

Migráció- és diffúzióvezérelt instabilitás autokatalitikus ionreakciókban

Doktori (PhD) értekezés

Virányi Zsanett

Szegedi Tudományegyetem

Szeged, 2007

Tartalomjegyzék

| | |
|--|-----------|
| 1. Bevezetés | 4 |
| 1.1. Frontinstabilitás | 6 |
| 1.2. Turing-instabilitás | 8 |
| 2. Laterális instabilitás kísérleti vizsgálata elektromos erőterben | 10 |
| 2.1. Gélkészítés | 11 |
| 2.2. A reaktánsoldat elkészítése | 12 |
| 2.3. A reaktor összeállítása | 14 |
| 2.4. A kísérletek kiértékelésének lépései, az instabilitás jellemzésének lehetőségei | 16 |
| 2.5. Kísérleti eredmények: állandó elektromos tér kialakítása és hatása | 18 |
| 2.6. Kísérleti eredmények inhomogén elektromos erőter alkalmazásával | 22 |
| 2.6.1. Migráció által vezérelt laterális instabilitás | 24 |
| 2.7. A kísérleti eredmények összehasonlítása, értelmezése | 27 |
| 2.8. Kiegészítő kísérletek | 28 |
| 3. A frontinstabilitás elméleti vizsgálata a CT reakcióban | 30 |
| 3.1. Lineáris stabilitásvizsgálat | 30 |
| 3.2. A CT reakciófrontot elektromos erőterben leíró matematikai modell | 32 |
| 3.3. A síkfront megoldása | 34 |
| 3.3.1. Relaxációs módszer | 42 |
| 3.4. Diszperziós összefüggés számolása | 43 |
| 3.5. Kétdimenziós számolások | 45 |
| 3.6. Eredmények | 45 |
| 4. A töltések hatása a migrációvezérelt instabilitásra | 50 |
| 4.1. Eredmények | 53 |
| 5. Diffúzióvezérelt frontinstabilitás ionos rendszerekben | 60 |
| 6. Töltés hatása a Turing-instabilitásra | 65 |
| 6.1. A vizsgált modellek, a számolás menete | 65 |
| 6.2. Eredmények | 68 |

| | |
|-------------------------|-----------|
| 7. Összefoglalás | 71 |
| 8 Summary | 75 |
| Függelék | 79 |
| Hivatkozások | 86 |

1. Bevezetés

A nemlineáris kémiai dinamika különleges jelenségei olyan kémiai reakciók létén alapulnak, melyek nemlineáris kinetikával jellemezhetőek. A tudományterület alapelemei a kémiai bi-stabilitás, visszacsatolás, periodikus és kaotikus időbeli viselkedés, valamint a nemlineáris reakciók transzportfolyamatokkal való kölcsönhatása révén létrejövő mozgó és álló térbeli mintázatok [1, 2, 3]. A kémiai rendszerekben tapasztalt mintázatképződés az élő szervezetekben kialakuló biológiai mintázatok analógiájának tekinthető [4], s mint ilyen, segítheti az embrionális fejlődés, vagy az állatok bundáján látható mintázatok kialakulásának megértését [5].

A nemrégiben még "egzotikusnak" tartott rendszerek [6] viselkedésének tanulmányozása 1906-ban indult újtárra [7], amikor Luther elsőként számolt be homogén folyadékfázisú közegben terjedő kémiai hullám létezéséről, és a reakcióban résztvevő anyagok diffúziós koefficiensét, valamint a reakció sebességi együtthatóját nevezte meg a hullám terjedési sebességét meghatározó tényezőként. Luther kísérletei évtizedekig visszhang nélkül maradtak, majd az 1950-es évektől Belouszovnak köszönhetően folytatódtak a nemlineáris kémiai reakciókra vonatkozó vizsgálatok, azonban eredményes munkája ellenére a nemlineáris kémiai jelenségek területén hosszú ideig nem történt előrelépés. A klasszikus tudományos közvélemény az oszcilláló reakciók létét bizonyító kísérletek eredményeit műterméknek tekintette, mivel azok látszólag ellentmondtak a termodinamika főtételeinek [8], azonban a kezdeti nehézségek után egy kisebb paradigmaváltásnak köszönhetően az új jelenségek több tudományág metszéspontjának területére kalauzolták a kutatókat: a disszipatív – vagyis a termodinamikai egyensúlytól távoli állapotban lévő – dinamikus rendszerek vizsgálata lendületet kapott. A Belouszov által tanulmányozott, és a későbbiekben Zsabotyinszkij által módosított, a citromsav- vagy Krebs-ciklus működését szemléltető kémiai oszcillátor azóta Belouszov–Zsabotyinszkij reakcióként vált ismertté, összetettségének és sok változatának köszönhetően egy időre a tudományág lassan kerekedő világának tengelyévé vált. Azonban később, miután az autokatalitikus reakciók mechanizmusának természete világossá vált, több reakcióról megállapították, hogy megfelelő körülmények között kémiai frontot eredményezhet [9]. Ez az előrelépés a speciális reaktorok [8] kifejlesztésével együttesen lehetővé tette az egyre szélesebb körű kísérleti vizsgálódást, melynek eredményeként több reakcióval

kapcsolatos részletes elméleti és kísérleti tanulmányok jellemzik és rendszerezik a kémiai reakció és transzportfolyamatok kölcsönhatása során kialakuló hullámok típusait és sajátosságait [10, 11, 12], melyek közül a dolgozatban kémiai frontokkal fogunk találkozni.

A mozgó kémiai hullámok mellett nemlineáris kinetikával jellemezhető kémiai reakció és diffúzió együttműködése álló mintázatokat, a Turing-instabilitás révén létrejövő stacionárius térbeli szerkezeteket is alkothat. Ez a tény Alan Turing morfogenezisről írt elméleti munkája nyomán [8] az ötvenes évek óta ismert, és az élővilággal kapcsolatosan széles körben tanulmányozzák [13], azonban létrejöttének nehezen biztosítható körülményei miatt kísérleti megvalósításáig kémiai rendszerekben évtizedek teltek el [14, 15]. Az elmélet szerint reakció-diffúzió rendszer homogén stacionárius állapota diffúzió útján elveszítheti stabilitását térben inhomogén, időben állandósult állapotot létrehozva.

A mintázatok alakja, stabilitása az adott reakciórendszer sajátosságainak megfelelően sokféle úton irányítható a kinetika befolyásolásával, például fényérzékeny folyamatok esetében megvilágítással [16, 17], illetve transzportfolyamatok módosítása révén. Ennek egyik módja a mintázatképződés szempontjából meghatározó anyagfajták koncentrációjának módosítása [18, 19], a másik pedig a kémiai frontok sebességének, alakjának befolyásolása erőterek alkalmazásával. Ha egy reakció lejátszódása során az eredő mágneses momentum változik – például a $\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ reakcióban –, mágneses térbe helyezve a frontot, sebessége módosítható [20]. Ha adott rendszerben a gravitáció kifejtheti hatását, a reakcióra jellemző sűrűségváltozás vagy exotermicitás esetén konvektív instabilitás jöhet létre [21]. Ionos rendszerekben kialakult mintázatok esetében az ionok jelenléte lehetőséget nyújt arra, hogy elektromos erőterrel befolyásoljuk a mintázat természetét, sajátosságait, ami alapjaiban megváltoztathatja a rendszer viselkedését: olyan mintázatok jöhetnek létre, melyek erőtermentes körülmények között nem alakulnak ki, mintázatok semmisülhetnek meg, illetve álló mintázatok stacionárius tulajdonságukat elveszítve mozgásba lendülhetnek [22, 23].

A dolgozat a felsorolt jelenségek közül ionos reakciók által kialakított kémiai frontok kísérleti és elméleti, valamint Turing-mintázat stabilitásának elméleti vizsgálatának folyamatát és eredményeit mutatja be. Alaphelyzetben reakció-diffúzió rendszerekből indulunk ki, amelyekben a diffúzióvezérelt mintázatokat elektromos erőter hatása alá helyezzük, illetve vizsgáljuk a mintázaton belül felépült lokális elektromos erőter változtatásának következményeit. Az a megállapítás, hogy diffúzió révén inhomogén térbeli szerkezetek jöhetnek létre, a

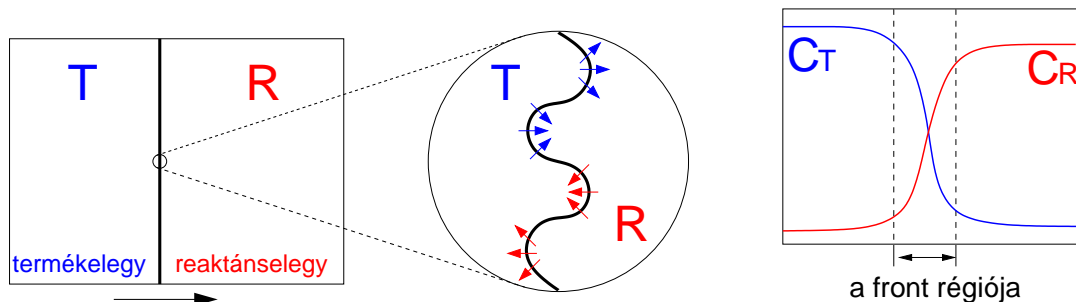
már említett okok miatt néhány évtizeddel ezelőtt még igen meglepőnek számíthatott, hiszen a diffúzió folyamata inhomogenitások létrehozásával ellentétben éppen azok csökkentéséért felelős, és az, hogy kémiai reakcióval kölcsönhatásban ellenkező hatást is kiválthat, a fejlődő nemlineáris kémiai dinamika egyéb állításaival egyetemben merőben új tényként terjedt a tudományban [8].

1.1. Frontinstabilitás

A kevert közegben órareakcióként [2] viselkedő autokatalitikus folyamatok nemkevert közegben, transzportfolyamattal kölcsönhatásban a diffúzióvezérelt mintázatok egy változatát, terjedő kémiai frontot hozhatnak létre. Az autokatalitikus reakciók nemlinearitása abból ered, hogy a termékek közül az autokatalitikus természetű anyagfajta pozitív visszacsatolás révén befolyásolja a saját képződését [3]. A front maga a rendszernek a két állapotot elhatároló, éles koncentrációváltozásokkal jellemezhető része, ahol a kémiai reakció a legnagyobb sebességgel megy végbe (1. ábra). A kémiai frontot sebessége és az anyagok koncentrációeloszlása jellemzi, a folyamatosan lassuló diffúzív profiltól az különbözteti meg, hogy állandó sebességgel terjed, és haladása közben az instabil állapotú reaktánsok a front által meghatározott térrészben átalakulnak termodinamikailag stabil állapotú termékekké.

Egy síkfront homogén közegben haladva megfelelő feltételek teljesülése mellett cellás szerkezetet alakíthat ki. Ez a laterális frontinstabilitásnak nevezett jelenség, amikor a front haladási irányára merőlegesen is megjelennek koncentrációgradiensek, több módon is kiváltható. Frontinstabilitás reakció-diffúzió rendszerben akkor jöhet létre, ha az autokatalizátor részrendje a sebességi egyenletben nagyobb egynél, vagyis ha a front szuperkatalitikus [24], vagy másként kifejezve "pushed" típusú [25]. Ennek jellemzője, hogy a front sebessége meghaladja a kialakulását okozó perturbáció terjedésének sebességét, így a frontot a reakció nemlinearitása tolja előrefelé magában a frontban vagy a front mögötti régióban kifejtve hatását. (Ha azonban a front és a perturbáció azonos sebességgel haladnak, "pulled" frontról beszélünk, amit úgy képzelhetünk el, hogy a perturbáció mintegy maga után húzza a frontot a termodinamikai értelemben vett instabilitás tartományába.)

A reakció-diffúzió rendszerben észlelt laterális frontinstabilitás kialakulását szemlélteti az 1. ábra, amelyet értelmezve egyben a jelenség másik feltétele is megfogalmazódik [24]. Az ábrán egy balról jobbra haladó, $A + 2B \rightarrow 3B$ autokatalitikus front sematikus rajza lát-



1. ábra. Síkfront stabilitásvesztésének szemléltetése reakció-diffúzió rendszerben, ahol a front a nyíl irányába, balról jobbra halad, valamint a frontra jellemző koncentrációeloszlások C_T -vel a termék, C_R -rel a reaktáns koncentrációját jelölve.

ható, R-rel jelölve a front előtti térrészben lévő reaktánst, T-vel a front mögötti termékelegységben lévő autokatalizátort. Kísérletekben nem lehet teljesen sík frontot indítani, a kísérleti zaj miatt a frontalak mikroszkopikusan mindig torzult, egyenetlen, ami láthatóvá válik, ha egy kis frontszegmensre fókuszálunk. Az autokatalizátor az előrehaladó frontszegmensek mentén nagyobb térrészbe diffundál, lokálisan kisebb lesz a koncentrációja annál az értékénél, amekkora lenne síkfront esetében. Ennek következménye a reakciósebesség és a frontsebesség csökkenése. A lemaradó szegmensek mentén az autokatalizátor kisebb térrészbe diffundálva lokálisan gyorsítja a frontot, tehát az autokatalizátor diffúziója révén csökkenti a front menti perturbációkat, stabilizálja a síkfrontot. A reaktáns ellenkező irányú diffúziója ezzel versengő folyamatként növeli a torzulásokat, és ha fluxusa a fronton keresztül dominánssá válik az autokatalizátoréval szemben, az egyenetlenségek növekedése révén a síkfront elveszíti stabilitását, cellás szerkezetet képez.

Az anyagok fluxusa – és így a frontinstabilitás is – több módon befolyásolható. Ha valamilyen módon csökkentjük az autokatalizátor effektív diffúzióját, előidézhető a laterális instabilitás [26]. Sík kémiai front destabilizálható az autokatalizátor szelektív megkötése útján a diffúziós fluxus módosításával [18, 27], ionreakciókban pedig – alakítsanak ki a bennük résztvevő ionok bármilyen mintázatot – kontrollparaméterként alkalmazható a migrációs fluxust kiváltó elektromos térerősség is [22, 28]. Ionos rendszerekben az egyik alapvető jelenség, amivel a külső elektromos erőter nyújtotta lehetőségek mellett számolnunk kell, hogy a különböző töltésű és mobilitású részecskék áramlása diffúziós potenciál, vagyis lokális elektromos erőter felépüléséhez vezethet [29, 30], ami az aktív közegben mozgó kémiai front esetén együtt halad a fronttal, meghatározva annak sajátosságait [31]. Emellett ionok

jelenlétében az ionerősség is meghatározó szereppel bírhat adott mintázat tulajdonságaira nézve [29], ugyanis ha a kémiai átalakulással együtt jár az elektromos vezetésváltozás, a reakciórendszert külső elektromos erőterbe helyezve a rendszerben inhomogén elektromos erőter épül fel [31], ami nagyobb ionerősségű közegben kevésbé effektív [29].

Az elektromos erőter hatásai közül az egyik legnyilvánvalóbb a hullám terjedési sebességének módosulása. Ez az állítás kísérletileg elsőként a BZ reakcióval konvektív hatásoktól mentes, egy- és kétdimenziós vékony folyadékrétegben végzett kísérletek alapján nyert igazolást [32], de ebben a reakcióban prezentálták a hullámok megfelelő orientációjú és abszolútértékű elektromos tér okozta felhasadását, valamint azt, hogy a megfelelő irányú tér erősségének egy kritikus értéke a hullámok annihilációjához vezet [33, 32, 34], aminek lehetőségét elméleti vizsgálatokkal is megalapozták, magyarázták [35].

Az elektromos tér hatásait frontreakciók esetében is vizsgálták kísérletileg a jodát- arzénessav autokatalitikus reakcióban [36, 37], az ionmigráció kísérletekben nem látható következményeiről – pl. a koncentrációeloszlás módosulásáról – pedig reakciófrontok modellezése adott képet [38]. A jodát- arzénessav reakcióban végzett kutatások alapján azt is megállapították, hogy elektromos erőter megváltoztatja a reakció sztöchiometriáját [39], és kimutatták a diffúziós együtthatók arányának jelentőségét, az autokatalizátort komplexképzéssel immobilizálva a front mögötti térrészben [40].

1.2. Turing-instabilitás

A diffúzióvezérelt mintázatok másik típusa a Turing-instabilitás [8]. A Turing-szerkezetek olyan mechanizmussal lejátszódó folyamatok diffúzióval való kölcsönhatásában alakulnak ki anyagáramra nézve nyitott rendszerekben, melyekben van autokatalitikus lépés [41], vagy egyszerre játszódnak le reakciók aktivátor és inhibitor jelenlétében. Az utóbbi esetben a homogén stacionárius állapot stabilitásvesztésének feltétele, hogy az inhibitor mobilitása felülmúlja az aktivátorét [8]. Ennek teljesülése mellett, ha valamilyen fluktuáció következtében lokálisan megnövekszik az aktivátor mennyisége, az a saját és az inhibitor koncentrációját is növeli. Ebből a környezetből a nagyobb mobilitású inhibitor ugyanannyi idő alatt nagyobb mennyiségben távozik, az aktivátor lokális feleslegét hagyva maga után, míg a reakcióközeg környező részében az aktivátor koncentrációját alacsony értéken tartja. A diffúzió és a nemlineáris kinetika ebben az esetben ilyen módon alakít ki inhomogén koncentrációeloszlást,

ami időben és térben állandósult mintázat háttéréül szolgál.

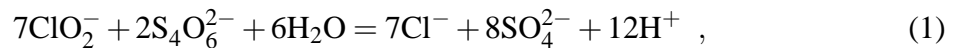
Külső elektromos erőter hatásait Turing-szerkezetek esetében is vizsgálták, melyek szerint elektromos erőter alkalmazása lehet a mintázat létrejöttének forrása akkor is, ha a diffúziós együtthatók térerőmentes körülmények között nem felelnek meg a fenti feltételeknek [22, 30], valamint az álló struktúra ionmigráció miatt módosulhat [42, 43], illetve elveszítheti stacionárius jellegét [23].

A fent felsoroltak fényében tehát a paraméterek, melyek alapvetően meghatározzák az elektromos erőterbe helyezett reakció-diffúzió rendszer viselkedését: a diffúziós együtthatók aránya [44, 14], az ionerősség, az ionok töltése [30], valamint az alkalmazott áramerősség iránya és abszolútértéke [29, 23].

Bár a nemlineáris kémiai dinamika még nem dicsekedhet széleskörű alkalmazhatósággal, s gyakran megkérdőjelezi az erre irányuló kutatások hasznosságát, tekintettel arra, hogy hétköznapijainkban, az élővilágban, mitöbb, szervezetünkben is mennyi nemlineáris folyamat játszódik le [45, 46], mégsem nevezném ezt a tudományt embertől távolinak, elvontnak vagy hasztalannak. A különféle jelenségek leírásával ha nem is hoz közvetlen és gyors hasznot – ami a világunkban elég nagy hátránynak számít –, segítheti eddig feltáratlan, tisztázatlan folyamatok megértését, és bízom abban, hogy a több különböző tudományág találkozási pontjában ötvözetként létező nemlineáris kémia dinamika alap kutatásaiban megsejtett párhuzamok a jövőben egyértelmű analógiákká fejlődnek.

2. Laterális instabilitás kísérleti vizsgálata elektromos erőterben

A klorit-tetratonát (CT) reakció sajátosságainak köszönhetően változatos jelenségek vizsgálataira alkalmas, órareakciók viselkedésének tanulmányozásától kezdve [47] a három dimenziós rendszerekben tapasztalt mintázatképződésig [48, 49]. A külső elektromos erőter frontinstabilitásra gyakorolt hatását is ebben a hidrogénionra nézve autokatalitikus reakcióban [9] vizsgáltuk. A reakció sztöchiometriája kis kloritium feleslegben [47]



ami, bár termodinamikai szempontból a legkedvezőbb folyamat, valós kísérleti rendszerben nem található meg. Ennek ellenére a frontok viselkedésének vizsgálatához a korábbi elméleti és kísérleti vizsgálatok egybehangzó eredményei alapján megfelelőnek bizonyult [18, 50], hasonlóképpen a reakció kezdeti sebességére érvényes egyenlet [47]:

$$r = -\frac{1}{7} \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} = k[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]^2 , \quad (2)$$

ami szerint a reakció hidrogénionra nézve másodrendű, vagyis a diffúzióvezérelt laterális instabilitás szuperkatalízisre vonatkozó feltétele a reakcióban teljesül. A CT reakció mechanizmusa valójában meglehetősen összetett [51, 52], ennek ellenére mi azzal a közelítéssel élünk, hogy a fenti sebességi egyenletet állandó érvényűnek tekintettük a reakció lejátszódásának teljes ideje alatt, és nem számoltunk a reakciósebesség meghatározó egyéb folyamatokkal.

A laterális instabilitásra vonatkozó másik feltétel szerint a reaktánsok fluxusának meg kell haladnia az autokatalizátorét. Ennek teljesítéséhez a kivételesen nagy mobilitású hidrogénion bizonyos mennyiségét immobilizáltuk, a reakció közegében kötött karboxilát-karbonsav egyensúllyal [18]:



amivel az autokatalizátor látszólagos diffúziós együttható csökkenését értük el. Ha kevesebb stabilizáló hatású autokatalizátor mozog szabadon a rendszerben, a reaktánsok fluxusa dominánssá válik a fronton keresztül, és a perturbációk felerősítésével stabilitásvesztést okoz.

Ennek megvalósulásához a CT reakcióban kis ionerősségű környezetben a reakcióban keletkező hidrogénionok 33%-át kell megkötni [53].

A reakció-diffúzió rendszerek kísérleti vizsgálata a kémiai reakció szempontjából inert gél közegben történik, melynek használatával elkerülhető a reaktáns- és a termékelegy sűrűsége közötti különbség okozta konvekció mintázatképződésre kifejtett hatása, míg a gélben egyéb transzportfolyamatok – diffúzió és migráció –, valamint a kémiai reakció akadálytalanul lejátszódhatnak. A laterális frontinstabilitás kísérleti vizsgálatához egy gyakran használt gél, akrilamid-N,N'-metilén-bisz-akrilamid kopolimert állítottam elő [14, 17, 18].

2.1. Gélkészítés

Az akrilamid gyökös polimerizáció során hosszú láncokat alakít ki, melyek között a bisz-akrilamid keresztkötéseket, hidakat képez, így lehetővé téve térhálós szerkezetű kopolimer kialakulását. A polimerizáció elindításához szükséges iniciátorként kálium-peroxodiszulfátot használtam, ami vizes oldatban szabad gyököket képez. Ezek a gyökök gerjesztik a folyamatban az aktivátor szerepét játszó trietanolamin molekulákat, amelyek elindítják a polimerizációt [54]. Attól függően, hogy milyen típusú kísérlethez készült a gél, bizonyos mennyiségű nátrium-metakrilátot is tartalmazhatott. A nátrium-metakrilát meghatározó szereppel bír a mintázatképződés folyamatában, hiszen a reakcióban keletkező, és a síkfrontot stabilizáló hidrogénion megkötéséért volt felelős a kísérletekben. A különböző összetételű géleknél tehát a megkötés kifejezés arra utal, hogy a gélben lévő nátrium-metakrilát a reakcióban keletkező hidrogénionok hány százalékát köti meg, vagyis immobilizálja. A géleket alkotó anyagok pontos mennyiségeit az 1. táblázat tartalmazza. A nátrium-metakrilát mennyiségének növelésével csökkentettem az akrilamid mennyiségét úgy, hogy az összes anyagmennyiség a különböző megkötésű gélekben azonos legyen.

Az adott mennyiségű N,N'-metilén-bisz-akrilamidot (Reanal) forró desztillált vízben oldottam fel, majd szobahőmérsékletre hűtés után az akrilamidot (Spektrum-3D) is feloldottam. Az oldathoz hozzáadtam a trietanolamin– (Reanal) és a nátrium-metakrilát– oldatokat (Aldrich) megfelelő mennyiségét, majd jegesvízes hűtéssel lehűtöttem ~ 5 °C-ra, elkerülendő a polimerizáció véletlenszerű beindulását. A hűtött oldatot vízszugárszivattyú segítségével tíz percen át gázmentesítettem, hogy a benne oldott gázok ne zavarják a polimerizáció folyamatát, amit 1 cm^3 0,11 M koncentrációjú kálium-peroxo-diszulfát ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Reanal)

1. táblázat. A különböző megkötésű gélek összetétele. A táblázatban BA rövidítés jelöli az N,N'-metilén-bisz-akrilamidot, AM az akrilamidot, TEA a trietanolamin 30V/V %-os oldatát, NaM a nátrium-metakrilát 0,15 M oldatát, KPDS pedig a K₂S₂O₈ 0,11 M oldatát.

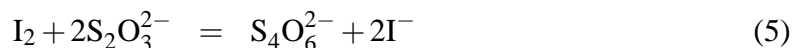
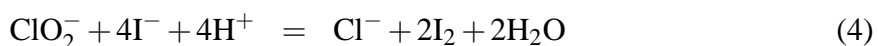
| Megkötés | 0% | 20% | 40% | 50% | 60% | 70% |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| H ₂ O térfogata/cm ³ | 13,7 | 13,1 | 12,5 | 12,2 | 11,9 | 11,6 |
| BA tömege/g | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| AM tömege/g | 3,000 | 2,994 | 2,987 | 2,984 | 2,980 | 2,978 |
| TEA térfogata/cm ³ | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,3 |
| NaM térfogata/cm ³ | 0,0 | 0,6 | 1,2 | 1,5 | 1,8 | 2,1 |
| KPDS térfogata/cm ³ | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 | 1,0 |

oldat hozzáadásával iniciáltam. Az így kapott 15 cm³ ösztérfogatú oldatot egymáshoz rögzített plexilapok közé, egy téglalap alakú formába fecskendeztem, és fél órán át állni hagytam, mialatt a polimerizáció teljesen lejáródott. Eredményként egy 9,2·16,4 cm² felületű, 0,1 cm vastagságú géldarab keletkezett, amit desztillált vízben áztattam egy napon át a víz többszöri cseréjével. Ennek célja a polimerizáció után esetlegesen visszamaradt, egészségre káros monomer akrilamid molekulák eltávolítása volt, amelyek jelenlétükkel zavarhatják a gél szerkezet homogenitását, a reaktánsok diffúzióját, reakcióba léphetnek a reaktánsanyag alkotórészeivel, ezáltal pedig módosíthatják a front haladását és a kialakuló mintázatot.

2.2. A reaktánsoldat elkészítése

A gélekből megfelelő nagyságú 6,5·9 cm²-es vagy 12·9 cm²-es téglalapokat vágtam ki, és fél órán át áztattam a géldarab méretétől függően 200, illetve 400 cm³ térfogatú, a 2. táblázatban látható összetételű reaktánsoldatban állandó kevertetés mellett, ezzel biztosítva a gélbe jutó anyagok homogén eloszlását. Mivel a gél térfogata elhanyagolható a reaktánsoldatéhoz képest, a gélbeli koncentrációkat egyenlőnek tekintettem a reaktánsoldatban lévő koncentrációkkal. A reaktánsanyag a kálium-tetratiónát (Spektrum-3D) és a nátrium-klorit (Aldrich) mellett tartalmazott nátrium-hidroxidot (Spektrum-3D), kongóvörös indikátort (Spektrum-3D), valamint bizonyos esetekben – a kísérlet céljának megfelelően – nátrium-nitrátot (Reanal) és nátrium-acetátot (Reanal) is adtam hozzá.

A robbanékonysága miatt 80%-os tisztaságban forgalomba kerülő nátrium-kloritot kétszeri átkristályosítással tisztítottam. Az átkristályosítás előtt a szennyező anyag nagy részét csapadékképzéssel eltávolítottam. Mivel a szennyező anyag jelentős hányada nátrium-karbonát, az 50 g nátrium-kloritból készült csaknem telített vizes oldathoz fokozatosan telített bárium-klorid oldatot adagoltam addig, míg bárium-karbonát csapadék keletkezését észleltem. Ennek ellenőrzéséhez minden hozzáadott bárium-klorid részlet után az oldat egy kis térfogatában ultracentrifugával elkülönítettem a csapadékot az oldat tisztájától, amihez kis mennyiségű bárium-kloridot cseppentve láthatóvá vált, képződik-e még bárium-karbonát. Ha nem képződött, az oldat teljes mennyiségét elkülönítettem a csapadéktól, majd a leírt eljárást megismételtem azzal a különbséggel, hogy az oldatban feleslegbe került báriumionok eltávolítása végett nátrium-szulfát telített oldatát adagoltam csapadékképzés céljából. A fentiek elvégzése után a klorit oldatot négyszeres térfogatú, só-jég hűtőkeverékkel mintegy -10°C fokra hűtött etanolba csepegtettem folyamatos kevertetés közben, amivel a kis mennyiségben jelen lévő nátrium-klorid szennyezés eltávolítása is lehetővé vált. A kivált nátrium-kloritot leszűrtem, majd újabb vizes oldatot készítettem belőle, és megismételtem az átkristályosítást. Az így kapott 95-97%-os nátrium-kloritot két héten át száradni hagytam, majd tisztaságát jodometriásan határoztam meg a következő reakcióegyenletek alapján:



A reaktánszeleg összetevőiből (2. táblázat) oldatot készítettem, a nátrium-kloritból mintegy kétnaponta újat, amit fénytől védett helyen tároltam. A nátrium-hidroxid oldat pontos koncentrációját kálium-hidrogén-ftalát oldat titrálásával határoztam meg. A reaktánszeleg többi alkotórészéből beméréssel pontos koncentrációjú oldat készíthető, ami hosszú ideig eláll. A nátrium-hidroxid a pH növelésével megakadályozta a reakció spontán beindulását,

2. táblázat. Az állandó elektromos erőterben végzett kísérletekhez használt reaktánszeleg összetétele. [NaM] a nátrium-metakrilát gélbeli koncentrációját, KV a kongóvöröst, NaAc a nátrium-acetátot jelöli.

| $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0/\text{M}$ | $[\text{NaClO}_2]_0/\text{M}$ | $[\text{NaOH}]/\text{M}$ | $[\text{KV}]/\text{v}\%$ | $[\text{NaNO}_3]/\text{M}$ | $[\text{NaAc}]/\text{M}$ |
|---|-------------------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|
| 0,005 | 0,02 | 0,001 | 0,04 | 2 | 0,0225-[NaM] |

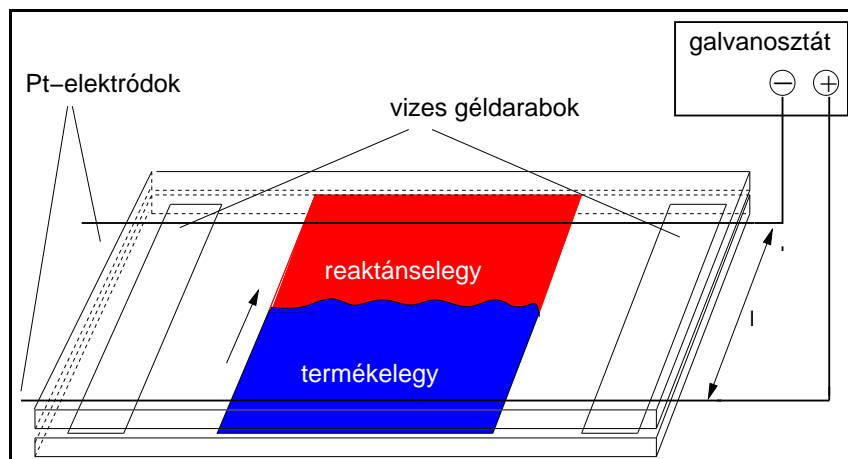
a kongóvörös indikátor pedig láthatóvá tette a frontok haladását. A vizsgált reakció szempontjából inert nátrium-nitrát az állandó elektromos erőter hatására kivitelezett kísérletekben azzal a céllal került a reaktánskeletbe, hogy az általa kialakított nagy ionerősségű környezetben azonos erősségű elektromos erőter épüljön fel a gél teljes területén. A nátrium-acetát koncentrációja a megkötésnek megfelelően úgy változott, hogy a nátrium-acetát és a nátrium-metakrilát koncentrációjának összege – vagyis a rendszerben lévő karboxilátion összes mennyisége – azonos legyen minden megkötés esetén.

A gél és a reaktánskelet kétszer desztillált víz és – a nátrium-klorit kivételével – analitikai tisztaságú vegyszerek felhasználásával készült.

2.3. A reaktor összeállítása

A reaktánsoldatban való áztatás után a kémiailag aktív géldarabról szűrőpapírral leittattam a felesleges folyadékot, és a gél egy plexilapra fektettem, melynek két szélén előzőleg 0,36 mm átmérőjű, 99,9 %-os tisztaságú platinadrótokat feszítettem ki csavarokhoz rögzítve egymástól 8 cm távolságban, melyek egyrészt a front elindítását, másrészt a front haladási irányával párhuzamos elektromos tér fenntartását szolgálták. A géllefedtem egy másik plexilappal, majd a két lap közötti rést ragasztószalaggal lezártam, hogy a reaktánsok gélbeli koncentrációja a gél öregedése folytán ne változzon meg. Ugyanezt a célt szolgálta az is, hogy a hosszú (több órás) kísérletek esetében a vizsgált gél két oldalán egy-egy vizes vékony géldarabot helyeztem el, ugyanis így mérsékelhető, hogy a gél szélein a front a párolgás miatt megnövekedett reaktánskoncentrációk miatt nagyobb sebességgel haladjon, mint a gél belső területén. Mindezek eredményeként a 2. ábrán látható reaktor jött létre. A drótokat egy Elektroflex, EF1307 típusú tápegységhez csatlakoztattam, majd 3 V feszültséggel, mintegy ~15 másodpercig tartó, hidrogéniont – vagyis a reakció autokatalizátorát – termelő elektrolízissel síkfrontot indítottam a tápegység pozitív pólusához csatlakozó platina elektrod mentén.

A CT rendszerben végzett kísérletekben pozitívnak tekintetem az elektromos erőteret, ha az általa kiváltott ionmigráció iránya azonos volt a reagáló ionok diffúziójának irányával, vagyis a pozitív tér elősegítette a reaktáns anionok és a pozitív töltésű autokatalizátor keveredését, és ennek következményeként a reakciósebességet és a front haladási sebességét is. Ha a front indítása után a csatlakozás változatlanul maradt, az indított frontra nézve pozitív



2. ábra. A reaktor vázlata, valamint az elektródok elhelyezkedése pozitív elektromos tér esetén. A nyíl a front haladási irányába mutat.

elektromos erőter hatott. A reaktor vázlatát is bemutató 2. ábrán ez az orientáció látható. Ha egy front elindítása után megfordítottam a csatlakozást, vagyis negatív teret hoztam létre, a pozitív elektródról újabb front indult, melyre nézve az alkalmazott tér pozitív volt. A 3. ábrán két ilyen szembehaladó frontról készült felvétel látható. A frontok indítása előtt és a reakció lejátszódása után a gél vezetését a platinaelektrodok között konduktométerrel (Radelkis, OK-112) megmértem, így ellenőrizve, hogy a reaktáns- és a termékelegy vezetése mennyire tér el. Az elektromos vezeték (G), az alkalmazott áramerősség (I) és a platina-

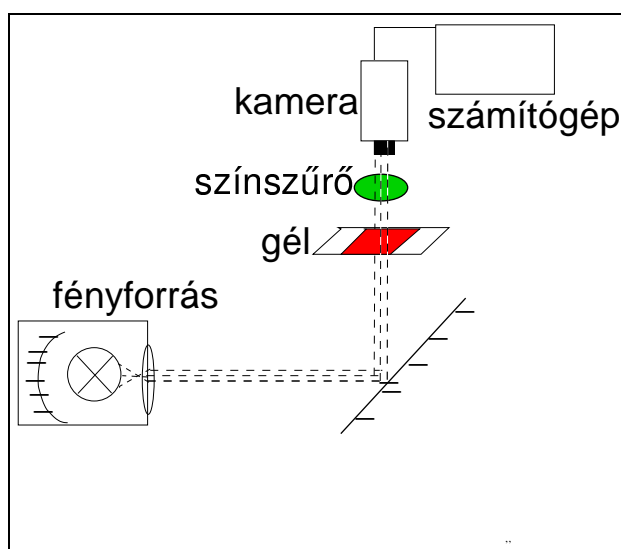


3. ábra. Egymással szembe haladó frontok képe a bal oldali frontra nézve $E = -0,122$ V/cm elektromos erőterben $t = 2,5$ óra időpontban. A sötét rész a reaktánsanyag, a világos a termékelegyeknek felel meg.

drótok távolságának (ℓ) ismeretében az elektromos térerősség $E = I/(G \cdot \ell)$ összefüggésből számolható. A kísérleteket szobahőmérsékleten hajtottam végre. A fent leírtak által lehetővé vált, hogy a laterális instabilitást két dimenzióban, a front haladási irányával párhuzamosan kialakított elektromos erőterben tanulmányozzam.

2.4. A kísérletek kiértékelésének lépései, az instabilitás jellemzésének lehetőségei

Egy halogénlámpa matt felületről visszaverődő szórt fényével megvilágított reaktorban a frontok haladását és a képződött mintázatok alakulását fekete-fehér kamerával (Panasonic, BP-330) követtem, ami számítógép által vezérelt képfeldolgozó rendszerhez csatlakozott. A teljes kísérleti berendezés vázlata a 4. ábrán látható. A front haladási sebességének megfelelően megválasztott időközönként elmentett felvételeken a front helyzetét és alakját MVdelta digitalizáló kártya segítségével határoztam meg, ami a kamera által érzékelt fényintenzitásokat egy szürkeségi skála értékeihez rendelte hozzá. A szürkeségi értékek 0 és 255 között változtak a feketétől a fehér színig. A kongóvörös indikátornak köszönhetően a front előtt, a magas pH-jú reaktánskelegetben a gél piros, míg a front mögötti, nagy mennyiségű hidrogénion-tartalmazó termékelegetben kék, ami magasabb megkötésű gélekben átalakult sárgává, mert a keletkező klór-dioxid elroncsolta az indikátort. Az 5. ábra mutatja egy olyan kísérlet-

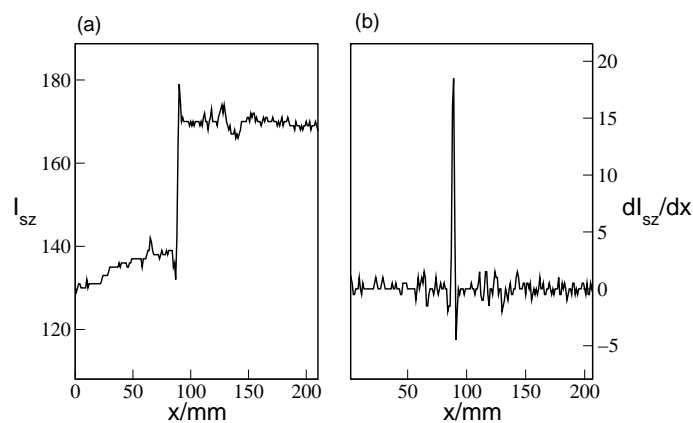


4. ábra. A kísérleti berendezés vázlata.

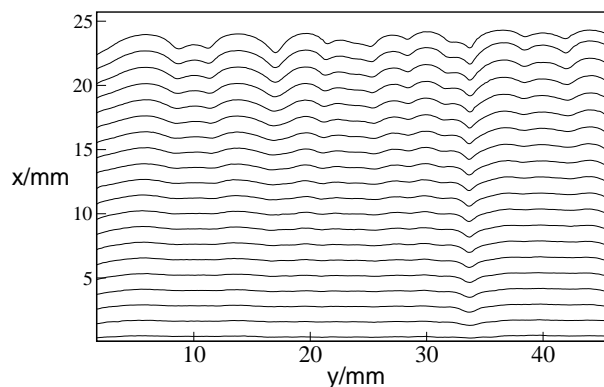
ről készült felvétel szürkességi értékeit a front haladási irányának megfelelő helykoordináta függvényében, ahol a front mögött a gél sárga színűvé változott, melyhez magasabb szürkességi értékek tartoznak. A görbe inflexió pontja, vagyis deriváltjának szélsőértéke így a front helyzetének felel meg.

Ilyen módon egy házi készítésű program segítségével a front pozícióját a felvételeken minden képpontnál vett metszet mentén meghatároztam, melyek összessége az egész képre kiterjedő frontprofi lt eredményezett. A 6. ábra ilyen frontprofi lok egymásutánjaival szemlélteti egy instabil front haladását. A nagyobb szürkességi különbség elérése érdekében magas megkötéseknél a gél fölé helyezett zöld színszűrőt ($\lambda_{max}=548$ nm, $\Delta\lambda=8$ nm) alkalmaztam a felvételek elkészítéséhez, megkönnyítve ezzel azok kiértékelhetőségét. A képek feldolgozásakor minden kísérletnél eltérő szélességű terület került kiértékelés alá, annak megfelelően, hogy az adott kísérletben mennyire érvényesült pl. az a már említett hatás, hogy a gél peremterületein a frontok szélső szegmensei előreszaladnak a front többi részéhez képest, ami nyilván nem tekinthető a mintázatképződés részének. Ezért a képek kiértékelésekor pontosan megadtam képpontokban kifejezve, mekkora területre vonatkozik a frontprofi l meghatározásának menete, illetve a stabilitás jellemzése.

A frontok viselkedésének jellemzésére a frontamplitúdók időbeli változásának követése ad lehetőséget. A frontamplitúdó minden időpillanatban a front legelőrehaladottabb és leglemaradottabb szegmensének távolsága, vagyis a front haladási irányában az említett szegmensek koordinátáinak különbsége.



5. ábra. Egy frontról készült felvételhez tartozó szürkességi értékek (I_{sz}) a front haladásának megfelelő helykoordináta függvényében (a). A függvény deriváltjának maximuma (b) megadja a front helyzetét.



6. ábra. A frontprofi lok egymásutánja.

A laterális instabilitás mennyiségi jellemzése igen szemléletes (és kísérletileg nehezebben megvalósítható) módon a mintázatképződés kezdeti szakaszát leíró diszperziós görbékkel lehetséges. Mivel a front elemi hullámok szuperpozíciójának tekinthető, a meghatározott, ekvidisztáns időközönként felvett képekből nyert frontprofi lok mindegyikét gyors Fourier-transzformációnak vettem alá, aminek eredményeként az egyes módusok Fourier-amplitúdóihoz jutottam [55]. Ezek változása a mintázat kialakulásának kezdeti szakaszában exponenciális, így az amplitúdók természetes alapú logaritmusának változása az idő függvényében lineáris, melynek meredeksége az egyes elemi hullámok növekedési együtthatóit eredményezi. Ezen együtthatókat az elemi módusok hullámszámainak függvényében ábrázolva jön létre a diszperziós görbe. A komponensek hullámszámát a $2\pi n/L$ összefüggés adja meg, ahol n a Fourier-módus, L pedig a kiértékelt frontszélesség. A síkkomponens – vagyis a 0 Fourier – módus növekedési együtthatójának időbeli változásából meghatároztam a frontok haladási sebességét.

2.5. Kísérleti eredmények: állandó elektromos tér kialakítása és hatása

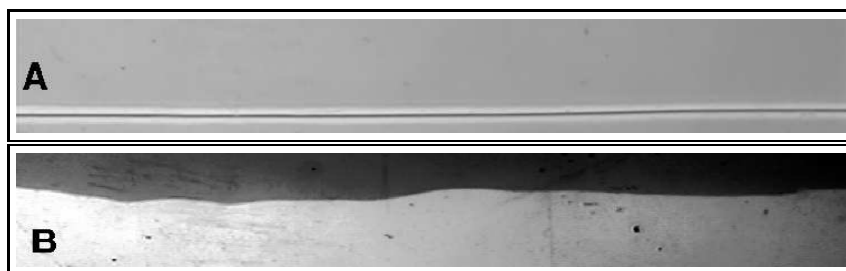
Az állandó elektromos erőter hatásával kapcsolatos kísérleteket ugyan doktori munkám előtt végeztem [56], de eredményeinek bemutatása nélkülözhetetlen ahhoz, hogy világos összképet kapjunk a vizsgált jelenségről.

Mivel a CT reakció lejátszódása során jóval nagyobb mennyiségű ion képződik, mint amennyit a reaktánsanyag tartalmaz, és ezen ionok jelentős hányadát a kivételesen nagy mobilitású hidrogénion teszi ki, az adott kísérleti körülmények között a termékelegy vezetése

csaknem kétszerese a reaktánsselegyének. Ha a reaktánsselegyhez nagy mennyiségű, vizsgált reakció szempontjából inert vezető só is adunk, az elektromos vezetés olyan értéket vesz fel, amihez viszonyítva a reakció lejátszódása alatt bekövetkező konduktivitásváltozás elhanyagolhatóvá válik. Így a gél egész területén – a front előtt és mögött – közel egyenlő nagyságú elektromos erőter épül fel. Az állandó elektromos erőter mintázatképződésre kifejtett hatását célzó kísérletekben ezért a reaktánsselegy a reakció szempontjából lényeges anyagok mellett 2 M koncentrációjú NaNO_3 -ot is tartalmazott.

A korábban elvégzett, a megkötés hatásának vizsgálatával foglalkozó kísérletek eredményei szerint a CT rendszerben a stabilitásvesztés bekövetkezéséhez a keletkező hidrogénionok mintegy 33%-ának kell immobilis állapotba kerülni [53]. A NaNO_3 hozzáadásának következményeként azonban a frontok sebessége a korábbiakhoz viszonyítva ötszörösére növekedett, valamint az erőtermentes közegben kivitelezett kísérletekhez viszonyítva a kritikus megkötés értéke megemelkedett: a vezető só jelenlétében a hidrogénionok ~65%-át megkötő géleken indított frontok esetében alakul ki laterális instabilitás. Ezek háttérében két tényező áll: az egyik az, hogy a kinetikus sóhatás következtében a reakciósebesség feltehetőleg növekszik az ionerősséggel, a másik, hogy a nagy ionerősségű közegben a hidrogénionok sajátos mechanizmusú diffúziója gyorsabbá válik, ezáltal stabilizáló hatása is jobban érvényesül, ezért a laterális instabilitás megjelenéséhez nagyobb mennyiségét kell a front mögött immobilizálni.

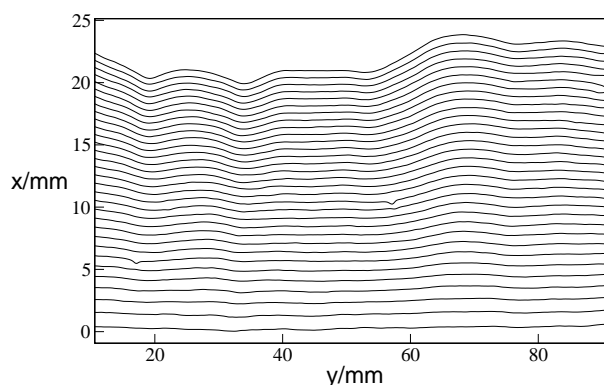
Az állandó elektromos tér hatását az új kritikus megkötés értéknek megfelelően 60- és 70%-os megkötésű géleken vizsgáltam. Először erőtermentes közegben végeztem kísérleteket, majd ehhez viszonyítottam az elektromos erőter által befolyásolt frontok viselkedését. A 7. ábra A része egy 70%-os megkötés mellett indított síkfrontot mutat közvetlenül az indítás után. Az ábra B részén ugyanezt a frontot láthatjuk 153 perc elteltével: a külső elektromos tér hatása nélkül haladó síkfront elveszítette stabilitását, és cellás szerkezetet alakított ki. A síkfront felhasadását, a mintázatképződést folyamatában mutatja be a 8. ábra, amelyen a kilenc percenként rögzített frontprofi lok egymásutánjai szerepelnek. Ezek segítségével nyomon követhető, hogy a síkfront mentén mintegy 10 mm távolság megtétele után előrehaladó, illetve lemaradó szegmensek jelennek meg, melyek növekedése a front továbbhaladása során egymástól jól elkülönülő cellák kialakulásához vezet. Ha azonban egy ilyen, a kritikus megkötésnél több hidrogénionot immobilizáló gélben haladó frontot pozitív elektromos erőterbe



7. ábra. 70%-os megkötésű, erőtermentes gélben haladó frontszakasz képe $t = 0$ min (A: 12 cm) és $t = 153$ min (B) időpontokban. A felvételeken az alsó, világosabb rész a termékelegynek, a sötétebb a reaktánsanyagoknak felel meg.

helyezünk, a síkfront stabilizálható. A 9. ábrán látható módon a síkfront megőrizte az indítás geometriáját, valamint haladási sebessége is megnövekedett. Erőtér alkalmazása nélkül egy 70 %-os megkötésű gélben haladó front sebessége 6,09 mm/h volt, míg a $E = 0,08$ V/cm erősségű pozitív elektromos térben a front 14,65 mm/h sebességgel haladt a gélben. A 60%-os megkötésű gélben, erőtermentes közegben haladó front megőrzi sík alakát, mert a szabadon diffundáló hidrogénionok ehhez elegendő mennyiségben vannak jelen a rendszerben. Azonban ennél a megkötés értéknél azt tapasztaltam, hogy negatív elektromos térrel kialakítható cellás mintázat, valamint a negatív tér alkalmazásával együtt jár a frontsebesség csökkenése is. A 10. ábrán látható front sebessége 4,1 mm/h volt $E = -0,03$ V/cm erősségű elektromos térben, ugyanilyen megkötésű gélben erőtermentes közegben pedig 17,04 mm/h nagyságú frontsebesség adódott.

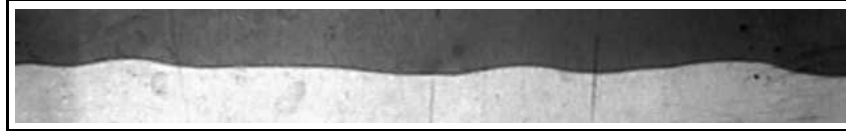
Állandó elektromos erőter alkalmazásával tehát a síkfront stabilizálható a kritikus meg-



8. ábra. Kilenc percnként elmentett felvételekből készült frontprofi lok egymásutánjai 70%-os megkötés és $E = 0$ V/cm mellett.



9. ábra. 70%-os megkötésű gélben, $E = 0,08$ V/cm erősségű elektromos térben haladó 12 cm-es frontszakaszról $t = 100$ perc elteltével készült felvétel.



10. ábra. A 60% -os gélen indított fronton cellás mintázat stabilizálása $E = -0,03$ V/cm nagyságú tér alkalmazásával. A felvétel 12 cm-es frontszakaszról, a front haladásának $t = 180$. percében készült.

kötésnél több hidrogéniont immobilizáló gélekben a tér pozitív orientációja esetén, a kritikus megkötés érték alatt pedig negatív elektromos térrel cellás mintázat alakítható ki olyan frontokon, melyek erőtermentes helyzetben megőrzik sík alakjukat.

Mindezek az alábbiak szerint magyarázhatók. Pozitív elektromos erőter által kiváltott ionmigráció iránya a CT rendszerben azonos a reaktánsok diffúziójának irányával, vagyis ilyen orientációjú tér elősegíti a reaktáns anionok és a pozitív töltésű autokatalizátor keveredését és így a frontsebesség növekedését is. Mivel a front mögött a pozitív elektromos tér növeli a hidrogénion koncentrációt – és ezáltal koncentrációgradiensét, vagyis fluxusát a fronton keresztül –, az autokatalizátor stabilizáló hatása erőteljesebben érvényesül annak ellenére is, hogy diffúziós együtthatóját látszólagosan lecsökkentette a gélben való immobilizálás.

A negatív elektromos tér hatása fordított: az általa kiváltott ionmigráció révén a tér gátolja az ellentétes töltésű ionok keveredését, vagyis csökkenti a reagáló anyagok fluxusát a fronton keresztül, így a front haladási sebességét is. Ez a csökkentés az autokatalizátorra nagyobb mértékű, következésképpen ebben a helyzetben a reaktánsok fluxusa lesz döntő a mintázatképződésben, ezáltal a front mentén a kísérleti zaj növekedésnek indul, a síkfront elveszíti stabilitását. A negatív teret csak bizonyos határig növelhetjük, hiszen hatása a reagáló ionok teljes szeparálódásához vezethet. A vizsgált rendszerben ez a határ $-0,125$ V/cm körüli érték, vagyis ilyen erősségű negatív térben haladó reakciófront megáll, megszűnik, he-

lyette a különböző ionok elkülönült elektroforetikus frontjai haladnak a megfelelő elektród felé. A kísérletek eredményei jó egyezést mutatnak az állandó elektromos erőter laterális instabilitásra gyakorolt hatását célzó elméleti vizsgálatok eredményeivel [56].

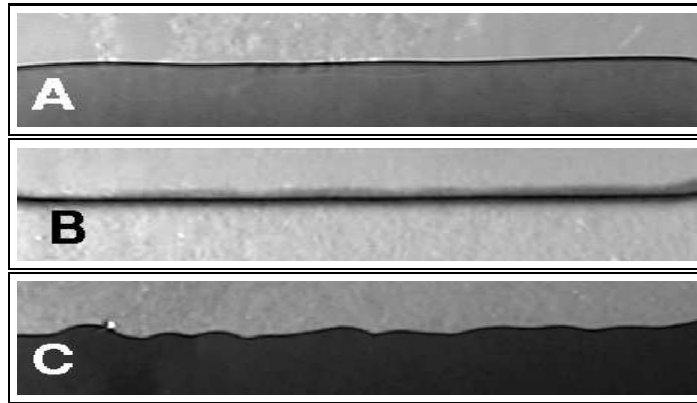
2.6. Kísérleti eredmények inhomogén elektromos erőter alkalmazásával

Az állandó elektromos erőter hatásának vizsgálata után magától értetődő volt a kérdés, hogy az inhomogén erőterben kialakított reakció-diffúzió-advekcio rendszer milyen viselkedést mutat.

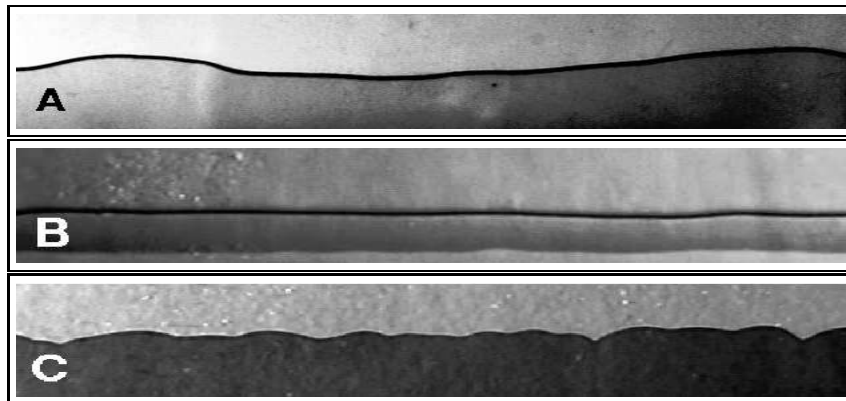
Az inhomogén elektromos erőter befolyása alatt végzett kísérletek csak abban tértek el a korábban leírtaktól, hogy a reaktánsanyag nem tartalmazott NaNO_3 -ot – illetve a kísérletek egy részében nátrium-acetátot sem –, vagyis a frontok kis ionerősségű közegben haladtak. A reakció sztöchiometriájából adódó fajlagos vezetésségi különbség következtében a gél front előtti és mögötti részén eltérő nagyságú elektromos térerősség alakult ki. Az ilyen körülmények között érvényes kritikus megkötésnek (33%) megfelelően egy erőtermentes közegben stabil (20% megkötés) és egy instabil (40% megkötés) front viselkedésén keresztül vizsgáltam az inhomogén tér frontinstabilitásra gyakorolt hatását. Mivel az ilyen típusú kísérletekben az áramsűrűség állandó, az ábrákon és a frontokról készült felvételeken ezt a paramétert használom az alkalmazott tér jellemzésére, ami az alkalmazott áramerősség és a tér irányára merőleges gélfelület hányadosa. Az áramsűrűség pozitív, ha az alkalmazott inhomogén tér által kiváltott részecskeváándorlás iránya megegyezik a diffúzió irányával.

A 11. ábrán 20%-os megkötésű gélekben haladó frontokról készült felvételek mutatják a frontok viselkedését: az A kép erőtermentes frontról készült, ami –ahogy az várható volt– a kísérleti hibákból adódó kisebb egyenetlenségektől eltekintve stabil síkfrontként haladt a gélben. Negatív elektromos térben (B kép) a front az előzőhöz képest egyenletesebbé vált, a C felvételen pedig látható, hogy pozitív tér hatására a síkfront felhasadt, és nagyszámú, kis hullámhosszú cellából felépült struktúra alakult ki.

Az inhomogén elektromos erőter 40%-os megkötés mellett érvényesülő hatását szemléltetik a 12. ábra képei. Az A-val jelölt felvétel erőtermentes körülmények között haladó frontról készült, amely, megfelelően annak, hogy a síkfrontot stabilizáló hidrogénionok 40%-



11. ábra. 20%-os megkötés mellett vizsgált frontokról készült felvételek $J = 0,0 \text{ mA/cm}^2$ (A: 7,1 cm), $J = -4,61 \text{ mA/cm}^2$ (B: 8,1 cm), és $J = +4,61 \text{ mA/cm}^2$ (C: 7,8 cm) alkalmazása mellett.



12. ábra. 40%-os megkötés mellett vizsgált frontokról készült felvételek $J = 0,0 \text{ mA/cm}^2$ (A: 11,5 cm), $J = -2,77 \text{ mA/cm}^2$ (B: 10,7 cm), és $J = +4,61 \text{ mA/cm}^2$ (C: 10,7 cm) esetben.

a kötött állapotban van, cellákra hasadt. Negatív térrel a síkfront stabilizálható (B kép), pozitív elektromos térben pedig – amint a C képen látható – az erőtermentes esethez viszonyítva több, kisebb hullámhosszú cella jött létre a mikroszkopikus perturbációkból.

A 11. és 12. ábrák C-vel jelölt képeit összehasonlítva az is látható, hogy a 40%-os megkötésű gélen ugyanakkora áramsűrűség több kisebb hullámhosszú cella kialakulását okozza, hiszen a front már térerőmentes állapotban is instabil.

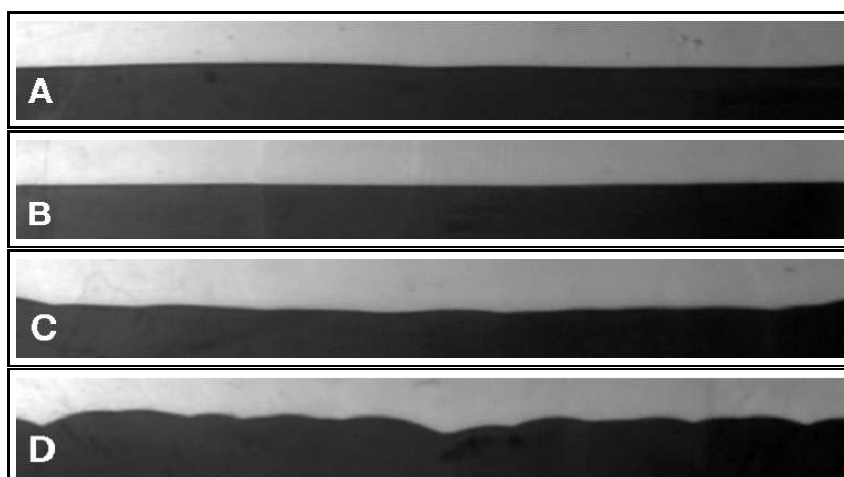
Miután a fent bemutatott kísérletekből nyilvánvalóvá vált, hogy az inhomogén tér a különböző megkötésű gélek alkalmazása mellett hasonló tendenciájú változást idézett elő a frontok stabilitásában, a frontok kvantitatív jellemzéséhez szükséges kísérletek kivitelezése helyett olyan kísérletekre összpontosítottam, melyekben megkötés nélküli gélekben haladó

frontokat helyeztem inhomogén elektromos erőtér hatása alá.

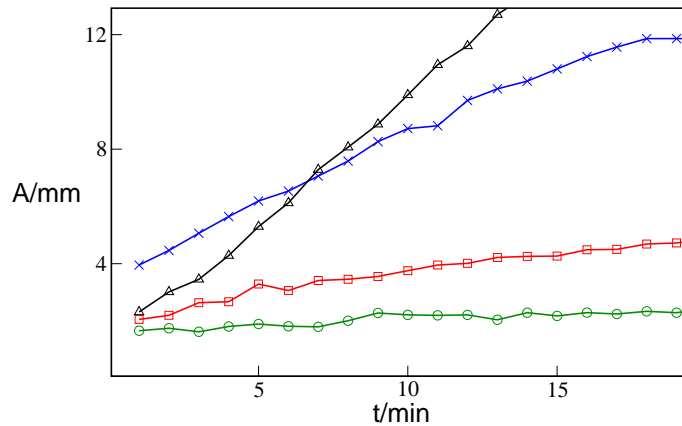
2.6.1. Migráció által vezérelt laterális instabilitás

Megkötésmentes körülmények között síkfrontok külső tér alkalmazása nélkül (13.A ábra) megőrzik stabilitásukat, hiszen a reakcióban keletkező összes hidrogénion csökkenti a frontmenti perturbációkat diffúziója révén, emellett nyilván a frontsebesség értékek is nagyobbak a korábbiaknál. Ha negatív elektromos teret alkalmazunk, a front lelassul, s bár a 13.A és a 13.B felvételeket összehasonlítva nem látszik egyértelműen a stabilitásbeli különbség, de a frontok mennyiségi jellemzésére szolgáló diszperziós görbék igazolják (15. ábra), hogy a negatív tér stabilizáló hatással van a front egyenetlenségeire. Ellentétes orientációjú elektromos tér a síkszerkezet felhasadásához vezet, és összehasonlítva a 13.C és 13.D felvételeket, melyek $+3,07$ illetve $+6,15 \text{ mA/cm}^2$ áramsűrűség mellett készültek, látható, hogy nagyobb áramsűrűség alkalmazásával több, kisebb hullámhosszú cella keletkezik a síkfront egyenetlenségeiből.

Az inhomogén elektromos erőtérrel befolyásolt frontok által képzett mintázatok kvantitatív jellemzése a 14. és 15. ábrák segítségével lehetséges. A 14. ábrán a frontamplitúdók időbeli változását láthatjuk. Az erőtérmentes esetben (\square , A front) a kísérleti hibákból adódóan az amplitúdó kismértékű növekedése látható. A frontamplitúdó értéke és növekedésének mértéke csökkent a $-1,08 \text{ mA/cm}^2$ nagyságú áramsűrűség hatása alatt (\circ , B front),



13. ábra. Megkötés nélkül végzett kísérletek: frontok $J = 0,0 \text{ mA/cm}^2$ (A: $6,9 \text{ cm}$), $J = -1,08 \text{ mA/cm}^2$ (B: $6,9 \text{ cm}$), $J = +3,07 \text{ mA/cm}^2$ (C: $6,4 \text{ cm}$) és $J = +6,15 \text{ mA/cm}^2$ (D: $6,7 \text{ cm}$) áramsűrűség alkalmazása mellett.

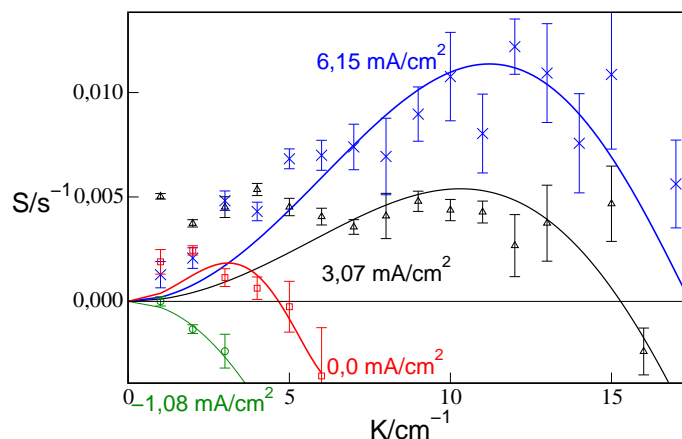


14. ábra. A 13. ábrán látható frontokat jellemző frontamplitúdók időbeli változása. A frontoknak megfelelő jelölések: A □, B ○, C ×, D △.

pozitív térben pedig (Δ , \times) a cellák kialakulását és növekedését tükrözi a függvény meredek növekedése.

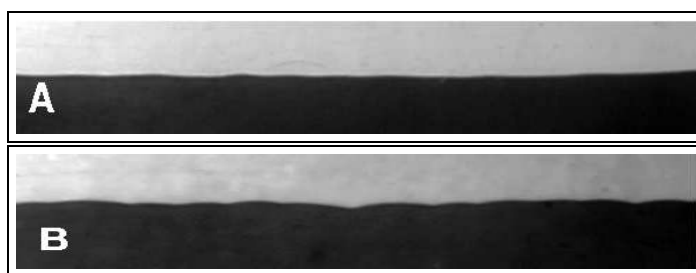
A 15. ábra diszperziós görbéi azonban ennél szemléletesebb képet nyújtanak. A kísérletileg kapott diszperziós összefüggések pontjaira $S = AK^2 - BK^4 + CK^6$ alakú függvényt illesztettem [57], ahol S jelöli a növekedési együtthatót, K a hullámszámot. A pozitív növekedési együttható azt jelenti, hogy az általa jellemzett hullámszámú módus hozzájárul az instabilitás kialakulásához, az abszolútértéke pedig a hozzájárulás mértékére jellemző, vagyis a diszperziós görbék maximumához tartozó hullámszám megadja, melyik Fourier-komponens a meghatározó a mintázat kialakulásában. A görbe másik jellegzetes értéke a marginális hullámszám, ahol a függvény előjelet vált, elkülönítve a stabil és az instabil módusok tartományát. A diszperziós görbék alapján is elmondható, hogy az erőtermentes rendszerben haladó front kismértékű instabilitást mutat, amint látjuk, □-tel jelölt növekedési együtthatói közül az első négy kis pozitív értékkel bír. A kísérleti hibákból adódó egyenetlenségek negatív térrel teljesen elnyomhatók, a ○ jelű növekedési együtthatók mind negatívak. A Δ és \times jelű összefüggések a pozitív elektromos erőter hatásáról adnak felvilágosítást: $+3,07 \text{ mA/cm}^2$ alkalmazása mellett $K = 15$ -ig pozitív növekedési együtthatók mutatják az instabilitást. Ha nagyobb áramsűrűség hat a frontra, az instabilitás tartománya kiterjed, vagyis a marginális hullámszám és a görbe maximuma is eltolódik magasabb értékek felé, megfelelően annak, hogy rövidebb idő alatt több, kisebb hullámhosszú cella alakul ki.

Inhomogén térben, megkötésmentes körülmények között megvizsgáltam, ha $0,0225 \text{ M}$

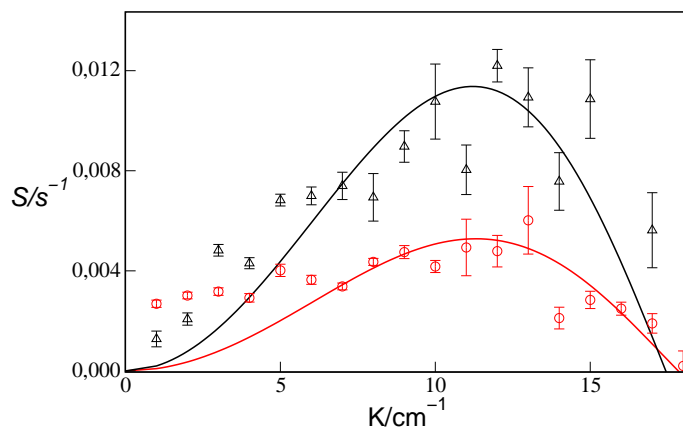


15. ábra. A 13. ábrán látható frontok stabilitását jellemző diszperziós görbék. A frontoknak megfelelő jelölések: A \square , B \circ , C \times , D \triangle .

nátrium-acetátot is adok a reaktánskegelyhez, hogyan változik a frontinstabilitás. Mivel a nátrium-acetát megköti a hidrogénionok egy részét, arra számítottam, hogy az instabilitás tartománya nagyobb lesz az acetát nélkül elvégzett kísérletek eredményeihez viszonyítva. Ennek éppen az ellenkezőjét tapasztaltam, amit a 16. és a 17. ábrák támasztanak alá. A 16. ábra felvételein is jól látszik, hogy az A front, ami nátrium-acetátot is tartalmazó reaktánskegelyben áztatott gélben haladt, kevésbé instabil, a diszperziós görbéről (17. ábra) pedig egyértelműen leolvasható, hogy bár a mintázatot meghatározó módus nem különbözik a két esetben, azonban az egyes módusok növekedési együtthatói a nátrium-acetát jelenlétében kisebbek, mint a másik esetben.



16. ábra. $+6,15 \text{ mA/cm}^2$ áramsűrűség hatása alatt, megkötésmentes közegben haladó frontok $\sim 5 \text{ cm}$ széles szakaszáról készült felvételek nátrium-acetát jelenlétében (A) illetve anélkül (B).



17. ábra. A 16. ábra frontjait jellemző diszperziós görbék. A \circ jelölés felel meg a nátrium-acetátot is tartalmazó rendszernek.

2.7. A kísérleti eredmények összehasonlítása, értelmezése

Összehasonlítva a különböző körülmények között elvégzett kísérletek eredményeit, világossá válik, mi áll az észlelt jelenségek háttérében, hogyan értelmezhetjük a tapasztaltakat, különös tekintettel arra a tényre, hogy az állandó és az inhomogén tér ellentétes orientációja vezetett laterális instabilitás megjelenéséhez. Inhomogén tér kialakulása mellett az áramsűrűség értéke állandó, ami a következő módon adható meg:

$$J = I/A = UG/A = U\kappa/\ell = |E|\kappa, \quad (6)$$

ahol ℓ az elektródok távolsága, A a gél elektromos tér irányába eső felülete, U és I az elektromos feszültséget illetve áramerősséget, E az elektromos térerősséget, κ pedig a fajlagos vezetést jelöli. Tudjuk, hogy a CT reakcióban alacsony ionerősségű közegben a termékelegy elektromos vezetése magasabb, ezért ahhoz, hogy az áramsűrűség állandósága érvényesülhessen, a fenti összefüggés szerint a nagyobb vezetőségű termékelegyben alacsonyabb elektromos térerősség alakul ki.

Az anyagok fluxusát reakció-diffúzió-migráció rendszerben

$$j_i = -D_i \nabla c_i - u_i c_i E \quad (7)$$

összefüggés írja le, melynek első tagja a diffúzióból ered, a második pedig a tér által kiváltott ionvándorlásból származik, D_i -vel a diffúziós koefficiens, c_i -vel a koncentrációt, u_i -vel pedig a mobilitást jelölve. Az állandó elektromos erőterben végzett kísérletek szerint a pozitív tér stabilizáló hatást gyakorol a síkfrontra azáltal, hogy elősegíti a reaktáns

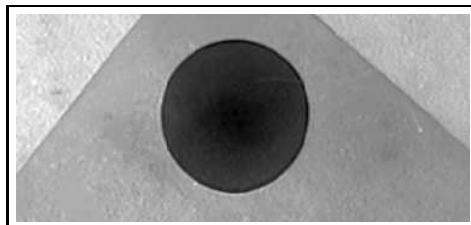
anionok és a hidrogénion keveredését, megnövelve a hidrogénion koncentrációját a front mögött, illetve koncentrációgradiensét a fronton keresztül. Az inhomogén tér által okozott ionmigráció ugyanígy kiváltja ezt a változást, mégis azt tapasztaltam, hogy pozitív orientációja cellás mintázat kialakulásához vezet. Az instabilitás hajtóereje a (7) egyenlet második tagjában keresendő. A reakció sztöchiometriájából adódóan a reaktánsoldalon a (6) összefüggés értelmében nagyobb erősségű elektromos tér épül fel állandó áramsűrűség teljesülése esetén, aminek következményeként a migrációs tagnak nagyobb hozzájárulása van a reaktánsok fluxusához. Ha elegendően nagy áramsűrűséget alkalmazunk, ez a destabilizáló hatás felülmúlja a diffúziós fluxus stabilizáló hatását, és így alakul ki laterális instabilitás az elektromos erőter okozta ionmigráció kizárólagos befolyása alatt. A tér ellenkező orientációját alkalmazva a reaktánsokat a hidrogénionhoz képest nagyobb abszolútértékű negatív tér készíti a fronttól való eltávolodásra, így a hidrogénion stabilizáló hatása lép érvényre. Az inhomogén tér hatásának ismeretében már az is egyértelművé vált, hogy a hidrogéniont megkötő nátrium-acetát jelenlétében miért váltak mégis stabilabbá a frontok. Bár a nátrium-acetát a szabad hidrogénionok mennyiségét lecsökkentette – ami instabilitáshoz vezethet –, de egyidejűleg megnövelte az ionerősséget és a reaktánskegely elektromos vezetését. A megnövekedett vezetés a fenti összefüggések értelmében alacsonyabb térerősség kialakulásával jár együtt, vagyis a reaktánsok destabilizáló migrációs fluxusa ebben a szituációban kevésbé hatékony.

2.8. Kiegészítő kísérletek

A kísérletek eredményeinek bemutatása során többször felmerült a kérdés, a gél szerkezete teljesen homogén-e. Annak bizonyítása végett, hogy az észlelt mintázatok kialakulása kizárólag az autokatalitikus reakció és az elektromos tér kölcsönhatásának eredménye, két típusú vizsgálatot végeztem. A 18. ábra egy olyan frontról készült, melyet a következőképpen alakítottam ki: a reaktánsokat megfelelő mennyiségű inert sókkal (Na_2SO_4 -tal és NaNO_3 -tal) helyettesítve egy savba áztatott papírcsík gélhez illesztésével hidrogénionokat vittem a rendszerbe, majd olyan irányú elektromos erőterbe helyeztem a reaktort, ami a hidrogénionokat a gél ellenkező oldala felé való vándorlásra készítette. Mivel a gél a reaktánsok kivételével minden mást ugyanúgy tartalmazott, a kongóvörös indikátornak köszönhetően a hidrogénion migrációs frontjának haladása ugyanúgy észlelhető, mint reakciófrontok esetében. Amint



18. ábra. A reaktánsok nélkül a gélben haladó, ~5 cm széles migrációs front képe



19. ábra. Egy pontból indított front, amely minden irányban azonos sebességgel haladva körfrontot alakít ki.

látható, a migrációs front semmilyen extrém jelenséget nem mutat, amit esetlegesen a gél inhomogenitásai okozhattak volna. Egy másik meggyőző bizonyíték a gél szerkezet homogenitását illetően a 19. ábrán látható. Ez a felvétel egy reaktánsokat is tartalmazó gél egy pontjában elindított reakció és a gélbeli diffúzió kölcsönhatásának eredménye. Amint látható, körhullám alakult ki, mivel a front minden irányban akadálytalanul azonos sebességgel haladt a gélben, vagyis a gél szerkezet izotrópnak tekinthető.

3. A frontinstabilitás elméleti vizsgálata a CT reakcióban

Az elektromos erőterben vizsgált laterális instabilitásra vonatkozó kísérletekkel párhuzamosan az ionos rendszerek jellemzésének általános kezelésmódja alapján elméleti számításokba kezdtünk [28, 59], melyek első fázisa a konkrét CT kísérleti rendszer matematikai és numerikus alapokra épülő modellezése volt. A matematikai modellt további, a laterális instabilitás migráció-, illetve diffúzióvezérelt típusának vizsgálatát célzó modellreakciókban is felhasználtuk a paraméterek célnak megfelelő megválasztásával. A modellt meghatározó általános összefüggések nagy része minden rendszerben azonos, megoldásának lépéseit és a modell egyszerűsítésének lehetőségeit részleteiben a CT reakciófront leírásán keresztül mutatom be. Az alkalmazott matematikai módszerek közül a nemlineáris dinamika jelenségeinek jellemzésére általánosan használt lineáris stabilitásvizsgálatot a modell két eltérő problémájának megoldására is felhasználtuk, elsőként ennek az eljárásnak az alapjait mutatom be.

3.1. Lineáris stabilitásvizsgálat

A differenciálegyenletek kvalitatív elmélete szerint a megoldás ismerete nélkül végezhetünk vizsgálatokat azok sajátosságaira vonatkozóan, ami lehetővé teszi kémiai rendszerek dinamikai viselkedésének feltérképezését. Erre alkalmas matematikai eszköz a lineáris stabilitásvizsgálat [8, 58]. Az eljárás lényegét egy egyszerű eseten keresztül mutatom be.

Legyen egy olyan dinamikai rendszerünk, amelynek változásai két állapotváltozó segítségével leírhatóak, ezeket jelölje α és β . Az állapotjelzők időbeli változásait kifejező differenciálegyenletek általános alakja:

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha, \beta) , \quad (8)$$

$$\frac{d\beta}{dt} = g(\alpha, \beta) . \quad (9)$$

Ha a változók időfüggését leíró f és g függvényeket egyenlővé tesszük nullával, kifejezhetjük belőlük α és β azon értékeit, melyek a stacionárius, azaz időtől független állapotnak felelnek meg. Ezeket a stacionárius koncentrációkat jelölje α_{sp} és β_{sp} . A stacionárius pont stabilitását az dönti el, hogy a rendszer annak közvetlen környezetében hogyan viselkedik, milyen a fázistér szerkezete. A stabilitás vizsgálata során ezért a stacionárius mennyiségeket

perturbálva a rendszert kimozdítjuk a stacionárius állapotból, és a perturbáció időfüggésének elemzése által a rendszer viselkedéséről kapunk információt. A stacionárius ponttól való eltávolodás a következőképpen fejezhető ki:

$$\alpha = \alpha_{sp} + \delta\alpha , \quad (10)$$

$$\beta = \beta_{sp} + \delta\beta . \quad (11)$$

A perturbált változókat visszahelyettesítve f és g függvényekbe, azokat Taylor sorba fejtjük a stacionárius állapot körül. A sorbafejtés során csak a lineáris tagokat vesszük figyelembe, feltételezve, hogy a perturbációk elég kicsik ahhoz, hogy a magasabbrendű tagokat figyelem kívül hagyva is pontos képet kapjunk a rendszer lokális viselkedéséről. Ezáltal linearizált differenciálegyenletek jönnek létre:

$$\frac{d\delta\alpha}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial \alpha} \right)_{sp} \delta\alpha + \left(\frac{\partial f}{\partial \beta} \right)_{sp} \delta\beta \quad (12)$$

$$\frac{d\delta\beta}{dt} = \left(\frac{\partial g}{\partial \alpha} \right)_{sp} \delta\alpha + \left(\frac{\partial g}{\partial \beta} \right)_{sp} \delta\beta , \quad (13)$$

ami mátrix alakban felírva a következő formát ölti:

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} \delta\alpha \\ \delta\beta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial \alpha} & \frac{\partial f}{\partial \beta} \\ \frac{\partial g}{\partial \alpha} & \frac{\partial g}{\partial \beta} \end{pmatrix}_{sp} \begin{pmatrix} \delta\alpha \\ \delta\beta \end{pmatrix} , \quad (14)$$

ahol a parciális deriváltakból álló mátrix a Jacobi-mátrix, vagy stabilitási mátrix. Tehát egy sajátérték-probléma előtt állunk, vagyis a Jacobi-mátrix sajátértékeit és sajátvektorait kell meghatároznunk a stacionárius pont stabilitásának jellemzéséhez. A sajátértékek ismeretében a stacionárius ponttól való eltérés kifejezése

$$\begin{pmatrix} \delta\alpha \\ \delta\beta \end{pmatrix} = \mathcal{K}_1 \begin{pmatrix} e_{11} \\ e_{12} \end{pmatrix} e^{\lambda_1 t} + \mathcal{K}_2 \begin{pmatrix} e_{21} \\ e_{22} \end{pmatrix} e^{\lambda_2 t} \quad (15)$$

alakú, ahol \mathcal{K}_1 és \mathcal{K}_2 a rendszer sajátságaitól függő állandók, az e_{11} , e_{12} , e_{21} és e_{22} \mathbf{e}_1 és \mathbf{e}_2 sajátvektorok komponensei, λ a sajátértékeket, t az időt jelöli. A sajátvektor kijelöli azt az irányt a fázistérben, melynek mentén a perturbált rendszer a sajátérték által meghatározott ütemű exponenciális változással távolodik a stacionárius ponttól, vagy tér vissza abba. (Ezért a sajátértéket stabilitási exponensnek is nevezik.)

A sajátértékek lehetnek valós, illetve komplex számok, a stabilitásra vonatkozóan a valós sajátértékek előjele ad közvetlen információt. Ha minden sajátérték valós része negatív, a stacionárius állapot stabil, hiszen a perturbáció az időben csökken, a rendszer a fázistérben visszatér az eredeti, kiindulási állapotba. Az instabilitáshoz – bármilyen nagy is legyen a stabilitási mátrix – elegendő egyetlen sajátérték, vagy annak valós részének pozitív mivolta, amiből következően a perturbáció az időben növekszik, a rendszer eltávolodik az időtől független állapottól. A sajátértékek valós részének előjele, a sajátértékek egymáshoz való viszonya a stacionárius pontok minősítése által változatos dinamikai viselkedésformákat jellemez [60], azonban esetünkben csak valós sajátértékek állnak elő, és csak annak lesz jelentősége, hogy adott stacionárius pontokban – melyek mindegyike nyeregpont – megtaláljuk a megfelelő számú és előjelű sajátértéket.

Fontos hangsúlyozni, hogy az elemzés a lineáris közelítés miatt nemlineáris rendszerek esetében csak a lokális időbeli viselkedésről ad felvilágosítást, semmiképpen nem értendő a globális stabilitással azonos érvényűnek.

Ennek analógiájára a parciális differenciálegyenletek stacionárius állapotának – ami esetünkben a sík kémiai front lesz – stabilitásvizsgálata is elvégezhető, azzal a különbséggel, hogy a perturbáció nem csak az időtől, hanem a vizsgált mintázatnak megfelelő hullámhossztól is függeni fog.

3.2. A CT reakciófrontot elektromos erőterben leíró matematikai modell

Az inhomogén elektromos erőterben haladó CT autokatalitikus front matematikailag a következő mérlegegyenletek segítségével önthető formába:

$$\frac{\partial[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}]}{\partial t} = D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} \nabla^2[\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] + \frac{z_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}} F D_{\text{S}_4\text{O}_6^{2-}}}{RT} \nabla \left([\text{S}_4\text{O}_6^{2-}] \nabla \Psi \right) - 2R_r, \quad (16)$$

$$\frac{\partial[\text{ClO}_2^-]}{\partial t} = D_{\text{ClO}_2^-} \nabla^2[\text{ClO}_2^-] + \frac{z_{\text{ClO}_2^-} F D_{\text{ClO}_2^-}}{RT} \nabla \left([\text{ClO}_2^-] \nabla \Psi \right) - 7R_r, \quad (17)$$

$$\frac{\partial[\text{H}^+]}{\partial t} = D_{\text{H}^+} \nabla^2[\text{H}^+] + \frac{z_{\text{H}^+} F D_{\text{H}^+}}{RT} \nabla \left([\text{H}^+] \nabla \Psi \right) + 12R_r, \quad (18)$$

$$\frac{\partial[\text{SO}_4^{2-}]}{\partial t} = D_{\text{SO}_4^{2-}} \nabla^2[\text{SO}_4^{2-}] + \frac{z_{\text{SO}_4^{2-}} F D_{\text{SO}_4^{2-}}}{RT} \nabla \left([\text{SO}_4^{2-}] \nabla \Psi \right) + 8R_r, \quad (19)$$

$$\frac{\partial[\text{Cl}^-]}{\partial t} = D_{\text{Cl}^-} \nabla^2[\text{Cl}^-] + \frac{z_{\text{Cl}^-} F D_{\text{Cl}^-}}{RT} \nabla \left([\text{Cl}^-] \nabla \Psi \right) + 7R_r, \quad (20)$$

melyekben a szögletes zárójel az egyes komponensek koncentrációját, z_i a töltését, D_i pedig a diffúziós koefficiensét jelöli, F a Faraday állandó, R az egyetemes gázállandó, ψ az elektromos potenciál, $\nabla = (\partial/\partial x, \partial/\partial y)^T$, R_r a (2) egyenlet szerinti reakciósebesség.

Az egyenletek tükrözik, hogy az egyes anyagfajták koncentrációjának időbeli változása három forrásból ered. Az összefüggések jobb oldalán szereplő összeg első tagja Fick törvénye szerint a diffúziót írja le, a második tag az inhomogén tér hatását tükrözi (vagyis általa a migrációs fluxus kerül kifejezésre, ahol az Einstein-egyenlet alapján az ionok mozgékony-ságát $z_i F D_i / RT$ helyettesíti), a harmadik pedig a kémiai reakció kinetikájából és sztöchiometriájából származik.

Az ionos rendszer teljes leírásához a töltésmérleget is figyelembe kell vennünk:

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = \sum_{i=1}^6 \left(z_i F D_i \nabla^2 C_i + \frac{z_i^2 F^2 D_i}{RT} \nabla (C_i \nabla \Psi) \right) = 0 . \quad (21)$$

A (16)-(21) egyenletek dimenziómentesítés útján egyszerűbb alakot öltenek, ugyanis így minimalizálható a rendszer viselkedését meghatározó független paraméterek száma. Ennek azért is van jelentősége, mert a dimenziótlan változókra épülő modell numerikusan könnyebben kezelhetővé válik:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \nabla^2 \alpha + z_A \delta \nabla (\alpha \nabla \psi) - 2r, \quad i=1 \quad (22)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \nabla^2 \beta + z_B \delta \nabla (\beta \nabla \psi) - 7r, \quad i=2 \quad (23)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial \tau} = \delta_3 \nabla^2 \gamma + z_C \delta_3 \nabla (\gamma \nabla \psi) + 12r, \quad i=3 \quad (24)$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \nabla^2 \sigma + z_A \delta \nabla (\sigma \nabla \psi) + 8r, \quad i=4 \quad (25)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = \nabla^2 \rho + z_A \delta \nabla (\rho \nabla \psi) + 7r, \quad i=5 \quad (26)$$

$$0 = \sum_{i=1}^6 (z_i \delta_i \nabla^2 c_i + z_i^2 \delta_i \nabla (c_i \nabla \psi)) , \quad (27)$$

ahol α a kloritron, β a tetratonátion, γ a hidrogénion, σ a szulfátion, ρ pedig a kloridion $[S_4O_6^{2-}]_0$ -hoz viszonyított relatív koncentrációja. (A dimenziómentes koncentrációk általános jelölése a későbbiekben c_i , ami jelen esetben $C_i/[S_4O_6^{2-}]_0$ alakú). A dimenziómentes reakciósebesség $r = \alpha\beta\gamma^2$ -ként írható le. Az egyenletekben $\tau = k[S_4O_6^{2-}]_0^3 t$ a dimenziómentes időnek felel meg, $\xi = x \sqrt{k[S_4O_6^{2-}]_0^3 / D}$ és $\eta = y \sqrt{k[S_4O_6^{2-}]_0^3 / D}$ a dimenziómentes helykoordinátákat írják le, így $\nabla^2 = \partial^2 / \partial \xi^2 + \partial^2 / \partial \eta^2$. A dimenziómentes térerősség

$\varepsilon = FD^{1/2}/(RT\sqrt{k[S_4O_6^{2-}]_0^3})E$ alakú, míg δ a relatív diffuzivitás, mely bevezetésénél az a közelítéssel élünk, hogy vizes közegben a kis ionok mozgékonyasága a hidrogén- és hidroxidionokéhoz képest a nagyságrendbeli különbségek miatt azonosnak tekinthető. Az egyenletekben $\delta_i = 1$, $\delta_3 = \delta$, az autokatalizátor diffúziós koefficiensének kivételével, melynek a számolásokban különböző értékeket adtunk.

A (22)-(26) dimenziómentes reakció-diffúzió-migráció egyenletek által leírt rendszerben az ionok eredő fluxusa diffúzió okozta részecskevándorlásból és a potenciálgradiens által előidézett töltés-, és egyben anyagtranszportból származik, így a $j = J/F[S_4O_6^{2-}]_0\sqrt{(Dk)}$ dimenziómentes áramsűrűsége

$$j = \sum_{i=1}^6 z_i \delta_i c_i' - \sum_{i=1}^6 z_i^2 \delta_i c_i \psi' \quad (28)$$

összefüggés adódik. Ebből kifejezhető a rendszerben felépülő potenciálgradiens –vagyis a térerősség:

$$\psi' = -\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^6 z_i \delta_i c_i' - j}{\sum_{i=1}^6 z_i^2 \delta_i c_i} \quad (29)$$

Az egyenlet jobb oldalán lévő tört nevezője az elektromos vezetéssel egyenlő, számlálójában szerepel a koncentráció térkoordináta szerinti deriváltja, c_i' , ami magában foglalja az inhomogén térerősség helyfüggésének tényét, vagyis ahol az összetétel változik, az elektromos térerősségnek is változnia kell.

Az itt felsorolt paraméterek segítségével betekintést nyerhetünk az inhomogén elektromos erőter által befolyásolt laterális instabilitás jelenségébe.

3.3. A síkfront megoldása

A probléma megoldásának első lépése a torzulásoktól mentes sík reakciófront kiszámolása, amihez egyszerűsítés érdekében a töltésmérleg felhasználásával csökkenthetjük a változók számát: a modellben az egyszerűbb kezelés érdekében egyetlen fajta elleniont vettünk számításba, melynek koncentrációja ($\kappa = c_6$) – ami nem változik meg a reakció lejátszódása során – kifejezhető belőle, fi gyelembe véve azt, hogy az elektrosztatikus kölcsönhatások erőssége miatt makroszkópikus töltésszeparáció nem alakul ki [61]. Tehát az ellenion koncentrációjára $\sum_{i=1}^6 z_i c_i = 0 \Rightarrow -\sum_{i=1}^5 z_i c_i = z_6 c_6$ írható fel, ami a koncentrációknak a front haladási

irányába eső térkoordináta szerinti deriváltjaira is igaz: $-\sum_{i=1}^5 z_i c'_i = z_6 c'_6$. Ennek mindkét oldalát beszorozva δ_6 -tal adódik, hogy $-\delta_6 \sum_{i=1}^5 z_i c'_i = \delta_6 z_6 c'_6$, a fentiekből pedig egyértelműen látszik az $\sum_{i=1}^6 \delta_i z_i c'_i = \sum_{i=1}^5 \delta_i z_i c'_i + \delta_6 z_6 c'_6$ egyenlet érvényessége. Végeredményben a töltésmérleg az alábbiaként módosul:

$$\sum_{i=1}^6 \delta_i z_i c'_i - \delta_6 \sum_{i=1}^5 z_i c'_i = \sum_{i=1}^5 z_i (\delta_i - \delta_6) c'_i \quad (30)$$

Ennek fi gyelembevételével a potenciálgradiens kifejezése is új formát kap:

$$\psi' = -\varepsilon = \frac{\sum_{i=1}^5 (z_i \delta_i - z_6) c'_i - j}{\sum_{i=1}^5 z_i (z_i \delta_i - z_6) c_i} . \quad (31)$$

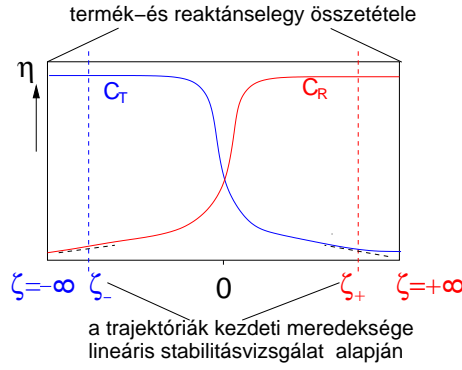
Síkfrent esetén az η irányú gradiensekkel nem kell számolnunk, így autonóm, másodrendű parciális differenciálegyenletek egydimenziós problémáját kell megoldanunk. A differenciálegyenlet-rendszert a front haladási sebességével (u) mozgó koordinátarendszerbe helyezve az egyenletek egyszerűsödnek, időtől függetlenné válnak. A $\zeta = \xi - u\tau$ bevezetésével végzett koordinátatranszformáció után kapott közönséges differenciálegyenletek általános formája a komponens- és töltésmérlegre:

$$0 = \delta_i \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} + u \frac{dc_i}{d\zeta} + z_i \delta_i \left(\frac{dc_i}{d\zeta} \frac{d\psi}{d\zeta} + c_i \frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} \right) + v_i r , \quad (32)$$

$$0 = \sum_{i=1}^6 \left[z_i \delta_i \frac{d^2 c_i}{d\zeta^2} + z_i^2 \delta_i \left(\frac{dc_i}{d\zeta} \frac{d\psi}{d\zeta} + c_i \frac{d^2 \psi}{d\zeta^2} \right) \right] . \quad (33)$$

A síkfrent megoldásához relaxációs módszert alkalmaztunk, amihez a probléma megoldásának ismertnek kell lennie a vizsgált tartomány szélső pontjaiban. A kísérleti berendezés fi zikai sajátosságai alapján az elméleti modellben az elektródok a fronttól végtelen távolságban helyezkednek el. Az elektrolízis termékeinek esetleges hatását, valamint az elektromos erőternek a reakció sztöchiometriájára gyakorolt befolyását elhanyagoltuk a számolásokban. A front előtt és mögött végtelen távolságban, vagyis a 20. ábra $\zeta = \pm\infty$ pontjaiban a koncentrációgradiensekre $c'_i = dc_i/d\zeta|_{\pm\infty} = 0$ áll fenn, ennek megfelelően a potenciálgradiens a ζ irányban

$$\left. \frac{\partial \psi}{\partial \zeta} \right|_{\pm\infty} = \frac{-j}{\sum_{i=1}^n z_i^2 \delta_i c_{i,\pm\infty}} .$$



20. ábra. Módosított peremfeltételek.

A front haladására merőleges irányban a gradiensekre $dc_i/d\eta|_{\pm\infty} = 0$ és $d\psi/d\eta|_{\pm\infty} = 0$ feltételek érvényesek.

A CT rendszerben a koncentrációkra vonatkozó peremfeltételek a 3. táblázatban láthatóan a front előtti ($\zeta = +\infty$) és mögötti ($\zeta = -\infty$) térrészben a reaktáns- illetve a termékegység összetételének felelnek meg, ahol $(\varkappa + 7)/2$ a kloritfelesleget fejezi ki, a front mögötti koncentrációértékek ('s' alsó indexszel jelölve) pedig a kémiai reakció és az elektromos erőter hatása révén alakulnak ki. A felsorolt peremfeltételeket, valamint az egyes komponensek sztöchiometriai együtthatóját és töltését fi gyelembe véve (3. táblázat) a (32) egyenlet integrálását elvégezzük minden komponensre.

Az integrálás általános alakja:

$$\left[c_i' \right]_{-\infty}^{+\infty} + u [c_i]_{-\infty}^{+\infty} + z_i \left[c_i \psi' \right]_{-\infty}^{+\infty} + v_i \int_{-\infty}^{+\infty} r dz = 0, \quad (34)$$

melynek első tagja $dc_i/d\zeta|_{\pm\infty} = 0$ értelmében minden komponens esetében eltűnik. Az in-

3. táblázat. A koncentrációkra vonatkozó peremfeltételek a reaktáns- és a termékegység összetétele alapján $\zeta = +\infty$ és $\zeta = -\infty$ pontokban, valamint az egyes anyagfajták töltése (z_i) és sztöchiometriai együtthatója (v_i).

| | α | β | γ | σ | ρ |
|-------------------|----------|---------------------|------------|------------|----------|
| $\zeta = +\infty$ | 1 | $(\varkappa + 7)/2$ | 0 | 0 | 0 |
| $\zeta = -\infty$ | 0 | β_s | γ_s | σ_s | ρ_s |
| z_i | -2 | -1 | +1 | -2 | -1 |
| v_i | -2 | -7 | 12 | 8 | 7 |

tegrálás eredményeként megkapjuk a front mögötti koncentrációkat (c_{is}) megadó összefüggéseket. A limitáló ágens a tetracionátion, így arra felírva a (34) egyenletet a reakciósebesség integráljához jutunk:

$$0 = u - 2\psi'_{+\infty} - 2 \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \Rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = \frac{u}{2} - \frac{d\psi}{d\zeta} \Big|_{+\infty}, \quad (35)$$

melynek felhasználásával és behelyettesítésével a többi anyagfajtára vonatkozó integrálokba a következő összefüggések adódnak:

$$0 = u \left(\frac{\alpha+7}{2} - \beta_s \right) - \frac{\alpha+7}{2} \psi'_{+\infty} - \frac{7}{2} (u - 2\psi'_{+\infty}), \quad (36)$$

$$0 = u(-\gamma_s) + -\delta\gamma_s \psi'_{-\infty} + 6(u - 2\psi'_{+\infty}), \quad (37)$$

$$0 = u(-\sigma_s) + 2\sigma_s \psi'_{-\infty} + 4(u - 2\psi'_{+\infty}), \quad (38)$$

$$0 = u(-\rho_s) + \rho_s \psi'_{-\infty} + 7/2(u - 2\psi'_{+\infty}). \quad (39)$$

Az egyes anyagfajták front mögötti koncentrációjának meghatározásához fenti a egyenleteket a CVODE KINSOL programcsomagjával numerikusan oldottuk meg [63], mivel a bennük szereplő potenciálgradiens az összes komponens koncentrációjának függvénye.

A másodrendű, általános formában a (32) összefüggéssel kifejezett differenciálegyenletek elsőrendűvé egyszerűsödnek, ha $dc_i/d\zeta = v_i$ -t új változóként definiáljuk:

$$0 = \delta_i \frac{dv_i}{d\zeta} + uv_i + z_i \delta_i \left(v_i \frac{d\psi}{d\zeta} + c_i \frac{d^2\psi}{d\zeta^2} \right) + v_i r. \quad (40)$$

Ebből kifejezve v_i -t a fázisteret meghatározó, az elektromos potenciál és a koncentrációk változásait leíró összefüggések a következők:

$$\psi' = \frac{-j - z_3(\delta - 1)v_3}{\delta + z_i(z_i\delta_i - z_6)c_i} = E(c_i, v_3), \quad (41)$$

$$\psi'' = \frac{-z_3(\delta - 1)v'_3}{\sum_{i=1}^5 z_i c_i (z_i \delta_i - z_6)} - \frac{\sum_{i=1}^5 z_i v_i \psi' (z_i \delta_i - z_6)}{\sum_{i=1}^5 z_i c_i (z_i \delta_i - z_6)} = E_1 v'_3 + E_2, \quad (42)$$

$$v'_i = -uv_i - z_i \left(v_i \psi' + c_i (E_1 v'_3 + E_2) \right) - v_i r, \quad (43)$$

$$v'_3 = \frac{-uv_3 - z_3 \delta (v_3 \psi' + c_3 E_2) - v_3 r}{\delta + c_3 \delta z_3 E_1}, \quad (44)$$

ahol a potenciál második deriváltját, Ψ'' -t, az alábbi komponensekre bontottuk:

$$E_1 = \frac{-z_3(\delta - 1)}{\sum_{i=1}^5 z_i c_i (z_i \delta_i - z_6)}, \quad E_2 = \frac{\sum_{i=1}^5 z_i v_i \Psi'(z_i \delta_i - z_6)}{\sum_{i=1}^5 z_i c_i (z_i \delta_i - z_6)}$$

A valós térből a frontot áthelyezzük egy véges tartományt lefedő fázistérbe, melynek széleit a front és az elektródok között lokalizáljuk. A szélső pontokban a peremfeltételek stacionárius pontokat írnak le, az ezeket a pontokat a fázistérben összekötő trajektóriák a valós rendszer koncentrációeloszlásainak analógjai, melyek kiszámolásához az imént bemutatott peremfeltételek mellett azt is tudnunk kell, hogy a $\zeta = \pm\infty$ perempontokból induló függvények hogyan változnak a fronthoz infi nitezimálisan közeledve, ζ_{\pm} pontokban, vagyis a véges tartomány szélső pontjaiban (20. ábra). Ehhez végezzük el a stacionárius pontok lineáris stabilitásvizsgálatát, melyhez szükséges Jacobi-mátrix általános alakja:

$$\begin{pmatrix} \partial c'_1 / \partial c_1 & \dots & \partial c'_1 / \partial c_5 & \partial c'_1 / \partial v_1 & \dots & \partial c'_1 / \partial v_5 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \partial v'_5 / \partial c_1 & \dots & \partial v'_5 / \partial c_5 & \partial v'_5 / \partial v_1 & \dots & \partial v'_5 / \partial v_5 \end{pmatrix},$$

ami a fi xpontokban a rendszer viselkedését meghatározó deriváltak segítségével építhető fel:

$$\frac{\partial v'_3}{\partial v_j} = \frac{-z_3 \delta c_3 \frac{\partial E_2}{\partial v_j}}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)}, \quad (45)$$

$$\frac{\partial v'_3}{\partial v_3} = \frac{-u - z_3 \delta \left(E + v_3 \frac{\partial E}{\partial v_3} + c_3 \frac{\partial E_2}{\partial v_3} \right)}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)}, \quad (46)$$

$$\frac{\partial v'_3}{\partial c_j} = \frac{-z_3 \delta \left(v_3 \frac{\partial E}{\partial c_j} + c_3 \frac{\partial E_2}{\partial c_j} \right) - v_3 r_j}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)} - \frac{v'_3 \left(c_3 \delta z_3 \frac{\partial E_1}{\partial c_j} \right)}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)}, \quad (47)$$

$$\frac{\partial v'_3}{\partial c_3} = \frac{-z_3 \delta \left(v_3 \frac{\partial E}{\partial c_3} + c_3 \frac{\partial E_2}{\partial c_3} + E_2 \right) - v_3 r_3}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)} - \frac{v'_3 \left(c_3 \delta z_3 \frac{\partial E_1}{\partial c_3} + \delta z_3 E_1 \right)}{\delta(1 + c_3 z_3 E_1)}, \quad (48)$$

$$\frac{\partial v'_i}{\partial v_j} = -z_i c_i \left(E_1 \frac{\partial v'_3}{\partial v_j} + \frac{\partial E_2}{\partial v_j} \right), \quad (49)$$

$$\frac{\partial v'_i}{\partial v_i} = -u - z_i \left(E + c_i \left(E_1 \frac{\partial v'_3}{\partial v_i} + \frac{\partial E_2}{\partial v_i} \right) \right), \quad (50)$$

$$\frac{\partial v'_i}{\partial v_3} = -z_i \left(v_i \frac{\partial E}{\partial v_3} + c_i \left(E_1 \frac{\partial v'_3}{\partial v_3} + \frac{\partial E_2}{\partial v_3} \right) \right), \quad (51)$$

$$\frac{\partial v'_i}{\partial c_j} = -z_i \left(v_i \frac{\partial E}{\partial c_j} + c_i \left(\frac{v'_3 \partial E_1}{\partial c_j} + E_1 \frac{\partial v'_3}{\partial c_j} + \frac{\partial E_2}{\partial c_j} \right) \right) - v_i r_j, \quad (52)$$

$$\frac{\partial v'_i}{\partial c_i} = -z_i \left(v_i \frac{\partial E}{\partial c_i} + (E_1 v'_3 + E_2) + c_i \left(\frac{v'_3 \partial E_1}{\partial c_i} + E_1 \frac{\partial v'_3}{\partial c_i} + \frac{\partial E_2}{\partial c_i} \right) \right) - v_i r_i. \quad (53)$$

A Jacobi-mátrixot mindkét peremen ($\zeta = \pm\infty$ pontokban) megalkotjuk a fenti deriváltak felhasználásával, és a mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak segítségével ζ_{\pm} pontokban megadhatjuk a trajektóriák irányát, valamint változásuk gyorsaságát. Mivel a mozgó koordinátarendszerben az idő előrehaladásával ζ csökken, a $-\infty$ pontban a pozitív, $+\infty$ pontban pedig a negatív sajátértékeket kell keresnünk a koncentrációeloszlások meghatározásához. A trajektória egy nyeregpontból indul ki, ahonnan a rendszer fi zikai tulajdonságai miatt csak egy irányba haladhat, amely irányban megközelíti a másik nyeregpontot, heteroklinikus pályát kialakítva [60].

A termékegyben, a front mögött $\zeta = -\infty$ távolságban a Jacobi-mátrix elemei:

$$J_m = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 2\beta_s \gamma_s^2 & 0 & 0 & 0 & 0 & -u + 2E & 0 & 0 & 0 & 0 \\ J_{60} & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{65} & J_{66} & J_{67} & J_{68} & J_{69} \\ J_{70} & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{75} & J_{76} & J_{77} & J_{78} & J_{79} \\ J_{80} & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{85} & J_{86} & J_{87} & J_{88} & J_{89} \\ J_{90} & 0 & 0 & 0 & 0 & J_{95} & J_{96} & J_{97} & J_{98} & J_{99} \end{pmatrix}, \quad (54)$$

ahol a térerősség $E_{-\infty} = -j/(2\beta_s + (\delta - 1)\gamma_s + 6\sigma_s + 2\rho_s)$ alakú, és a mátrix J_{ij} elemeit a függelékben soroltam fel. A mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak meghatározása a MAPLE számítógépes programmal történt. Az eredmények szerint a front mögötti peremen

egyetlen pozitív sajátérték létezik:

$$\lambda_6 = \frac{u}{-G\delta + \gamma_s\delta(\delta - 1)},$$

a koncentrációeloszlásokat leíró függvények az általa meghatározott ütemű exponenciális változással távolodnak a fixpontból a másik perem felé:

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \sigma \\ \rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ \beta_s \\ \gamma_s \\ \sigma_s \\ \rho_s \end{pmatrix} + C_6 \mathbf{e}_6 e^{\lambda_6 \zeta},$$

ahol C_6 a rendszer fix zikái tulajdonságaira jellemző állandó, melynek segítségével a koncentrációkra vonatkozó összefüggések átalakíthatók: pl. $\beta = \beta_s + C_6 e^{\lambda_6 \zeta}$ összefüggést felírva a ζ_- pontban $\beta_- = \beta_s + C_6 e^{\lambda_6 \zeta_-}$, ebből C_6 -ot kifejezve kapjuk, hogy $C_6 = (\beta_- - \beta_s) e^{-\lambda_6 \zeta_-}$, így $\beta = \beta_s + (\beta_- - \beta_s) e^{\lambda_6(\zeta - \zeta_-)}$. A többi koncentráció analóg módon kifejezhető, ami alapján a koncentrációk változása a vizsgált intervallum bal szélén, vagyis a peremfeltételek a véges grid szélén:

$$\left. \frac{d\alpha}{d\zeta} \right|_{\zeta_-} = \lambda_6 \alpha_-, \quad (55)$$

$$\left. \frac{d\beta}{d\zeta} \right|_{\zeta_-} = \lambda_6 (\beta_- - \beta_s), \quad (56)$$

$$\left. \frac{d\gamma}{d\zeta} \right|_{\zeta_-} = \lambda_6 (\gamma_- - \gamma_s), \quad (57)$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\zeta} \right|_{\zeta_-} = \lambda_6 (\sigma_- - \sigma_s), \quad (58)$$

$$\left. \frac{d\rho}{d\zeta} \right|_{\zeta_-} = \lambda_6 (\rho_- - \rho_s), \quad (59)$$

az ellenion koncentrációja pedig

$$\kappa' = 2\alpha' + \beta' - \gamma' + 2\sigma' + \rho'. \quad (60)$$

A Jacobi-mátrix elemei $\zeta_{+\infty}$ helyen:

$$J_p = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -u+2E-12\frac{E}{G} & -4\frac{E}{G} & J_{57} & -\frac{12E}{G} & -\frac{4E}{G} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{24E}{G} & -u+E-\frac{8E}{G} & J_{67} & -\frac{24E}{G} & -\frac{8E}{G} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -\frac{u+\delta E}{\delta} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -u+2E & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -u+E \end{pmatrix}, \quad (61)$$

ahol

$$J_{57} = -\frac{2E_1(u+\delta E)}{\delta} - \frac{2(\delta-1)E}{G}, J_{67} = -\frac{4E_1(u+\delta E)}{\delta} - \frac{4(\delta-1)E}{G}.$$

A front előtti peremen – ahol $E = j/(\varkappa+13)$ – a kapott sajátértékek közül négy negatív:

$$\lambda_1 = -u+2E, \lambda_2 = -u+E, \lambda_3 = -\frac{u+\delta E}{\delta}, \lambda_4 = -u,$$

a hozzájuk tartozó sajátvektorok:

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} e_{3,1} \\ e_{3,2} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_4 = \begin{pmatrix} e_{4,1} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}.$$

Ebben az esetben tehát a sajátvektorok lineáris kombinációja jelöli ki az irányt, mely mentén a trajektóriák a sajátértékek által meghatározott ütemben változnak. Az előbbiekből alapján, a sajátértékek ismeretében a trajektóriák végpontja $\zeta = +\infty$ pontban:

$$\begin{pmatrix} \alpha \\ \beta \\ \gamma \\ \sigma \\ \rho \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ (\varkappa+7)/2 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} + \sum_{i=1}^4 C_i \mathbf{e}_i e^{\lambda_i \zeta}.$$

A koncentrációk a rács jobb szélén:

$$\alpha = \alpha + C_1 e^{\lambda_1 \zeta} + C_3 e_{3,1} e^{\lambda_3 \zeta} + C_4 e_{4,1} e^{\lambda_4 \zeta}, \quad (62)$$

$$\beta = \beta + C_2 e^{\lambda_2 \zeta} + C_3 e_{3,2} e^{\lambda_3 \zeta} + C_4 e^{\lambda_4 \zeta}, \quad (63)$$

$$\gamma = \gamma + C_3 e^{\lambda_3 \zeta}, \quad (64)$$

$$\sigma = \sigma - C_1 e^{\lambda_1 \zeta}, \quad (65)$$

$$\rho = \rho - C_2 e^{\lambda_2 \zeta}. \quad (66)$$

A koncentrációk deriváltja mátrix formában, ahol az ellenion koncentrációgradiensét a töltésmérlegből fejezzük ki $\kappa' = 2\alpha' + \beta' - \gamma' + 2\sigma' + \rho'$ szerint:

$$\begin{pmatrix} \alpha' \\ \beta' \\ \gamma' \\ \sigma' \\ \rho' \\ \kappa' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & \lambda_4 e_{4,1} & \lambda_3 e_{3,1} - \lambda_4 e_{4,1} e_{3,2} & -\lambda_1 & \lambda_4 e_{4,1} \\ 0 & \lambda_4 & \lambda_3 e_{3,2} - \lambda_4 e_{3,2} & 0 & -\lambda_2 + \lambda_4 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \lambda_2 \\ 0 & 2\lambda_4 e_{4,1} + \lambda_4 & P & 0 & 2\lambda_4 e_{4,1} + \lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_+ \\ \beta_+ \\ \gamma_+ \\ \sigma_+ \\ \rho_+ \\ \kappa_+ \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_4 e_{4,1} \beta \\ -\lambda_4 \beta \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -(2\lambda_4 e_{4,1} + \lambda_4) \beta \end{pmatrix}, \quad (67)$$

ahol $P = 2\lambda_3 e_{3,1} - 2\lambda_4 e_{4,1} e_{3,2} + \lambda_3 e_{3,2} - \lambda_4 e_{3,2} - \lambda_3$.

3.3.1. Relaxációs módszer

Az egydimenziós síkfront kétpontos peremérték-feladatot reprezentál, melyet relaxációs módszerrel oldottunk meg, ami a parciális differenciálegyenletek algebrai egyenletrendszerre történő átalakításán alapuló iteratív módszer [62]. A módszer lényege, hogy a fázisteret, vagyis az integrálás tartományát lefedjük egymástól ekvidisztáns távolságra elhelyezkedő pontokból álló ráccsal, melynek szélein adottak a peremfeltételek, a rács belső pontjaiban lévő parciális deriváltakat pedig véges differenciákkal helyettesítjük.

A peremfeltételek a $\zeta = \pm\infty$ pontokban tehát ismertek a reaktáns- és a termékelegy összetételéből, ζ_- és ζ_+ helyeken pedig a stacionárius pontok lineáris stabilitásvizsgálatának eredményei alapján fogalmazódtak meg a koncentrációváltozásokat leíró függvények kezdeti szakaszára érvényes összefüggések. Ahhoz, hogy a teljes koncentrációeloszlásokat megkapjuk, a térkoordináta diszkretizálásához az alábbi formulákat alkalmaztuk, a differenciálegyenleteket a $h=0,05$ térközzel, 501 rácsponton közelítve: a diffúziós tagban szereplő második deriváltat $\partial^2 y(x)/\partial x^2 \approx (y(x+h) - 2y(x) + y(x-h))/h^2$ hárompontos formulával, $\partial y(x)/\partial x \approx (y(x+h) - y(x-h))/2h$ osztott differenciával pedig a migrációs tagban szereplő első deriváltat helyettesítettük. A (32) és (33) egyenletek így kialakult diszkretizált formája a következő általános alakú algebrai egyenletrendszernek felel meg:

$$0 = \delta_i \frac{c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1}}{h^2} + u \frac{c_{i,j+1} - c_{i,j}}{2h} + z_i \delta_i \left(\frac{(c_{i,j+1} - c_{i,j-1})(\Psi_{j+1} - \Psi_{j-1})}{4h^2} + \frac{\Psi_{j+1} - 2\Psi_j + \Psi_{j-1}}{h^2} \right) + v_i r_j \quad (68)$$

$$0 = \sum_{i=1}^n z_i \delta_i \frac{c_{i,j+1} - 2c_{i,j} + c_{i,j-1}}{h^2} + \sum_{i=1}^n z_i^2 \delta_i \left(\frac{(c_{i,j+1} - c_{i,j-1})(\Psi_{j+1} - \Psi_{j-1})}{4h^2} + \frac{\Psi_{j+1} - 2\Psi_j + \Psi_{j-1}}{h^2} \right). \quad (69)$$

Az egyenletekben $\overline{c_{i,j}} = (c_{i,j+1} + c_{i,j-1} + 2c_{i,j})/4$ bevezetésére a numerikus stabilitás megtartása miatt volt szükség. A (68) egyenlet integrálását a CVODE programcsomag segítségével végeztük. A fenti összefüggések a potenciálra egy tridiagonális mátrixszal jellemezhető lineáris, homogén egyenletrendszert eredményeznek, aminek végtelen számú megoldása van, ezért a rács szélső pontjaiban a potenciált egyenlővé tettük nullával, így a megoldás egyértelművé vált. Ennek segítségével a potenciál adott áramsűrűség mellett a koncentrációmezőből adódik, amit minden iteráció után újraszámolunk. A relaxáció során az iterációkat addig ismétljük, míg a frontsebesség állandó értéket vesz fel, és a koncentrációeloszlások állandósulnak, megfelelően annak, hogy a síkfront megoldása invariáns.

3.4. Diszperziós összefüggés számolása

A síkfront, mint stacionárius állapot, lineáris stabilitásvizsgálatát elvégezve a laterális instabilitás megjelenése vizsgálható. Ehhez vezessünk be egy, a front haladási irányára merőleges $\zeta_p(\eta, \tau) = \sum_k \Phi_k(\eta, \tau)$ alakú perturbációt, mely különböző hullámszámú (k) módusok össze-

geként ölt alakot, s amivel a front mentén η irányban is megjelenik koncentrációgradiens. A perturbált koncentrációeloszlást, valamint a potenciált a következő kifejezések írják le:

$$c_i(\zeta, \eta, \tau) = c_{i,0}(\zeta) + \sum_{k=1}^{\infty} c_{i,1,k}(\zeta) \Phi_k(\eta, \tau) = c_{i,0}(\zeta) + \sum_{k=1}^{\infty} c_{i,1,k}(\zeta) e^{\omega\tau + ik\eta}, \quad (70)$$

$$\psi(\zeta, \eta, \tau) = \psi_0(\zeta) + \sum_{k=1}^{\infty} \psi_{1,k}(\zeta) \Phi_k(\eta, \tau) = \psi_0(\zeta) + \sum_{k=1}^{\infty} \psi_{1,k}(\zeta) e^{\omega\tau + ik\eta}, \quad (71)$$

ahol $c_{i,0}$ és ψ_0 a síkfront megoldásait jelölik. Mivel a stabilitásvizsgálat során a magasabbrendű tagokat elhanyagoljuk, a megoldás exponenciális alakban keresendő. A (70) és (71) összefüggéseket behelyettesítve a mozgó koordinátarendszer (32) és (33) egyenleteibe a perturbált frontalak matematikailag a következőképpen fogalmazódik meg:

$$\begin{aligned} \omega c_{i,1,k} = & \delta_i \frac{d^2 c_{i,1,k}}{d\zeta^2} + u \frac{dc_{i,1,k}}{d\zeta} + z_i \delta_i \left(\frac{dc_{i,0}}{d\zeta} \frac{d\psi_{1,k}}{d\zeta} + \frac{dc_{i,1,k}}{d\zeta} \frac{d\psi_0}{d\zeta} \right. \\ & \left. + c_{i,1,k} \frac{d^2 \psi_0}{d\zeta^2} + c_{i,0} \frac{d^2 \psi_{1,k}}{d\zeta^2} - k^2 c_{i,0} \psi_{1,k} \right) - \delta_i k^2 c_{i,1,k} + v_i J_k, \end{aligned} \quad (72)$$

$$\begin{aligned} 0 = & \sum_{i=1}^n \left[z_i \delta_i \left(\frac{d^2 c_{i,1,k}}{d\zeta^2} - k^2 c_{i,1,k} \right) + z_i^2 \delta_i \left(\frac{dc_{i,0}}{d\zeta} \frac{d\psi_{1,k}}{d\zeta} \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{dc_{i,1,k}}{d\zeta} \frac{d\psi_0}{d\zeta} + c_{i,1,k} \frac{d^2 \psi_0}{d\zeta^2} + c_{i,0} \frac{d^2 \psi_{1,k}}{d\zeta^2} - k^2 c_{i,0} \psi_{1,k} \right) \right]. \end{aligned} \quad (73)$$

A (72) egyenletben $J_k = \sum_{i=1}^n (\partial r / \partial c_i)_0 c_{i,1,k}$, ami a reakciósebesség perturbált koncentrációkkal való változását írja le, ω pedig az időbeli sajátérték. A lineáris stabilitásvizsgálatról írtak értelmében ω előjele felvilágosítást ad az általa jellemzett hullámszámú perturbáció viselkedéséről. Ha valamely hullámszámhoz tartozó ω sajátérték valós része pozitív, akkor az adott hullámszámmal jellemzett módusra nézve a síkfront instabil, ellenkező esetben pedig stabil, vagyis a megfelelő perturbáció az időben exponenciálisan csökken, nem járul hozzá a mintázat kialakulásához, a síkfront stabilitásvesztéséhez. Mátrix formában kifejezve

$$\omega \begin{pmatrix} 1 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1,1,k} \\ \vdots \\ c_{n,1,k} \\ \psi_{1,k} \end{pmatrix} = \widehat{\mathbf{M}} \begin{pmatrix} c_{1,1,k} \\ \vdots \\ c_{n,1,k} \\ \psi_{1,k} \end{pmatrix}, \quad (74)$$

ahol $\widehat{\mathbf{M}}$ a síkfront megoldásától és a perturbáció hullámszámtól függő mátrix operátor.

A (72) és (73) egyenleteket a korábbiakhoz hasonlóan diszkrétizáltuk, és a sajátérték-problémát, mely 401 pontra felosztott integrálási tartományban egy 2807×2807 nagyságú

mátrixot tartalmaz, a LAPACK DGGEV rutinjával oldottuk meg [64]. A kapott sajátértékek közül a legnagyobb valós részt tartalmazó adja meg, hogy adott hullámhosszú perturbációra nézve a síkfront megőrzi-e stabilitását.

Az eljárást megismételve több hullámszám értékre az $\omega - k^2$ függvénykapcsolat a front-instabilitást mennyiségileg jellemző diszperziós görbét eredményezi.

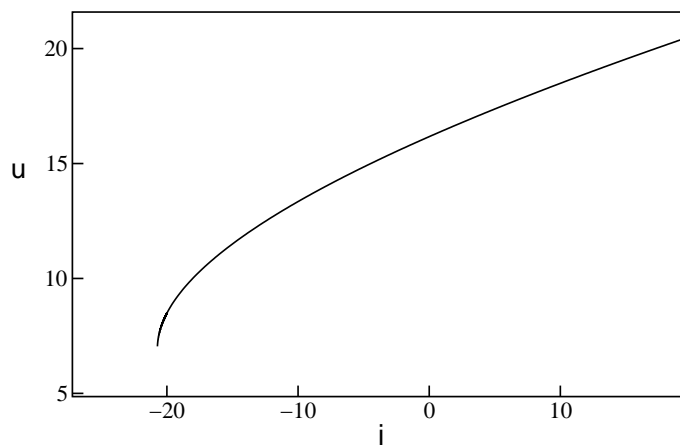
Ezek a megfontolások kizárólag az instabilitás megjelenéséhez közel, vagyis a mintázat-képződés kezdeti szakaszában érvényesek, attól távolodva a rendszer viselkedésének leírása csak a magasabbrendű tagok fi gyelembevételével lehetne helyes.

3.5. Kétdimenziós számolások

A (22)-(26) egyenletek megoldásához Euler-módszert használtunk. A vizsgált tartományt lefedő rácsot $201 \cdot 401$ pontra osztottuk fel, a számoláshoz a $\tilde{\nabla}^2 c_i$ tagot a 9-pontos Laplace-formulával közelítettük, $h = 0,2$ térközt és $\Delta\tau = 10^{-3}$ értéket használtunk, melyeket annak megfelelően választottunk, hogy a koncentrációeloszlásokat leíró függvények a front közelében jellemző meredek változásáról is pontos eredményt kapjunk. A kezdeti feltételként a síkfront megoldását alkalmaztuk, amit annak haladási irányában perturbáltunk egy sornyi rácspont előremozdításával.

3.6. Eredmények

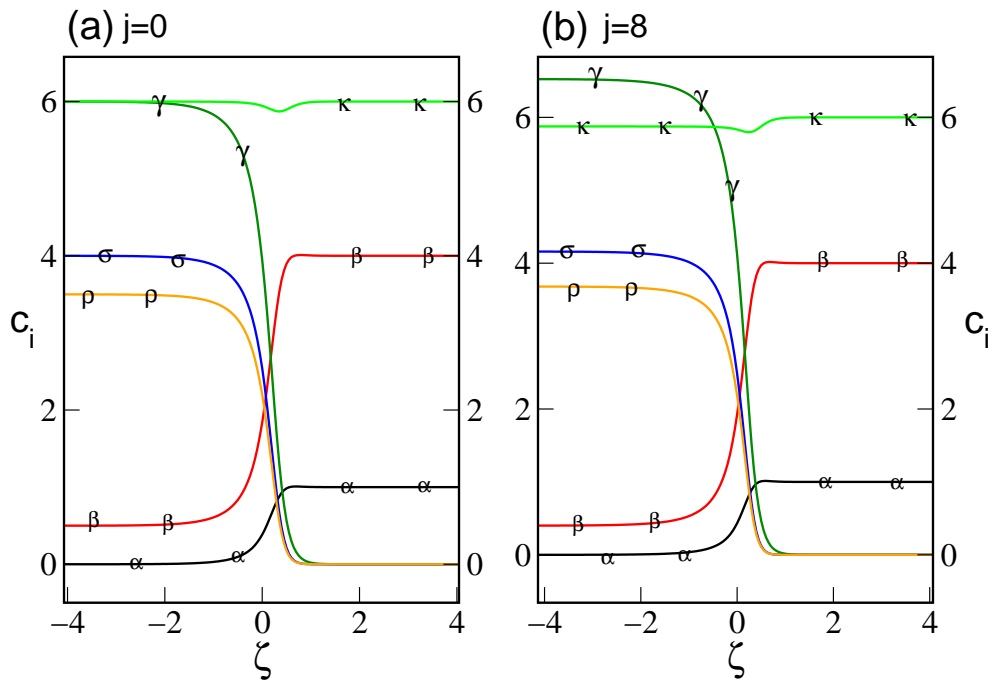
A számolásokat $\delta = 2$ paraméterérték mellett végeztük, megfelelően annak, hogy a vizsgált megkötésmentes modellben az instabilitást nem befolyásoltuk a diffúziós fluxus módosításával. Az ilyen körülmények között kialakuló front haladási sebessége a 21. ábrán láthatóan $j > 0$ esetben az áramsűrűséggel lineárisan növekszik. Pozitív áramsűrűség hatására a front a $j = 0$ esethez képest gyorsabban halad, hiszen a negatív töltésű reaktáns ionok, valamint a hidrogénion keveredése a diffúzióval azonos irányú migráció hatására megnövekszik. Ennek következménye a reakciósebesség növekedése, ami a front gyorsulását is maga után vonja. Negatív, vagyis a reagenseket elkülönítő áramsűrűség a frontsebesség csökkenéséhez vezet, és az ábráról az is leolvasható, hogy a frontsebesség csökkenése egyre nagyobb mértékű közeledve ahhoz a kritikus értékhez, melyet elérve a reakciófront a reagáló anyagok szeparálódása következtében megszűnik, helyette elektroforetikus frontok alakulnak ki. A CT



21. ábra. A CT front haladási sebességének függése az áramsűrűségtől.

front esetében ez az érték $j_{lim} = -20,71$.

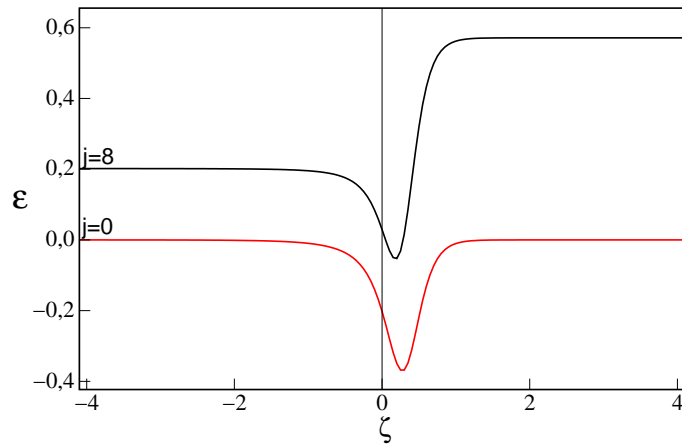
Az erőtér hatása a koncentrációeloszlások alapján is szemléltethető, hiszen az általa okozott ionvándorlás révén a koncentrációk kismértékű módosulása következik be. Ez megfigyelhető a 22. ábrán, melynek (a) része egy erőtérmentesen számolt front koncentrációeloszlása, a (b)-vel jelölt diagram pedig $j = 8$ áramsűrűség hatására felépült koncentrációviszonyokat ábrázolja. Az egyes anyagfajtákat a modellben használt dimenziómentes koncentrációik jelölik. Az ábrán $\zeta = 0$ a front helyének felel meg, ahol a reakció a legnagyobb sebességgel játszódik le, vagyis ahol $\alpha\beta\gamma^2$ szorzat maximális értéket vesz fel. Ha megvizsgáljuk a koncentrációértékeket a front mögött, látható, hogy a reakció termékei erőtérmentes esetben a reakció sztöchiometriájának megfelelő mennyiségben vannak jelen, ehhez viszonyítva a $j = 8$ eset adatait látható, hogy pozitív áramsűrűség hatásának eredményeként (ami annak felel meg, ha a kísérletekben a pozitív elektród a front mögött helyezkedik el) a felgyorsult kémiai reakció nagyobb mennyiségű anyagot termel. A negatív töltésű ionok koncentrációja (σ, ρ) a tér orientációja miatt is növekszik. A pozitív töltésű ellenion (κ) koncentrációja az elektroneutralitás törvényének értelmében úgy alakul, hogy a negatív és pozitív töltések összege nullával egyenlő legyen. A 23. ábrán látható az előzőekben bemutatott koncentrációeloszlások mellett felépülő elektromos tér a front haladási irányába eső térkoordináta függvényében. Ha $j = 0$, nyilvánvalóan ϵ értéke a front előtt és mögött nulla, viszont a hidrogénion nagyobb diffúziós együtthatója miatt külső elektromos erőtér hiányában is kialakuló diffúziós potenciál lokális, negatív elektromos teret eredményez, aminek



22. ábra. A $j = 0$ és $j = 8$ hatására kialakult koncentrációeloszlások.

abszolútértéke a front előtt nagyobb –láthatjuk, hogy a szaggatott vonallal jelölt görbe minimuma a front előtt helyezkedik el. A lokális elektromos erőtér felépülése szintén jellemző $j > 0$ esetében, emellett – amint az inhomogén elektromos erőtérben, megkötés nélküli géleken kivitelezett kísérletek sajátosságainak tárgyalásánál már bemutattuk ((6) egyenlet) –, az alacsonyabb fajlagos vezetőségű reaktánskeletében (az ábrán a $\zeta > 0$ térrészben) nagyobb, míg a hidrogénion nagy mennyiségben tartalmazó termékeletében alacsonyabb elektromos erőtér alakul ki, $j = |\varepsilon|\kappa =$ állandó teljesülése mellett. Bár a diffúziós potenciál következtében a front közvetlen közelében a tér negatívabb értéket vesz fel, a mintázatképződést mégis a reaktánsok nagyobb elektromos erőtér okozta migrációs fluxusa határozza meg.

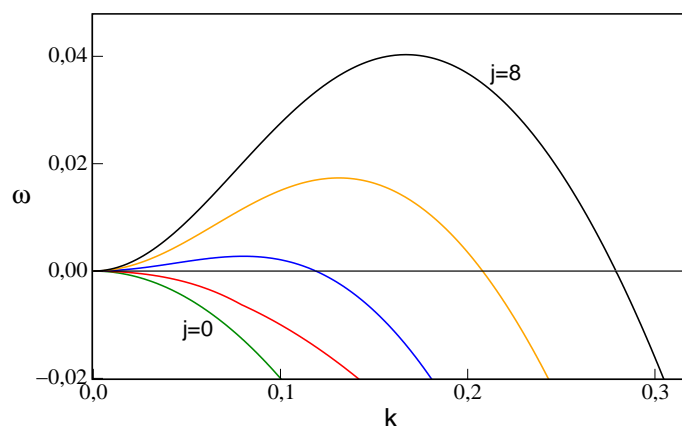
A különböző pozitív áramsűrűségekkel számolt diszperziós görbék jellemzik mennyiségileg a CT rendszerben kialakuló, migráció által vezérelt laterális instabilitást (ld. 24. ábra). Az áramsűrűség növekvő értékével a görbék maximuma eltolódik magasabb hullámszám értékek felé azt tükrözve, hogy magasabb hullámszámú Fourier-módusnak van meghatározó szerepe a mintázat kialakulásában. Ez megfelel a kísérletekben tapasztaltaknak, miszerint magasabb áramsűrűséget alkalmazva nagyobb számú, kisebb hullámhosszú cella fejlődött ki a kezdeti perturbációkból (13. és 15. ábra). A nagyobb áramsűrűséggel számolt görbéken



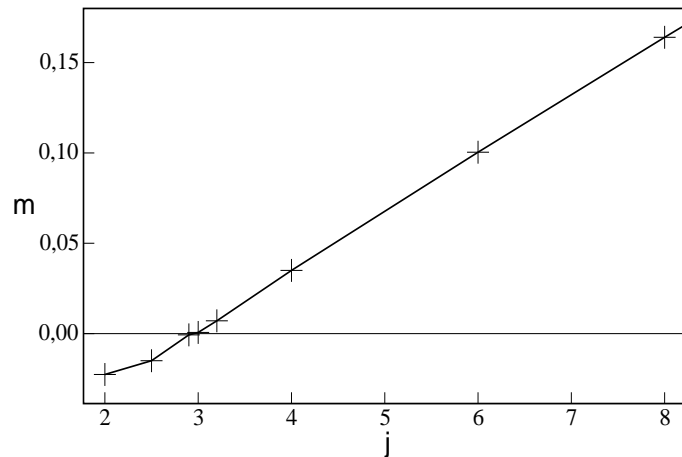
23. ábra. Lokális elektromos erőtér $j = 0$ esetében (piros), és $j = 8$ mellett felépülő inhomogén elektromos erőtér(fekete) a front haladási irányába eső térkoordináta függvényében.

nagyobb növekedési együtthatók szerepelnek, ami az mutatja, hogy j növelésével a cellák növekedése is gyorsul, ezzel egyidejűleg az instabilitás tartománya is kiterjed, a marginális hullámszám is növekszik jelezve, hogy több, nagyobb hullámszámú módus járul hozzá a frontinstabilitáshoz.

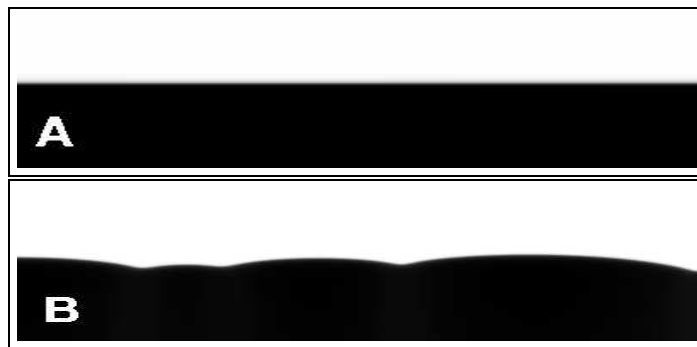
A diszperziós görbék kezdeti szakaszának meredeksége jellemzi az instabilitást. Ha $m = d\omega/dk^2$ értéke negatív, a hozzá tartozó diszperziós görbe stabil síkfrontot jellemez, ellenkező esetben viszont instabilitásra utal. Ha m értékének változását megvizsgáljuk az áramsűrűség függvényében, meghatározhatjuk az instabilitás megjelenéséhez szükséges kri-



24. ábra. A CT rendszerben számolt diszperziós görbék növekvő áramsűrűség mellett. Lentről felfelé haladva $j = 0, j = 2, j = 4, j = 6, j = 8$.



25. ábra. Az instabilitás megjelenéséhez szükséges kritikus áramsűrűség meghatározása a diszperziós görbék kezdeti meredeksége alapján.



26. ábra. A számolások eredményeképpen kapott frontok képe $j = 0$ és $j = 20$ dimenziómentes áramsűrűség mellett. A sötét rész a termékelegyek felel meg.

tikus áramsűrűséget: amely j értéknél a függvény előjelet vált, a front elveszíti stabilitását. A 25. ábra szerint a CT reakciófront esetében ez az érték $j_{kr} = 2,87$, vagyis a kizárólag külső inhomogén elektromos erőterrel befolyásolt síkfront akkor válik instabillá, ha legalább ekkora nagyságú áramsűrűséggel befolyásoljuk, ami nagyságrendileg megfelel a kísérletekben becsült kritikus áramsűrűségnek ($J_{kr} \approx 2,6 \text{ mA/cm}^2$).

A kétdimenziós számolások eredményeként jöttek létre a 26. ábra képei, melyek alapján szintén elmondhatjuk, hogy létrejöhet laterális instabilitás olyan rendszerben is, melyben a proton diffúziós fluxusát nem csökkentjük semmilyen módon, a stabilitásvesztést az inhomogén elektromos erőter által kiváltott ionmigráció kizárólagos hatása okozza.

4. A töltések hatása a migrációvezérelt instabilitásra

Láthattuk, hogy a CT front esetében a reakcióban résztvevő, különböző töltésű és mozgékonyaságú ionok okozta diffúziós potenciálból eredően külső elektromos erőter hiányában is felépül egy lokális elektromos tér a front mentén, illetve az elméleti vizsgálatok is alátámasztották a tér inhomogenitását. Ebben a fejezetben azt tanulmányozzuk, hogy a töltések a migrációvezérelt instabilitást hogyan befolyásolják. Olyan általános törvényszerűséget fogalmazzunk meg, mely különböző autokatalitikus rendszerekre leírja az instabilitás hajtóerejét. A jelenséget a 4. táblázatban felsorolt egyszerű autokatalitikus reakciókat alapul véve vizsgáltuk. A reakciók mindegyikében egyszeresen negatív töltésű reaktáns (A^-) alakul át termékekké. A termékegyben B jelöli az autokatalizátort, melynek töltése különböző az egyes esetekben. A reakciómodellek közötti egyik lényeges eltérés a táblázat harmadik oszlopában feltüntetett, az autokatalizátor és a reaktáns anion töltése közötti különbség, Δz . A reakciókban keletkező egyéb ionok mennyiségét és töltését a töltésmegmaradás teljesüléséhez alkalmazkodva választottuk meg. Minden reakcióban egy ellenionnal számoltunk. A reakciók köbös autokatalitikus folyamatokat reprezentálnak, kivéve az utolsót, melynek sebességi egyenletében az autokatalizátor részrendje egy. Mivel diffúzióvezérelt kémiai front esetén laterális instabilitás létrejöttének feltétele, hogy a reakció sebességi egyenletében az autokatalizátor koncentrációja egynél nagyobb hatványon szerepeljen, felmerült a kérdés, vajon migrációvezérelt esetben is szükséges-e az ilyen mértékű visszacsatolás a stabilitásvesztéshez. Ennek kiderítése végett került a vizsgált reakciók sorába egy kvadratikus auto-

4. táblázat. A vizsgált reakciók, a megfelelő reakciósebességek és töltéskülönbségek.

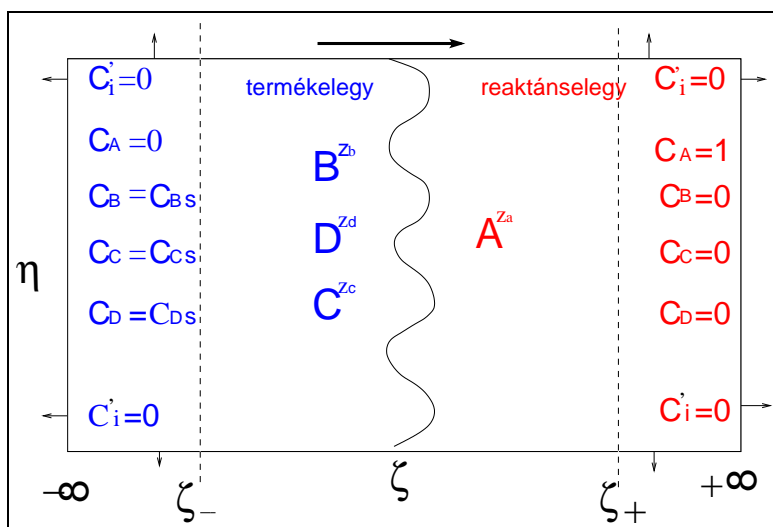
| | Reakció | Reakciósebesség | $\Delta z = z_B - z_A$ |
|---|---|-----------------|------------------------|
| 1 | $A^- \rightarrow B + C^+ + D^{2-}$ | $k_c c_A c_B^2$ | 1 |
| 2 | $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ | $k_c c_A c_B^2$ | 2 |
| 3 | $A^- \rightarrow B^{2+} + C^{2-} + D^-$ | $k_c c_A c_B^2$ | 3 |
| 4 | $A^- \rightarrow B^- + C^+ + D^-$ | $k_c c_A c_B^2$ | 0 |
| 5 | $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ | $k_q c_A c_B$ | 2 |

katalitikus folyamat is.

A fenti reakciók esetében célszerű az elektromos erőter pozitív, illetve negatív mivoltát csak a reaktáns anionra vonatkozóan definiálni: olyan orientációjú tér, ami a reaktáns aniont annak diffúziójával azonos irányú migrációra készíti, pozitív. (Kísérleti berendezésben ez annak felelne meg, hogy a negatív elektród helyezkedik el a reaktánsoldalon). Ellenkező esetben, amikor A^- a front haladásával azonos irányban migrál, a tér negatív. A matematikai leírásban ez úgy fogalmazódik meg, hogy a front haladási irányába, vagyis növekvő ζ irányba mutató áramsűrűségvektor pozitív.

Az előző alfejezetben részletezett matematikai modellt alkalmaztuk ezen reakciók vizsgálatához is, és a probléma megoldása is ugyanazon séma lépéseit követte. Eltérés a dimenziómentes paramétereknél a négyzetes autokatalízis esetében van, hiszen fi gyelembe kell vennünk, hogy a sebességi együttható dimenziója eltér a többi reakcióbelitől, ezért a dimenziómentes paraméterek a következőképpen alakulnak: $r = c_1 c_2$, $\tau = k_q C_{1,0} t$, $\xi = x \sqrt{k_q C_{1,0} / D_1}$, $\eta = y \sqrt{k_q C_{1,0} / D_1}$, $j = J / (F \sqrt{k_q C_{1,0}^3 D_1})$.

A peremfeltételek a korábbiakhoz hasonlóan a kísérleti rendszer fizikai tulajdonságaiból adódóan fogalmazódnak meg, amit általánosságban a 27. ábra foglal össze. Az egyes deriváltakat leíró általános összefüggések érvényesek mindegyik reakcióra, ezekben behelyettesítve a konkrét j , G , E és z értékeket, minden rendszerre elvégezhető a módosított peremfeltételek



27. ábra. A peremfeltételek $\zeta = \pm\infty$ pontokban a rendszer fizikai tulajdonságait tükrözik, a módosított peremfeltételek $\zeta = \pm$ pontokban a lineáris stabilitásvizsgálat alapján épülnek fel. Az ábra feletti nyíl a front haladási irányába mutat.

leket megadó lineáris stabilitáselemzés, melynek részleteit az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakcióban írom le, a többi reakcióra vonatkozó összefüggések a függelékben találhatóak.

Az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakció köbös autokatalízis, a reakciósebesség $r = k_c c_A c_B^2$ alakú. Az elektromos vezetés (G) és a potenciálgradiens (E) $\zeta = +\infty$ pontban $G = 2$ és $E = -j/2$, $\zeta = -\infty$ pontban $G = (\delta - 1) c_{2s} + 6c_{3s}$ és $E = -j/((\delta - 1) c_{2s} + 6c_{3s})$.

$\zeta = -\infty$ -ben egy pozitív sajátérték szabja meg a peremfeltételeket:

$$\lambda_6 = \frac{-(u - E) + \sqrt{(u - E)^2 + 4c_{2s}^2}}{2},$$

ami alapján $c'_{i-} = \lambda_6 (c_{i-} - c_{is})$.

$\zeta = +\infty$ -ben három negatív sajátérték és a megfelelő sajátvektorok lineáris kombinációja jelöli ki a trajektóriák irányát:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = \frac{-u + \delta j/2}{\delta}, \lambda_3 = -u - j$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} e_{2,1} \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} e_{3,1} \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Ezek alapján a koncentrációk változása ζ_+ helyen:

$$c_1 = 1 - C_1 e^{\lambda_1 \zeta} + e_{2,1} C_2 e^{\lambda_2 \zeta} + e_{3,1} C_3 e^{\lambda_3 \zeta} \rightarrow C_1 = (1 - c_{1+} + e_{2,1} c_{2+} + e_{3,1} c_{3+}) e^{-\lambda_1 \zeta_+},$$

$$c_2 = C_2 e^{\lambda_2 \zeta} \rightarrow C_2 = c_{2+} e^{-\lambda_2 \zeta_+},$$

$$c_3 = C_3 e^{\lambda_3 \zeta} \rightarrow C_3 = c_{3+} e^{-\lambda_3 \zeta_+},$$

amiket visszahelyettesítve a koncentrációkat leíró egyenletekbe:

$$c_1 = 1 - (1 - c_{1+} + e_{2,1} c_{2+} + e_{3,1} c_{3+}) e^{-\lambda_1 (\zeta - \zeta_+)} + e_{2,1} c_{2+} e^{\lambda_2 (\zeta - \zeta_+)} + e_{3,1} c_{3+} e^{\lambda_3 (\zeta - \zeta_+)},$$

$$c_2 = c_{2+} e^{\lambda_2 (\zeta - \zeta_+)},$$

$$c_3 = c_{3+} e^{\lambda_3 (\zeta - \zeta_+)}.$$

Az ellenion koncentrációjának deriváltja a töltésmérlegből $c'_4 = c'_1 - c'_2 + 2c'_3$.

Mátrixként összefoglalva:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \\ c'_{4+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1) e_{2,1} & (\lambda_3 - \lambda_1) e_{3,1} \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \\ \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1) e_{2,1} - \lambda_2 & (\lambda_3 - \lambda_1) e_{3,1} + 2\lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \\ c_{3+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix}$$

A reakciósebesség és a koncentrációk a front mögött:

$$u - \psi'_{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{2s}u - \delta c_{2s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

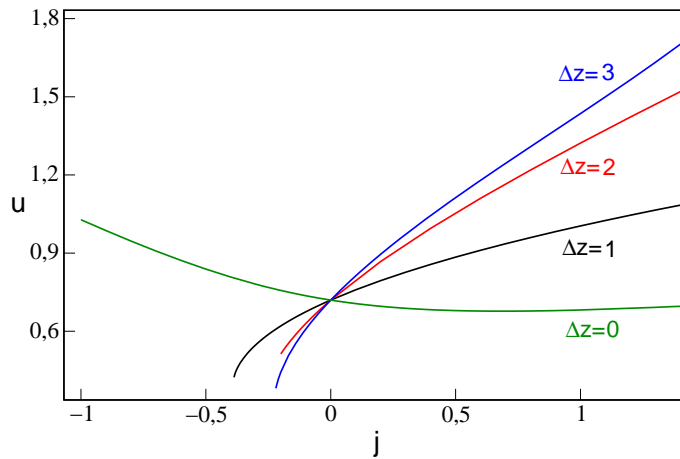
$$0 = -c_{3s}u - 2 \left(-c_{3s}\psi'_{-\infty} \right) + u - \psi'_{+\infty} .$$

A számolások paramétereit közül az összes anyagfajta diffúziós együtthatójának azonos értéket adtunk, így a diffúzív instabilitás lehetőségét kizártuk. Különböző pozitív áramsűrűség értékekkel készültek szimulációk mindegyik modellben, melyek eredményeként meghatároztuk a front haladási sebességének, valamint stabilitásának függését az áramsűrűségtől, vagyis az inhomogén elektromos erőterétől. Diszperziós görbék összehasonlításával szemlél-tjük a különböző reakciók által kialakított frontok stabilitását, meghatározzuk a stabilitás-vesztést okozó kritikus áramsűrűséget, és az azt meghatározó paramétereket.

4.1. Eredmények

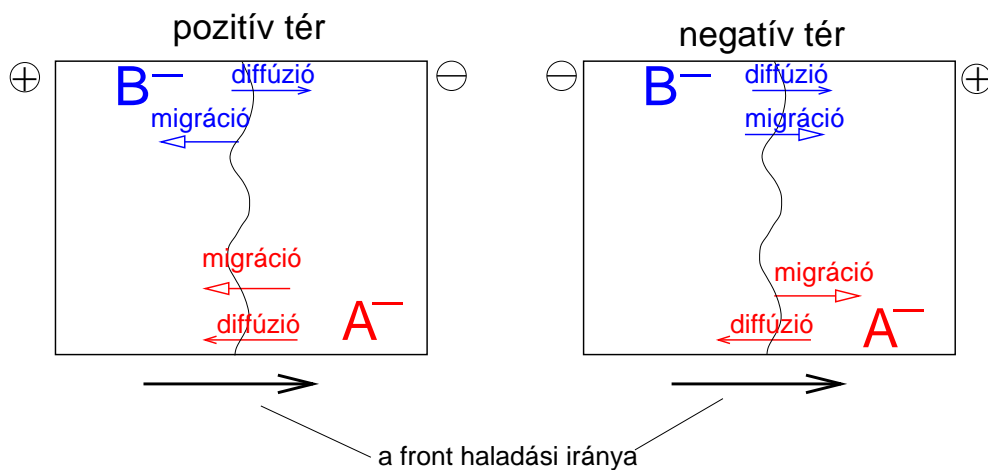
Négyzetes autokatalízis esetében a frontalakzatot nem tudtuk befolyásolni, az áramsűrűség növelése nem idézett elő instabilitást. A frontsebesség ugyan változott az áramsűrűséggel, azonban annak vizsgált tartományában nem tapasztaltuk a front megszűnését. Ez azonban nem zárja ki annak lehetőségét, hogy extrém nagy értékeinél bekövetkezhet A^- és B^+ teljes elkülönülése.

A 28. ábrán köbös autokatalitikus frontok haladási sebességének áramsűrűségtől való függését láthatjuk. Erőtérmentes esetben mindegyik frontsebesség azonos, hiszen a reakciók sebessége és a diffúziós együtthatók értékei egyenlőek. A görbék közül három, melyek esetében $\Delta z > 0$, hasonló tendenciákat mutat: pozitív áramsűrűség hatására a frontsebesség növekszik annak eredményeként, hogy a reaktáns és az autokatalizátor összekeveredését segítő migráció következtében felgyorsul a kémiai reakció, ami a frontsebesség növekedéséhez vezet, ami annál nagyobb mértékű, minél nagyobb Δz értéke. Az áramsűrűség negatív tartományában ellenkező hatások a front lassulását okozzák, majd elérve a kulcsrészecskék teljes elkülönülését előidéző j_{lim} értéket, a kémiai front különálló elektroforetikus frontokká alakul.



28. ábra. A frontsebességek alakulása az áramsűrűség függvényében.

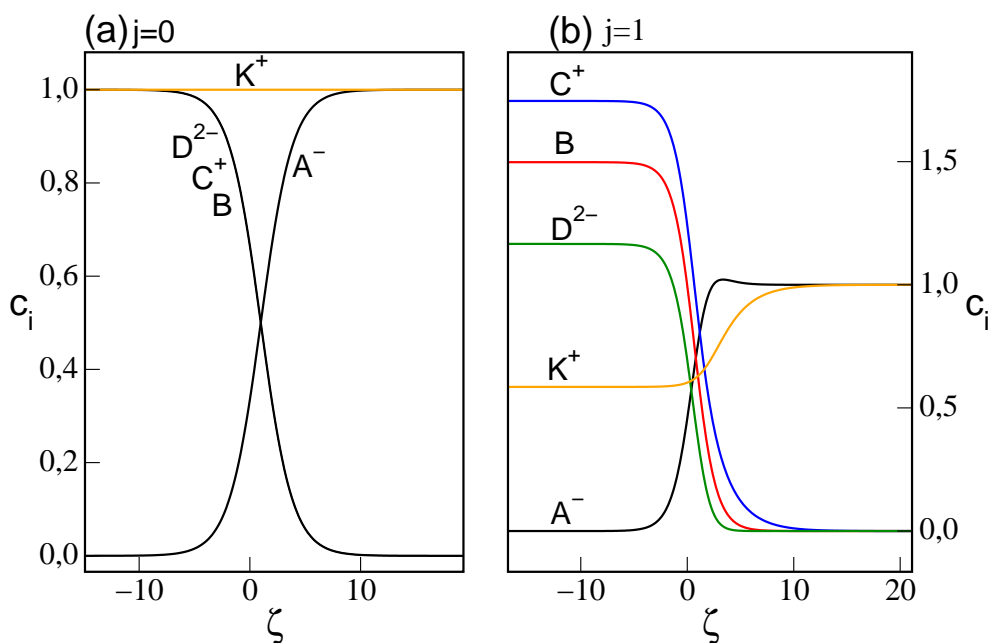
Ha a reaktáns és az autokatalizátor egyaránt negatív töltésű ($\Delta z = 0$), az elektromos tér frontsebességre gyakorolt hatását a 29. ábra segítségével magyarázhatjuk. Bár a reakciófront természetéből adódóan a reaktáns és az autokatalizátor diffúziója ellentétes, töltésüknél fogva elektromos erőterben mindkét ion ugyanabba az irányba vándorol. Ha pozitív elektromos erőterbe helyezünk egy ilyen kémiai frontot, a reaktáns ugyan arra kényszerül, hogy nagyobb fluxussal haladjon a front felé, viszont az autokatalizátort diffúziójával ellenkező irányú migrációja eltávolítja a fronttól. Ezek együttes eredménye, hogy a pozitív elektromos tér nem változtatja meg/befolyásolja jelentősen a frontsebességet. Negatív áramsűrűség a



29. ábra. Transzportfolyamatok az $A^- \rightarrow B^- + C^+ + D^-$ reakciófronton pozitív és negatív elektromos erőterben. A nyilak az egyes ionokra vonatkozó transzportfolyamatok irányába mutatnak.

frontsebesség kismértékű növekedését váltja ki, ugyanis mindkét ion a front haladási irányában végez a tér által kiváltott kényszeráramlást. Frontinstabilitást ebben a reakcióban sem indukált az áramsűrűség változtatása, az eredmények további tárgyalása ezért az első három, instabilitás szempontjából produktív reakcióra korlátozódik.

Elektromos erőtér által kiváltott ionmigráció következtében a koncentrációeloszlások megváltoznak. A 30. ábrán összehasonlíthatjuk az erőtérmentes számolásokban kapott eloszlásokat pozitív térben számoltakkal. A 30. ábra diagramjai arra a reakcióra vonatkozó jellemzést adnak, melyben az autokatalizátor semleges, $\Delta z = 1$. Erőtérmentes esetben ($j = 0$) a koncentrációértékek a kémiai reakció sztöchiometriájának megfelelően épülnek fel, a front mögött minden termék koncentrációja egyenlő. Pozitív – vagyis a reaktáns anion fluxusát a frontban növelő – elektromos tér hatására azonban az egyes anyagfajták koncentrációja szétválik, különböző mértékű növekedésük eredményeként. A növekedés mértékét részben az ionok töltése határozza meg, de láthatjuk, hogy a semleges autokatalizátor mennyisége is módosult. Bár transzportját és koncentrációjának változását a tér közvetlenül nem befolyásolja, a reaktáns anion megnövekedett fluxusának következményeként a reakciósebesség is növekszik, ami egyben a termékek és az autokatalizátor keletkezését is gyorsítja.

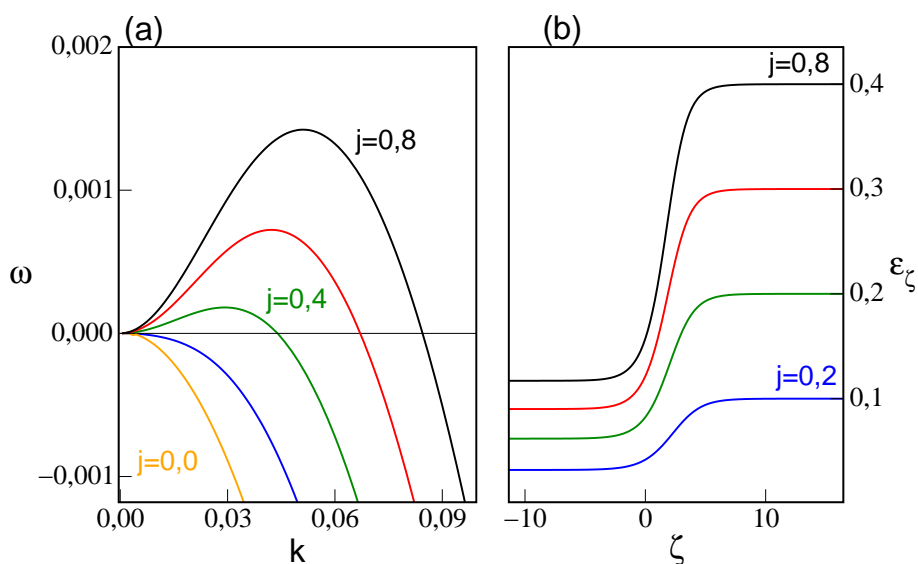


30. ábra. A koncentrációeloszlások módosulása pozitív áramsűrűség hatására az $A^- \rightarrow B + C^+ + D^{2-}$ reakció esetében.

A reakcióval azonos töltésű, és azonos irányban migráló D^{2-} ion koncentrációja 1-ről 1,16-ra ugrott, ránézve a növekedést lerontja az, hogy negatív ionként hátrafelé, azaz a front haladásával ellentétes irányban vándorol. A semleges autokatalizátor koncentrációja nagyobb mértékű növekedés eredményeként 1,5-re változott, a C^+ ion pedig a front mögötti térrészből előrefelé haladva a legnagyobb növekedést mutatja. Az ellenion a többi ion koncentrációjához igazodva, az elektroneutralitás teljesülésének megfelelő mennyiségben oszlik el a rendszerben.

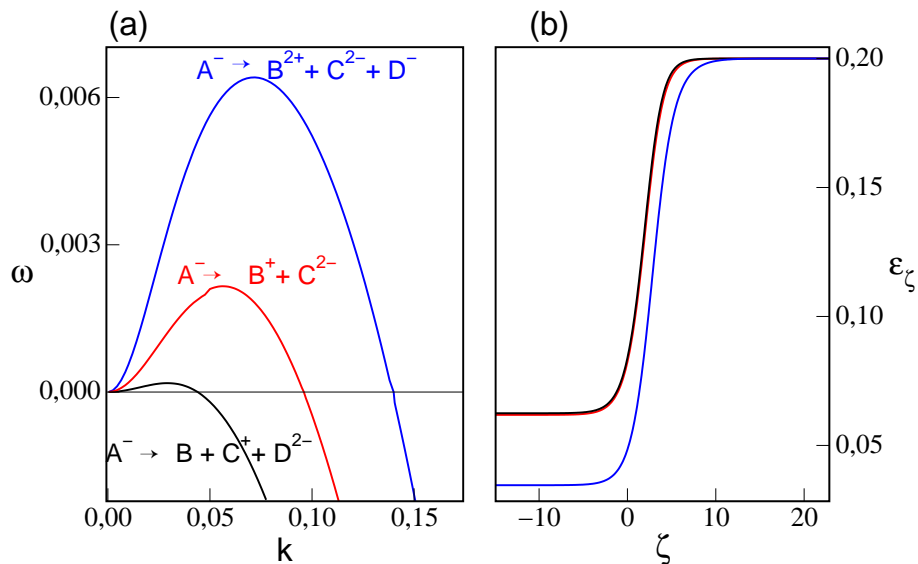
Az áramsűrűség növelésének mintázatra gyakorolt hatását mutatja be a 31. (a) ábra, melyen diszperziós görbék jellemzik az egyes áramsűrűség értékek mellett létrejövő frontokat az $A^- \rightarrow B + C^+ + D^{2-}$ reakcióban, de a másik két reakció esetében is hasonló tendencia érvényesül. A $j = 0,4$ értékkel számolt görbe a front stabilitásvesztését jelzi. Az áramsűrűség további növelésével a görbék maximuma és marginális hullámszáma is az instabilitás mértékének növekedését, valamint az instabil tartomány kiterjedését tükrözik.

Az ábra B részén láthatjuk a diszperziós görbék által jelzett instabilitást okozó inhomogén elektromos erőtereket. Mivel minden diffúziós együtthatót egynek választottunk, a front mentén nem épül fel a CT reakcióban bemutatott lokális tér, azonban látható, hogy a kialakult elektromos erőter abszolútértéke $j = |\varepsilon| \kappa$ összefüggés szerint igazodik az áramsűrűség



31. ábra. (a): Az áramsűrűség hatását tükröző diszperziós görbék $A^- \rightarrow B + C^+ + D^{2-}$ reakcióban. Lentről felfelé haladva $j = 0,2$, $j = 0,2$, $j = 0,4$, $j = 0,6$, $j = 0,8$. (b): A felsorolt áramsűrűség értékek mellett felépülő inhomogén elektromos erőter.

állandóságához. Pozitív áramsűrűség alkalmazásakor így kisebb vezetőségű reaktánskegyben nagyobb pozitív elektromos erőtér épül fel, mint a front mögötti térrészben, vagyis az instabilitás létrejöttének oka, hogy a reaktáns migrációs fluxusa meghaladja az autokatalizátorét. Minél nagyobb áramsűrűséggel számolunk, annál nagyobb erőtér épül fel a front mindkét oldalán, ezzel egyszerre a reaktáns- és termékoldal felépült tér közti különbség is növekszik, melynek következménye az instabilitás mértékének kiterjedése. A 32. ábra segítségével összehasonlíthatjuk, hogy a különböző töltésű autokatalizátort tartalmazó rendszerekben az áramsűrűség ugyanazon értéke mellett felépülő elektromos erőtér mekkora instabilitást indukál. Látható, hogy a töltéskülönbség növekedésével az instabilitás mértéke kiterjed. A $\Delta z = 1$ és $\Delta z = 2$ töltéskülönbségekkel jellemzett reakciók esetében a térerősség a teljes vizsgált tartományban azonosnak adódott, mivel az elektromos vezetőség is egyenlő a két reakció termékegyében. Lényeges különbség azonban, hogy míg $\Delta z = 1$ esetén a $A^- \rightarrow B + C^+ + D^{2-}$ reakcióban a C^+ ion vesz részt a tér felépítésében, addig a $\Delta z = 2$ -vel jellemzett $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakció esetében az autokatalizátor hordozza ezt a pozitív töltést. Tehát, mivel a két reakciót illetően elektromos erőtérbeli különbséggel nem számolhatunk, a stabilitásbeli különbség oka Δz értékében keresendő. A $\Delta z = 3$ esetben viszont a front mögötti nagyobb elektromos vezetőség mellett kisebb elektromos erőtér alakult ki. Ez azt jelenti, hogy az A^- és B^{2+} migrációs fluxusa közti különbség nagyobb, mint az előbbi két esetben,



32. ábra. A $j = 0,4$ áramsűrűséggel számolt diszperziós görbék három különböző rendszerben, valamint az egyes rendszerekben felépült elektromos erőterek.

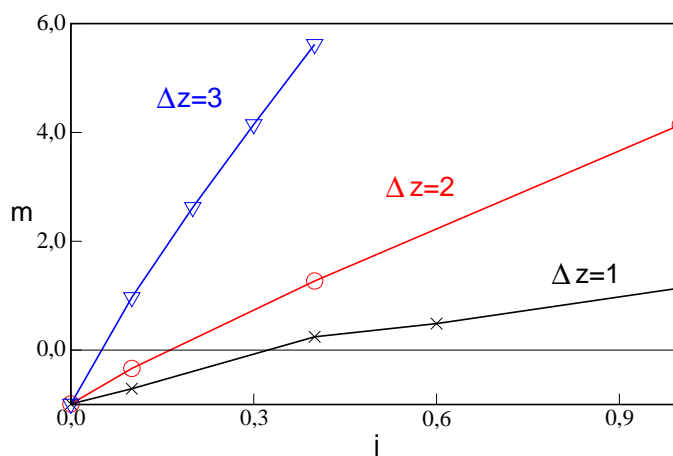
ami a töltéskülönbség hatása mellett hozzájárul az instabilitás növekedéséhez.

A diszperziós görbék kezdeti szakaszából készített $\omega-k^2$ függvénykapcsolat segítségével meghatározhatjuk a különböző rendszerek instabilitásának megjelenéséhez szükséges kritikus áramsűrűséget. A függvény pozitív kezdeti meredeksége $m = d\omega/dk^2$ laterális instabilitásra utal, ellenkező esetben stabil síkfrontot jellemez. A különböző töltéskülönbséggel jelzett reakciók esetében számolt diszperziós görbék m értékeit láthatjuk az áramsűrűség függvényében a 33. ábrán, mely szerint minél nagyobb a Δz töltéskülönbség, annál kisebb az a kritikus áramsűrűség (5. táblázat), ahol az m meredekség előjelet vált, vagyis amely m -hez tartozó j érték instabilitást indukál. Az eredmények tükrében megfogalmazódó általános

5. táblázat. A különböző töltéskülönbségekhez tartozó kritikus áramsűrűségek.

| | | | |
|------------|-------|-------|-------|
| Δz | 1 | 2 | 3 |
| j_{cr} | 0,285 | 0,168 | 0,056 |

hajtóerő leírja, mi határozza meg a különböző reakciókban az instabilitás megjelenéséhez szükséges kritikus áramsűrűséget: az autokatalizátor és a reaktáns töltése közti különbség, valamint a termék- és a reaktánsanyag fajlagos vezetéseinek aránya együttesen irányítja az ionos reakciófronton külső elektromos erőter hatása alatt bekövetkező mintázatképződést, ami



33. ábra. Kritikus áramsűrűség meghatározása a diszperziós görbékkel előálló $d\omega/dk^2$ összefüggés kezdeti meredeksége alapján.

a következő formulával írható le:

$$j_{cr} \approx \frac{C}{(z_B - z_A) \kappa_{-\infty} / \kappa_{\infty}}, \quad (75)$$

ahol $C = 0,9 \pm 0,1$.

Az eredmények szerint tehát a migrációvezérelt instabilitás a diffúzióvezérelt esethez hasonlóan akkor jön létre, ha a transzportfolyamatokkal kölcsönhatásban szuperkatalitikus kémiai reakció hoz létre "pushed" frontot. Láthattuk, hogy a vizsgált négyzetes autokatalitikus front esetében nem észleltünk stabilitásvesztést, mivel a kialakult "pulled" frontban működő visszacsatolás nem volt elegendően nagy mértékű. A migrációvezérelt laterális instabilitás további feltételei, hogy a reaktáns és az autokatalizátor töltése különböző legyen, és/vagy a reakció lejátszódása során növekedjen az elektromos vezetés.

Az előző alfejezetben a migrációvezérelt instabilitás vizsgálata során fény derült arra, hogy a töltések alapjaiban befolyásolják a frontinstabilitás hajtóerejét. A töltések mintázatra kifejtett hatását érdemes megvizsgálni abban az esetben is, ha a reakciófrontot nem éri semmilyen külső hatás, vagyis visszatérünk a reakció-diffúzió rendszerek alapesetéhez, a reakcióban résztvevő ionok töltésének számításba vételével.

5. Diffúzióvezérelt frontinstabilitás ionos rendszerekben

A töltések különbözősége a diffúzióvezérelt laterális instabilitás jelenségében is érezteti hatását, ugyanis az eltérő diffuzivitású ionok által a front mentén felépített lokális elektromos erőtér nagyságát is befolyásolja. Ezt a hatást is a CT reakció kapcsán bemutatott matematikai modellt alapul véve, a paraméterek megfelelő megválasztásával, a 6. táblázatban felsorolt reakciók tükrében vizsgáltuk, melyek mindegyike köbös autokatalitikus folyamat.

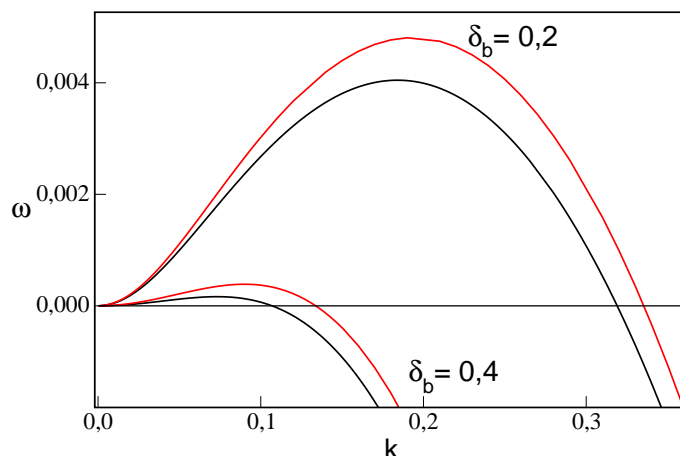
6. táblázat. A diffúzióvezérelt frontinstabilitás vizsgálatához felhasznált reakciók.

| | |
|----|-----------------------------------|
| 1. | $A \rightarrow B$ |
| 2. | $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ |
| 3. | $A^- \rightarrow B^- + C^+ + D^-$ |
| 4. | $A^- \rightarrow B^-$ |

Közülük az első, semleges anyagfajtákat tartalmazó reakció adott viszonyítási alapot a különböző töltésű autokatalizátor jelenlétében kialakult reakciófrontok viselkedéséhez. A többi reakcióban negatívan töltött reaktáns alakul át, a 2. és a 3., az előző fejezetből már ismert reakciókban pozitív, illetve negatív töltésű autokatalizátort tartalmazó folyamatban, a 4. pedig annyiban különbözik a 3.-tól, hogy benne nem keletkeznek egyéb ionok, vagyis a termékelegy ionerőssége kisebb, mint a 3. reakció esetében.

Az ionos rendszerek által produkált diffúzióvezérelt frontinstabilitást jellemző számolásokban $j = 0$ érték mellett az autokatalizátor diffúziós együtthatóját, δ_b -t csökkentettük a reaktánséhoz képest. (A reaktáns anion és minden egyéb ion diffúziós együtthatója $\delta_i = 1$, δ_b -t pedig 0,2-0,8 tartományban változtattuk.) A mintázatképződés háttérében így két tényező áll: az egyik, hogy az autokatalizátor diffúziójának stabilizáló hatása kevésbé érvényesül, de emellett azzal is számolnunk kell, hogy az eltérő mozgékonyágú és töltésű ionok által okozott diffúziós potenciál lokális elektromos erőtér felépüléséhez vezet, ami szintén befolyásolja az instabilitás mértékét.

A 34. ábra folytonos vonallal jelölt diszperziós görbéi az $A \rightarrow B$ reakciófront instabilitását jellemzik $\delta_b = 0,2$ és $\delta_b = 0,4$ értékek mellett. Ezek a görbék csak az autokatalizátor diffúziójának hatását szemléltetik, hiszen ebben a rendszerben töltések híján nem ala-



34. ábra. Az $A \rightarrow B$ (fekete) és $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ (piros) reakcióban számolt diszperziós görbék $\delta_b = 0,2$ és $\delta_b = 0,4$ értékek mellett.

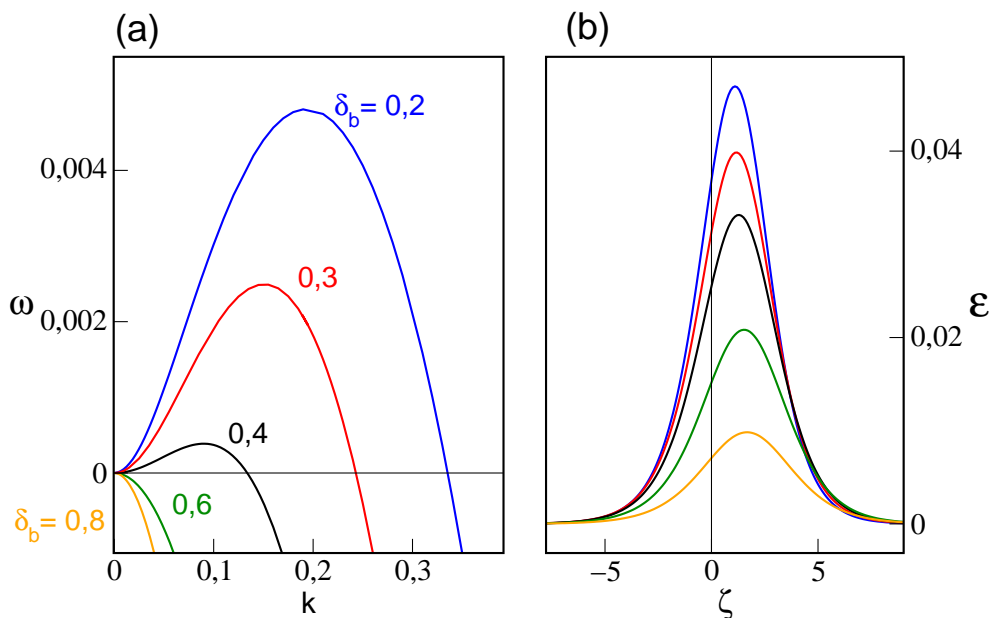
kul ki lokális elektromos tér. A frontinstabilitás mértéke növekszik δ_b csökkenésével, mert a lassabban diffundáló autokatalizátor nem képes csökkenteni a perturbációkat, a reaktáns diffúziós fluxusának dominanciája instabilitást idéz elő. Az ellentétes töltésű reaktáns és autokatalizátor között lejátszódó reakció esetében ugyanez a tendencia érvényesül, azonban láthatjuk hogy a szaggatott vonallal jelölt diszperziós görbék δ_b ugyanazon értékénél nagyobb mértékű instabilitásról tanúskodnak. Az ábrán a $\delta_b = 0,2$ esetén a semleges anyagfajták esetén számolt görbe maximumának koordinátái $(0,0735; 1,64 \cdot 10^{-4})$, marginális hullámszáma $k_m = 0,1075$. Ezek az értékek az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakciót jellemző szaggatott vonal esetében $(0,091; 3,87 \cdot 10^{-4})$ és $k_m = 0,131$. A $\delta_b = 0,4$ értékénél a semleges reakciót jellemző diszperziós görbe maximuma a $(0,1845; 4,046 \cdot 10^{-3})$ pontban található, ami a töltések hatására eltolódik a $(0,19; 4,8 \cdot 10^{-3})$ pontba, k_m értéke pedig 0,3185-ről 0,33-ra változik. Ennek oka, hogy a diffúziós potenciál következtében felépülő pozitív, destabilizáló hatású lokális elektromos erőter is hozzájárul az instabilitás növekedéséhez. Ez a hozzájárulás annál jobban érvényesül, minél lassabban diffundál az autokatalizátor, ugyanis nagyobb destabilizáló hatású lokális tér épül fel, aminek következtében a diszperziós görbék jellegzetes pontjai δ_b csökkentésével eltolódnak magasabb hullámszám- és növekedési együttható értékek felé. A 35. ábra illusztrálja δ_b változtatásának frontinstabilitásra gyakorolt hatását az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakcióban. Az ábra bal oldalán szerepelnek a különböző δ_b értékekkel számolt diszperziós görbék (a), mellettük pedig B^+ adott diffuzivitása mellett kialakuló lokális elektromos erőterek(b), melyek, ebben az esetben a front előtt megjelenő negatív

töltésfelesleg miatt, pozitívak. A diszperziós görbék alakulásából látható, hogy az autokatalizátor diffúziójának stabilizáló hatása egyre kevésbé érvényesül δ_b csökkentésével, ennek oka azonban nem csak a diffúziós fluxus csökkenése, hanem a növekvő lokális elektromos erőtér is.

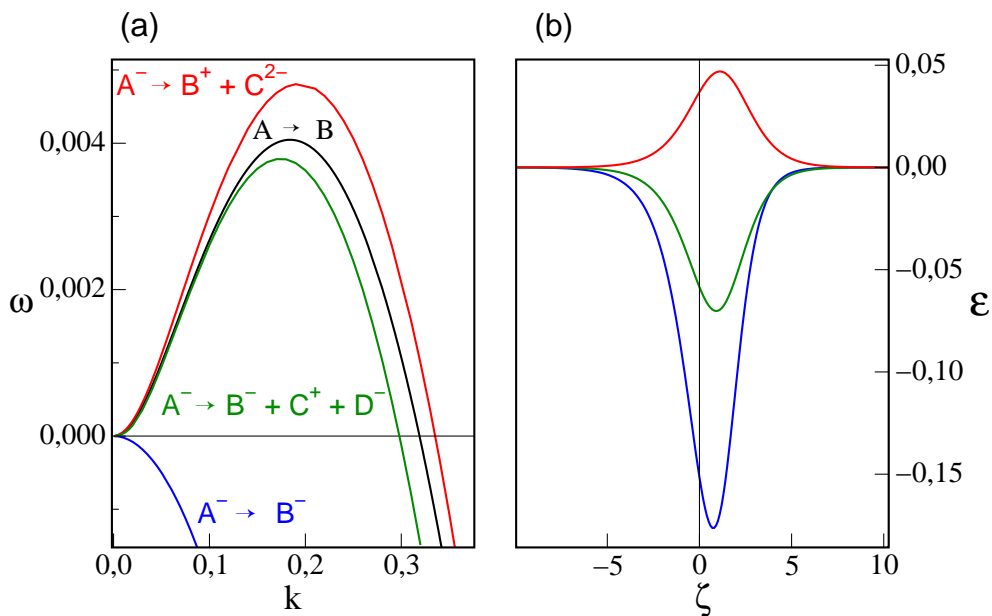
A különböző modellekben ugyanazon δ_b érték mellett fellépő instabilitást jellemző diszperziós görbék, és az ionokat tartalmazó reakciók esetében a megfelelő lokális terek láthatóak a 36. ábrán. A diszperziós görbék közül a folytonos vonallal jelzett a semleges $A \rightarrow B$ reakcióhoz tartozik, mivel $\delta_b = 0,2$, ez a front instabil. Ehhez hasonlítjuk a többi, ionokat tartalmazó reakciófront stabilitását, illetve instabilitását.

Az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakció által kialakított front instabilabb, mint a semleges, aminek oka, hogy a felépült lokális elektromos tér pozitív, destabilizáló hatású. Láthatjuk, hogy a térerősség maximális értékét a front előtt éri el, tehát az instabilitás mértékét az is növeli, hogy a reaktáns anion fluxusát nagyobb tér befolyásolja.

A másik két reakcióban (3. és 4.), melyekben az autokatalizátor negatív töltéssel szerepel, a stabilitás mértéke kisebb a semleges esethez viszonyítva, az $A^- \rightarrow B^-$ reakció esetén létrejövő frontot jellemző diszperziós görbe pedig teljes stabilizálódásról ad számot. Ezek-

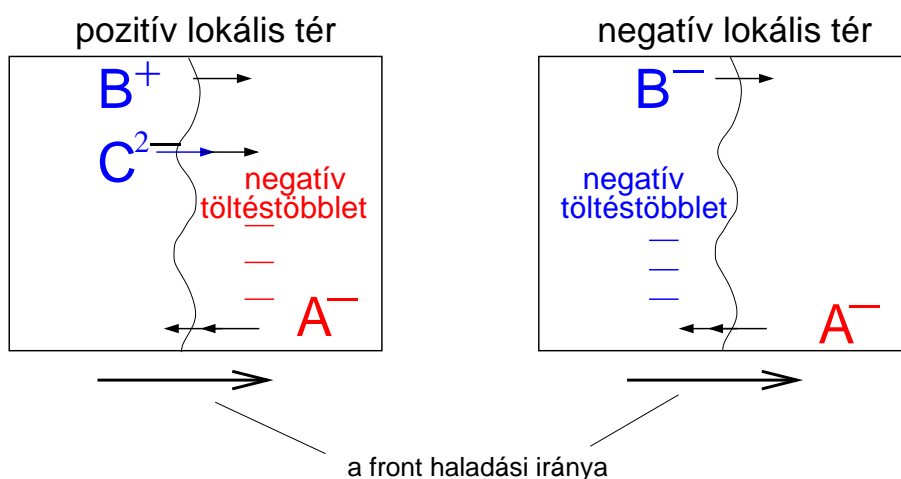


35. ábra. Az $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ reakcióban számolt diszperziós görbék (a) és a hozzájuk tartozó elektromos terek (b) fentről lefelé haladva $\delta_b = 0,8, 0,6, 0,4, 0,3$ és $0,2$ értékek mellett.



36. ábra. A különböző reakciókat jellemző diszperziós görbék δ_b ugyanazon értékénél (a), és a megfelelő lokális terek (b).

ben az esetekben a front mögött alakul ki relatív negatív töltésfelesleg (37. ábra), így a front mentén negatív, stabilizáló hatású lokális elektromos tér épül fel, ami minimumát a front előtt, a reaktánsoldalon veszi fel. A stabilizáló hatás enyhébb az $A^- \rightarrow B^- + C^+ + D^-$ reakcióban, mert a keletkező C^+ és D^- ionok növelik az ionerősséget, enyhítve a stabilizáló tér hatását. A legkisebb ionerősséget produkáló $A^- \rightarrow B^-$ reakció érdekessége, hogy a δ_b érté-



37. ábra. A diffúzió mértéke és iránya az egyes ionokra vonatkozóan az autokatalizátor különböző töltése esetén.

kek vizsgált tartományában, a diffúziós együttható semmilyen csökkentésével nem jött létre instabilitás, hiszen δ_b kisebb értéke nagyobb diffúziós potenciált, így effektívebb stabilizáló elektromos teret eredményez.

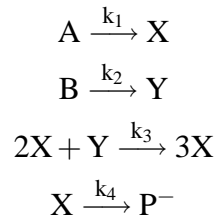
Az utóbbi fejezetek eredményeinek tükrében érdemes felhívni a figyelmet arra, hogy a kémiai rendszerek kutatása során egyszerűsítés kedvéért gyakran élnek a töltések elhanyagolásával. Azonban láthattuk, hogy a migráció-, és a diffúzióvezérelt laterális instabilitás esetén alapjaiban befolyásolják a jelenséget. Ha a töltéseket reaktív anyagfajták hordozzák, azok az instabilitás hajtóerejének meghatározó részét képezik, de a töltések jelenléte az inert termékek esetében is jelentős lehet az ionerősség jelenlétükben bekövetkező változása által. Ezért fontosnak tartjuk hangsúlyozni, hogy a töltések elhanyagolása félrevezető lehet, figyelembe kell vennünk, hogy jelentősen befolyásolhatják a kémiai rendszerekben lezajló folyamatokat.

6. Töltés hatása a Turing-instabilitásra

Miután a töltések hatása nyilvánvalóvá vált mind a migrációvezérelt, mind a diffúzióvezérelt frontinstabilitás esetében, a diffúzióvezérelt mintázatok másik fajtája, a Turing-instabilitás révén létrejövő stacionárius térbeli szerkezetek vizsgálata került fi gyelmünk középpontjába. Ionos anyagfajták által felépült Turing-szerkezeteket sok esetben vizsgáltak külső elektromos erőter befolyása alatt [23], és a diffúziós potenciál hatására vonatkozóan is történtek elméleti vizsgálatok töltéssel rendelkező részecskéket tartalmazó Brüsszelátor modellben, valamint egy valós kémiai rendszer modelljében [30], azonban az inhibitor és az aktivátor töltéskülönbségének hatása nem került részletes elemzés alá. Ebben a fejezetben a diffúzióvezérelt Turing-szerkezetek instabilitását az előzőhöz hasonló szisztéma szerint vizsgáljuk, az inhibitor és az aktivátor töltéskülönbségének változtatásával.

6.1. A vizsgált modellek, a számolás menete

A Turing-instabilitás vizsgálatához a Schnackenberg modellt vettük alapul [66], melynek lépései:



A modellben A és B koncentrációja állandó. A köztitermékek, az aktivátor (X) és az inhibitor (Y) relatív diffuzivitása határozza meg, létrejön-e instabilitás, melynek feltétele az adott rendszerben: $D_Y > D_X$. A köztitermékek koncentrációját leíró mérlegegyenletek a diffúzióval kapcsolódó Schnackenberg modellben:

$$\frac{\partial[X]}{\partial\tau} = D_X \nabla^2[X] + k_1[A]_0 + k_3[X]^2[Y] - k_4[X], \quad (76)$$

$$\frac{\partial[Y]}{\partial\tau} = D_Y \nabla^2[Y] + k_2[B]_0 - k_3[X]^2[Y], \quad (77)$$

melyekből a köztitermékek stacionárius koncentrációja:

$$x_{sp} = c_1 = (k_1[A] + k_2[B])/k_4, \quad (78)$$

$$y_{sp} = c_2 = k_2[B]/k_3[X]_{sp}^2. \quad (79)$$

Az aktivátort és az inhibitor két változatban ellátva töltéssel a 7. táblázatban látható modelleket állítottuk fel. A fenti egyenletek mindkettőre érvényesek, mert bár különböző minőségű és mennyiségű ellenionokkal egészítettük ki egyes lépéseiket, azok a reakciók kinetikáját nem befolyásolják.

A reakció-diffúzió rendszer leírása, modellje és megoldása lényegét tekintve a kémiai front leírásával analóg. A fázistér, melyben nemlineáris, ionos kémiai reakció és diffúzió játszódik le egymással kölcsönhatásban, a következő általános dimenziómentes komponens- és töltésmérleg egyenletekkel írható le:

$$\frac{dc_i}{d\tau} = \delta_i c_i'' + z_i \delta_i (c_i \psi')' + f_i(\mathbf{c}), \quad (80)$$

$$0 = \sum_{i=1}^n \delta_i z_i c_i'' + \sum_{i=1}^n \delta_i z_i^2 (c_i \psi')', \quad (81)$$

ahol $\tau = t/t_s = t/1s$ a dimenziómentes idő, $\delta_i = D_y/D_x$ a relatív diffuzivitás, a dimenziómentes koncentrációk $c_i = C_i/[A]$ alakban az A reaktáns koncentrációjával való osztással jöttek létre. Az (80) egyenlet a diffúziós tagja mellett a töltések hatására kialakuló elektromos potenciál, valamint az $f_i(\mathbf{c})$ általános függvénybe foglalt kémiai reakció okozta változást írja le. A (81) egyenlet a töltésmérleg, amit a már részletezett formában felhasználhatunk a számolások egyszerűsítéséhez. A koncentrációkra és a potenciálra az egy térbeli dimenzióban bevezetett lineáris perturbációval a következő összefüggések adódnak:

$$c_i = c_{i,0} + c_{i,1,k} e^{\omega\tau + ikx}, \quad (82)$$

$$\psi = \psi_0 + \psi_{1,k} e^{\omega\tau + ikx}. \quad (83)$$

7. táblázat. A módosított Schnackenberg-modell változatai

| 1. $z_x = z_y = -1, \Delta z = 0$ | 2. $z_x = +1, z_y = -1, \Delta z = 2$ |
|-----------------------------------|--|
| $A \rightarrow X^- + E^+$ | $A \rightarrow X^+ + E_1^-$ |
| $B \rightarrow Y^- + E^+$ | $B \rightarrow Y^- + E_2^+$ |
| $2X^- + Y^- \rightarrow 3X^-$ | $2X^+ + Y^- \rightarrow 3X^+ + 2E_1^-$ |
| $X^- + E_1^+ \rightarrow P$ | $X^+ + E_1^- \rightarrow P_1$ |
| | $E_1^- + E_2^+ \rightarrow P_2$ |

Az instabilitást az egyes hullámszámokhoz tartozó időbeli sajátértékek (ω) kiszámolásával, vagyis lineáris stabilitáselemzése útján létrejövő diszperziós összefüggéssel jellemezzük. A félhullámsz hosszakat n -nel jelölve, melyek adott k mellett lefedik az L_x hosszúságú vizsgált tartományt, a Turing-szerkezetek esetében érvényes belső hullámszám $k = \pi n/L_x$ alakban fejeződik ki.

A perturbált koncentrációeloszlást leíró egyenletek:

$$\omega c_{i,1,k} = \delta_i c_{i,1,k}'' + z_i \delta_i c_{i,0} \psi_{1,k}'' + \sum_j J_{ij} c_{j,1,k} , \quad (84)$$

$$\omega c_{i,1,k} = -k^2 \delta_i c_{i,1,k} + k^2 z_i \delta_i c_{i,0} \psi_{1,k}'' + \sum_j J_{ij} c_{j,1,k} , \quad (85)$$

$$0 = \sum_{i=1}^n \delta_i z_i c_{i,1,k}'' + \sum_{i=1}^n \delta_i z_i^2 c_{i,0} \psi_{1,k}'' , \quad (86)$$

$$0 = -\sum_{i=1}^n \delta_i z_i k^2 c_{i,1,k} - \sum_{i=1}^n \delta_i z_i^2 c_{i,0} k^2 \psi_{1,k} . \quad (87)$$

A lineáris stabilitásvizsgálathoz szükséges összefüggéseket az 1. modellre mutatom be, a másodikat a függelék tartalmazza.

A következő összefüggésekbe behelyettesítendő töltések: $z_x = z_y = z_1 = z_2 - 1$, $z_e = z_3 = +1$, $z_a = z_b = 0$. A reakció kinetikájából származó koncentrációváltozások

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_1}{\partial \tau} &= k_2 b - k_3 c_1^2 c_2 , \\ \frac{\partial c_2}{\partial \tau} &= k_2 b - k_3 c_1^2 c_2 , \end{aligned}$$

alakúak, az ellenion pedig $e = c_3 = x + y = c_1 + c_2$ -ből adódik. A Jacobi-mátrix alakja:

$$\mathbf{J}_1 = \begin{pmatrix} 2k_3 c_1 c_2 - k_4 - \delta_{c_1} k^2 & k_3 c_1^2 & 0 & -z_{c_1} \delta_{c_1} k^2 c_1 \\ -2k_3 c_1 c_2 & -k_3 c_1^2 - \delta_{c_2} k^2 & 0 & -z_2 \delta_{c_2} k^2 c_2 \\ -(z_1 J_{01} + z_2 J_{11})/z_3 & -(z_1 J_{02} + z_2 J_{11})/z_3 & 0 & -z_3 \delta_{c_3} k^2 e c_3 \\ -z_1 \delta_{c_1} k^2 & -z_2 \delta_{c_2} k^2 & -z_3 \delta_{c_3} k^2 & \sum_i z_i^2 \delta_i c_i k^2 - \delta_i k^2 \end{pmatrix}$$

A sajátérték-probléma megoldása ebben az esetben is a LAPACK DGGEV rutinjával történt. A számolásokban az autokatalizátor diffúziós együtthatóját (δ_x értékét) változtattuk, a sebességi együtthatóknak, a -nak és b -nek a Turing-instabilitás létrejöttéhez a Jacobi-mátrixra vonatkozó követelmények teljesítésének megfelelően adtunk értéket[68][8] (ld. 8. táblázat):

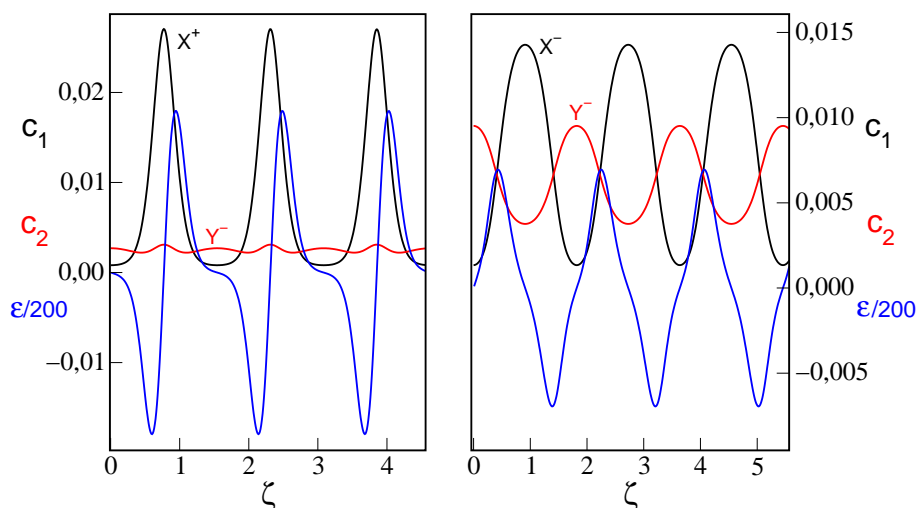
8. táblázat. Az alkalmazott paraméterértékek.

| k_1 | k_2 | k_3 | $k_4 = k_5$ | a | b |
|-------|-------|----------------------|-------------|-----|-----|
| 0,002 | 0,01 | $2,57 \cdot 10^{-4}$ | 1,4 | 0,5 | 1 |

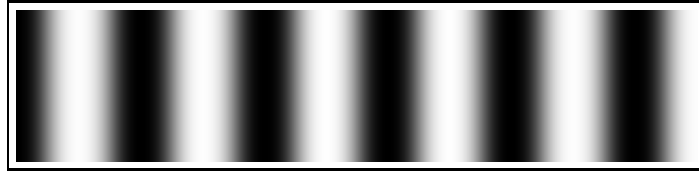
A számolások eredményeként minden keresett hullámszám értékre kiszámolt ω időbeli sajátértékekből diszperziós görbéket kaptunk, melyek elemzése képet ad arról, hogy a töltések hogyan befolyásolják a Turing-instabilitást.

6.2. Eredmények

Az autokatalizátor és az inhibitor egydimenziós mintázatra jellemző koncentrációeloszlását és a mintázatban kialakult lokális térerősséget szemlélteti a 38. ábra, melynek segítségével összehasonlíthatjuk az autokatalizátor különböző töltései mellett felépült koncentrációeloszlásokat és lokális elektromos erőtereket, melyek a 39. ábrán látható egydimenziós Turing-mintázat esetében alakulnak ki. Láthatjuk, hogy a két esetben ellentétes előjelű lokális tér épült fel, ami a pozitív töltésű autokatalizátor jelenlétében nagyobb különbséget hoz létre a köztitermékek koncentrációjában, valamint kialakít egy maximumot az inhibitor koncentrá-



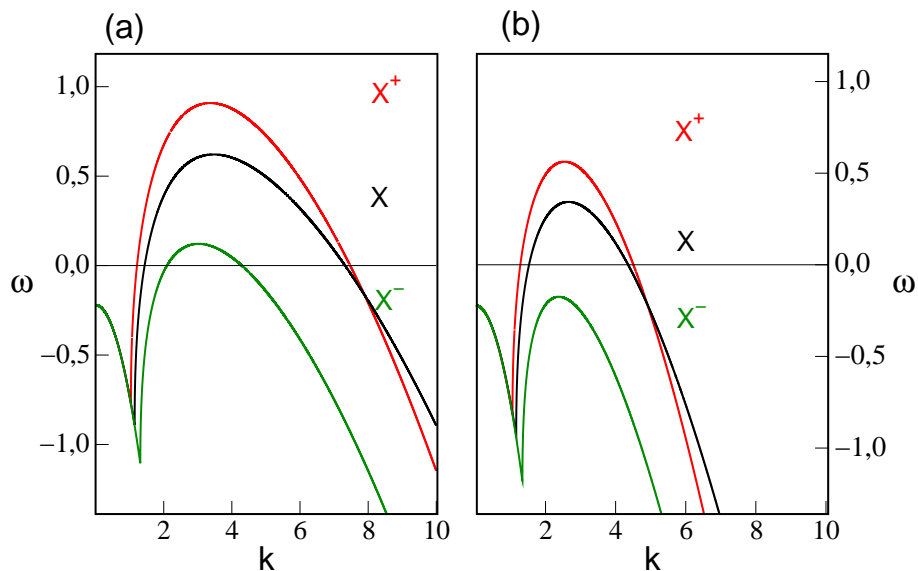
38. ábra. A köztitermékek koncentrációeloszlása (X fekete, Y piros), és az egydimenziós mintázat mellett kialakuló belső elektromos térerősség 200-zal osztott értéke (kék).



39. ábra. A negatív töltésű autokatalizátor esetében kialakult koncentrációeloszlásnak megfelelő, szürkéségi skála segítségével ábrázolt egydimenziós Turing-mintázat képe.

ciójában a nagyobb mennyiségű aktivátort tartalmazó térrészben is.

A 40. ábra diszperziós görbékkel jellemzi a 7. táblázat modelljei által produkált Turing-instabilitást az aktivátor két diffuzivitása mellett. A két diagramon összehasonlítva az azonos színnel jelölt, azonos rendszerben számolt görbéket, az instabilitás feltételének megfelelően az aktivátor diffúziós együtthatójának növelésével, vagyis δ_y/δ_x csökkenésével az instabilitás mértéke csökken, a $\delta_y/\delta_x = 20$ diffúziós együttható arány mellett a diszperziós görbék a másik esethez viszonyítva kisebb hullámszám tartományban jeleznek instabilitást. A két diagram összehasonlítása után az egyikben feltüntetett diszperziós görbékre összpontosítva a töltések különbözőségének instabilitásra kifejtett hatására vonatkozó, a diffúzióvezérelt frontinstabilitásnál tapasztaltakkal részben egybehangzó következtetéseket vonhatunk le.



40. ábra. Diszperziós görbék a különböző modellekben $\delta_y/\delta_x = 50$ (a) és $\delta_y/\delta_x = 20$ (b) értékek mellett.

A fekete színű vonal jelöli a töltések nélkül számolt diszperziós görbét (ami mindkét modellre azonos), ehhez viszonyíthatjuk a töltéssel rendelkező részecskék reakciója és transzportja által létrejött mintázat stabilitását. A 2. modellben a semleges kiindulási anyagok mellett az autokatalizátor egyszeresen pozitív ion, az inhibitor pedig egyszeres negatív töltésű, ami az instabilitás kiterjedéséhez vezetett, amint láthatjuk, az ebben a modellben létrejött diszperziós görbe (piros) a semleges felett halad azt jelezve, hogy a mintázat kialakulása a $\Delta z = 2$ mellett fellépő diffúziós potenciál következtében felgyorsul. Ezzel ellentétben az 1. modell homogén stacionárius állapota kevésbé instabil a perturbációra nézve, a megfelelő diszperziós görbék (zöld) a semleges esethnél kisebb mértékű instabilitást jeleznek. Vagyis a pozitív töltésű autokatalizátor jelenlétében destabilizáló lokális elektromos tér épül fel, míg ha mindkét kulcsrészecske töltése negatív, a lokális tér stabilizáló hatása által a semleges esethez képest csökken az instabilitás tartománya.

7. Összefoglalás

A mintázatképződés egyik legegyszerűbb formája a homogén közegben haladó sík kémiai front stabilitásvesztése, ami cellás szerkezet kialakulását eredményezi. Ez a jelenség a laterális instabilitás, melynek létrejöttéhez több út vezet a kémiai reakció sajátosságaitól, valamint attól függően, hogy milyen transzportfolyamatok jutnak érvényre a reakció közegében, milyen erők befolyásolják a front haladását.

Abban az esetben, ha kizárjuk a konvektív instabilitás lehetőségét – amit a kísérleteinkben homogén szerkezetű hidrogél alkalmazásával valósítottunk meg –, a kémiai reakció és a diffúzió kölcsönhatásának működése válik megfi gyelhetővé. Egyszerű reakció-diffúzió rendszerben megjelenésének feltétele, hogy az elegendően erős visszacsatolással jellemezhető autokatalitikus reakció reaktánsainak fluxusa a fronton keresztül domináns legyen az autokatalizátoréval szemben. Ha a reakció ionok között játszódik le, a frontot elektromos erőtér hatása alá helyezve is módosulhat a front sebessége és alakzata. Elektromos erőtérben haladó front tehát reakció-diffúzió-migráció rendszert képez, melyben kialakuló laterális instabilitást kísérletileg a klorit-ion és a tetracionát-ion között lejátszódó, hidrogénionra nézve négyzetesen autokatalitikus reakcióban vizsgáltuk.

A reakcióban résztvevő anyagfajták fluxusát két módon befolyásoltuk. A kísérletek közegeként akrilamid-biszakrilamid kopolimert biztosítva kerültük el a konvekció hatását, ami arra is használható volt, hogy a gélben kötött immobilis mátrix segítségével a reakcióban keletkező hidrogénionok bizonyos mennyiségét kivonjuk a transzportfolyamatok hatása alól, vagyis látszólagosan lecsökkentettük a hidrogénion diffúziós együtthatóját. Emellett a gélben haladó frontot annak haladásával párhuzamosan kialakított elektromos erőtérbe helyeztük, ami az ionok migrációját kiváltva szintén alapjaiban befolyásolja az instabilitás mikéntjét.

A kísérleti körülményeket a klorit-tetracionát reakció és a diffúzió kölcsönhatása által létrejövő laterális instabilitás megjelenéséhez szükséges kritikus megkötés érték szabta meg. Eszerint a reakcióban keletkező autokatalizátor 33%-át kell immobilizálni ahhoz, hogy instabilitás megjelenhessen, ezért olyan síkfrontokat vizsgáltunk, melyek ez alatt, 20%-os megkötés mellett erőtérmentes esetben stabilak, és amelyek 40%-os hidrogénion immobilizálás esetén instabilak. Ilyen frontokat pozitív és negatív (a reaktánsok és autokatalizátor diffúzió-

ójával azonos, illetve ellentétes irányú ionmigrációt kiváltó) inhomogén elektromos erőterbe helyezve megállapítottuk, hogy a tér hatása mindkét orientációban, mindkét megkötés mellett ugyanarra az eredményre vezet: a negatív erőter stabilizálja a síkfrontot és csökkenti a frontsebességet, míg a pozitív erőter stabilitásvesztést és frontsebesség-növekedést okoz. Ezek az észlelések alapjaiban különböztek a korábban állandó elektromos erőterben tapasztaltaktól, mivel az inhomogén tér megkötéstől függetlenül fejtette ki hatását.

Inhomogén erőter alkalmazása esetén a síkfront stabilitásvesztése mögött az ionmigráció folyamata áll, hiszen a migráció okozta mintázat stabilitása független a gélben szabadon vándorló hidrogénion mennyiségétől, a tér orientációja és abszolútértéke a döntő.

Az eredmények elvezettek a migrációvezérelt instabilitás fogalmához, jelenségéhez, hiszen azt tapasztaltuk, hogy ha az anyagok transzportját a hidrogénion immobilizálása nélkül, csak a megfelelő orientációjú és erősségű inhomogén elektromos erőter változtatásával befolyásoljuk, az önmagában elegendő laterális instabilitás létrejöttéhez. A dolgozat a jelenség mennyiségi jellemzéséről a frontamplitúdó és diszperziós görbék segítségével ad számot.

A kísérletek kivitelezése mellett matematikai modellezés alapján is elemeztük a migrációvezérelt laterális instabilitást, először a klorit-tetrationát reakció és az elektromos erőter együttműködését leíró, dimenziómentes reakció-diffúzió-migráció modell felállításával. A kísérleti berendezés tulajdonságainak megfelelően leírt rendszert az anyagok koncentrációjának változásait kifejező, a transzportfolyamatok és a kinetika hatását magában foglaló differenciálegyenletek határozzák meg. A probléma megoldásának első lépése a síkfront koncentrációeloszlásának meghatározása volt, amihez relaxációs módszert alkalmaztunk, lineáris stabilitásvizsgálat alapján megfogalmazódott peremfeltételekből kiindulva. Ezt követte a síkfront stabilitásvesztésének feltérképezése, melynek során a sík frontalakot perturbálva a síkfront, mint stacionárius állapot lineáris stabilitásvizsgálatát végeztük el. Ez alapján az instabilitást diszperziós görbékkel jellemeztük, és meghatároztuk azt a kritikus áramsűrűséget, ami a stabilitásvesztéshez szükséges. Az elméleti vizsgálat eredményeiből – melyek a tér inhomogenitását igazolták, és lokális elektromos erőter felépüléséről árulkodtak – a kísérletek során tapasztaltakkal egybehangzó következtetéseket vonhattunk le, miszerint laterális instabilitás az ionmigráció kizárólagos hatása által is indukálható, annak következtében, hogy a reaktánsoldalon kialakuló nagyobb térerősség a reaktánsok migrációs fluxusát olyan mértékben megnöveli, hogy ez válik meghatározóvá az instabilitás kialakulásának folyamatában.

A migrációvezérelt instabilitásra vonatkozóan vizsgálatainkat, valamint a klorit-tetratio-nát frontreakcióra felépített modellt kiterjesztettük öt egyszerű autokatalitikus reakcióra. A különböző reakciókban kapott eredményeket összevetve fény derült arra, milyen feltételek teljesülése mellett léphet fel a frontinstabilitás migrációvezérelt típusa, és milyen paramé-terek határozzák meg hajtóerejét. A reakciók mindegyikében negatív töltésű reaktáns alakul át különböző töltésű autokatalizátorra és egyéb ionos termékekké, a reakciók közül négy köbös autokatalízist, egy pedig négyzetest ír le. Minden esetben vizsgáltuk a frontsebesség és a stabilitás függését az alkalmazott áramsűrűség mellett felépült inhomogén térerősség-től, diszperziós görbékkel jellemeztük az instabilitást, és meghatároztuk a stabilitásvesztést okozó kritikus áramsűrűséget. A négyzetes autokatalízis nem bizonyult elég erős visszacsatolásnak ahhoz, hogy az általa kialakított frontban az inhomogén tér instabilitást indukáljon, illetve hasonló eredményeket produkált az a reakció, melyben a reaktáns és az autokatalizátor töltését azonosnak választottuk. Tehát migrációvezérelt instabilitás (a diffúzióvezérelthez hasonlóan) csak szuperkatalitikus reakció által kialakított "pushed" kémiai front esetén jö-het létre akkor, ha a reakciósebességet meghatározó ionok töltése különböző, vagy a reakció lejátszódása az elektromos vezetés csökkenésével jár együtt. Az eredmények alapján meg-fogalmazódott az instabilitás hajtóerejét leíró összefüggés, ami szerint a stabilitásvesztéshez szükséges kritikus áramsűrűséget a termék- és a reaktánsselegy elektromos vezetéseinek ará-nya, valamint a reaktáns és az autokatalizátor töltéskülönbsége határozza meg.

Ezek az eredmények rávilágítottak arra, hogy a töltések mekkora jelentőséggel bírnak a laterális instabilitás migrációvezérelt folyamataiban. A töltések változtatásának hatásait diffúzióvezérelt mintázatképződésre vonatkozóan is megvizsgáltuk. A korábban felírt mate-matikai modellt alkalmaztuk a vizsgálathoz felhasznált négy köbös autokatalitikus frontre-akcióra, azzal a különbséggel, hogy ebben az esetben a külső elektromos erőter nagyságát jellemző paramétert, az áramsűrűséget nullával tettük egyenlővé, az autokatalizátor diffú-ziós együtthatóját pedig az erre vonatkozó feltételnek eleget téve kisebbnek választottuk a reaktánsénál. Ilyen paraméterek mellett a front mentén külső elektromos erőter hiányában is felépül egy lokális elektromos tér, ami az autokatalizátor és a reaktáns diffúziós együttha-tójának különbözőségéből ered. A különböző töltésű autokatalizátort tartalmazó reakciókat jellemző diszperziós görbéket egy olyan esetben számolt görbéhez viszonyítottuk, amely semleges anyagfajttal felírt reakciót jellemez. Azt tapasztaltuk, hogy ha az autokatalizá-

tor töltése pozitív, a semleges esethez képest növekszik az instabilitás mértéke, amit pozitív, destabilizáló hatású lokális elektromos erőter idéz elő, ellenkező esetben pedig, ha az autokatalizátor a reaktánshoz hasonlóan negatív töltésű, negatív, stabilizáló lokális tér felépülése stabilizálódáshoz vezet. Emellett a reakcióban keletkező egyéb ionok szintén hatással lehetnek az instabilitásra abból eredően, hogy az általuk kialakított ionerősség enyhítheti a lokális tér hatását.

A Turing-instabilitás – bár a kialakult mintázat szerkezete, és kialakulásának feltételei különböznek a kémiai fronttól és létrejöttének, stabilitásvesztésének körülményeitől –, a diffúzióvezérelt laterális instabilitással rokon jelenségnek számít, mivel kialakulását szintén diffúzió vezérli. Megvizsgáltuk, hogy a töltések hatása a Turing-szerkezetekre hasonlóképpen érvényesül-e, mint a frontinstabilitás esetében. A vizsgálat a korábbiakkal analóg elvek alapján történt. A Turing-instabilitás olyan reakció-diffúzió rendszerekben jön létre, melyekben autokatalízis és autoinhibíció egyaránt működik, és az inhibitor mobilitása felülmúlja az aktivátorét. Ezeknek a feltételeknek eleget tévő, korábban vizsgált semleges modellt vettünk viszonyítási alapul, amelynek két változatát vizsgáltuk a kulcsrészecskéket különbözőképpen ellátva töltéssel. A számolások eredményei szerint a frontok esetében tett megállapítások arról, hogy a reakció szempontjából lényeges anyagfajták töltései hogyan befolyásolják a mintázat stabilitását, a Turing-szerkezetekre is érvényesek. Ha az aktivátort pozitív töltéssel látjuk el, az instabilitás mértéke kiterjed, ellenkező esetben pedig stabilizálódás tapasztalható.

A dolgozatban bemutatott elméleti kutatások eredményei közül a migrációvezérelt frontinstabilitással kapcsolatban tett megállapítások érvényessége részben kísérleti eredmények által is alátámasztást nyertek. A jelenség kísérleti megvalósítására egyéb reakciókban is van lehetőség, melyek közül a klorit-tetracionát reakcióban mutattuk ki létrejöttét. További kísérleteket végeztek a jodát-arzénessav és $\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ autokatalitikus reakciókkal [69], melyek eredményei igazolták az elméleti megfontolásainkból levont következtetéseket, és speciális sajátágaiknak köszönhetően a további kutatás számára is perspektívát nyújtanak.

8 Summary

One of the simplest forms of pattern formation is the loss of stability of a planar chemical front propagating in a homogeneous medium, leading to cellular structure. This phenomenon is called lateral instability. It can arise in different ways depending on the properties of the chemical reaction and the transport processes existing in the system.

The interaction between a chemical reaction and diffusion can be studied by excluding the effect of convection, e.g. by running the reaction in a hydrogel. Under these circumstances in a simple reaction-diffusion system including an autocatalytic reaction with sufficiently strong feedback, the condition for the onset of lateral instability is the greater flux of the reactants with respect to that of the autocatalyst. In a chemical process between ionic species, the velocity of front propagation and the structure of the front can be altered by applying external electric field. The resulting reaction-diffusion-migration system has been investigated experimentally in the chlorite-tetrathionate (CT) reaction, the empirical rate law of which is second order with respect to the autocatalyst hydrogen ion.

The flux of species has been influenced in two ways. We have used acrylamide-N,N'-methylene-bisacrylamide copolymer as convection-free, gelled medium. This hydrogel containing immobile hydrogen ion-binding sites, is convenient in eliminating some amount of autocatalyst from the influence of transport processes—that is seemingly reducing the diffusion coefficient of the autocatalyst. In other experiments the front propagating in the gel has been placed in an inhomogeneous electric field applied parallel to the direction of front propagation. The electric field leads to the migration of ions and therefore fundamentally changes the driving force of instability.

The conditions of experiments have been assigned by the critical H^+ -binding related to the interaction between of the CT reaction and diffusion. According to this 33% of autocatalyst produced in the course of the reaction must be immobilized for the appearance of instability. Corresponding to this value we have carried out experiments with 20% and 40% binding. In the absence of external electric field using 20% binding, the planar front remains stable, while in the other case the perturbations of the planar front grow resulting in a cellular structure. Placing these fronts in positive and negative inhomogeneous electric field (causing migration in the same direction as the diffusion of key species of CT reaction)

we have found that the field expresses its effect in both orientation and with both binding value in the same tendency. Negative electric field decreases the front velocity and stabilizes the planar front, positive electric field accelerates the propagation and leads to instability.

These observations differ fundamentally from the those experienced under constant electric field, since inhomogeneous electric field acts independently of the autocatalyst immobilization, namely the key factor of instability is only the orientation and absolute value of the electric field. We have drawn the conclusion, that in case of inhomogeneous electric field the process of ionic migration results in the loss of stability.

The results have led to the notion of migration-driven instability, namely we have observed in experiments carried out without immobilization, that the exclusive effect of inhomogeneous electric field can induce lateral instability. This phenomenon was characterized quantitatively with the time dependence of front amplitudes and with dispersion relations.

The lateral instability in reaction-diffusion-migration systems has also been analyzed by a mathematical model, consisting of dimensionless differential equations describing the properties of the real experimental setup (first for the CT reaction). In the course of solving the problem, we have determined the concentration distribution for the planar front with relaxation method using boundary conditions built with linear stability analysis of the infinity limits. We have then examined the loss of stability of planar fronts, introducing a spatial perturbation transverse to the direction of propagation, and carried out a linear stability analysis. We have constructed dispersion curves, and defined the critical current density required to the onset of instability. The results of theoretical investigations support the inhomogeneity of electric field, and show the presence of a local electric field along the front. In agreement with the experimental results, lateral instability can arise, since the migrational flux—and the total flux—of reactant overcomes that of the autocatalyst because of the higher electric field strength on the reactant side.

The mathematical model is then used in five different simple autocatalytic systems in order to clarify whether the validity of statements in connection with the CT reaction is general. In the models negatively charged reactant ion is converted into products, the autocatalyst and other product ions are differently charged. Among the reaction models four represent cubic autocatalysis, one of them describes quadratic autocatalytic process. We have examined in every case the dependence of front velocity and the stability on the applied current density,

characterizing the phenomenon with dispersion curves. The critical current density causing the loss of stability has been determined in each case. Upon comparing the results we have identified in detail the circumstances leading to migration-driven front instability, and the parameters determining its driving force. Migration-driven front instability arises in systems including supercatalytic chemical reaction building a "pushed" chemical front if the charge of ions appearing in the rate law of the reaction rate are different, or the electric conductance increases in the process of chemical transformation. The formula describing the driving force of migration-driven instability has been constructed, according to which the critical current density depends not only on the ratio of electric conductance of the product and reactant solution, but also on the charge difference between the autocatalyst and the reactant.

These results have shown that charges are momentous in stability, therefore we have focused on the effect of charges on the diffusion-driven pattern formation. In the mathematical model used for the four simple autocatalytic systems we have set the external electric field equal to zero, and the diffusion coefficient of autocatalyst has been chosen smaller with respect to that of the reactant, corresponding to the condition of diffusion-driven front instability. Under these circumstances along the front—even if we do not apply external field—a local electric field arises as a consequence of the diffusional potential arising from the different charge and mobility of the species. The dispersion relations for the reactions containing variously charged autocatalyst are compared to the curve simulated in a reaction with neutral species, i.e., to the pure reaction-diffusion system. We have observed that the positive charge of the autocatalyst results in a positive, destabilizing local electric field and therefore the extent of instability is increased. In the opposite case, the negatively charged autocatalyst leads to the negative, stabilizing local electric field reducing the extent of instability. The amount of product ions influences the extent of stability as well, since in a medium with higher ionic strength a weaker electric field builds up.

The effect of charges has also been examined in another type of diffusion-driven pattern formation, the Turing instability. Although the structure of the pattern and its features differ from those in chemical fronts, it can be considered as an analogous phenomenon, since its appearance is driven by the diffusion of a species with autocatalytic nature. The examination has been carried out analogously to the method used in the study of front instability. Turing instability arises in reaction-diffusion systems including autocatalytic and/or autoin-

hibitory processes. The homogeneous stationary state turns into inhomogeneous stationary state with inhibitor diffusing faster with respect to the autocatalyst. In this case we have used a neutral reference model, to which we have related the behavior of two systems including counter-charged autocatalyst. According to the calculations the charge of autocatalyst works in similar way like in case of front instability. Providing the autocatalyst with positive charge, the growth rate coefficients increase, while using negative autocatalyst stabilization is observed.

We have shown in the CT reaction the existence of migration-driven instability. Some of the results of the theoretical investigations introduced in the dissertation have been confirmed with further experimental studies. Experiments in the iodate-arsenous acid and the $\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTA}^{2-} - \text{H}_2\text{O}_2$ reactions have been carried out[69], where the results support our considerations and the reactions due to their special properties provide perspectives to further research.

Függelék

A J_m mátrix elemei

$$J_{60} = 12\beta_s^2\gamma_s^2(\delta - 1)/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s)) + 7\beta_s\gamma_s^2$$

$$J_{65} = -6\beta_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{66} = -u + E - 2\beta_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{67} = -\beta_s(\delta - 1)(-u - \delta E(1 + E_1\gamma_s/G_s))/(G_s\delta(1 - E_1\gamma_s) + E/G_s)$$

$$J_{68} = -6\beta_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{69} = -2\beta_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{70} = -12\beta_s\gamma_s^2/\delta(1 + E_1\gamma_s)$$

$$J_{75} = 6\gamma_s\delta E/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s\delta))$$

$$J_{76} = 2\gamma_s\delta E/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s\delta))$$

$$J_{77} = (-u - \delta E(1 + \gamma_s E_1))/\delta(1 + E_1\gamma_s)$$

$$J_{78} = 6\gamma_s\delta E/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s\delta))$$

$$J_{79} = 2\gamma_s\delta E/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s\delta))$$

$$J_{80} = (24(\delta - 1)\beta_s\gamma_s^2\sigma_s)/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s)) - 8\beta_s\gamma_s^2$$

$$J_{85} = -12\sigma_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{86} = -4\sigma_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{87} = -2\sigma_s(\delta - 1)(-u - \delta E(1 + E_1\gamma_s/G_s))/(G_s\delta(1 - E_1\gamma_s) + E/G_s)$$

$$J_{88} = -u + 2E - 12\sigma_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{89} = -4\sigma_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{90} = 12(\delta - 1)\rho_s\beta_s\gamma_s^2/(G_s\delta(1 + E_1\gamma_s)) - 7\beta_s\gamma_s^2$$

$$J_{95} = -6\rho_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{96} = -2\rho_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{97} = -\rho_s(\delta - 1)(-u - \delta E(1 + E_1\gamma_s/G_s))/(G_s\delta(1 - E_1\gamma_s) + E/G_s)$$

$$J_{98} = -6\rho_s E((\delta - 1)\gamma_s)/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

$$J_{99} = -u + 2E - 2\rho_s E(\delta - 1)\gamma_s/(G_s^2(1 + E_1\gamma_s) + 1/G_s)$$

A migrációvezérelt modellek peremfeltételei

A peremfeltételek levezetését részleteiben a $A^- \rightarrow B^+ + C^{2-}$ köbös autokatalitikus reakció esetében a 4. fejezetben mutattam be, aminek analógiájára a többi reakcióra vonatkozó peremfeltételek felépíthetők az itt megadott összefüggések alapján.

$A^- \rightarrow B^+ + C^+ + D^{2-}$ rendszer

- az elektromos vezetés és a potenciálgradiens a perempontokon:

| | G | $\psi' = E$ |
|-------------------|-----------|--------------|
| $\zeta_{+\infty}$ | 2 | $-j/2$ |
| $\zeta_{-\infty}$ | $6c_{4s}$ | $-j/6c_{4s}$ |

- $\zeta_{-\infty}$ -ben egy pozitív sajátérték:

$$\lambda_6 = \frac{-(u-E) + \sqrt{(u-E)^2 + 4c_{2s}^2}}{2},$$

ami minden köbös autokatalitikus reakcióban azonos.

- $\zeta_{+\infty}$ -ben négy negatív sajátérték és sajátvektor lineáris kombinációja jelöli ki a trajektoriák irányát:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = -u/\delta, \lambda_3 = -u - E, \lambda_4 = -u + 2E$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_4 = \begin{pmatrix} -3/2 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- az állandókat kifejezve és a töltésmérleget fi gyelembe véve:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \\ c'_{4+} \\ c'_{5+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_4 \\ \lambda_1 & 0 & -\lambda_3 & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} + 2\lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \\ c_{3+} \\ c_{4+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix}$$

- a reakciósebesség és a koncentrációk a front mögött:

$$u - \psi'_{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{2s}u + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{3s}u - c_{3s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{4s}u + 2c_{4s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} .$$

$\mathbf{A}^- \rightarrow \mathbf{B}^{2+} + \mathbf{C}^{2-} + \mathbf{D}^-$ rendszer

- az elektromos vezeték és a potenciálgradiens a perempontokon:

| | G | ψ' |
|-------------------|--|---|
| $\zeta_{+\infty}$ | 2 | $-j/2$ |
| $\zeta_{-\infty}$ | $2(2\delta - 1)c_{2s} + 6c_{3s} + 2c_{4s}$ | $-j/(2(2\delta - 1)c_{2s} + 6c_{3s} + 2c_{4s})$ |

- $\zeta_{+\infty}$ helyen négy negatív sajátérték és sajátvektor határozza meg a koncentrációk alakulását:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = \frac{-u + \delta j}{\delta}, \lambda_3 = -u - j, \lambda_4 = -u + E$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} e_{2,1} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} -3/2 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_4 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- az állandókat kifejezve és a töltésmérleget fi gyelembe véve:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \\ c'_{4+} \\ c'_{5+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} & (\lambda_3 - \lambda_1)e_{3,1} & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_4 \\ \lambda_1 & W & Q & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} + \lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \\ c_{3+} \\ c_{4+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix} ,$$

$$\text{ahol } W = (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} - 2\lambda_2 \text{ és } Q = (\lambda_3 - \lambda_1)e_{3,1} + 2\lambda_3.$$

- a reakciósebesség és a koncentrációk a front mögött:

$$u - \psi'_{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{2s}u - 2c_{2s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{3s}u + 2c_{3s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{4s}u + c_{4s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} .$$

$\mathbf{A}^- \rightarrow \mathbf{B}^- + \mathbf{C}^+ + \mathbf{D}^-$ rendszer

- az elektromos vezeték és a potenciálgradiens a perempontokon:

| | G | $\psi' = E$ |
|-------------------|----------------------------------|-------------------------------------|
| $\zeta_{+\infty}$ | 2 | $-j/2$ |
| $\zeta_{-\infty}$ | $c_{2s}(\delta_2 + 1) + 2c_{4s}$ | $-j/((\delta + 1)c_{2s} + 2c_{4s})$ |

- $\zeta_{+\infty}$ helyen négy negatív sajátérték és sajátvektor határozza meg a koncentrációk alakulását:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = -\frac{u - \delta E}{\delta}, \lambda_3 = -u - E, \lambda_4 = -u + E$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} e_{2,1} \\ 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{e}_4 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

- az állandókat kifejezve és a töltésmérleget fi gyelembe véve:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \\ c'_{4+} \\ c'_{5+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} & 0 & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} \\ 0 & \lambda_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \lambda_4 \\ \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} + \lambda_2 & -\lambda_3 & (\lambda_4 - \lambda_1)e_{4,1} + \lambda_4 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \\ c_{3+} \\ c_{4+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix}$$

- a reakciósebesség és a koncentrációk a front mögött:

$$u - \psi'_{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{2s}u + \delta c_{2s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{3s}u - c_{3s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} ,$$

$$0 = -c_{4s}u + c_{4s}\psi'_{-\infty} + u - \psi'_{+\infty} .$$

$\mathbf{A}^- \rightarrow \mathbf{B}^+ + \mathbf{C}^{2-}$, $r = k_q c_A c_B$ rendszer

- az elektromos vezetés és elektromos tér, valamint a koncentrációk front mögötti koncentrációja azonos a reakció köbös változatában leírtakkal (4. fejezet)
- a frontsebesség $u = \delta j/2 + \sqrt{4\delta}$
- $\zeta_{-\infty}$ -ben egy pozitív sajátérték:

$$\lambda_6 = \frac{-(u-E) + \sqrt{(u-E)^2 + 4c_{2s}}}{2}$$

- $\zeta_{+\infty}$ -ben három negatív sajátérték és sajátvektor lineáris kombinációja jelöli ki a trajektóriák irányát:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = -1, \lambda_3 = -u - j$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} e_{2,1} \\ 1 \\ e_{2,1} \end{pmatrix}, \mathbf{e}_3 = \begin{pmatrix} -3/2 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} .$$

- mátrixként:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \\ c'_{4+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} + (\lambda_1 - \lambda_3)e_{3,1}e_{2,3} & (\lambda_3 - \lambda_1)e_{3,1} \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & (\lambda_3 - \lambda_1)e_{3,1} & \lambda_3 \\ \lambda_1 & W & (\lambda_3 - \lambda_1)e_{3,1} + 2\lambda_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \\ c_{3+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix}$$

$$\text{ahol } W = (\lambda_2 - \lambda_1)e_{2,1} + (\lambda_1 - \lambda_3)e_{3,1}e_{2,3} - \lambda_2 + 2(\lambda_2 - \lambda_3)e_{2,3} .$$

A diffúzióvezérelt modellek peremfeltételei

$A \rightarrow B$ és $A^- \rightarrow B^-$ rendszerekben a sajátértékek azonosak. $A \rightarrow B$ reakció esetében $z_i = 0$ -ból következően a térerősség és az elektromos vezetés nulla, valamint az ellenion-koncentráció (c_3) nulla. Potenciálgradiens a perempontokon külső elektromos tér hiányában egyik modellben sem lép fel.

- $\zeta_{-\infty}$ -ben egy pozitív sajátérték:

$$\lambda_3 = \frac{-u + \sqrt{u^2 + 4c_{2s}^2}}{2}$$

- $\zeta_{+\infty}$ helyen két negatív sajátérték és sajátvektor határozza meg a koncentrációk alakulását:

$$\lambda_1 = -u, \lambda_2 = u/\delta_b,$$

$$\mathbf{e}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \mathbf{e}_2 = \begin{pmatrix} e_{2,1} \\ 1 \end{pmatrix}$$

- mátrixként:

$$\begin{pmatrix} c'_{1+} \\ c'_{2+} \\ c'_{3+} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 e_{2,1} \\ 0 & \lambda_2 \\ \lambda_1 & \lambda_2 (e_{2,1} + 1) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{1+} \\ c_{2+} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} -\lambda_1 \\ 0 \\ -\lambda_1 \end{pmatrix}$$

- a reakciósebesség és az autokatalizátor front mögötti koncentrációja:

$$u - \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta \rightarrow \int_{-\infty}^{+\infty} r d\zeta = u ,$$

$$0 = -uc_{2s} .$$

Turing-instabilitás vizsgálata: a lineáris stabilitásvizsgálat-hoz felhasznált összefüggések a 2. modellben

Az anyagfajták töltései: $z_1 = +1$, $z_2 = -1$, $z_{e_1} = z_3 = -1$, $z_{e_2} = z_4 + 1$, $z_a = z_b = 0$.

A stacionárius koncentrációk kiszámolásához felhasznált összefüggések és a Jacobi-mátrix:

$$c_3 = k_2 b / k_4$$

$$c_4 = -(c_1 z_1 + c_2 z_2 + z_3 c_3) / z_4$$

$$\mathbf{J}_2 = \begin{pmatrix} 2k_3 c_1 c_2 - k_3 - \delta_{c_1} k^2 & k_3 c_1^2 & 0 & 0 & -z_1 \delta_{c_1} k^2 c_1 \\ 2k_3 c_1 c_2 & -k_3 c_1^2 - \delta_{c_1} k^2 & 0 & 0 & -z_2 \delta_{c_2} k^2 c_2 \\ 4k_3 c_1 c_2 - k_4 c_3 & 2k_3 c_1^2 & -k_4 - k^2 & -k_4 c_3 & -z_{c_3} \delta_{c_3} k^2 c_3 \\ K & L & M & N - k^2 & -z_{c_4} \delta_{c_4} k^2 c_4 \\ -z_1 \delta_{c_1} k^2 & -z_2 \delta_{c_2} k^2 & -z_{c_3} \delta_{c_3} k^2 & -z_{c_4} \delta_{c_4} k^2 & \sum z_i J_{i,4} \end{pmatrix}$$

ahol $K = -(z_1 J_{00} + z_2 J_{10} + z_3 J_{20}) / z_4$, $L = -(z_1 J_{01} + z_2 J_{11} + z_3 J_{21}) / z_4$,

$M = -(z_1 J_{02} + z_2 J_{12} + z_3 J_{22}) / z_4$, $N = -(z_1 J_{03} + z_2 J_{13} + z_3 J_{23}) / z_4$.

Hivatkozások

- [1] I. R. Epstein, K. Showalter, "Nonlinear chemical dynamics: oscillations, patterns, and chaos", *J. Phys. Chem.* , **100**, 13132 (1996).
- [2] B. Johnson, S. K. Scott, "New approaches to chemical patterns", *Chemical Society Reviews* 265 (1996).
- [3] S. K. Scott, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*, Oxford Science Publications (1994).
- [4] H. Meinhardt, "Biological pattern formation: new observations provide support theoretical predictions", *BioEssays* **16**, 627 (1994).
- [5] N. Suzuki, M. Hirata, S. Kondo, "Traveling stripes on the skin of a mutant mouse", *PNAS* **100**, 9680 (2003).
- [6] Bazsa György, *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, egyetemi jegyzet (1992).
- [7] K. Showalter, J. J. Tyson, "Luther's 1906 discovery and analysis of chemical waves", *J. Chem. Ed.* **64**, 742 (1987).
- [8] J. A. Pojman, I. R. Epstein, *An introduction to nonlinear chemical dynamics: Oscillations, waves, patterns and chaos*, Oxford University Press (1998).
- [9] L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, "An algorithm for the design of propagating acidity fronts", *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 2842 (1989).
- [10] Póta György, *Kémiai hullámok oldatokban*,
<http://www.kfki.hu/~cheminfo/hun/eloado/pota/hullamok.html>.
- [11] P. Ortoleva, J. Ross, "On a variety of wave phenomena in chemical reactions", *J. Chem. Phys.* **60**, 5090 (1974).
- [12] J. Ross, S. C. Müller, C. Vidal, "Chemical waves", *Science* **240**, 460 (1988).

- [13] P. K. Maini, K. J. Painter, H. N. P. Chau, "Spatial pattern formation in chemical and biological systems", *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* **93**, 3601 (1997).
- [14] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper, "Experimental evidence of a sustained standing turing-type nonequilibrium chemical pattern", *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2953 (1990).
- [15] Q. Ouyang, H. L. Swinney, "Transition from a uniform state to hexagonal and striped Turing patterns", *NATURE* **352**, 610 (1991).
- [16] A. K. Horváth, M. Dolnik, A. P. Munuzuri, A. M. Zhabotinsky, I. R. Epstein, "Control of Turing structures by periodic illumination", *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2950 (1999).
- [17] M. Watzl, A. F. Münster, "Control of mosaic and Turing patterns by light and electric field in the methylene blue-sulfite-oxygen system", *J. Phys. Chem. A* **102**, 2540 (1998).
- [18] Á. Tóth, I. Lagzi, D. Horváth, "Pattern formation in reaction-diffusion systems: cellular acidity fronts", *J. Phys. Chem.* **100**, 14837 (1996).
- [19] I. Lengyel, I. R. Epstein, "A chemical approach to designing Turing patterns in reaction-diffusion systems", *PNAS* **89**, 3977 (1992).
- [20] I. Nagypál, G. Peintler, "A family of magnetic field dependent chemical waves", *Inorg. Chem.* **33**, 2077 (1994).
- [21] T. Bánsági, Jr. , D. Horváth, Á. Tóth, "Convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells", *Phys. Rev. E* **68**, 026303 (2003).
- [22] A. B. Finlayson, J. H. Merkin, "Creation of spatial structure by an electric field applied to an ionic cubic autocatalator system", *J. Eng. Math.* **38**, 279 (2000).
- [23] B. Schmidt, P. De Kepper, S. C. Müller, "Destabilization of Turing structures by electric fields", *Phys. Rev. Lett.* **90**, 118302 (2003).
- [24] K. Showalter, "Quadratic and cubic reaction-diffusion fronts", *Nonlinear Science Today* **4** (1995).

- [25] Wim van Saarloos, *Front propagation into unstable states*, Preprint submitted to Physics Reports (2003).
- [26] D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott, K. Showalter, "Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts", *J. Chem. Phys.* **98**, 6332 (1993).
- [27] É. Jakab, D. Horváth, Á. Tóth, J. Merkin, S. K. Scott, "The effect of reversible binding of the autocatalyst on the lateral instability of reaction fronts", *Chem. Phys. Lett.* **342**, 317 (2001).
- [28] R. J. Field, M. Burger, *Oscillations And Travelling Waves In Chemical systems*, Chapter 10-11, "A Wiley-Interscience publication" (1985).
- [29] D. Šnita, H. Ševčíková, J. Lindner, M. Marek, J.H. Merkin, "Capillary electrophoresis with chemical reaction: effect of ionic strength", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 213 (1998).
- [30] A. Münster, "Simulation of stationary chemical patterns and waves in ionic reactions", *Discrete and continuous dynamical systems -Series B* **2**, 35 (2002).
- [31] S. Schmidt, P. Ortoleva, "A new chemical wave equation for ionic systems", *J. Chem. Phys.* **67**, 3771 (1977).
- [32] H. Ševčíková, M. Marek, "Chemical waves in electric field", *Physica D* **9**, 140 (1983).
- [33] R. Feeney, S. L. Schmidt, P. Ortoleva, "Experiments on electric field-BZ chemical wave interactions: annihilation and the crescent wave", *Physica D*, 536 (1981).
- [34] H. Ševčíková, J. Kosek, M. Marek, "Splitting of 2D waves of excitation in a direct current electric field", *J. Phys. Chem.* **100**, 1666 (1996).
- [35] S. L. Schmidt, "Electric field effects on BZ chemical waves: wave annihilation at negative fields", *J. Chem. Phys.* **79**, 5939 (1983).
- [36] J. Harrison, K. Showalter, "Propagating acidity fronts in the iodate-arsenous acid reaction", *J. Phys. Chem.* **90**, 225 (1986).

- [37] J. H. Merkin, H. Ševčíková, "Travelling waves in the iodate–arsenous acid system", *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**,91 (1999).
- [38] D. Šnita, H. Ševčíková, M. Marek, J. H. Merkin, "Ionic autocatalytic reaction fronts in electric fields", *J. Phys. Chem.* **100**,18740 (1996).
- [39] L. Forštová, H. Ševčíková, M. Marek, J. H. Merkin, "Influence of external electric fields on reaction fronts in the iodate–arsenous acid system", *J. Phys. Chem.* **104**, 9136 (2000).
- [40] D. Horváth, K. Showalter, "Instabilities in propagating reaction–diffusion fronts of the iodate–arsenous acid reaction", *J. Chem. Phys.* **102**, 2471 (1994).
- [41] D. Horváth, Á. Tóth, "Turing patterns in a single step autocatalytic reaction", *J. Chem. Soc. , Faraday Trans.* **93**, 4301 (1997).
- [42] F. Fecher, F. W. Schneider, A. F. Münster, "Chemical instability induced by an electric field", *J. Phys. Chem.* **104**, 8715 (2000).
- [43] A. F. Münster, M. Watzl, F. W. Schneider, " Two –dimensional Turing–like patterns in the PA–MBO–System and effects of an electric field", *Physica Scripta.* **T67**, 52 (1999).
- [44] Á. Tóth, D. Horváth, W. van Saarloos, "Lateral instabilities of cubic autocatalytic reaction fronts in a constant electric field", *J. Chem. Phys.* **111**, 10964 (1999).
- [45] S. K. Scott, *A kémiai hullámok és a szívroham*,
<http://www.kfki.hu/cheminfo/hun/eloado/bz/sziv.html>.
- [46] Scheuring István, *Kaotikus jelenségek a biológiában*,
[http://www.kfki.hu/\(hu\)/cheminfo/TermVil/tv98/tv9808/kaotikus.html](http://www.kfki.hu/(hu)/cheminfo/TermVil/tv98/tv9808/kaotikus.html).
- [47] I. Nagypál, I. R. Epstein, "Fluctuations and stirring rate effects in the chlorite–thiosulfate reaction", *J. Phys. Chem.* **90**, 6285 (1986).
- [48] Á. Tóth, B. Veisz, D. Horváth, "Diffusion–driven front instability in a three–dimensional medium", *J. Phys. Chem.* **102**, 5157 (1998).

- [49] F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P. DeKepper, "Reaction–diffusion patterns of the chlorite–tetrathionate system in a conical geometry", *J. Phys. Chem.* **107**, 4452 (2003).
- [50] Á. Tóth, D. Horváth, A. Siska, "Velocity of propagation in reaction–diffusion fronts of the chlorite–tetrathionate reaction", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 73 (1997).
- [51] A. K. Horváth, "A three–variable model for the explanation of the "supercatalytic" effect of hydrogen ion in the chlorite–tetrathionate reaction", *J. Phys. Chem.* **109**, 5124 (2005).
- [52] A. K. Horváth, I. Nagypál, I. R. Epstein, "Three autocatalysts and self–inhibition in a single reaction: a detailed mechanism of the chlorite–tetrathionate reaction", *Inorg. Chem.* **45**, 9877 (2006).
- [53] D. Horváth, Á. Tóth, "Diffusion-driven front instabilities in the chlorite-tetrathionate reaction", *J. Chem. Phys.* **108**, 1447 (1997).
- [54] <http://szilagyl.web.elte.hu/Gyak-2007/Gyak05~06-javPG.doc>.
- [55] E. Kreyszig, *Advanced engineering mathematics*, 606-614 oldalak, Wiley & Sons, Inc., Singapore (1993).
- [56] 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 (2004).
- [57] Jakab Éva, *Autokatalizátor elvonásának hatása frontreakciókra*, doktori értekezés, Szeged, 2004.
- [58] Tél Tamás, Gruiz Márton, *Kaotikus dinamika*, Nemzeti Tankönyvkiadó (2002).
- [59] P. Gray, S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Chapter 10-11, Clarendon Press (1990).
- [60] R. Seydel, *Practical Bifurcation and Stability Analysis*, Springer–Verlag (1994).
- [61] Kiss László, *Az elektrokémia alapjai*, Műszaki Könyvkiadó (1983).

- [62] Móricz Ferenc, *Differenciálegyenletek numerikus módszerei*, Poligon (1998).
- [63] A. C. Hindmarsh, A. G. Taylor, *PVODE and KINSOL: Parallel software for differential and nonlinear systems*, Technical Report UCRL-ID-129739, LLNL (1998).
- [64] E. Anderson et al, *LAPACK user's guide*, Soc. for Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia (1999).
- [65] *CRC handbook of Mathematical Sciences*, szerkesztette W. H. Beyer; 656. oldal, CRC Press, Florida (1987).
- [66] J. Schnakenberg, "Simple chemical reaction systems with limit cycle behaviour", *J. Theor. Biol.* **81**, 389 (1979).
- [67] E. Mosekilde, O. Jensen, "Simulation of Turing patterns in a chemical reaction–diffusion system", *SAMS*, **18–19**, 45 (1995).
- [68] D. Horváth, *Instabilities in Reaction–Diffusion Fronts*, Dissertation, Morgantown, 1994.
- [69] Evanyics Tímea, *Migrációvezérelt laterális instabilitás autokatalitikus reakciókban*, diplomadolgozat, Szeged, 2007.

Köszönetnyilvánítás

Szeretnék köszönetet mondani Dr. Visy Csabának, hogy munkámat a Fizikai Kémia Tanszéken végezhettem.

Köszönöm programvezetőmnek, Dr. Nagypál Istvánnak, és különösképpen témavezetőimnek, Dr. Tóth Ágotának és Dr. Horváth Dezsőnek segítségüket, építő kritikáikat.

Köszönet a tanszék dolgozóinak – Ibolyának, Terinek, Szilviának, Györgyinek és Áginak –, valamint PhD-hallgató munkatársaimnak – Taminak és Tamásnak– kedvességükért és barátságukért.

Köszönöm családom tagjainak, valamint Adamik Gyöngyvérnek, hogy kitartásra sarkalltak, s hogy biztos támaszt nyújtottak az elmúlt években.

Köszönöm Dr. Imre Gabriellának, amiért tartotta bennem a lelket.

Külön köszönet Pintér Gábornak és dr. Mohácsi Árpádnak, hogy rávilágítottak munkám fontosságára.