

# Migráció- és diffúzióvezérelt instabilitás autokatalitikus ionreakciókban

Doktori (PhD) értekezés tézisei

**Virányi Zsanett**

Témavezetők: Dr. Tóth Ágota és Dr. Horváth Dezső

Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2007



# 1. Bevezetés

A nemlineáris kémiai dinamika különleges jelenségek és mintázatok széles skáláját tárja elénk, melyből a dolgozat a laterális frontinstabilitás két típusába és a Turing instabilitás témakörébe nyújt betekintést.

Autokatalitikus reakció és anyagtranszport folyamat kölcsönhatása kémiai front kialakulásához vezet. Attól függően, hogy bizonyos reakció milyen transzportfolyamattal párosul, a reakciófrontok alakja több módon befolyásolható, és megfelelő körülmények között egy homogén közegben haladó síkfront stabilitását elveszítve cellás mintázatot képezhet. Ez a jelenség a laterális instabilitás, melynek során a kiindulási és végállapot közötti határvonal, vagyis a kémiai front mentén, annak haladási irányára merőlegesen is megjelennek koncentrációgradiensek.

Abban az esetben, ha valamilyen módon kizárjuk a gravitáció okozta konvekció hatását, és más erőteret nem alkalmazunk, a transzportfolyamatok közül csak a diffúzió fejt ki hatását. A haladó kémiai front mentén keletkező perturbációk az autokatalizátor diffúziója révén csökkennek, a reaktánsok ellentétes irányú diffúziója pedig felerősíti azokat. A síkfront stabilitásvesztésének feltétele tehát, hogy a reaktánsok fluxusa a fronton keresztül meghaladja az autokatalizátorét, melynek fluxusát lecsökkentve a front stabilitásvesztése, a mintázatképződés irányíthatóvá válik.

A Turing szerkezetek homogén stacionárius állapot diffúzív stabilitásvesztése révén olyan kémiai reakciók esetében alakulhatnak ki, melyek mechanizmusa pozitív visszacsatolást tartalmaz. Az instabilitás kialakulásának feltétele – hasonlóan a diffúzióvezérelt frontinstabilitáshoz – az autokatalizátor inhibitorhoz viszonyított kisebb diffúziós fluxusa. A feltétel teljesülése mellett homogén stacionárius állapotból inhomogén, időben állandósult mintázat alakul ki.

Síkfront stabilitásvesztésének megvalósítására az egyik lehetőség az, hogy a képződő autokatalizátor egy részét immobilizáljuk a reakciófront közegében, a másik lehetőség pedig azon alapul, hogy ionok között lejátszódó kémiai reakció esetében külső, vagy az ionok által felépített belső elektromos erőteret okozta migráció szintén befolyásolja az anyagok fluxusát. A konvekciómentes közegben haladó kémiai front az elektromos erőterrel kölcsönhatásban reakció-diffúzió-migráció rendszert képez, melyben a stabilitásvesztés háttérben álló folyamatokról, és a stabilitásvesztés feltételeiről ad képet a dolgozat.

A laterális instabilitás migrációvezérelt típusát kísérletileg a klorit-tetrationát reakcióban vizsgáltuk, a modellreakciók alapján végzett elméleti kutatás pedig nemcsak a kísérleti eredményeket erősítette meg, hanem több, különböző autokatalitikus reakciófront stabilitásvesztésére érvényes feltételrendszer megfogalmazásához adott alapot.

Az elméleti vizsgálatok arra vonatkozóan folytatódtak, hogy adott kémiai reakcióban résztvevő ionok által kialakított lokális elektromos erőtér hogyan befolyásolja a különböző mobilitású és töltésű kulcsrészek diffúziója révén keletkező mintázatok instabilitását. A reakciórendszeren belül felépült lokális tér hatását diffúzióvezérelt front- és Turing instabilitás esetében is megvizsgáltuk.

## **2. Alkalmazott vizsgálati módszerek**

### **2.1. Kísérletek kivitelezése**

A kísérletekben akrilamid-N,N'-metilén-biszakrilamid kopolimer biztosította a konvekciómentes közeget, ami az autokatalizátor immobilizálását is lehetővé tette. A gélt a front haladási irányával párhuzamosan, Pt-elektrodok segítségével kialakított külső elektromos erőtérbe helyeztük. A frontok indítása elektrolízissel történt, haladásukat és a képződő mintázatot kamerával rögzítettük. A beállított időközönként készült felvételeken látható frontpozíciókon Fourier-transzformációt végrehajtva meghatároztuk a frontok haladási sebességét, és a frontinstabilitást mennyiségileg jellemeztük a frontamplitúdó időfüggése és a diszperziós görbék alapján. A diszperziós görbe az egyes Fourier-módusok növekedési együtthatója a hullámszám függvényében ábrázolva, így a görbe maximumához tartozó hullámszám a front stabilitásvesztését döntően befolyásoló módot adja meg, marginális hullámszáma pedig elkülöníti a pozitív és a negatív növekedési együtthatókat, vagyis az instabil és a stabil tartományt.

### **2.2. Matematikai módszerek**

A reakció-diffúzió-migráció rendszert leíró mérlegegyenletek és az ionos rendszerekre érvényes töltésmérleg alapján felírt matematikai probléma megoldása során lineáris stabilitásvizsgálatot alkalmaztunk a síkfrontot, illetve a homogén stacionárius állapotot perturbálva a stabilitásvesztés jellemzésére. A differenciálegyenletek és a rendszer fizikai sajátosságai által eredményezett peremérték feladatot relaxációs módszerrel oldottuk meg. Az instabilitásról diszperziós görbék adnak kvantitatív leírást. A koncentrációeloszlást egyes esetekben kétdimenziós, Euler módszer felhasználásával végzett számítások alapján is szemléltettük.

### 3. Új tudományos eredmények

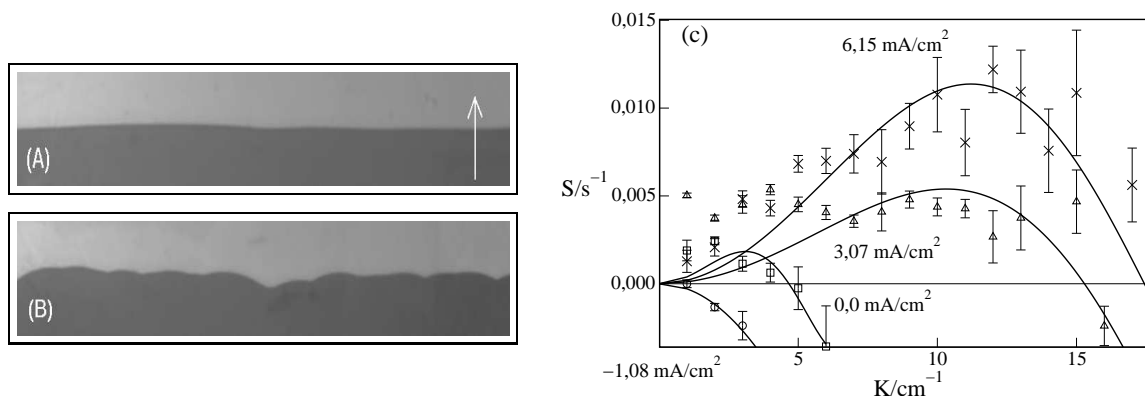
#### 3.1. Migrációvezérelt frontinstabilitás a klorit-tetrationát reakcióban

I. Kísérletek eredményei alapján megállapítottuk, hogy az inhomogén elektromos erőtér hatása alapjaiban különbözik az állandó elektromos erőtér esetében tapasztaltaktól, mivel az inhomogén tér a hidrogénion-megkötés mennyiségétől függetlenül fejt ki hatását. [1]

Az inhomogén elektromos erőtérben, az autokatalizátor immobilizálásával végzett kísérletek eredményei azt mutatták, hogy függetlenül attól, hogy adott megkötés mellett erőtérmentesen milyen a frontalakzat, pozitív – vagyis az anyagok diffúziójával azonos irányú migrációt kiváltó – inhomogén erőtér növeli az instabilitás mértékét, negatív orientációjú erőtér pedig stabilizálja a síkfrontot, csökkentve annak perturbációit. Inhomogén elektromos erőtérben az instabilitás hajtóereje az autokatalizátor és a reaktánsok migrációs fluxusának különbözőségében rejlik.

II. A klorit-tetrationát reakcióban kimutattuk, hogy reakció-diffúzió-migráció rendszerben laterális instabilitás indukálható külsőleg alkalmazott, a reaktánsok fluxusát szelektíven növelő inhomogén elektromos erőtér kizárólagos hatása által. [2]

A hidrogénion megkötése nélkül, erőtérmentesen indított síkfront a kísérleti zajból származó egyenetlenségektől eltekintve megőrzi stabilitását, amiről az 1. ábra (A) felvétele, a jobb oldali diagramon pedig a hozzá tartozó diszperziós görbe növekedési együtthatói tanúskodnak ( $\square$ ). A klorit-tetrationát frontot pozitív orientációjú, külsőleg alkalmazott, a reakció sztöchiometriájából következően inhomogén elektromos erőtérbe helyezve azonban a front stabilitásvesztése



1. ábra. Megkötés nélkül végzett kísérletek:  $J = 0,0 \text{ mA/cm}^2$  (A), és  $J = +6,15 \text{ mA/cm}^2$  (B) áramsűrűség alkalmazása mellett kialakult frontok képe, valamint az áramsűrűség növelésének hatását tükröző diszperziós görbék (c). A nyíl a frontok haladási irányába mutat.

észlelhető, ami a (B) képen látható cellás frontalakzatot eredményezi. A megfelelő diszperziós görbe (x) széles hullámhossztartományban tartalmaz pozitív növekedési együtthatókat. A diszperziós görbék az áramsűrűség változtatásának hatását is szemléltetik: az áramsűrűség növelésével kiterjed az instabil tartomány, a mintázatot döntően befolyásoló módus hullámszáma – a görbe maximuma – növekszik az áramsűrűséggel, jelezve, hogy több, kisebb hullámhosszú cella képződik, negatív áramsűrűség hatására pedig a kísérleti zaj csökkenésével a síkfront teljesen stabilizálódik (○).

### 3.2. Migrációvezérelt laterális instabilitás

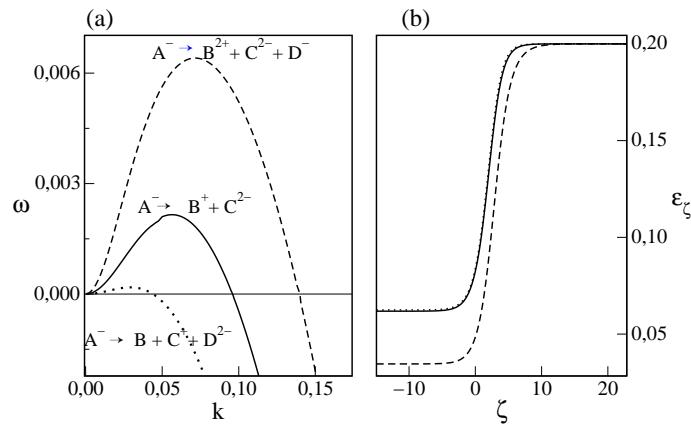
III. *Megfogalmaztuk a migrációvezérelt instabilitás létrejöttének feltételeit, és felépítettük a stabilitásvesztés hajtóerejét leíró összefüggést, amely szerint az instabilitás megjelenéséhez szükséges kritikus áramsűrűséget a termék- és a reaktánsseleg fajlagos vezetéseinek aránya, valamint az autokatalizátor és a reaktáns töltésének különbsége határozza meg.* [3]

Öt különböző autokatalitikus modellt vizsgáltunk, melyekben a reaktáns és az autokatalizátor töltése közti különbséget, valamint a reakciósebességi egyenletben az autokatalizátor részrendjét változtattuk. Az eredmények alapján migrációvezérelt instabilitás a következőkben felsorolt feltételek teljesülése mellett alakul ki.

A jelenség létrejöttéhez "pushed" típusú kémiai front – vagyis szuperkatalitikus kémiai reakció – szükséges. Az instabilitás további feltétele, hogy a reakció lejátszódása során növekedjen az elektromos vezetés, ami az inhomogén elektromos erőter kialakulását okozza. Minél nagyobb a vezetékülönbség – és így a térerősségbeli különbség – a front előtt és mögött, annál nagyobb mértékű az instabilitás, amint az a 2. ábrán látható. A diszperziós görbék által jellemzett instabilitás mértéke különbözik olyan reakciók esetében is, melyekben az elektromos vezetés azonos a vizsgált tartomány teljes területén, ami alátámasztja azt az állítást, hogy a reaktáns és az autokatalizátor töltése közötti különbség növekedésével az instabilitás tartománya kiterjed. A stabilitásvesztéshez szükséges kritikus áramsűrűség a következő formulával írható le:

$$j_{cr} \approx \frac{C}{(z_B - z_A) \kappa_{-\infty} / \kappa_{\infty}},$$

ahol  $C = 0,9 \pm 0,1$ ,  $\kappa_{-\infty} / \kappa_{\infty}$  a termék- és a reaktánsseleg vezetéseinek aránya,  $z_B - z_A$  pedig az autokatalizátor és a reaktáns töltésének különbsége.

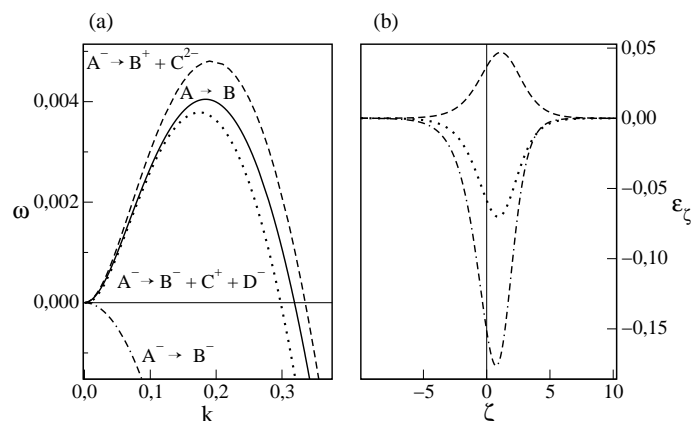


2. ábra. Három különböző rendszerben  $j = 0,4$  áramsűrűség mellett számolt diszperziós görbék (a), valamint az egyes rendszerekben felépült elektromos terek (b). A reakciókban B jelöli az autokatalizátort.

### 3.3. Diffúzióvezérelt frontinstabilitás ionos rendszerekben

IV. *Kimutattuk, hogy ionos reakciókban külső elektromos erőter hiányában is felépülő, a reaktáns és az autokatalizátor töltésének és diffúziójának viszonya által meghatározott lokális elektromos erőter döntően megváltoztathatja az instabilitás mértékét.* [4]

A diffúzióvezérelt reakciófrontok stabilitása a 3. ábrán látható módon függ a reakcióban résztvevő anyagok töltésétől, a különböző ionok között lejátszódó frontreakciók által produkált instabilitást egy semleges esethez viszonyítva. Ilyen rendszerekben a diffúziós együtthatók és töltések különbözősége a fronttal együtthaladó lokális elektromos tér felépülését okozza, ami az instabilitás kiterjedését megváltoztatja.



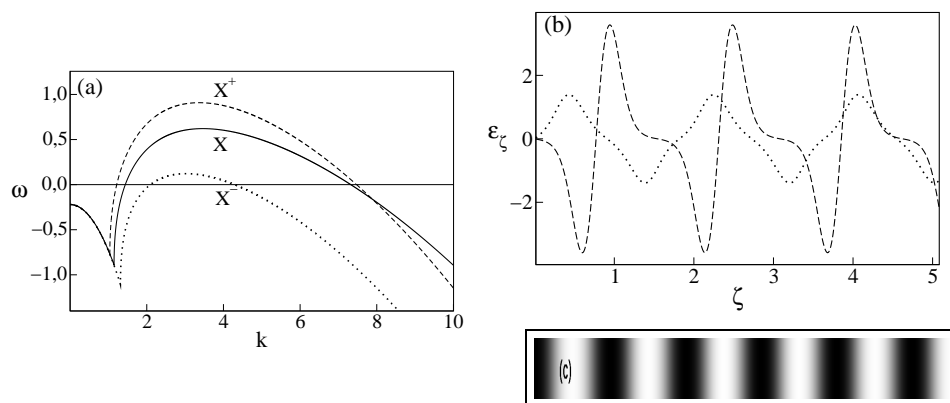
3. ábra. A különböző reakciókat jellemző diszperziós görbék az autokatalizátor diffúziós együtthatójának ugyanazon értékénél (a), és a megfelelő lokális terek (b).

Az anyagfajták töltésétől függően a lokális tér növelheti, vagy csökkentheti az instabil tartomány kiterjedését. Pozitív töltésű autokatalizátor esetén pozitív, destabilizáló elektromos tér jön létre, ami növeli az instabilitást okozó módusok számát és azok növekedési együtthatóit. Ellenkező esetben negatív, stabilizáló tér épül fel, ami annál nagyobb erősségű, minél kisebb ionerősség alakul ki a termékegyben: az  $A^- \rightarrow B^-$  reakció esetében a síkfront teljes stabilizálódása észlelhető.

### 3.4. Turing instabilitás ionos rendszerekben

V. Az autokatalizátor és az inhibitor töltésének viszonya a diffúzióvezérelt frontinstabilitás esetében tapasztalt tendenciáknak megfelelően módosítja a Turing instabilitást is. [4]

A töltések hatását a szintén diffúzióvezérelt Turing szerkezetek esetében is megvizsgáltuk egy semleges modell alapján, annak két változatában különböző töltésekkel ellátva a mintázatképződés szempontjából meghatározó anyagfajtákat. Az autokatalizátor ( $x$ ) és inhibitor ( $y$ ) töltésének viszonya a diffúzióvezérelt frontinstabilitás esetében tapasztaltakkal analóg módon fejt ki hatását az instabilitásra. A 4. ábráról leolvashatjuk, hogy a Turing szerkezetekben kialakult lokális elektromos tér pozitív töltésű autokatalizátor esetén növeli az instabilitás tartományát, míg az aktivátort negatív töltéssel ellátva csökken az instabilitás mértéke.



4. ábra. A különböző töltésű közttermékeket tartalmazó modelleket jellemző diszperziós görbék (a)  $\delta_y/\delta_x = 50$  mellett, és a megfelelő belső elektromos tér (b). A mintázat képe egydimenziós Turing instabilitás esetén (c).



#### 4. Doktori témával kapcsolatos közlemények:

1. **Zs. Virányi**, Á. Tóth, D. Horváth, *Lateral instability induced by an inhomogeneous electric field*,  
Chem. Phys. Lett. 401, 575-578 (2005)(IF=2.438)
2. **Zs. Virányi**, D. Horváth, Á. Tóth, *Migration-driven instability in the chlorite-tetrathionate Reaction*,  
J. Phys. Chem. A 110, 3614-3618 (2006)(IF=2.898)
3. Megjelenés alatt: **Zs. Virányi**, Á. Tóth, D. Horváth, *Modeling study of migration-driven instability in autocatalytic systems*,  
J. Eng. Math. (2007)(IF=0,885)
4. Előkészületben: **Zs. Virányi**, Á. Tóth, D. Horváth, *Diffusion-driven instability in ionic systems*

#### 5. Egyéb közlemények

1. **Zs. Virányi**, A. Szommer, Á. Tóth, D. Horváth, *Lateral instability controlled by constant electric field in an acid-catalyzed reaction*,  
Phys. Chem. Chem. Phys. 6, 3396-3401 (2004)(IF=1,959)(H3)
2. R. Patakfalvi, **Zs. Virányi**, I. Dékány, *Kinetics of silver nanoparticle growth in aqueous polymer solutions*,  
Colloid and Polimer Science 283, 299-305 (2004)(IF=1,11)(H1)
3. Előkészületben: **Zs. Virányi**, I. Szalai, J. Boissonade, P. De Kepper, *Spatiotemporal Pattern Formation in the Bromate – Sulfite Reaction*

#### 6. Poszterek és előadások az értekezés témakörében

1. **Zs. Virányi**, Á. Tóth, D. Horváth, *Electric field controlled pattern formation in the chlorite-tetrathionate reaction*, GRC on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical Systems, Lewiston, ME (US), (2004)(E)

2. **Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth**, *Electric-field induced lateral instability in an acid-catalyzed reaction*,  
ESF REACTOR Workshop 5, Prága (2004)(P)
3. **Virányi Zs.**, *Migráció által vezérelt laterális instabilitás*,  
XXVIII.Kémiai Előadói Napok, Szeged (2005)(E)
4. **Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth**, *Migration-driven front instability*, Summer School on Design and Control of Self-Organization in Physical Systems, Trieste, (2005)(E)
5. **Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth**, *Effect of charge on cellular pattern formation in cubic autocatalysis*,  
Gordon Research Conferences, Oxford (2006)(P)
6. **Virányi Zs.**, *Migráció által vezérelt laterális instabilitás*,  
MKE QSAR és Modellezési Szakcsoport, 6. KeMoMo - QSAR miniszimpózium, Szeged (2006)(E)
7. **Virányi Zs.**, *Front- és Turing instabilitás ionos rendszerekben*, Reakciókinetikai és Fotokémiai Munkabizottság, Balatonalmádi (2007)(E)