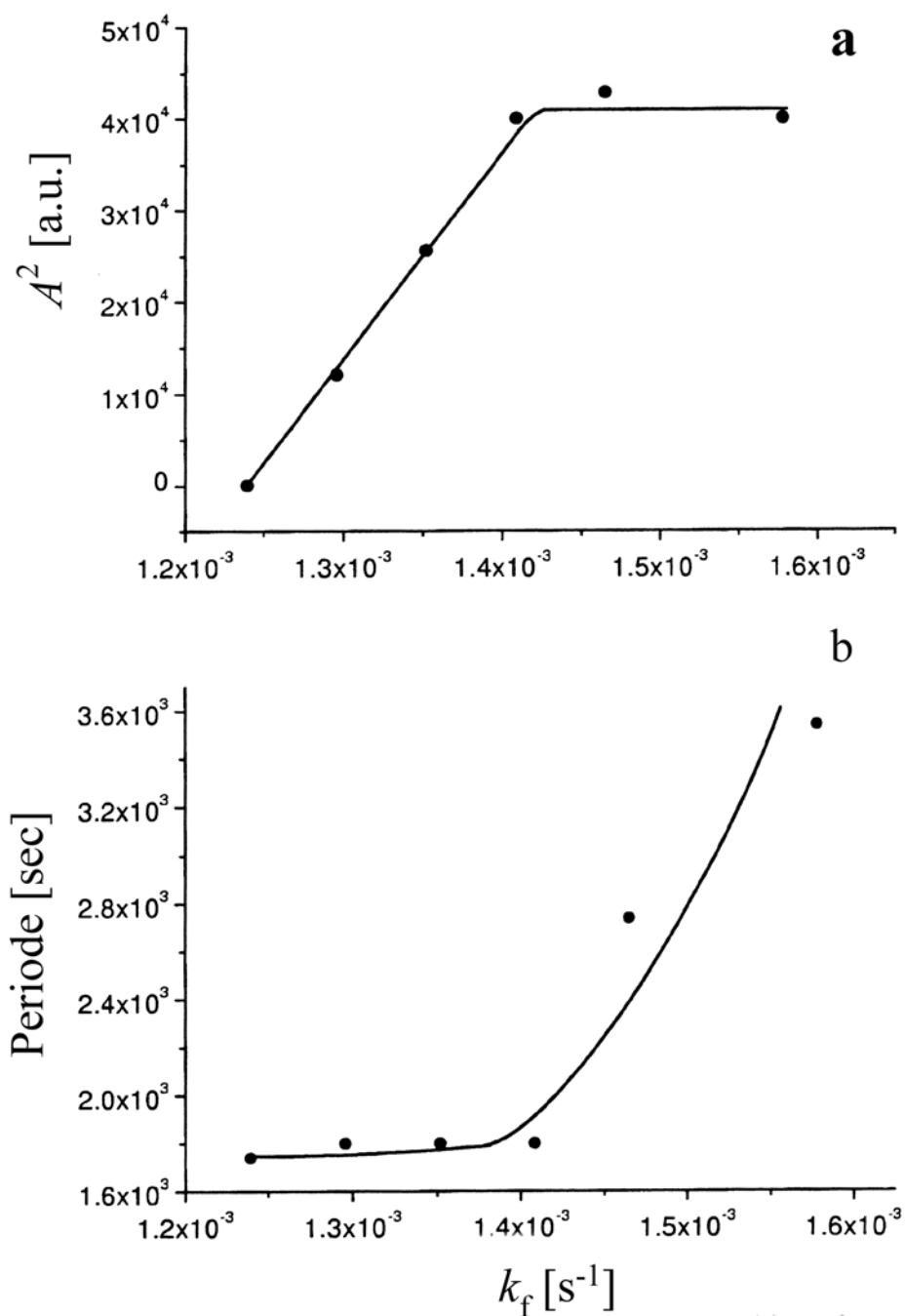
Auf Grundlage der vorangegangenen Reaktionsschritte [195-198], läßt sich die Autokatalyse in der Kupfer(II) katalysierten Autoxidation von Ascorbinsäure wie folgt formulieren:







**Abbildung 9.7:** Dynamisches Bifurkationsdiagramm des Ascorbinsäure/Kupfer(II)/Sauerstoff-Systems in der  $k_f$  -  $[\text{Cu}^{2+}]_0$ -Ebene. Konstante Einflußkonzentrationen sind:  $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.04 \text{ M}$ . Symbole: ○ - stationärer Zustand; ● - Oszillationen; ◆ - Bistabilität. Der (\*) markiert den Takens-Bogdanov Punkt.



**Abbildung 9.8:** Abhängigkeit des Amplitudenquadrates der Oszillation (a) bzw. der Oszillationsperiode (b) von der Flußrate bei folgenden Reaktorkonzentrationen:  $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \times 10^{-4}$  M;  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 3.0 \times 10^{-6}$  M;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6.0 \times 10^{-5}$  M;  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.04$  M.

Wobei DAsc für Dehydroascorbinsäure steht. Die Autokatalyse bezüglich der Asc-Radikale erklärt das nichtlineare Verhalten im CSTR. Vergleicht man die Autokatalyse der radikalischen Spezies im Ascorbinsäure/Kupfer(II) /Sauerstoff –System mit z.B. der Autokatalyse von HS-Radikale im MBO-System, so scheinen diese sehr ähnlich zu sein.

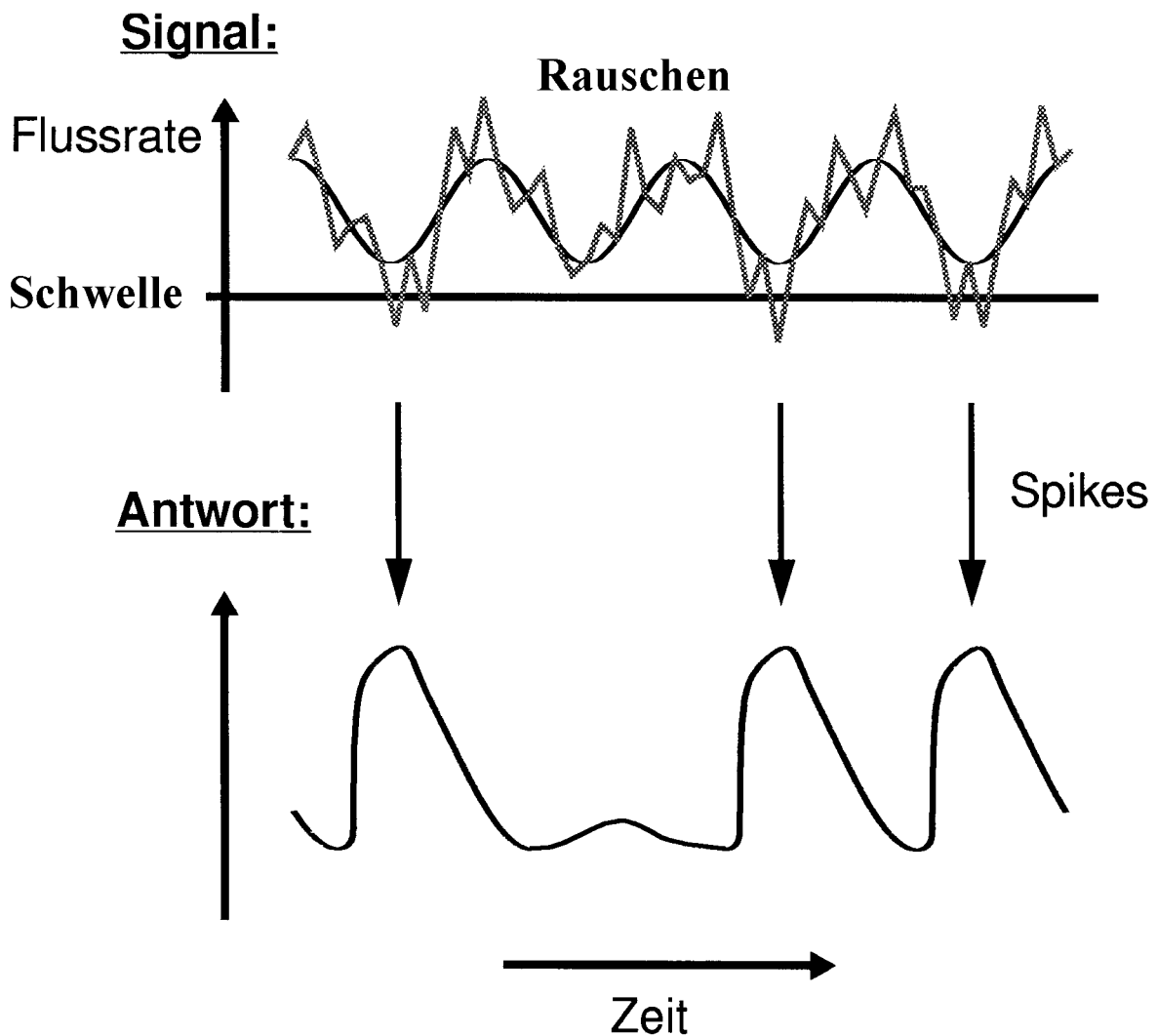
### 9.2.3 Stochastische Resonanz

Das Vorkommen einer Bistabilität im Ascorbinsäure/Kupfer(II)/Sauerstoff –System erlaubt es, das Phänomen der stochastischen Resonanz (SR) zu untersuchen. Wie vor kurzem erst berichtet [156], bezieht sich SR auf eine Verstärkung eines schwachen periodischen Signals durch Rauschen, in Systemen die einen Schwellenwert besitzen (vgl. Abbildung 9.9). Die Flußrate wird mit einem sinusförmige Signal - bei gegebener Frequenz und Amplitude – dem weißes Rauschen überlagert ist, moduliert. Die nachstehende Gleichung gibt die vollständige Modulation des sinusförmigen Signals wieder:

$$k_f = k_f^0 [1 + \alpha \sin(\omega t) + \beta R(\delta)] \quad (9.5)$$

$k_f^0$  ist hierbei die konstante Flußrate, bei der man sich ohne Rauschen auf einem stationären Zustand befinden würde (vgl. Abb. 9.6).  $\omega$  ist die Frequenz der sinusförmigen Modulation,  $\alpha$  ihre Amplitude,  $\beta$  die Rauschamplitude,  $\delta$  repräsentiert die Zeitskala des Rauschens und  $R(\delta)$  sind Zufallszahlen, die zwischen 1 und  $-1$  gleichverteilt liegen.

In den nachfolgenden Experimenten wird der Wert der Rauschamplitude  $\beta$  variiert und alle anderen Parameter konstant gehalten:  $k_f^0 = 0.0020 \text{ s}^{-1}$ ;  $\alpha = 0.086$ ;  $\omega = 0.024 \text{ s}^{-1}$ ;  $\delta = 2.6 \text{ s}$ . Der Wert von  $\alpha$  wurde so gewählt, daß die sinusförmige Modulation der Flußrate unter dem Schwellenwert liegt:  $\beta = 0 \Rightarrow$  das System behält seinen Zustand bei. Es befindet sich stets im stationären Zustand mit niedrigerem elektrochemischem Potential.



**Abbildung 9.9:** In der Antwort ist immer dann ein Spike zu sehen, wenn die Amplitude aus sinusförmiger Flußrate addiert mit der des Rauschens, größer als der Schwellenwert des Systems ist.

Abhängig von der Rauschamplitude zeigt das System unterschiedliches dynamisches Verhalten. Die erhaltenen Zeitserien, bei verschiedenen Rauschamplituden, werden in Abbildung 9.10(a), (d) und (g) gezeigt. Die Analyse dieser Zeitserien sind in den mittleren und rechten Bildern der Abbildung 9.10 zu sehen. In der Mitte ist die Funktion der Wahrscheinlichkeitsverteilung des Pt-Potentials dargestellt. Auf der rechten Seite sieht man das berechnete Power-Spektrum der zugehörigen Zeitserien.

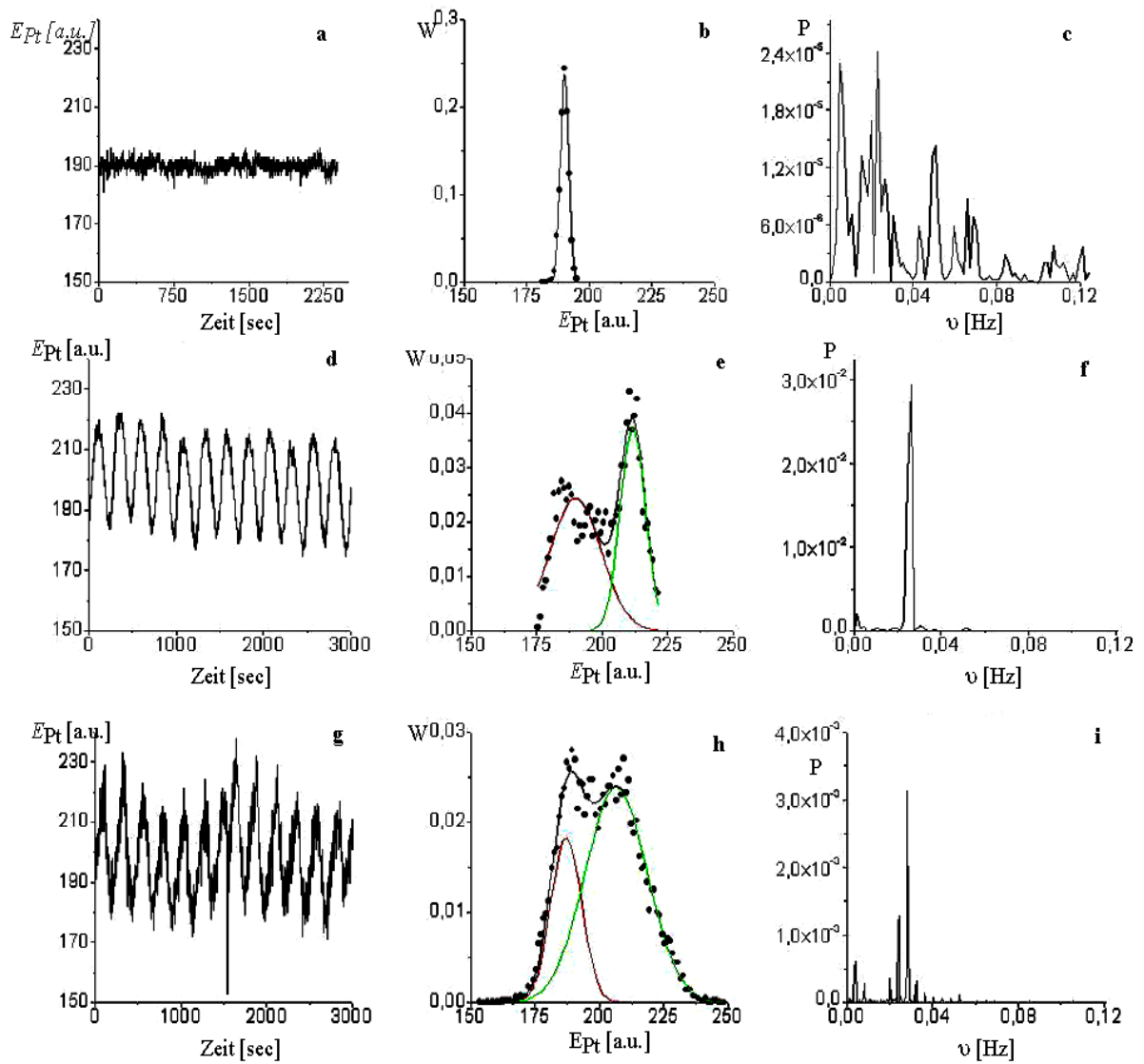
Wie man sehen kann, verweilt das System in seinem stationären Zustand so lange die Rauschamplitude ( $\beta = 0.028$ ) klein ist (Abbildung 9.10(a)). Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsverteilung entspricht einer glockenförmigen Gauss-Verteilung mit einem Maximum, das an der Stelle des Pt-Elektrodenpotentials lokalisiert ist, durch das der untere stationäre Zustand charakterisiert ist. Das Power-Spektrum dieser Zeitserie zeigt ebenfalls kein signifikantes Maximum. Das System unterliegt lediglich stochastischen Fluktuationen um den stationären Zustand herum. Eine Erhöhung der Rauschamplitude führt bei  $\beta = 0.143$  zur stochastischen Resonanz. Abbildung 9.10(d) zeigt die sinusförmige Antwort des Systems mit einer Frequenz, die der sinusförmigen Modulation der Flußrate identisch ist. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung zeigt zwei Maxima an den Stellen der Elektrodenpotentiale der beiden stationären Zustände (Abbildung 9.10(e)). Aufgrund der nahezu gleichen Flächen unterhalb der Verteilungskurven im Fall der stochastischen Resonanz hält sich das System in beiden stationären Zuständen gleich lange auf. Das Power-Spektrum zeichnet sich durch eine einzelne Frequenz aus (Abbildung 9.10(f)). Diese ist gleich der periodischen Störfrequenz  $\omega$ . Somit ist die Systemantwort synchron mit der Modulation der Flußrate.

Wird die Rauschamplitude darüber hinaus noch weiter verstärkt, dann geht der Effekt der SR langsam wieder verloren, wie man in Abbildung 9.10(g, h, i) sehen kann. Die Zeitserie wird verrauscht und die zwei Maxima in der Wahrscheinlichkeitsverteilung sind nicht mehr aufgelöst. Im Power-Spektrum beobachtet man zusätzlich Obertöne der Hauptfrequenz. Am höchsten gemessenen Wert von  $\beta$  (in der Abbildung nicht zu sehen), ist die Zeitserie komplett mit Rauschen überlagert. Die Wahrscheinlichkeitsverteilung zeigt ein Maximum mit einer glockenförmigen Gauß-Verteilung am Potentialwert des oberen stationären Zustandes. Im Power-Spektrum werden keine signifikanten Signale beobachtet.

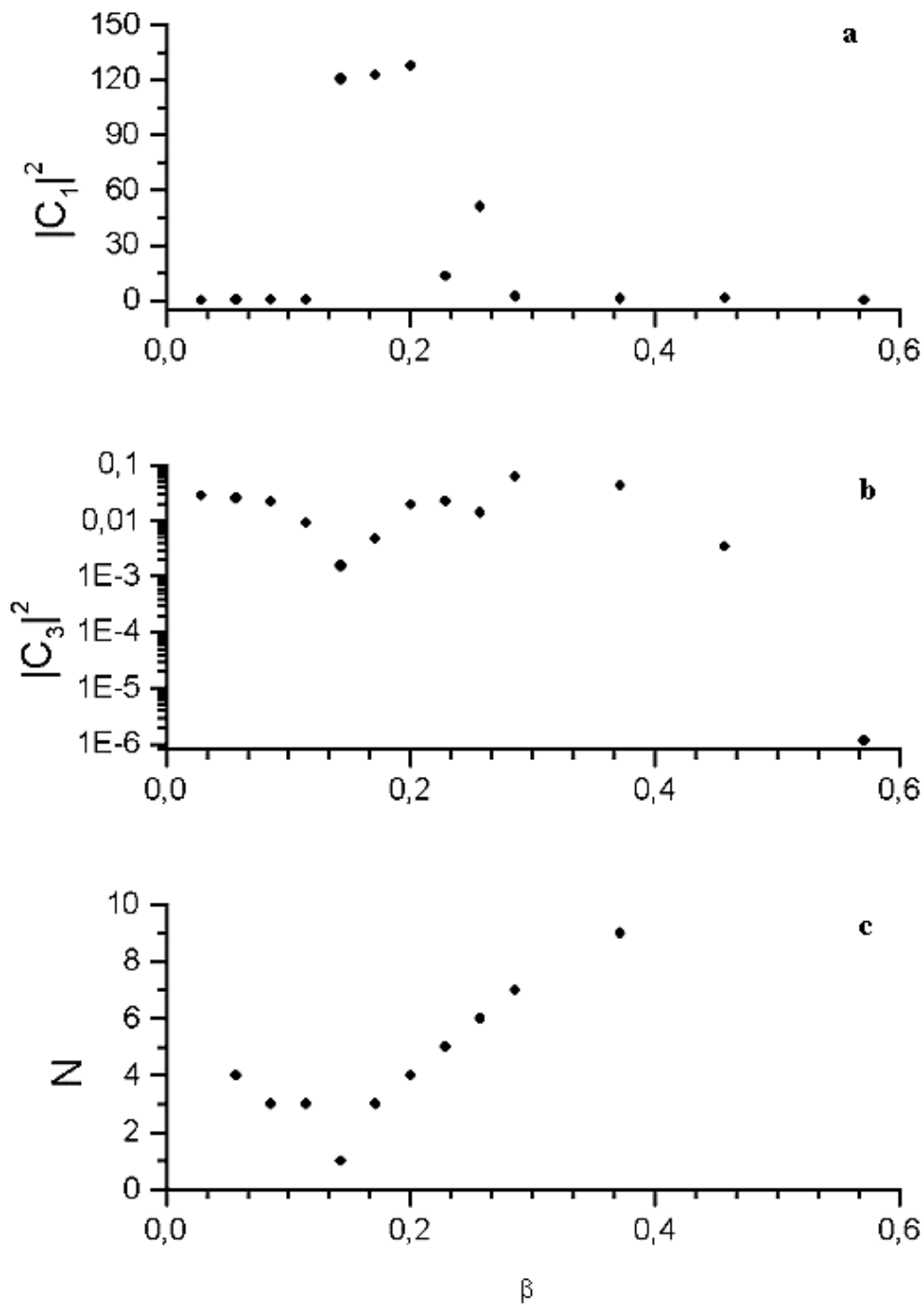
In einer Fourieranalyse (Abbildung 9.11(a)) ist das Quadrat des ersten Fourierkoeffizienten ( $|C_1|^2$ ) als Funktion von  $\beta$  aufgetragen. Aus dieser Funktion kann man ablesen, daß mit SR im Bereich von  $\beta = 0.143 - 0.20$  zu rechnen ist. Die Intensität des dritten Fourierkoeffizienten ( $|C_3|^2$ ) ist in Abbildung 9.11(b) ebenfalls gegen  $\beta$  aufgetragen. Aus dieser Grafik geht hervor, daß SR bei  $\beta = 0.143$  auftritt. Bei diesem Wert von  $\beta$  zeigt der Graf ein Minimum, wie es auch die Theorie vorhersagt [199].

Eine Singulärwertzerlegung (SVD "singular value decomposition") der Trajektorienmatrix [200, 201] gibt die Zahl der Freiheitsgrade an, welche als Funktion von  $\beta$  in Abbildung 9.11(c) zu sehen sind. Auffällig in Abbildung 9.11(c) ist das Minimum bei  $\beta = 0.143$  bei einem Funktionswert von  $N = 1$ . Das ist charakteristisch für eine Zeitserie, die nur durch eine einzige Mode beschrieben wird.

Die Analyse der Daten in Abbildung 9.11 zeigt, daß stochastische Resonanz durch verschiedene Maßzahlen quantifiziert werden kann. Zu erwähnen bleibt, daß die Analyse des Signal- zu Rauschverhältnisses in diesem Fall nur von geringem Wert ist, da die Amplitude des Signals mit zunehmender Flußrate steigt (vgl. Abb. 9.6). Deswegen ist es möglich, daß das Signal- zu Rauschverhältnis ansteigt, obwohl das System weit weg vom Zustand der SR ist.



**Abbildung 9.10:** Zeitserien (a, d, g), deren Wahrscheinlichkeitsverteilungen (b, e, h) und die zugehörigen Power-Spektren (c, f, i) bei unterschiedlichen Rauschamplituden: (a, b, c)  $\beta = 0.028$ ; (d, e, f)  $\beta = 0.143$ ; (g, h, i)  $\beta = 0.257$ . Das System wurde nach Gleichung (9.9) mit folgenden Parameter gestört:  $k_f^0 = 0.0020s^{-1}$ ;  $\alpha = 0.086$ ;  $\omega = 0.024 s^{-1}$ ;  $\delta = 2.6 s$ .



**Abbildung 9.11:** Stochastische Resonanz wird bei  $\beta = 0.143$  beobachtet. (a, b) Abhängigkeiten des Amplitudenquadrates der ersten und dritten Fouriermode von  $\beta$ . (c) Aus der Singulärwertzerlegung errechnete Abhängigkeit der effektiven Dimension des Systems von  $\beta$ .



## 10. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, das Antwortverhalten nichtlinearer Reaktionen auf zielgerichtete Störungen zu untersuchen. Dabei beschäftigt sie sich mit zwei nichtlinearen chemischen Sauerstoff-Oszillatoren. Bei den beiden nichtlinearen chemischen Reaktionen handelt es sich um den Polyacrylamid-Methylenblau-Sauerstoff- (PA-MBO) Oszillator und um die Kupfer(II)ionen katalysierte Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff. Im ersten Fall wird durch selektive Belichtung des Reaktionsmediums die gebildete Geloberfläche durch ein computergeneriertes Muster kodiert. Die Systemantwort wird mit Hilfe einer CCD-Kamera aufgenommen und danach einer Analyse unterzogen. Die erhaltenen Ergebnisse werden anschließend durch eine Computersimulation verifiziert.

Die zweite untersuchte Möglichkeit, das PA-MBO-System einer Störung zu unterwerfen, ist das Anlegen eines externen elektrischen Feldes. In einer speziell dafür entworfenen Anordnung bildet sich ein quasi-eindimensionales Turing-Muster. In dieser quasi-eindimensionalen Anordnung kann die Reaktion leicht elektrischen Strömen von bis zu 200 mA/cm<sup>2</sup> ausgesetzt werden. Die experimentellen Daten werden anschließend der Karhunen-Loeve Zerlegung unterworfen, um die komplexe Dynamik der Systemantwort zu studieren. Die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(II)ionen, wird im CSTR durchgeführt. Dabei läßt sich das Phänomen der stochastischen Resonanz beobachten, wenn man die Flußrate sinusförmig moduliert und dieser Frequenz zusätzlich weißes Rauschen überlagert.

Nach einer kurzen Einführung (Kapitel 1) in den Themenbereich der nichtlinearen Dynamik, werden in Kapitel 2 die Grundlagen nichtlinearer Systeme besprochen. Kapitel 3 behandelt die wichtigsten mathematischen Grundlagen und Werkzeuge, die für die Datenanalyse und für das Verständnis von nichtlinearen Reaktionen nötig sind.

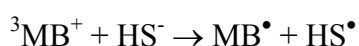
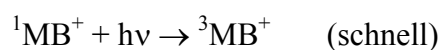
Kapitel 4 stellt zunächst den Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator (MBO) vor. Dieser wurde erstmals in einem gerührten Durchflußreaktor von Burger und Field beschrieben. Der Methylenblau-Sulfid-Sauerstoff Oszillator ist gekennzeichnet durch die durch Methylenblau katalysierte Oxidation von  $\text{HS}^-$  durch  $\text{O}_2$  beim natürlichen pH-Wert der Reaktionslösung von  $\text{pH} = 10-12$ . Ein detaillierter chemischer Mechanismus für den MBO, welcher die Oszillationen im CSTR erklärt, wurde von Resch et al. vorgeschlagen. Die Ursache der Oszillationen im CSTR beruhen auf einer doppelte Inhibierung von Radikalkettenprozessen: Die Radikalkettenreduktion von  $\text{MB}^+$  zu  $\text{MBH}$  wird durch  $\text{O}_2$  inhibiert.  $\text{O}_2$  seinerseits wird durch  $\text{MB}^+/\text{MB}^\bullet$  aus dem System entfernt. Das dabei produzierte  $\text{HS}^\bullet$  inhibiert die Reoxidation von  $\text{MBH}$  lange genug, so daß sich ausreichend  $\text{O}_2$  durch den Zufluß anreichert um letztendlich  $\text{MBH}$  zu  $\text{MB}^+$  rück zu oxidieren. In diesem Stadium verweilt es einige Zeit, um dann wieder zu  $\text{MBH}$  reduziert zu werden. Da  $\text{MB}^+$  seine eigene Bildung verstärkt, kann es in diesem Sinne als Aktivator gesehen werden, wohingegen  $\text{O}_2$  als Inhibitor fungiert.

Von großem Interesse sind Reaktions-Diffusions-Muster, wie sie von dem MBO in einer Polyacrylamid-Matrix gebildet werden. Die Muster kommen im Wesentlichen durch das Zusammenspiel von chemischer Reaktion und Diffusion zustande. Im PA-MBO-System werden die Gelkomponenten Acrylsäureamid, N,N'-Methylenbisacrylsäureamid, sowie ein Initiatorsystem aus Ammoniumpersulfat und Trisethanolamin mit den Komponenten des MBO vermischt. Die Nichtlinearität resultiert aus einer kompetitiven Autokatalyse von Polymeren mit hohem Molekulargewicht und geringem Diffusionsvermögen. Die inhibitorischen Spezies hingegen besitzen ein größeres Diffusionsvermögen und somit wird eine weitreichende Inhibierung erst möglich. Dies ist Voraussetzung für die Entstehung von stationären räumlichen Mustern. Die charakteristische Wellenlänge der Strukturen beträgt in den Experimenten 2 mm.

In Kapitel 5 werden die apparativen Aufbauten vorgestellt, welche für die Versuchsdurchführungen nötig sind. Gezeigt werden außerdem die Lochmasken, die für Belichtungsexperimente benötigt werden und Spezialanfertigungen wie z.B. der Plexiglassteg, in dem sich das quasi-eindimensionale Punktmuster bildet. Für die Experimente im bistabilen Ascorbinsäure/Kupfer(II)/Sauerstoff – System – durchgeführt im CSTR – ist der detaillierte Aufbau gezeigt. Weiter werden sämtliche Konzentrationen der verwendeten Reaktionsteilnehmer aufgelistet.

Kapitel 6 zeigt, daß durch selektive Belichtung die Musterbildung kontrolliert werden kann. Durch Lichtabsorption von Metylenblau wird die Reaktionsrate mit Sulfid gesteigert und die Bildung von organischen Radikalen initiiert, welche ihrerseits den Polymerisationsprozeß in Gang bringen. In diesem Zusammenhang wird ein Mechanismus für die Polymerisation in Gegenwart von Sulfid vorgeschlagen. Die Empfindlichkeit des Musterbildungsprozesses gegenüber Licht erlaubt es, das System einer räumlich-periodische Störung auszusetzen und somit das räumliche Antwortverhalten des PA-MBO-Systems zu beobachten. Die Störung wird im ersten Fall von der Unterseite der Petrischale dem System aufgeprägt, im zweiten Fall von oben, durch eine Lochmaske, auf die Geloberfläche projiziert. Die Wellenlänge der Störung betrug im ersten Fall einmal  $l_p = 4.2$  mm und somit genau das Doppelte der natürlichen Wellenlänge der Hexagone von  $l_0 = 2.1$  mm wobei man beobachten kann, daß die Ausrichtung der entstanden Hexagone synchron mit dem Störungsmuster verlaufen. Ein davon abweichendes Antwortverhalten erhält man im ersten Fall, wenn die Störwellenlänge zu  $l_p = 4.5$  mm gewählt wird. Jetzt erkennt man keine räumliche Synchronisation mehr. Ähnliche Resultate erhält man, wenn die Experimente so wie in Fall zwei beschrieben ausgeführt werden. Der Unterschied zu vorherigen Experimenten ist, daß sich hier blaue Hexagone bilden anstatt der weißen Punkte.

In Kapitel 7 sind Simulationen zum Zwecke der Synchronisation von Turing-Mustern dokumentiert. Um diese durchführen zu können, wurden in den reduzierten Mechanismus noch folgende Reaktionen mit aufgenommen:



Diese Gleichung bringt zum Ausdruck, daß durch die Belichtungsstärke die Musterbildung kontrolliert werden kann. Durch räumlich-periodische Variation der Geschwindigkeitskonstante für obigen Reaktionsschritt kann man dem Reaktionsmedium verschiedene Störungsmuster unterschiedlicher Wellenlänge und verschieden großer Störampplitude anbieten. Zur numerischen Lösung dieser Gleichungen (siehe Anhang: Programm MBO) wurde der Laplace-Operator mit Hilfe der Methode finiter Differenzen zweiter Ordnung diskretisiert und das so erhaltene System gewöhnlicher Differentialgleichungen wurde mit einer impliziten Methode variabler Ordnung und variabler Schrittweite integriert. Die Systemlänge wurde zwischen 0.5 und 1 cm variiert. Die so erhaltenen Ergebnisse verifizieren die experimentell erhaltenen Daten sehr gut. Amplitude und Wellenlänge des simulierten Turing-Musters stimmen in etwa mit den experimentell gefundenen Werten überein: Während im Experiment (in zwei Raumdimensionen und unter semi-offenen Bedingungen) Wellenlängen von 1,8 bis 2,0 mm beobachtet werden, liefert die Simulation mit den realistischen Diffusionskoeffizienten aus Tabelle 7.1 Turing-Muster mit einer Wellenlänge von 1,7 mm (bei Dirichlet-Randbedingungen 1,5 mm).

Kapitel 8 beschäftigt sich mit dem Antwortverhalten des PA-MBO-Systems in einem quasi-eindimensionalen Muster, auf eine Störung durch ein externes elektrisches Feld. Die Petrischale wird, zusammen mit der Reaktionsmischung und dem Plexiglassteg, in eine Box gestellt und diese von reinem Sauerstoff mit einem Druck von einer Atmosphäre durchströmt. Alle Ergebnisse wurden unter einer reinen Sauerstoffatmosphäre erhalten. Nach ca. 5 min ist die Gelbildung abgeschlossen und nach weiteren 10 min bildet sich eine lineare Kette von weißen (reduzierten) Punkten, eingebettet in eine blaue (oxidierter Zustand des Methylenblau) Umgebung. Nachdem sich die Punkte gebildet haben, wird ein elektrisches Feld von 5,0 V/cm angelegt und man erkennt die Ablösung der Pulswelle von einem Turing-Punkt. Die Welle wandert in Richtung Kathode mit einer annähernd konstanten Geschwindigkeit von ca. 0.0014 mm/s. In der Nähe der Anode bleiben die Punkte für die Dauer des Experimentes stabil. Das führt zu einer Koexistenz von Punktmustern und Wellen im selben Gelstreifen. Bei unterschiedlichen Feldstärken registriert man ein Anwachsen der Wanderungsgeschwindigkeit der Pulswelle. Innerhalb der experimentellen Genauigkeit liegt den gemessenen Werten ein linearer Zusammenhang

zu Grunde. Eine Extrapolation auf 0 ergibt eine minimale Feldstärke von 3,08 V/cm, bei der die Wanderungsgeschwindigkeit gleich 0 ist. Dieser Wert wird auch durch den experimentell ermittelten Schwellenwert von 3,0 V/cm bestätigt. Unterhalb dieses Schwellenwertes der Feldstärke wurden keine Wellen beobachtet. Weiter wurde in einigen Experimenten die Entstehung von mehreren Pulswellen beobachtet. In einigen Experimenten wurde außer der wandernden Pulswelle zusätzlich eine laterale Instabilität der zu Beginn geraden Wellenfront registriert. Diese Instabilität konnte bei verschiedenen Feldstärken (3,50 V/cm, 4,25 V/cm, 4,35 V/cm) reproduziert werden.

Um die Dynamik der feldinduzierten planaren Wellenfront quantitativ zu analysieren, wurde die Methode der KL-Zerlegung angewandt. Der Analyse liegen Daten zugrunde, die entlang der Längsachse des Gelstreifens aufgenommen wurden. Die Richtung senkrecht zum Feldvektor wird dabei ignoriert. Bei dieser Zerlegung enthält die erste Mode 75% der gesamten Energie, welche in dem Muster steckt, die zweite 9% und die dritte Mode enthält noch 5%. In der Nähe der Anode sind alle Moden annähernd gleich Null, was die stationären Muster auf der rechten Seite des Gelstreifens widerspiegelt. In der näheren Umgebung der Kathode hingegen repräsentieren die drei Haupt-KL-Moden den relativ komplexen Verlauf des Musters wider. Unter Verwendung der ersten 12 KL-Moden – welche mehr als 99% der Gesamtenergie des Musters enthalten – wurden entropieanalogue Maßzahlen berechnet. Die globale Entropie errechnet sich zu  $H = 0,449$ . Die zeitlich gemittelte Entropie  $H(x)$  ist auffallend groß in der Region von  $x = 3$  cm und zwischen  $x = 1$  und 2 cm (vgl. Abbildung 8.10a). Diese Maxima stimmen mit dem komplex-dynamischen Verhalten am Ort der Entstehung ( $x = 3$  cm) der Pulswelle und dem Teil des Gelstreifens, in dem Wellenpropagation stattfindet, überein. In den Regionen, in denen keine Wellenfronten anzutreffen sind, sind die Werte der mittleren zeitlichen Entropie niedrig.

Kapitel 9 behandelt die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfer(II)ionen. Am Anfang werden Ergebnisse, welche im batch-Reaktor erhalten wurden, gezeigt. Im Anschluß daran wird die Reaktion im CSTR-Experiment untersucht und auf Grundlage der erhaltenen Ergebnisse das Phänomen der stochastischen Resonanz vorgestellt.

Im geschlossenen System zeigt die Autoxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff durch Variation der Anfangskonzentrationen von Ascorbinsäure ( $C_{Asc}$ ) und der

Kupfer(II)ionen ( $C_{Cu}$ ) neben monotonen und komplexen nichtmonotonen Verhalten auch Oszillationen. Hierbei ist besonders zu betonen, daß das System zwei unterschiedliche quasi-stationäre Zustände aufsucht. Diese Beobachtung zeigt, daß die Oxidation von Ascorbinsäure durch Luftsauerstoff in Anwesenheit von  $Cu^{2+}$ -Ionen durch ein transiente Bistabilität gekennzeichnet ist.

In den CSTR Experimenten wird die Einflußkonzentration von Ascorbinsäure konstant bei  $[H_2Asc]_0 = 5.0 \times 10^{-4}$  M gehalten. Durch Änderung von  $C_{Cu}$  und der Fließgeschwindigkeit kann man beobachten, wie das System verschiedene dynamische Zustände aufsucht. Die Autoxidation von Ascorbinsäure beschreibt im CSTR-Experiment durch Variation der Flußrate  $k_f$  eine Hysterese, was zur Folge hat, daß im Intervall von  $k_f = 0.0023 - 0.0037$  s<sup>-1</sup> zwei stabile stationäre Zustände koexistieren. Aus den experimentellen Daten wird in Abbildung 9.7 das Bifurkationsdiagramm des Systems in der  $k_f - [Cu^{2+}]_0$  Ebenen erstellt. Das Diagramm wird auch "gekreuztes Phasendiagramm" genannt, was für viele chemische Oszillatoren charakteristisch ist. Am Takens-Bogdanov-Punkt ist die Linearisierung der Dynamik des Systems nicht länger gegeben und man kann nicht vorhersagen wie es sich entwickeln wird. Dies hat zur Folge, daß das System eine bemerkenswerte Empfindlichkeit gegenüber Störungen besitzt.

Diese Empfindlichkeit erlaubt es, das System hinsichtlich stochastischer Resonanz (SR) zu untersuchen. SR ist ein nichtlinearer Effekt, der in bistabilen oder Schwellensystemen auftritt. Durch die Addition von Rauschen können schwache periodische Signale verstärkt werden. In diesem Fall wird die komplette Modulation der Flußrate durch folgende Gleichung wiedergegeben:

$$k_f = k_f^0 [1 + \alpha \sin(\omega t) + \beta R(\delta)]$$

$k_f^0$  ist hierbei die konstante Flußrate, bei der man sich ohne Rauschen auf einem stationären Zustand befinden würde.  $\omega$  ist die Frequenz der sinusförmigen Modulation,  $\alpha$  ihre Amplitude,  $\beta$  die Rauschamplitude,  $\delta$  repräsentiert die Zeitskala des Rauschens und  $R(\delta)$  sind Zufallszahlen, die zwischen 1 und -1 gleichverteilt liegen. Bei einer Rauschamplitude von  $\beta = 0.143$  kommt es zum Phänomen der SR. Somit ist die Systemantwort synchron mit der Modulation der Flußrate.

Das vorangestellte Beispiel verdeutlicht, daß durch die intrinsische Dynamik des Systems die stochastischen Störungen verstärkt werden.

---

## 11. Summary

In this work two nonlinear chemical oxygen-oscillators are presented. The two chemical reactions are: the methylene blue-sulfide-oxygen chemical oscillator (MBO) and the oxidation of ascorbic acid by air oxygen catalyzed by copper(II) ions. The effect of various perturbations on these systems is investigated.

In the PA-MBO system the gel components acrylamide, *N,N'*-methylene-bisacrylamide, triethanolamine and the initiator peroxodisulfate are mixed with the components of the methyleneblue-sulfide-oxygen oscillating reaction. The latter are sodiumsulfide, methyleneblue and molecular oxygen from the air. In the MBO reaction sulfide is oxidized by molecular oxygen where methyleneblue acts as redox-catalyst. During the gelation process of acrylamide, chemical reactions between the gel components and the reactants of the MBO are considered to be crucial for the formation of the observed hexagonal and striped patterns. The nonlinearity results from a competitive autocatalysis of polymer species with high molecular weight and low diffusivity.

The experimental process of pattern formation in this reaction is light sensitive due to the dye methylene blue which is involved in the chemical reaction of the MBO. Therefore a space-periodic perturbation can be introduced into the system and responses may be studied. The perturbation was realized by imposing an illumination pattern upon the reactive layer: after mixing the gel components and the MBO-system in a Petri dish, a mask made of

transparent film was placed between the light source and the dish. At different perturbation wavelengths we observed either synchronization with the perturbation or irregular responses. For a perturbation wavelength of  $l_p = 4.2$  mm, which is twice the natural wavelength of the hexagons, the orientation of the system response is locked to the perturbing pattern. A different response is obtained if the perturbing wavelength is chosen to be  $l_p = 4.5$  mm. In this case the ratio of perturbing to natural wavelength is no longer an integer number but  $l_p/l_0 \approx 2.14$  holds. Now synchronization between the perturbation and the observed pattern fails.

Experiments where the mask was inserted between an additional light source and the gel sheet were performed in analogy to the procedure described for the first kind of perturbation. Here a hexagonal pattern of highlighted spots was generated.

These observations indicate that an intrinsic wavelength of the pattern exists under the conditions of the experiment. With a simplified but chemically realistic model for the polymerization of acrylamide in the presence of sulfide and oxygen, it was possible to simulate and thus confirm the experimental results.

In a quasi-one-dimensional reaction-diffusion-migration system based on the methylene blue–sulfide–oxygen oscillatory reaction embedded in a matrix of polyacrylamide gel, almost stationary patterns were observed. Complex spatio-temporal behavior may be evoked by an externally applied electrical field. Beyond a threshold value of the electrical field intensity (approximately 3 V/cm), travelling waves are induced by the field which coexist with a region of almost stationary behavior. We interpret the observed appearance of waves in terms of a *differential-flow-induced instability*. The positive feedback in the chemical mechanism involves ionic species of different charges and mobilities, while air-oxygen, acting as an inhibitory compound, is electroneutral. In an electrical field, the fluxes of essential species differ from each other, and the observed dynamical behavior is thus induced.

Entropy-like quantities computed from empirical eigenmodes turn out to be useful for the quantitative description of field-induced waves. The birth of waves at the border between stationary and oscillatory domains is of particular interest. Here, the entropy-like measures indicate high complexity of the dynamical behavior at the domain boundary.



A comparison of experimental and numerical data shows the coexistence of (quasi)stationary domains and waves in the model as well as in the experiment. In both cases, waves travel toward the cathode, while a stationary pattern is observed in the vicinity of the anode. This behavior is evident in the leading KL modes, which are all close to zero in the anodic part of the system. The corresponding amplitude functions indicate a limit-cycle type of behavior. In the experiment, however, the quasistationary domain is larger than in the simulations: A typical experiment shows four or five Turing-like "spots" in the quasistationary part of the gel strip, whereas all simulations showed only a single stationary large-amplitude peak of high  $\text{MB}^+$  concentration which emits the waves.

The autoxidation of ascorbic acid by air oxygen in the presence of copper(II) ions exhibits a rich dynamical behavior in batch and in a CSTR. It was found that there is a region of initial concentrations of  $\text{H}_2\text{Asc}$  and copper(II) ions where the system exhibits transient bistability and damped oscillations in a batch reactor. Based on these observations we have performed a systematic study of the system behavior in a CSTR at a fixed inflow concentration of ascorbic acid corresponding to transient complex regimes in batch. This allowed us to find conditions where bistability and oscillations appear in a CSTR. In a two-dimensional parametric plot with coordinates  $k_f$  and  $[\text{Cu}^{2+}]_0$  the regions of bistability and oscillations form a cross-shaped phase diagram. If the value of  $k_f$  is increased oscillations appear due to a Hopf bifurcation and disappear due to a homoclinic orbit. Investigations concerned also the effects of small amplitude periodic and stochastic perturbations of the flow rate close to the bistable region. The appearance of stochastic resonance is confirmed by an analysis of probability distribution functions, power spectra and singular value decomposition.

The studies indicate three main features that distinguish this system from others in a quantitative manner. The first feature concerns the narrowness of the region of bistability and oscillatory behavior in a CSTR as illustrated in Fig. 9.7. Bistability occurs in the range  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = (1.5-2.5) \times 10^{-6} \text{ M}$  and  $k_f = 0.00247-0.00387 \text{ s}^{-1}$ , and oscillations occur in the range  $[\text{Cu}^{2+}]_0 = (2.7-3.5) \times 10^{-6} \text{ M}$  and  $k_f = 0.0013-0.00186 \text{ s}^{-1}$ . Therefore, experiments require a very precise resolution of the bifurcation parameter in order to reveal nonlinear behavior in this chemical system.

The second feature concerns the time scale of system behavior. Oscillations observed in the oxidation of ascorbic acid by air oxygen in the presence of copper(II) ions are characterized

by very large periods. Damped oscillations in batch typically display periods of 2000 s. Periodic oscillations in a CSTR show periods in the range of 1500-3600 s. Therefore, the system behavior is characterized by a very large time scale. The two low rates of the system's dynamics allows the observation of a metastable state close to the Takens-Bogdanov point Fig 9.5(e).

The third feature concerns the sensitivity of the system towards stochastic perturbations. CSTR experiments show the existence of stochastic resonance if small amplitude periodic and stochastic perturbations are applied simultaneously. These experiments indicate that the system behavior is very sensitive to perturbations because the intrinsic dynamics of the system enhances them. Moreover, batch experiments show the occurrence of irregular spikes with relatively large amplitudes. These spikes occur due to an amplification of stochastic fluctuations of the control parameters (stirring rate, temperature) by the system's dynamics.

The system studied in chapter 9 is a typical example for the autoxidation of an organic substrate by molecular oxygen catalyzed by a coordinated metal ion. Similar reactions are widely used in various chemical processes. It is safe to predict that nonlinear chemical phenomena will be generally observed in the homogeneously catalyzed oxidation of various substrates by air-oxygen.

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Hermann Haken und Arne Wunderlin, *Die Selbststrukturierung der Materie*, Vieweg, Braunschweig 1991.
- [2] Bergmann Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 1*, de Gruyter, 1990.
- [3] H. Poincaré, *Acta Math.* **13** (1890) 1-270.
- [4] G. Duffing, *Erzwungene Schwingungen bei veränderlicher Eigenfrequenz*, Vieweg & Sohn, Braunschweig 1918.
- [5] James Testa, Jose Perez und Carson Jeffries, *Phys. Rev. Lett.* **48**(11) (1982) 714-717.
- [6] James Clerk Maxwell, *Matter and Motion*, London 1876.
- [7] G.R. Mines, *Trans. Roy. Soc. Can.* **4** (1914) 43-53.
- [8] B. van der Pol und J. van der Mark, *Nature* **120**(3019) (1932) 363-364.
- [9] G.D. Birkhoff, *Ann. Inst. H. Poincaré* **2** (1932) 369.
- [10] M.A. Lyapunov, *Annal. Math. Stud.* **17** (1947).
- [11] E.A. Coddington und N. Levinson, *Theory of ordinary differential equations*, McGraw-Hill, New York 1955.
- [12] A.M. Turing, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **B37** (1952).
- [13] J.D. Murray, *Sci. Am.* **258** (1988) 62.
- [14] J.D. Murray, *Mathematical biology*, Springer-Verlag 1989.
- [15] A.N. Zaihkin und A.M. Zhabotinsky, *Nature* **225** (1970) 535-537.
- [16] G. Gerisch, *Naturwissenschaften* **58** (1971) 430.
- [17] A.T. Winfree, *Sci. Am.* **230** (1974) 82-95.
- [18] W. Jessen, *Naturwissenschaften* **65** (1978) 449.
- [19] K.J. Tomchik und P.N. Devreotes, *Science* **212** (1981) 443.
- [20] K.I. Agladze und V.I. Krinski, *Nature* **296** (1982) 424-426.
- [21] A.T. Winfree, *When time breaks down*, Princeton University Press 1987, ISBN 0-691-08443-2.
- [22] A.M. Zhabotinsky, *Chaos* **1** (1991) 379.

- 
- [23] N. Mazouz, K.Krischer, G. Flatgen und G. Ertl, *J. Phys. Chem.* **B101** (1997) 2403-2410.
- [24] N. Mazouz, G. Flatgen und K.Krischer, *Phys. Rev.* **A55** (1997) 2260-2266.
- [25] K. Krischer, *Principles of temporal and spatial pattern formation in electrochemical systems*, Number 32 in Modern aspects of electrochemistry, Kluwer Academic 1999.
- [26] N. Mazouz und K. Krischer, *J. Phys. Chem.* **B104** (2000) 6081-6090.
- [27] T. Nozakura und S. Ikeuchu, *Astrophys. J.* **279** (1984) 40-52.
- [28] L.S. Schulman und P.E. Seiden, *Science* **233** (1986) 425-431.
- [29] B.F. Madore und W.L. Freedman, *Am. Sci.* **75** (1987) 252-259.
- [30] E. Bonabeau, L. Toubiana und A. Flahault, *J. Phys. A: Math. Gen.* **31** (1998) L361-365.
- [31] J. Keeling und C.A. Gilligan, *Nature* **407** (2000) 903-906.
- [32] M.K. McClintock, *Nature* **229** (1971) 244-245.
- [33] A.V. Panfilov, *Chaos* **8** (1998) 57.
- [34] A.V. Panfilov, *Phys. Rev.* **E59** (1999) R6251-6254.
- [35] W.-J. Rappel, *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 456-459.
- [36] A.V. Panfilov, <http://www-binf.bio.uu.nl/~panfilov/movies/wheartdecay.mpv>.
- [37] A. Babloyantz und A. Destexhe, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **83** (1986) 3513.
- [38] K. Lehnertz und C.E. Elger, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5019.
- [39] J. Arnhold, P. Grassberger und K. Lehnertz, *Physikalische Blätter* **56** (2000) 27-32.
- [40] E.N. Harvay, *A History of Luminescence: From the Earliest Times to 1990*, *Am. Philos. Soc.* 1957.
- [41] W. Ostwald, *Phys. Zeitsch.* **8** (1899) 87-88.
- [42] W. Ostwald, *Z. Phys. Chem.* **35** (1900) 204.
- [43] F.F. Runge, R.E. Liesegang, B.P. Belousov und A.M. Zhabotinsky, *Selbstorganisation chemischer Strukturen*, Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig 1987.
- [44] W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 1262.
- [45] B.P. Belousov, *Med. Publ. Moscow* **145** (1959).
- [46] M. Jakubith, *Chem Ing. Techn.* **14** (1970) 943.
- [47] P. Hugo, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **74** (1970) 121.
- [48] H. Beusch, P. Fieguth und E. Wicke, *Chem. Ing. Tech.* **44** (1972) 445.

- 
- [49] L.F. Razon und R.A. Schmitz, *Catalysis Rev. Sci. Eng.* **28** (1986) 89.
- [50] G. Ertl, *Catalysis Letters* **9** (1991) 219-230.
- [51] G. Ertl, P.R. Norton und J. Rüstig, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 177.
- [52] G. Ertl, *Advances in Catalysis* **37** (1990) 213-277.
- [53] K. Krischer, M. Eiswirth und G. Ertl, *Surf. Sci.* **251/252** (1991) 900-904.
- [54] M. Eiswirth, K. Krischer und G. Ertl, *Appl. Phys.* **A1 51** (1991) 79-90.
- [55] M.L. Smoes, *J. Phys. Chem.* **71** (1979) 424.
- [56] B.J. Welsh, J. Gotmatam, A. Burgess, *Nature* **304** (1984) 611.
- [57] H. Sevcikova und M. Marek, *Physica* **D9** (1983) 140.
- [58] K.I. Agladze, V.I. Krinski, A.M. Pertsov, *Nature* **308** (1984) 834.
- [59] P.M. Wood und J. Ross, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 1924.
- [60] J.M. Bodet, J. Ross und C. Vidal, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 4418.
- [61] S.C. Müller, T. Plesser und B. Hess, *Science* **230** (1985) 661.
- [62] S.C. Müller, T. Plesser und B. Hess, *Physica* **D24** (1987) 71.
- [63] S.C. Müller, T. Plesser und B. Hess, *Physica* **D24** (1987) 87.
- [64] Z. Nagy-Ungvarai, S.C. Müller, J.J. Tyson und B. Hess, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2760.
- [65] J. Ross, S.C. Müller und C. Vidal, *Science* **240** (1988) 460.
- [66] J.A. De Simone, D.L. Beil und L.E. Scriven, *Science* **180** (1973) 946.
- [67] A.T. Winfree, *The Geometry of Biological Time*, Springer, Berlin 1980, p. 301.
- [68] K.I. Agladze, V.I. Krinski, A.V. Panfilov, H. Linde und L. Kuhnert, *Physica* **D39** (1989) 38.
- [69] T. Yamaguchi, L. Kuhnert, Zs. Nagy-Ungvarai, S.C. Müller und B. Hess, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 5831.
- [70] L. Kuhnert, *Naturwiss.* **70** (1983) 464.
- [71] Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W.D. McCormick und H.L. Swinney, *Nature* **329** (1987) 619.
- [72] W.Y. Tam, W. Horsthemke, Z. Noszticzius und H.L. Swinney, *J. Chem. Phys.* **88** (1988) 3395.
- [73] R.D. Vigil, Q. Ouyang und H.L. Swinney, *Physica* **A188** (1992) 17.
- [74] G. Kshirsagar, Z. Noszticzius, W.D. McCormick und H.L. Swinney, *Physica* **D49** (1991) 5.

- 
- [75] G.S. Skinner und H.L. Swinney, *Physica* **D48** (1991) 1.
- [76] N. Kreisberg, W.D. McCormick und H.L. Swinney, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 6532.
- [77] M. Watzel, *Dissertation*, Universität Würzburg 1997.
- [78] M. Watzel und A.F. Münster, *Chem. Phys. Lett.* **242** (1995) 273-278.
- [79] A.F. Münster, M. Watzel und F.W. Schneider, *Physica Scripta* **T67** (1996) 58-62.
- [80] M. Watzel und A.F. Münster, *J. Phys. Chem.* **A102**(15) (1998) 2540-2546.
- [81] Epstein I.R.; Kustin K.; DeKepper P.; Orban M.; *Sci. Amer.* **248** (1983) 96.
- [82] I. Prigogine, R. Lefever, *J.Chem.Phys.* **48** (1968) 1695.
- [83] R. Seydl, *From equilibrium to chaos: partical bifurcation and stability analysis*, Elsevier, New York, Amsterdam, London 1988.
- [84] Cornin, *J. Differential Equations: Introduction and Theory*; Marcel Dekker: New York, Basel 1980 p 210.
- [85] Gerd Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, Deerfield Beach, Florida, Basel 1982 p 698.
- [86] E. Meron, *Physics Reports* **218** (1992) 1-66.
- [87] H. Hake,, *Synergetics: An Introduction*, Springer-Verlag, second edition, 1978.
- [88] H. Haken, *Synergetik: Eine Einführung*, Springer-Verlag, third edition, 1990.
- [89] A.S. Mikhailov, *Foundation of Synergetics I*, Springer-Verlag, 1990, ISBN 3-540-52775-3.
- [90] A.B. Carey, R.H. Giles und R.G. McLean, *Am. J. Trop. Med. Hyg.* **27** (1987) 573-580.
- [91] J.D. Murray, E.A. Stanley und D.L. Brown, *Proc. Roy. Soc. Lond.* **B229** (1986) 111-150.
- [92] J.J. Tyson und J.P. Keener, *Physica* **D32** (1988) 327-361.
- [93] R. FitzHugh, *J. Gen. Physiol.* **43** (1960) 867.
- [94] R. FitzHugh, *Biophys. J.* **1** (1961) 445-466.
- [95] J.S. Nagumo, S. Arimoto und S. Yoshizawa, *Proc. IRE* **50** (1962) 2061-2070.
- [96] M. Falcke, M. Bär, H. Engel und M. Eiswirth, *J. Chem. Phys.* **97** (1992) 97.
- [97] R. Luther, *Z. Elektrochem.* **12** (1906) 596-600.
- [98] R. Arnold, K. Showalter und J.J. Tyson, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 740-742.
- [99] K. Showalter und J.J. Tyson, *J. Chem. Educ.* **64** (1987) 742-744.
- [100] V.A. Davydov, V.S.Zykov und A.S. Mikhailov, *Sov. Phys. Usp.* **34** (1991) 665.

- 
- [101] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade und P. De Kepper, *Phys. Rev. Lett.* **64** (1990) 2953-2956.
- [102] I.R. Epstein und J.A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press, (1998), ISBN 3-57019013-7.
- [103] M. Maruyama, *Am. Sci.* **51** (1963) 164-179.
- [104] B. Röhrlich, J. Parisi, J. Peinke und O. Rössler, *Z. Phys. B: Cond. Matter* **65** (1986) 259-266.
- [105] Friedemann W. Schneider, Arno F. Münster, *Nichtlineare Dynamik in der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin, Oxford 1996.
- [106] E. Jury, *Theorie and Application of the z-Transform Method*. Wiley, New York, first edition (1964).
- [107] A.K. Jain, *Fundamentals of Digital Image Processing*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, first edition (1989).
- [108] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*. Springer-Verlag, Heidelberg, dritte Edition (1993a).
- [109] L. Rabiner, and B. Gold, *Theory and Application of Digital Signal Processing*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, second edition (1975).
- [110] E.O. Brigham, *The Fast Fourier Transform*. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, second edition (1974).
- [111] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press, Cambridge, second edition (1992).
- [112] B. Jähne, *Spatio-Temporal Image Processing*. Lecture Notes in Computer Science. Springer-Verlag, Heidelberg (1993b) No. 751.
- [113] J. Bigün, and G.H. Granlund, *Optimal Orientation Detection of Linear Symmetrie*. Proc. 1st Int. Conf. Comp. Vis., London 1987, IEEE Computer Society Press, Washington.
- [114] C. Gerthsen, H.O. Kneser and H. Vogel, *Physik*. Springer-Verlag, Heidelberg, sechszehnte Edition (1989).
- [115] B. Jähne, *Digitale Bildverarbeitung*. Springer-Verlag, Heidelberg, dritte edition (1993a).
- [116] K. Kammeyer, and K. Kroschel, *Digitale Signalverarbeitung*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, zweite edition (1992).

- 
- [117] B. Jähne, *Digital Image Processing-Concepts, Algorithmus and Scientific Applications*. Springer-Verlag, Heidelberg, first edition (1991).
- [118] R. Bracewell, *The Fourier Transform and its Application*. McGraw-Hill, Inc., New York, first edition (1965).
- [119] K. Fukunaga, *Introduction to Statistical Pattern Recognition*, Academic Press, Boston, 1990.
- [120] J.L. Lumeley, *Stochastic Tools in Turbulence*, Academic Press, New York, 1970.
- [121] M.D. Graham, L. Samuel und D. Luss, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 889.
- [122] IMSL Library Reference Manual 1980, ed. 8 (IMSL Inc., 7500 Bellaire Boulevard, Houston TX 77036).
- [123] EISPACK Routinen, Mathematics and computer science div, argonne national laboratory 1983. Anonymous ftp-Server: [ftp.rz.uni-wuerzburg.de/pub/FreeBSD/distfiles/eispack/rsm.f](ftp://rz.uni-wuerzburg.de/pub/FreeBSD/distfiles/eispack/rsm.f)
- [124] M. Burger, J.R. Field, *Nature* **307**, 720 (1984).
- [125] P. Resch, R.J. Field and F.W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **93** 2783-2791 (1989).
- [126] K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics, Theoretical and Experimental Aspects*, Academic Press: New York, 1967; p. 487.
- [127] P. Resch, J.R. Field, F.W. Schneider and M. Burger *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 8181.
- [128] Y.X. Zhang and R.J. Field *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 723.
- [129] B. Clarke in *Advances in Chemical Physics*, Vol. **43**, I. Prigogine, S. Rice Hrsg., Wiley: New York (1980), S. 1 ff.
- [130] K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, A.M. Zhabotinsky, I. Epstein *Chem. Phys. Lett.* **295** (1998) 70-74.
- [131] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, A.M. Zhabotinsky, I. Epstein *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 36.
- [132] M. Watzel, F. Fecher und A.F. Münster, *Lecture Notes in Physics*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 1999; p. 349 ff; ISBN: 3-540-66632-X.
- [133] M. Watzel, A.F. Münster *Chem. Phys Lett.*, **242** (1995) 273-278.
- [134] A.F. Münster, M. Watzel and F.W. Schneider *Physica Scripta* **T67** (1996) 58-62.
- [135] I. Lengyel, G. Rábai, I.R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 4606.  
I. Lengyel, G. Rábai, I.R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 9104.



- 
- [136] K.J. Lee, W.D. McCormick, H.L. Swinney and Z. Noszticzius *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 4048.
- [137] R. Kapral, K. Showalter, eds., *Chemical Waves and Patterns*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1995).
- [138] Q. Ouyang, H.L. Swinney, *Chaos* **1** (1991) 411.
- [139] J. Amrehn, *Dissertation*, Universität Würzburg 1993.
- [140] A.F. Münster, *Diplomarbeit*, Universität Würzburg 1988.
- [141] M. Watzel and A.F. Münster, *J. Phys. Chem.* **102** (1998) 2540.
- [142] F. Fecher, P. Strasser, M. Eiswirth, F.W. Schneider and A.F. Münster, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 205.
- [143] C.A. Parker, *J. Phys. Chem. Soc.* **63** (1959) 26.
- [144] G. Oster and N. Wotherspoon, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1957) 4836.
- [145] S. Martin, P. Leclere, V. Toal and Y. Lion, *Opt. Eng.* **33** (1994) 3942.
- [146] A.F. Münster, P. Hasal, D. Šnita, M. Marek, *Phys. Rev.* **E50** (1994) 546.
- [147] A.F. Münster, *Habilitationsschrift*, Universität Würzburg 1997.
- [148] D. Horvath, V. Petrov, S.K. Scott, K. Showalter, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 6332.
- [149] K. Showalter, S.K. Scott, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 8702.
- [150] A. Toth, B. Veisz, D. Horvath, *J. Phys. Chem. A* **102** (1998) 5157.
- [151] P. Resch, A.F. Münster and F.W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6270.
- [152] B.L. Clarke, *J. Phys. Chem.* **64** (1976) 4165.
- [153] M. Eiswirth, A. Freund, J. Ross, *Adv. Chem. Phys.* **80** (1991) 127.
- [154] F. Fecher, F.W. Schneider and A.F. Münster, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 8715.
- [155] P. Hasal, A.F. Münster, M. Marek, *Chaos* **4** (1994) 531.
- [156] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **Vol. 70**, No. 1 January 1998.
- [157] H. Kramers, *Physica (Utrecht)* **7** (1940) 284.
- [158] L. Gammaitoni, E. Menichella-Saetta, S. Santucci and F. Marchesoni, *Phys. Lett. A* **142** (1989) 59.
- [159] L. Gammaitoni, E. Menichella-Saetta, S. Santucci, F. Marchesoni and C. Presilla, *Phys. Rev. A* **40** (1989) 2114.
- [160] R. Benzi, A. Sutera and A. Vulpiani, *J. Phys. A* **14** (1981) L453.
- [161] R. Benzi, G. Parisi, A. Sutera and A. Vulpiani, *Tellus* **34** (1982) 10.

- 
- [162] R. Benzi, A. Sutera, G. Parisi and A. Vulpiani, *SIAM (Soc. Ind. Appl. Math.) J. Appl. Math.* **43** (1983) 565.
- [163] C. Nicolis, *Sol. Phys.* **74** (1981) 473.
- [164] C. Nicolis, *Tellus* **34** (1982) 1.
- [165] C. Nicolis and G. Nicolis, *Tellus* **33** (1981) 225.
- [166] C. Nicolis, *J. Stat. Phys.* **70** (1993) 3.
- [167] G. Matteucci, *Climate Dynamics* **3** (1989) 179.
- [168] G. Matteucci, *Climate Dynamics* **6** (1991) 67.
- [169] I.J. Winograd, T.B. Coplen, J.M. Landwehr, A.C. Riggs, K.R. Ludwig, B.J. Szabo, P.T. Kolesar and K.M. Revesz, *Science* **258** (1992) 255.
- [170] J. Imbrie, A.C. Mix and D.G. Martinson, *Nature* **363** (1993) 531.
- [171] S. Fauve and F. Hesolt, *Phys. Lett.* **97A** (1983) 5.
- [172] B. McNamara, K. Wiesenfeld and R. Roy, *Phys. Rev. Lett.* **60** (1988) 2626.
- [173] J.K. Douglass, L. Wilkens, E. Pantazelou and F. Moss, *Nature (London)* **365** (1993) 337.
- [174] J.E. Levin and J.P. Miller, *Nature (London)* **380** (1996) 165.
- [175] R.J. Field and M. Burger (eds.), *Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*, Wiley-Interscience, New York, 1985.
- [176] S.K. Scott, *Oscillations, Waves and Chaos in Chemical Kinetics*, Oxford University Press, Oxford, 1994.
- [177] I.R. Epstein and K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 13132.
- [178] F.W. Schneider and A.F. Münster, *Nichtlineare Dynamik in der Chemie*, Spektrum Akademischer Verlage, Heidelberg, Germany, 1996.
- [179] R. Field and L. Györgyi (eds.), *Chaos in Chemical and Biochemical Systems*, World Scientific, Singapore, 1993.
- [180] P.E. Strizhak, K.B. Yatsimirskii and E.V. Rybak-Akimova, *Russ. Chem. J.* **39**(1) (1995) 89.
- [181] A. Scheeline, D.L. Olsen, E.P. Williksen, G.A. Horras, M.L. Klein and R. Larter, *Chem. Rev.* **97**, (3) (1997) 739.
- [182] J.H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 2639.
- [183] M.G. Roelofs, E. Wassermann and J.H. Jensen, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4207.

- 
- [184] A.J. Colussi, E. Ghibaudi, Z. Yuan and R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 8660.
- [185] M. Orban, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6893.
- [186] M. Orban and I.R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5897.
- [187] M. Orban and I.R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 2891.
- [188] Y. Luo, M. Orban, I.R. Epstein and K. Kustin, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4541.
- [189] M. Orban, *React. Kinet. Catal. Lett.* **42** (1990) 343.
- [190] K. Kurin-Csorgei, M. Orban, G. Rabai and I.R. Epstein, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92** (1996) 2851.
- [191] P. Rouff and R.M. Noyes, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1339.
- [192] P. Rouff and R.M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1413.
- [193] F. Takens, *Forced Oscillations and Bifurcations*, Comm. Math. Inst. Rijksuniv. Utrecht 2 (1974) 1-111.
- [194] R. Bogdanov, *Select Math. Sov.* **1** (1981) 373.
- [195] R.F. Jameson and N.J. Blackburn, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **77** (1975) 809.
- [196] R.F. Jameson and N.J. Blackburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1976) 534.
- [197] R.F. Jameson and N.J. Blackburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1976) 1596.
- [198] R.F. Jameson and N.J. Blackburn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans* (1982) 9.
- [199] P. Jung and P. Talkner, *Phys. Rev. E* **51** (1995) 2640.
- [200] J.E. Gentle, in *Numerical Linear Algebra for Applications in Statistics*, Springer-Verlag, Berlin, 1998, Seite 102-103.
- [201] J.C. Nash, in *Numerical Methods for Computers: Linear Algebra and Function Minimisation*, Adam Hilger, Bristol, 1990, Seite 30-48.

## Anhang

### Programm: MBO

Program MBO

\*\*\*\*\*

Programm zur Synchronisation von Turing-Mustern

$MB^{\bullet} = y(1)$

$HS^{\bullet} = y(2)$

$MB^{+} = y(3)$

$O_2^{-} = y(4)$

$O_2 = y(5)$

\*\*\*\*\*

```
implicit real*8(a-h,o-z)
integer itol,mf,liw,lrw,iopt,istate,itask,neq,iout
integer ng,jroot,i,ml,mu,input,iwork,dt,k,lauf
real*8 atol,rtol,rwork,t,tout,y,div,dy,j,q
real*8 rk5,rk6,rk2,rk3,rk4,rk7,rk1,rk8,rks
real*8 hs,oh,h2o2,embh,totl,tl,leng
dimension y(2000),rwork(50022),iwork(2020)
dimension dy(2000),div(5),rks(2000)
character*8 datei
external fcn, jac,g
common /speed/ rk1,rk2,rk3,rk4,rk5,rk6,rk7,rk8,rks
common /const/ hs,oh,h2o2,embh,lauf
common /par/ div
```

c

lauf = 1

c Einlesen der Startwerte

```
open(2,file="alldat",STATUS='unknown')
```

```
read(2,*) totl
```

```
write(*,*) 'totl=',totl
```

```
read(2,*) q
```

```
write(*,*) 'q=',q
```

```
read(2,*) t
```

```
write(*,*) 't=',t
```

```
read(2,*) neq
```

```
write(*,*) 'neq=',neq
```

```
read(2,*) tout
```

```
write(*,*) 'tout=',tout
```

```

read(2,*) dt
write(*,*) 'dt=',dt
read(2,*) rk1
write(*,*) 'rk1=',rk1
read(2,*) rk2
write(*,*) 'rk2=',rk2
read(2,*) rk3
write(*,*) 'rk3=',rk3
read(2,*) rk4
write(*,*) 'rk4=',rk4
read(2,*) rk5
write(*,*) 'rk5=',rk5
read(2,*) rk6
write(*,*) 'rk6=',rk6
read(2,*) rk7
write(*,*) 'rk7=',rk7
read(2,*) rk8
write(*,*) 'rk8=',rk8
read(2,*) oh
write(*,*) 'oh=',oh
read(2,*) hs
write(*,*) 'hs=',hs
read(2,*) h2o2
write(*,*) 'h2o2=',h2o2
read(2,*) embh
write(*,*) 'embh=',embh
close(2)
write(*,*) "Eingaben richtig(1) oder falsch(0)?"
read(*,*) input
if (input .eq. 0) stop
tl = totl/400.
leng = tl**2
div(2) = (2.e-5)/leng
div(4) = (2.5e-5)/leng
div(5) = (2.5e-5)/leng
div(3) = (1.e-9)/leng
div(1) = (1.e-9)/leng
c
write(*,*) "In welcher Datei befinden sich die Werte fuer y(1-5)?"
read(*,1) datei
1  format(a)
   open(20,file=datei,status='unknown')
   do 88 i=6,1991,5
     read(20,78) (y(i+k),k=0,4)
78  format(e15.8,e16.8,e16.8,e16.8,e16.8)
88  continue
   close(20)

```

```

write(*,*) "In welcher Datei befinden sich die rks-Werte?"
read(*,1) datei
open(35,file=datei,status='unknown')
do 87 i=6,1991,5
read(35,*) rks(i)
rks(i+1) = 0.
rks(i+2) = 0.
rks(i+3) = 0.
rks(i+4) = 0.
87 continue
close(35)

write(*,*) 'alle Werte eingelesen'
itol = 1
rtol = 1.d-7
atol = 1.d-10
ml=5
mu=5
itask = 1
istate = 1
C optional input
iopt = 1
iwork(1)=ml
iwork(2)=mu
iwork(6)=50000.
lrw = 50022
liw = 2020
mf = 5
ng = 0
c
open (1,file="out",STATUS='unknown')
goto 200
199 do 55 i=6,1991,5
open(9,file="wert",status='unknown')
read(9,78) (y(i+k),k=0,4)
55 continue
close(9)

200 do 40 iout = 1,500
call lsodar(fcn,neq,y,t,tout,itol,rtol,atol,itask,istate,
& iopt,rwork,lrw,iwork,liw,jac,mf,g,ng,jroot)
c
if(iout.gt.499) then
open(7,file="wert",status='unknown')
do 66, i=6,1991,5
write(7,78) (y(i+k),k=0,4)
66 continue
close(7)

```

```

    end if
c
    if(iout.gt.449.and.lauf.eq.3500) then
        j= q
        do 11 i=3,1998,5
            write (1,*) snl(t),snl(j),snl(y(i))
            j=j+tl
11    continue
        write (1,*)
    end if
c
    if (istate .lt. 0) goto 80
    tout = tout+dt
40  continue
    if(lauf.eq.3500) then
        close(1)
        goto 80
    end if
    lauf = lauf+1
    write(*,*) "Lauf",lauf
c
    goto 199
c
80  write(6,*)'istate=',istate,' iwork(11)= ',iwork(11)
    stop
    end
c
    subroutine fcn (neq,t,y,dy)
    implicit real*8(a-h,o-z)
    integer neq,i,lauf
    real*8 hs,oh,h2o2,embh
    real*8 rk5,rk6,rk2,rk3,rk4,rk7,rk1,rk8,rks
    real*8 t,y,dy,div
    dimension y(2000),dy(2000),div(5),rks(2000)
    common /speed/ rk1,rk2,rk3,rk4,rk5,rk6,rk7,rk8,rks
    common /const/ hs,oh,h2o2,embh,lauf
    common /par/ div
c
    y(1) = y(6)
    y(2) = y(7)
    y(3) = y(8)
    y(4) = y(9)
    y(5) = y(10)
    y(1996) = y(1991)
    y(1997) = y(1992)
    y(1998) = y(1993)
    y(1999) = y(1994)
    y(2000) = y(1995)

```

```

C  erster Reaktor
dy(1) = 0.
dy(2) = 0.
dy(3) = 0.
dy(4) = 0.
dy(5) = 0.
do 12 i=6,1991,5
  dy(i) = rks(i)*y(i+2)*hs-rk1*hs*y(i)+rk2*oh*y(i+1)
1    *y(i+2)-rk6*y(i)*y(i+4)+rk7*embh*y(i+3)
2    +div(1)*(y(i-5)+y(i+5))-2.*y(i))
c
  dy(i+1) = rks(i)*y(i+2)*hs+rk1*hs*y(i)-rk2*oh
1    *y(i+1)*y(i+2)+rk3*hs*y(i+3)-rk4*y(i+1)
2    *y(i+3)+2.*rk5*h2o2*hs**2
3    +div(2)*(y(i+1-5)+y(i+1+5))-2.*y(i+1))
c
  dy(i+2) = -rks(i)*y(i+2)*hs-rk2*oh*y(i+1)*y(i+2)
1    +rk6*y(i)*y(i+4)
2    +div(3)*(y(i+2-5)+y(i+2+5))-2.*y(i+2))
c
  dy(i+3) = -rk3*y(i+3)*hs-rk4*y(i+1)*y(i+3)+rk6*y(i)
1    *y(i+4)-rk7*embh*y(i+3)
2    +div(4)*(y(i+3-5)+y(i+3+5))-2.*y(i+3))
c
  dy(i+4) = -rk6*y(i)*y(i+4)+rk8
1    +div(5)*(y(i+4-5)+y(i+4+5))-2.*y(i+4))
12 continue
dy(1996) = 0.
dy(1997) = 0.
dy(1998) = 0.
dy(1999) = 0.
dy(2000) = 0.
c
return
end
c
c  Dummy Subroutine fuer sgi
subroutine jac (neq,t,y,ml,mu,g,pd)
implicit real*8(a-h,o-z)
integer neq,i,jroot,ml,mu
real*8 hs,oh,h2o2,embh,g
real*8 rk5,rk6,rk2,rk3,rk4,rk7,rk1,rk8
real*8 t,y,dy,div
dimension y(2000),dy(2000),div(5),bvl(5),g(pd,neq)
return
end
c
c  Dummy Subroutine fuer dec
subroutine g (neq,t,yd,ng,gout)

```



```
implicit real*8(a-h,o-z)
integer neq,ng
dimension y(2000),gout(500)
return
end
```

## Parameterfile zum Programm MBO

```
0.5      totl
0.0025   q
0.       t
2000     neq
1.       tout
10.      dt
60.      rk1
6.0e8    rk2
500.     rk3
2.5e9    rk4
0.25     rk5
3.0e6    rk6
5.5e5    rk7
5.0e-8   rk8
1.0e-4   oh
5.0e-2   hs
2.0e-5   h2o2
1.0e-4   embh
```

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

- 1) M. Watzl, F. Fecher, A.F. Münster *Experimental Realization and Control of Chemical Turing-like Patterns* in *Lecture Notes in Physics: Transport and Structure in Biophysical and Chemical Phenomena*, S.C. Müller, J. Parisi, W. Zimmermann Hrsg., Springer: Heidelberg, 1999, pp. 349-366.
- 2) F. Fecher, P. Strasser, M. Eiswirth, F.W. Schneider, A.F. Münster *Spatial entrainment of patterns during the polymerization of acrylamide in the presence of the methylen blue-sulfide chemical oscillator*, *Chem. Phys. Lett.* **313** (1999) 205-210.
- 3) F. Fecher, F.W. Schneider, A.F. Münster *Chemical Instability Induced by an Electric Field*, *J. Phys. Chem. A* **104** (2000) 8715-8722.
- 4) Peter E. Strizhak, Anatol B. Basylichuk, Igor Demjanichy, Frank Fecher, Friedemann W. Schneider and Arno F. Münster *Oxidation of ascorbic acid by air oxygen catalyzed by copper(II) ions in batch and continuous flow stirred tank reactors: bistability, oscillations and stochastic resonance*, *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)* **2** (2000) 4721-4727.
- 5) Peter E. Strizhak, Igor Demjanichy, Frank Fecher, Friedemann W. Schneider and Arno F. Münster *Stochastic Resonance in a Bistable Chemical System: The Oxidation of Ascorbic Acid by Oxygen Catalyzed by Copper(II) Ions*, *Angew. Chem. Int. Engl. Edition* **39** (2000) 4573-4576.
- 6) Michael Seipel, Stefan Wolff, Frank Fecher and Arno F. Münster *Chemical waves and patterns in ionic nonlinear reactions*, *Res. Adv. Phys. Chem.* **2** (2001) 1-9.

- 7) Gade L.H., Renner P., Memmler H., Fecher F., Galka C.H., Laubender M., Radojevic S., McPartlin M., Lauher J.W., *C-3-chiral tripodal amido complexes*, *J. Europ. Chem. A* 7(12) (2001) 2563-2580.

## Tagungsbeiträge

- 1) W. Watzl, F. Fecher, A.F. Münster  
"Realization and Control of Turing Patterns"  
Poster beim Winterseminar, Klosters (Schweiz), 15.-28. Januar 1999.
- 2) Münster A.F., Fecher F., Schneider F.W.  
"Destabilisierung einer planaren Reaktionsfront durch elektrische Felder"  
Poster P-125 bei der 98. Jahreshauptversammlung der Bunsengesellschaft für  
Physikalische Chemie, Dortmund, 13.-15. Mai 1999.
- 3) Münster A.F., Fecher F.  
"Spatial Entrainment during the Light-Sensitive Polymerisation of Acrylamide in the  
Presence of the Nonlinear MBO-Reaction"  
Poster bei der Gordon Research Conference "Oscillation & Dynamic Instabilities in  
Chemical Systems", Barga, Italien, 6.-11. Juni 1999.
- 4) Münster A.F., Wolff S., Fecher F.  
"Travelling Waves Induced by an Electric Field in the MBO-Reaction"  
Poster bei der Gordon Research Conference "Oscillation & Dynamic Instabilities in  
Chemical Systems", Barga, Italien, 6.-11. Juni 1999.
- 5) Fecher F., Demyanchuk I., Bazilchuk A., Strizhak P.E., Schneider F.W., Münster  
A.F.  
"Bistability, Oscillations and Stochastic Resonance in the oxidation of ascorbic acid  
by air oxygen catalyzed by copper(II) ions in batch and CSTR"  
Vortrag C24 bei der 99. Jahreshauptversammlung der Bunsengesellschaft für  
Physikalische Chemie, 1.-3. Juni 2000, Würzburg.

- 6) N. Schinor, F. Fecher, F.W. Schneider  
"Small Networks of Coupled Excitable Reactors"  
Poster bei der Tagung des GAMM-Fachausschusses "Dynamik neuronaler Netze",  
4.-5. November 2000, Mathematisches Institut Oberwolfach.

## **Danksagung**

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F.W. Schneider, für seine wissenschaftliche Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit bedanken. Er ermöglichte mir ein selbstständiges, eigenverantwortliches Arbeiten und trug durch ständige Diskussionsbereitschaft und Ideenreichtum wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei. An dieser Stelle sei ihm auch für die großzügige finanzielle Unterstützung gedankt.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn PD Dr. habil. Arno F. Münster aussprechen, der mich in jeder Phase der Arbeit sehr sachkundig und richtungsweisend begleitet hat und mich stets mit viel Geduld zu motivieren wußte. Durch seine freundliche und humorvolle Art, komplizierte Sachverhalte jederzeit zu erklären, half er mir Probleme auf dem Gebiet der nichtlinearen Dynamik zu verstehen. Durch die vielen Gespräche, rein privater Natur, entstand eine entspannte Atmosphäre, die förderlich für das Arbeiten war.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. Peter E. Strizhak, der mich sehr herzlich in seiner Arbeitsgruppe an der "National Academy of Science of Ukraine, L.V. Piszhevsky Institute of Physical Chemistry" empfangen hat. Allen Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe gilt mein Dank für deren Hilfe und Unterstützung.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Herrn Dr. Norman Schinor danke ich für seine Geduld und Hilfsbereitschaft, meine Fragen bezüglich FORTRAN77, Gnuplot und UNIX zu beantworten. Frau Dr. Angelika Häfner sei für ihr Verständnis und ihre gut gemeinten Ratschläge zwischenmenschlicher Natur gedankt (auch wenn sie selten geholfen haben aus mir einen "besseren Menschen" zu machen). Herrn Dipl. Chem. Michael Seipel danke ich für die herrlichen sieben Tage unserer Alpenüberquerung. Herrn Dipl. Chem. Stephan Wolff danke ich für die vielen Tips in Sachen Computer und für diverse Download-Programme, die oft halfen von der Arbeit abzulenken. Dem Lehramtskandidaten Jürgen Ohmer sei für die abwechslungsreichen Schafkopf-Partien gedankt.

Natürlich möchte ich auch den ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises, Herrn Dr. Jonas Müller und Herrn Dr. Michael Kraus, für die Hilfe im Umgang mit UNIX danken. Einen ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Michael Watzl aussprechen für die Einweisung in die Arbeit mit dem PA-MBO-System und für die Hinterlassung nützlicher apparativer Gegenstände.

Den Mitarbeitern der Feinmechanik- und der Elektrowerkstatt danke ich für die schnelle Erledigung aller Arbeiten.

Den Korrekturlesern Arno, Martina und *Jassi* danke ich für ihre Mühe beim Lesen der Arbeit.

# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Frank Erich Fecher  
Anschrift: Am Roth 21, 97295 Waldbrunn  
Geburtstag: 16.11.1969  
Geburtsort: Aschaffenburg  
Familienstand: ledig  
Staatsangehörigkeit: deutsch

## Schulausbildung

Sep. 1976 – Juli 1981 Grundschule Winzenhohl  
Sep. 1981 – Juli 1988 Hanns-Seidel-Gymnasium Hösbach  
Sep. 1988 – Juni 1990 Friedrich-Dessauer-Gymnasium Aschaffenburg  
Juni 1990 Erwerb der allgemeinen Hochschulreife

## Hochschulstudium

Nov. 1990 – Mai 1997 Studium der Chemie an der Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg  
Okt. 1993 Vordiplom im Fach Chemie  
Mai 1996 Mündliche Diplomprüfung im Fach Chemie  
Juni 1996 – Mai 1997 Diplomarbeit unter Anleitung von Dr. L.H. Gade am Institut für Anorganische Chemie mit dem Thema:  
"Insertionsreaktionen in M-C-Bindungen C<sub>3</sub>-chiraler tripodaler Alkyl-Amidokomplexe"  
25. Mai.1997 Hauptdiplom im Fach Chemie

## Promotion

seit August 1997 Dissertation unter Anleitung von PD Dr. Arno F. Münster am Institut für Physikalische Chemie mit dem Thema:



"Nichtlineare Dynamik von chemischen Sauerstoff-  
Oszillatoren"

**Berufspraxis**

Nov. 1993 – Aug. 1996	Studentische Hilfskraft am Institut für Organische Chemie
Okt. 1996 – Mai 1997	Studentische Hilfskraft am Institut für Anorganische Chemie
Aug. 1997 – Sep. 1998	Studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie
Okt. 1998 – Jan. 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie

Würzburg, den 26.02.2002

---

Frank Fecher

# **Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die Dissertation "Nichtlineare Dynamik von chemischen Sauerstoff-Oszillatoren" 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 akademische Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Würzburg, den 26.02.2002

---

Frank Fecher