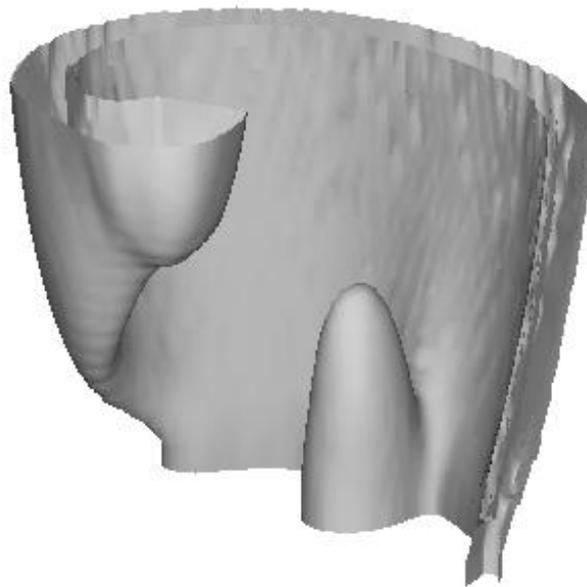


Matthias Woltering

Chaos und Turbulenz in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion



Dezember 2001

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades des
Fachbereichs Physik der Universität Dortmund

vorgelegt von

Dipl. Phys. Matthias Woltering

Betreuer der Arbeit: Prof. Dr. Mario Markus
Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie
Dortmund

Koreferent: Prof. Dr. Joachim Stolze
Lehrstuhl für Theoretische Physik I
Universität Dortmund

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Belousov-Zhabotinsky-Reaktion	1
1.1.1	Reaktionsmechanismus	1
1.1.2	Oregonator-Modell	3
1.1.3	Zeitliche Dynamik	5
1.2	Chemische Wellen	6
1.3	Photosensitive BZ-Reaktion	9
1.4	Instabilitäten	10
2	'Riddled basins'-ähnliche Einzugsgebiete transienter chaotischer Systeme	13
2.1	'Riddled basins'	13
2.2	Transientes Chaos – Krise	14
2.3	Zeitlich konstante Einzugsgebiete	16
2.4	Transiente 'riddled basins'	21
2.4.1	Die logistische Gleichung als Modellsystem	21
2.4.1.1	Numerische Bestimmung von $f(\epsilon)$	21
2.4.1.2	Theoretische Bestimmung von $f(\epsilon)$	23
2.4.2	Transiente 'riddled basins' in der BZ-Reaktion	29
2.5	Diskussion	33
3	Einfluss von Methanol auf die BZ-Reaktion	35
3.1	Zeitliche Phänomene	36
3.1.1	Experimenteller Aufbau	36
3.1.2	Verfahren und Messungen	37

3.1.2.1	Rezeptur	37
3.1.2.2	Verfahren	38
3.1.3	Digitalisierung und Datenauswertung	39
3.1.4	Ergebnisse	39
3.1.5	Simulationen	42
3.2	Raumzeitliche Phänomene	47
3.2.1	Experimente	47
3.2.1.1	Experimenteller Aufbau zur Beobachtung von Spiralwellen	47
3.2.1.2	Experimenteller Aufbau zur Beobachtung der vertikalen Konzentrationsverteilung	48
3.2.1.3	Präparation des BZ-Systems	49
3.2.1.4	Ergebnisse	51
3.2.2	Simulationen	61
3.2.2.1	Modifiziertes Oregonator-Modell	61
3.2.2.2	Ergebnisse	63
3.3	Diskussion	71
4	Kontrolle von Turbulenz	75
4.1	Wellenaufspaltung	76
4.2	Experimente: Löschung turbulenter BZ-Systeme	80
4.2.1	BZ-Reaktion in inhomogenen Medien	80
4.2.1.1	Experimenteller Aufbau und Verfahren	80
4.2.1.2	Ergebnisse	81
4.2.2	BZ-Reaktion unter Methanoleinfluss	83
4.2.2.1	Experimenteller Aufbau und Verfahren	83
4.2.2.2	Ergebnisse	84
4.3	Simulationen turbulenter Strukturen	85

Inhaltsverzeichnis	v
4.3.1 Erweitertes Bär-Eiswirth-Modell	85
4.3.2 Entwicklung der Turbulenz	86
4.3.3 Turbulenzlöschung	87
4.4 Diskussion	95
Zusammenfassung	97
Danksagung	99
Literaturverzeichnis	101
A Anhang	109
A.1 Der Ruthenium-Katalysator	109
A.2 Der Ferroin-Katalysator	109
A.3 Herstellung von Silicahydrogelen	109

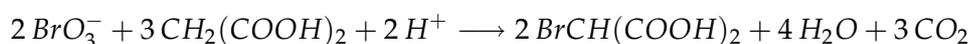
1 Einleitung

1.1 Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Zu Beginn der 50er Jahre entdeckte der Biochemiker Boris Pavlovitsch Belousov bei Untersuchungen von Modellsystemen für den Zitronensäurezyklus in einer wässrigen Lösung aus Zitronensäure, Kaliumbromat, Schwefelsäure und Cersulfat periodische Farbumschläge. Die damals vorherrschende Lehrmeinung hielt solche Schwingungen jedoch aufgrund der scheinbaren Verletzung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik für unmöglich. Aus diesem Grund fand sich zunächst keine Zeitschrift, die seine Ergebnisse veröffentlichte. Schließlich wurde Belousovs Manuskript lediglich in einer von seinem Institut herausgegebenen Publikation über Strahlungsmedizin veröffentlicht [1]. Anatol Zhabotinsky führte ab 1961 die Untersuchungen weiter [2,3] und machte die Reaktion zusammen mit Arthur Winfree auch in der nicht-sowjetischen Öffentlichkeit bekannt [4,5].

1.1.1 Reaktionsmechanismus

Für die komplexen chemischen Vorgänge in der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) sind mittlerweile sehr detaillierte chemische Reaktionsmodelle aufgestellt worden (ein 80 Reaktionsschritte umfassendes Modell ist z.B. in [6] zu finden). Ausgehend von diesen Informationen kann durch die Bewertung der Relevanz von einzelnen Teilreaktionen und intermediären Komponenten eine schrittweise Reduktion der beteiligten Reaktionsschritte durchgeführt werden. Die resultierenden elementaren Reaktionsschritte erlauben schließlich die Aufstellung von niedrigdimensionalen Differentialgleichungssystemen durch dessen Studium ein tieferes Verständnis der beteiligten nichtlinearen Prozesse möglich wird. Im Detail soll hier nun der von Field, Körös und Noyes aufgestellte Reaktionsmechanismus (FKN-Modell [7]) vorgestellt werden, der die wesentlichen Reaktionen in drei Prozessschritte einteilt. In der chemischen Gesamtbilanz wird Malonsäure ($\text{CH}_2(\text{COOH})_2$) durch Bromat (BrO_3^-) im sauren Milieu zu Brommalonsäure ($\text{BrCH}(\text{COOH})_2$) oxidiert:



In Abwesenheit eines Katalysators läuft die Reaktion monoton in ihr thermodynamisches Gleichgewicht. Erst bei Zugabe eines geeigneten Redoxkatalysators zur Reaktionslösung, wie z.B. Ferroin oder Rutheniumbipyridil, ist ein komplexes Systemverhalten (z.B. Oszillationen) zu beobachten. Die drei Prozesse des FKN-Modells sind unterteilt in nichtradikalische Reaktionen (Prozess A), radikalische Reaktionen (Prozess B) und einer Kopplungsreaktion zwischen den Prozessen A und B (Prozess C). Je nach Konzentration der 'Schaltervariablen' Bromid (Br^-) folgt die BZ-Reaktion entweder hauptsächlich Prozess A oder Prozess B. Die einzelnen Reaktionsschritte findet man unten unter der Überschrift 'FKN-Modell'.

In den nichtradikalischen Reaktionsschritten wird in der ersten Stufe (1), durch Reaktion von Bromid und Bromat, Brom erzeugt. In der zweiten Stufe (2) erfolgt die Bromierung der Malonsäure. Zusammengefasst (1+2) entsteht im Prozess A unter Verbrauch von Bromid Brommalonsäure. Die Konzentration der nur als Zwischenprodukt auftretenden bromigen Säure ($HBrO_2$) ist dabei sehr gering.

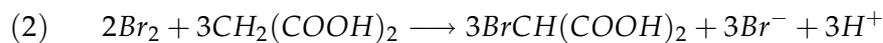
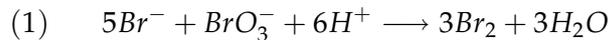
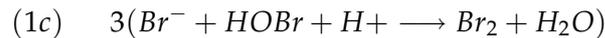
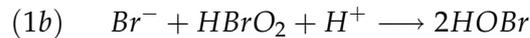
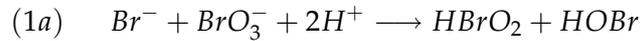
Nachdem durch Prozess A die Bromid-Konzentration unter einen kritischen Wert gesunken ist, kann Prozess B einsetzen. Dieser zeichnet sich durch die autokatalytische Produktion von bromiger Säure bei gleichzeitiger Oxidation des Katalysators aus (3). Prozess A kommt nach kurzer Zeit zum Erliegen, da das noch vorhandene Bromid durch die stark ansteigende Konzentration an bromiger Säure in Reaktion (1b) vernichtet wird. Die sog. Disproportionierungsreaktion (4) sorgt für eine Limitierung der exponentiell ansteigenden Konzentration an bromiger Säure. Prozess B zeichnet sich damit durch eine hohe Konzentration an bromiger Säure und eine sehr niedrige Bromidkonzentration aus.

Die Möglichkeit einer oszillierenden Reaktion ist erst gegeben, wenn nach Prozess B wieder Prozess A Oberhand gewinnt. Das gewährleistet Prozess C, indem einerseits der oxidierte Katalysator in seine reduzierte Form überführt und gleichzeitig Bromid erzeugt wird (5). Dieser Prozess kann jedoch erst dann ablaufen, wenn im Prozess B eine genügend hohe Konzentration an oxidiertem Katalysator erzeugt wurde. Steigt die in Prozess C erzeugte Bromidkonzentration über einen kritischen Wert, kann wiederum Prozess A ablaufen. Damit ist der für eine schwingende Reaktion notwendige Zyklus komplett. Zusammenfassend kann man die Prozesse (Pr.) folgendermaßen beschreiben:

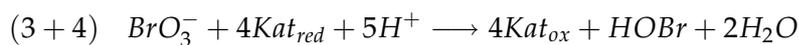
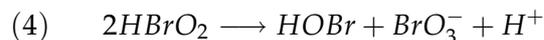
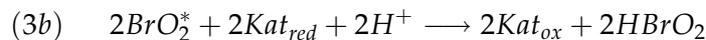
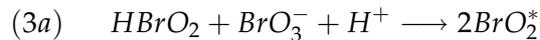
- Pr. A: $[HBrO_2]$ niedrig; Br^- -Verbrauch bis $[Br^-] < [Br^-]_{crit} \Rightarrow$ Pr. B
- Pr. B: Autokatalyse von $[HBrO_2]$; $Kat_{red} \rightarrow Kat_{ox}$ bis $[Kat_{ox}] > [Kat_{ox}]_{crit} \Rightarrow$ Pr. C
- Pr. C: Reduktion von Kat_{ox} ; Br^- -Produktion bis $[Br^-] > [Br^-]_{crit} \Rightarrow$ Pr. A

FKN-Modell der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

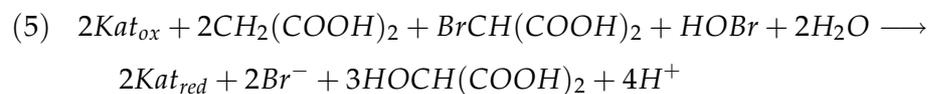
Prozess A: (nichtradikalisch)



Prozess B: (radikalisch)



Prozess C: (Rückkopplung)



1.1.2 Oregonator-Modell

Aus dem gerade diskutierten FKN-Modell lässt sich ein Differentialgleichungssystem aufstellen, mit dessen Hilfe sich experimentelle Ergebnisse zumindest qualitativ beschreiben lassen. Das von Field und Noyes 1974 aufgestellte Oregonator-Modell beschreibt das kinetische Verhalten der räumlich homogenen BZ-Reaktion. Es basiert auf lediglich fünf Reak-

tionsschritten an denen insgesamt sechs chemische Komponenten beteiligt sind. Drei dieser Komponenten sind entweder End- oder Zwischenprodukte, die in guter Näherung als konstant angesehen werden können. Für die drei übrigen Komponenten lässt sich ein Differentialgleichungssystem aufstellen, wobei von den in der folgenden Übersicht dargestellten Teilreaktionen des FKN-Modells ausgegangen wird.

<i>FKN</i>	<i>Oregonator</i>	<i>Dynamik</i>
Prozess A		
(1a)	$A + W \xrightarrow{k_1} U + P$	langsame, geschwindigkeitsbestimmende Reaktion
(1b)	$U + W \xrightarrow{k_2} 2P$	schnelle Reaktion; Br^- Verbrauch
Prozess B		
(3)	$A + U \xrightarrow{k_3} 2U + 2V$	autokatalytische Produktion von $HBrO_2$
(4)	$2U \xrightarrow{k_4} A + P$	Disproportionierung: Limitierung der $HBrO_2$ -Konzentration
Prozess C		
(5)	$B + V \xrightarrow{k_5} hW$	Regeneration von Katalysator und Produktion von Br^-

Folgende Abkürzungen werden benutzt:



k_i : Geschwindigkeitskonstanten h : stöchiometrischer Faktor.

Der stöchiometrische Faktor h in Prozess C gibt die mittlere Anzahl der pro Reduktionsvorgang erzeugten Bromidionen an und liegt je nach verwendetem Rezept zwischen 0.1 und 2 (siehe [8]). Die oben gezeigten Reaktionsschritte ergeben folgendes Oregonator-Differentialgleichungssystem, wobei die Variablen nun die Konzentrationen der jeweiligen chemischen Komponenten bezeichnen:

$$\frac{dU}{dt} = k_1 AH^2W - k_2 HUW + k_3 AHU - 2k_4 U^2 \quad (1.1.2)$$

$$\frac{dW}{dt} = -k_1 AH^2W - k_2 HUW + hk_5 V \quad (1.1.3)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_3 AHU - k_5 BV \quad (1.1.4)$$

Mit H wird dabei die Säurekonzentration $[H^+]$ bezeichnet. Die hypobromige Säure P ist in den Reaktionsgleichungen ein reines Endprodukt, sodass sie in den Differentialgleichungen nicht auftritt. Für die Geschwindigkeitskonstanten finden sich unterschiedliche Werte in der Literatur. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen werden die von Tyson [9] als 'Lo' Werte bezeichneten Konstanten benutzt (siehe Abschnitt 3.2.2.1).

Das gerade abgeleitete 3-Variablen Differentialgleichungssystem kann auf ein 2-Variablen System reduziert werden, da nach Keener (siehe [10]) die Bromidkonzentration eliminiert werden kann. Da Glg. (1.1.3) sehr schnell zu Quasistationarität führt, gilt in erster Näherung $dW/dt = 0$. Diese Bedingung ermöglicht das Auflösen von Glg. (1.1.3) nach W , welche dann in Glg. (1.1.2) und (1.1.4) eingesetzt werden kann. Als Ergebnis erhält man die folgenden Gleichungen:

$$\frac{dU}{dt} = k_3AHU - 2k_4U^2 - hk_5BV \frac{U - k_1AH/k_2}{U + k_1AH/k_2} \quad (1.1.5)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_3AHU - k_5BV. \quad (1.1.6)$$

Eine quantitative Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation kann aufgrund der starken Vereinfachung der Oregonator-Modellgleichungen nicht erwartet werden. Insbesondere die Rückkopplungsreaktion (Prozess C) beruht im wesentlichen auf chemischer Intuition denn auf einer genauen Analyse. Neuere kinetische Untersuchungen zeigen, dass bei der Reduktion des Katalysators im Prozess C, 66 Teilreaktionen eine Rolle spielen [6]. Eine systematische Vereinfachung dieser Reaktionen erlaubt die Ableitung genauerer Modelle, die auch einen quantitativen Vergleich mit experimentellen Daten ermöglichen (siehe Abschnitt 3.1.5).

1.1.3 Zeitliche Dynamik

Untersuchungen der rein zeitlichen Dynamik von räumlich homogenen BZ-Systemen lieferte eine Vielzahl interessanter Phänomene. Neben periodischen Oszillationen konnten sowohl Bistabilität als auch chaotisches Verhalten festgestellt werden. Experimentelle Beobachtungen solcher Schwingungen erfolgen entweder in einfachen Rührgefäßen oder in speziellen Durchflussreaktoren (CSTR: 'continuous flow stirred tank reactor'). Durch den ständigen Zufluss von Edukten bei gleichzeitigem Abfluss verbrauchter Chemikalien kann in solchen Reaktoren das Verhalten der Reaktion bei festen Randbedingungen untersucht werden. Chaotische chemische Schwingungen in einem CSTR wurden zum ersten Mal 1977 von Schmitz et al. [11] beobachtet. Seitdem wurden durch Variation von z.B. Temperatur,

Flussrate oder Konzentrationen verschiedene Parameterbereiche, in denen chaotisches Verhalten nachweisbar ist, mit solchen Durchflussreaktoren gefunden (siehe [12–14]). Eine Modellierung von chaotischen Schwingungen mit dem Oregonator-Modell ist durch den stark vereinfachten Prozess C nicht möglich. Dies gelingt erst durch Einführung einer zweiten Rückkopplungsschleife über die Variable Brommalonsäure [15, 16]. In ähnlichen Modellen wurden sowohl das Phänomen der Periodenverdopplungskaskade [17] als auch Übergänge zu transientem Chaos [18] durch das Auftreten einer sog. Krise (siehe Abschnitt 2.2) gefunden. In letzter Zeit richtet sich ein Hauptaugenmerk auf die Untersuchung von gekoppelten Durchflussreaktoren. Die Kopplung wird hierbei entweder durch im Fluss regelbare Verbindungen zwischen den Einzelreaktoren ('mass-coupling') oder elektrisch durch Verbindung mit Elektroden realisiert [19]. Experimentell konnten in diesen Systemen beispielsweise verschiedene Synchronisierungsmoden, Annihilation von Schwingungen, quasiperiodische und chaotische Schwingungen beobachtet werden [20–22]. Durch Simulationen mit gekoppelten Modellsystemen konnten sowohl einige dieser Phänomene verifiziert werden [23] als auch sogenannte 'riddled basins' (siehe Abschnitt 2.1) nachgewiesen werden [24].

1.2 Chemische Wellen

Für die Ausbildung räumlicher Strukturen sind neben Reaktionsprozessen zusätzliche Transportprozesse notwendig. In der BZ-Reaktion wird der Transport durch die Diffusion der Reaktanden ermöglicht. In gerührten Systemen können sich durch die ständige Homogenisierung keine lokalen Konzentrationsgradienten einstellen. In ungerührten Systemen hingegen sind solche Gradienten möglich, wobei es durch die zusätzlich auftretenden Diffusionsprozesse zu einer Ausbreitung der Störung kommen kann.

In Abbildung 1.2.1 ist der Prozess der Wellenausbreitung anhand von Konzentrationsprofilen dargestellt. Eine überschwellige Störung der autokatalytischen Variablen ($U > U_s$) in einem lokalen, erregbaren Raumbereich wird durch die autokatalytische Reaktion verstärkt (zu sehen an der anwachsenden Aktivatorkonzentration zwischen Abb. 1.2.1 a und b) und führt zu einem lokalen Konzentrationsgradienten. Die dadurch ausgelösten Diffusionsprozesse erhöhen die autokatalytische Variable in benachbarten Volumenelementen, die dadurch gleichermaßen zur Autokatalyse angeregt werden. Durch fortschreitende Stimulierung benachbarter Elemente kann sich daher eine sog. Erregungswelle ausbreiten. Mit steigender Aktivatorkonzentration beginnt auch die Produktion des Inhibitors (Abb. 1.2.1 a-b), der in weiteren Verlauf für einen Abbau des Aktivators sorgt (Abb. 1.2.1 c). Aus einer anfänglichen Störung bilden sich so zwei in entgegengesetzte Richtungen laufende Wellenfronten (Abb. 1.2.1 d), die gekennzeichnet sind durch eine erhöhte Aktivatorkonzentration

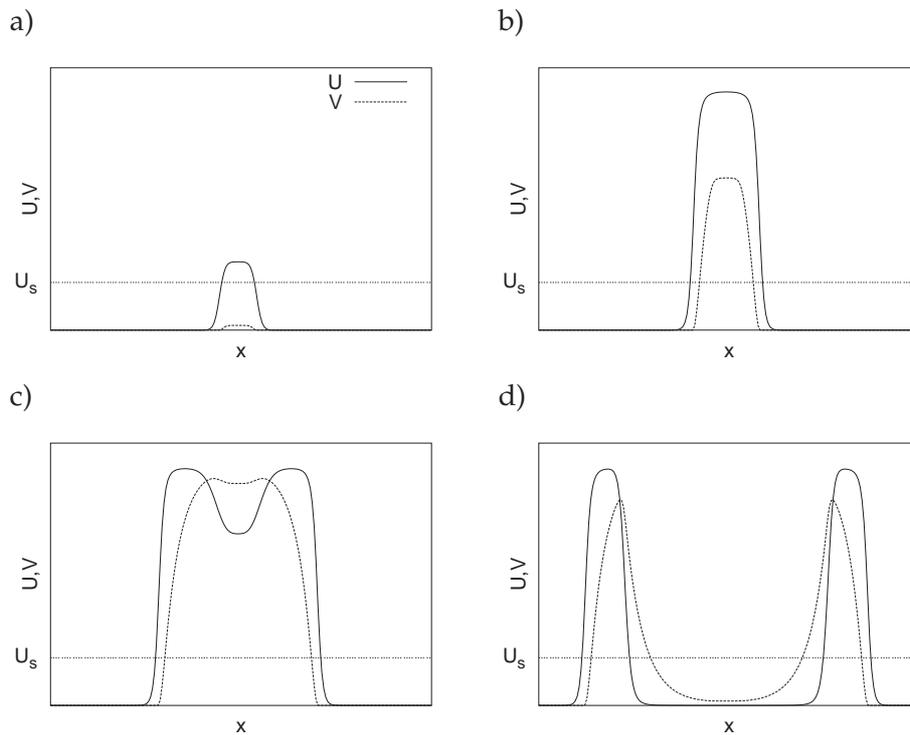


Abbildung 1.2.1: Darstellung der räumlichen Konzentrationsverteilung von Aktivator (U) und Inhibitor (V) zu verschiedenen Zeiten.

an der vorderen Wellenfront und eine erhöhte Inhibitorkonzentration am Wellenrücken. Eine Ausbreitung ist durch die refraktäre Zone am Wellenrücken im Allgemeinen nur in eine Richtung möglich. Durch geeignete äußere Einflüsse ist jedoch auch ein Aufspalten einer Wellenfront in zwei in entgegengesetzte Richtungen laufende Wellen möglich (siehe Abschnitt 4.1).

In oszillatorischen Medien können neben den diffusionsgetriebenen Erregungswellen auch sogenannte Phasenwellen auftreten. Diese Wellen entstehen durch eine ortsabhängige Phasenverschiebung der intrinsischen Oszillation des Mediums und können daher beliebig große Geschwindigkeiten annehmen.

Diffusionsprozesse werden physikalisch durch das 2. Ficksche Gesetz beschrieben:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 x_i \quad (1.2.1)$$

wobei mit D_i die Diffusionskonstanten bezeichnet werden. Die allgemeine Form der Differentialgleichungen zur Beschreibung von Reaktions-Diffusions Systemen lautet somit:

$$\frac{\partial x_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 x_i + f_i(\vec{x}, \vec{p}). \quad (1.2.2)$$

Bereits Anfang des 20. Jahrhunderts wurden solche Systeme experimentell untersucht. Luther [25] beobachtete sich ausbreitende Reaktionsfronten in einem sauren Permanganat-Oxalat Medium und konnte bereits eine von der Diffusionskonstanten D der autokatalytischen Substanz und der Geschwindigkeitskonstanten k der autokatalytischen Reaktion abhängige Wellengeschwindigkeit angeben:

$$v \propto \sqrt{kD}. \quad (1.2.3)$$

Erregungswellen unterscheiden sich von klassischen Wellen in erster Linie dadurch, dass keine Interferenzerscheinungen beobachtet werden. Im Gegensatz zu Wellen aus z.B. der Akustik oder Elektrodynamik löschen sich aufeinandertreffende Erregungsfronten aus. Die Ursache dieser Annihilation ist der refraktäre Wellenrücken, der eine gegenseitige Durchdringung der Fronten unmöglich macht. Einige Eigenschaften von Erregungswellen sind jedoch den klassischen Wellen ähnlich. So konnte beispielsweise eine Brechung von Erregungsfronten an Grenzschichten beobachtet werden [26]. Des Weiteren existiert eine Abhängigkeit zwischen der Wellenzugfrequenz und der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Bei sinkenden Abständen zwischen einzelnen Wellenfronten wird im Allgemeinen eine abnehmende Wellengeschwindigkeit beobachtet. Es existiert weiterhin ein minimaler Abstand zwischen den Wellen, der nicht unterschritten werden kann ohne dass sich aufeinanderfolgende Wellen stören. Eine Ableitung dieser Dispersionsrelation findet sich in [8, 10]. Sie ergibt sich auch aus Simulationen mit zellulären Automaten [27]. In letzter Zeit konnte mit Hilfe von raumzeitlichen Durchflussreaktoren eine erstaunlich einfache Gleichung für die Dispersion angegeben werden [28, 29]:

$$v(T) = v_{\infty} \tanh(T/T_*). \quad (1.2.4)$$

Hier bezeichnet v_{∞} die Wellengeschwindigkeit für unendlich große Wellenfrontabstände, T die Periodenlänge und T_* die Umdrehungsperiode einer Spiralwelle des betrachteten Mediums.

Als weitere wichtige Eigenschaft soll hier noch kurz auf die Krümmungs-Geschwindigkeits-Beziehung eingegangen werden. In räumlich zweidimensionalen Systemen hängt die Geschwindigkeit einer Wellenfront von ihrer Krümmung K ab. Dabei breiten sich konkave Wellenfronten schneller aus als konvexe. Anschaulich lässt sich das durch die Diffusion der autokatalytischen Substanz verstehen. Als Ausgangspunkt wird eine ebene Welle angenommen. Tritt nun eine Fluktuation auf, sodass die Welle eine konkave Form zeigt, wird die lokale Aktivatorkonzentration an dieser Störstelle durch zusätzliche Diffusion von der Wellenfront in Richtung der Wellenausbreitung erhöht. Eine erhöhte Aktivatorkonzentration hat eine größere Wellengeschwindigkeit zur Folge, sodass die Störstelle ausgeglichen wird. Im Gegensatz dazu wird bei konvexen Wellenfronten die lokale Aktivatorkonzentration vor der Wellenfront erniedrigt; eine Wellenfront mit kleinem Krümmungsradius ist langsamer als

eine mit großem Krümmungsradius. Eine analytische Berechnung mittels des Oregonator-Modells liefert folgende lineare Beziehung [10]:

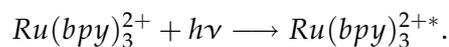
$$v = v_0 - D K, \quad (1.2.5)$$

wobei v_0 die Geschwindigkeit einer ebenen Wellenfront, D die Diffusionskonstante der auto-katalytischen Variablen und K die Krümmung der Wellenfront bezeichnet. Ein Konsequenz dieser auch Eikonal-Gleichung genannten Beziehung ist die Existenz eines kritischen Radius R_{krit} unter dem keine Wellenausbreitung mehr möglich ist. Durch lineare Extrapolation kann dieser Radius mit $R_{krit} = D/v_0$ angegeben werden, wobei $R = 1/K$ gilt.

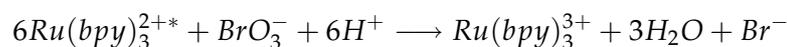
1.3 Photosensitive BZ-Reaktion

Eine Beeinflussung von Erregungswellen in der Belousov-Zhabotinsky Reaktion durch Licht gelingt mittels Verwendung des photosensitiven Redoxkatalysators Rutheniumbipyridil. Andere Katalysatoren zeigen entweder keine (Cer) oder nur schwache (Ferriin) Photosensitivität. Der metallorganische Komplex $Ru(bpy)_3^{2+}$ (Ruthenium(II)-tris(2,2'-bipyridil)) ist aus drei Bipyridilmolekülen aufgebaut, die ein zentrales Rutheniumatom oktaedrisch umgeben. Die Summenformel des verwendeten Salzes lautet $Ru(C_{10}H_8N_2)_3SO_4$.

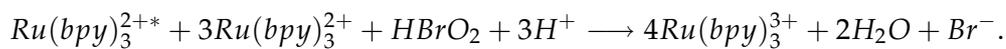
Verschiedene Autoren haben den Einfluss von Licht auf räumlich homogene Rutheniumkatalysierte BZ-Reaktionen untersucht [30,31]. Dabei konnte eine signifikante Abnahme von Amplitude und Periodenlänge bei Einstrahlung von sichtbarem Licht festgestellt werden. Bei sehr hohen Lichtintensitäten konnten die Oszillationen vollständig unterdrückt werden. Durch Verwendung von spektrophotometrischen Methoden zur Messung der $Ru(bpy)_3^{2+}$ -Konzentration sowie Bromid-sensitiven Elektroden konnten im wesentlichen zwei Mechanismen für die beobachteten Phänomene verantwortlich gemacht werden. Im ersten Schritt wird der (reduzierte) Rutheniumkomplex durch Lichtabsorption angeregt:



Durch diesen angeregten Komplex werden im zweiten Schritt Reaktionen ausgelöst, in denen der Inhibitor Bromid erzeugt wird. In der Literatur herrscht Uneinigkeit über den genauen Ablauf dieser Reaktion. Während Jinguij et al. [30] folgenden Reaktionsmechanismus für wahrscheinlich halten:



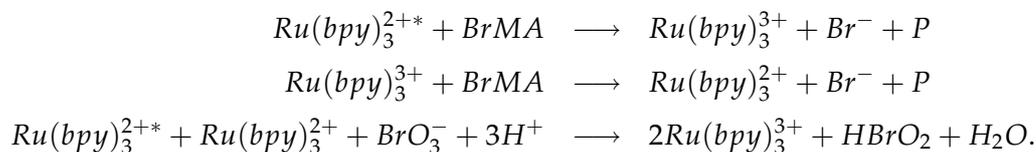
nehmen Hanazaki et al. [32] eine andere Reaktion an:



Eine Alternative wird von Yamaguchi et al. [33] angegeben:



wobei n in der Größenordnung von 1.5 liegt. Nach einer recht aktuellen Veröffentlichung von Kádár et al. [34] wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der von der lichtinduzierten Produktion der autokatalytischen Variablen (bromige Säure) durch Bromat begleitet ist:



Mit P werden organische Produkte bezeichnet.

In räumlich ausgedehnten BZ-Medien ermöglicht die Photosensitivität eine Beeinflussung sowohl der globalen als auch der lokalen Dynamik. Eine Vielzahl an Phänomenen konnten beobachtet werden, von denen einige hier beschrieben werden sollen. Ein stationärer Beleuchtungsgradient führt zu einer Drift der Spiralwellen in Richtung höherer Lichtintensitäten [35]. Unter Zuhilfenahme eines Lasers ist sowohl ein Verankern der Spiralspitze an dem Lichtpunkt als auch eine kontrollierbare Bewegung der Spirale möglich. Diese Technik gestattet es, mehrarmige Spiralen zu erzeugen [36] oder mäandernde Spiralen (Spiralspitze folgt einer Epi- oder Hypozykloide) zu stabilisieren [37]. In Abhängigkeit der globalen Beleuchtungsintensität konnte eine Vielzahl verschiedener Trajektorien von mäandernden Spiralspitzen beobachtet werden [38]. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass es bei einer Erhöhung der Lichtintensität oder der Sauerstoffkonzentration zu Wellenfrontinstabilitäten (sog. 'ripples') kommen kann [39, 40]. Eine Untersuchung der Trajektorien der Spiralspitzen unter diesen Bedingungen ergab, dass nur bei erhöhter Sauerstoffkonzentration diese Trajektorien ein chaotisches Verhalten zeigen, nicht jedoch bei Erhöhung der Lichtintensität [41].

1.4 Instabilitäten

Irreguläre Wellenmuster in der BZ-Reaktion können durch verschiedene Einflussfaktoren entstehen. Zwei Hauptkategorien lassen sich dabei unterscheiden. Einerseits die durch zu-

sätzlich wirkende Transportprozesse, wie z.B. Konvektion auftretenden Phänomene und andererseits chemisch induzierte Turbulenzen.

Bei Verwendung von reinen Lösungssystemen, in denen also keine Unterdrückung von Strömungen durch beispielsweise Einbettung in einem Gel vorhanden ist, kann durch die Verdunstung an der freien Oberfläche ein vertikaler Temperaturgradient entstehen. Diese Temperaturdifferenz ermöglicht das Auftreten von Rayleigh-Bénard-Konvektion, die sich durch waben- oder streifenförmige Konvektionszellen bzw. -rollen bemerkbar macht. Durch die Wechselwirkung zwischen Konvektionszellen und den chemischen Erregungswellen kann es zu Deformationen oder auch aufbrechenden Erregungsfronten kommen [42]. Beobachtet wurden Mosaikstrukturen [43] oder auch die Bildung von 'Nasen' an den Erregungsfronten, durch die nachfolgende Wellenfronten aufbrechen können und neue Spiralwellen bilden [44].

Eine weitere Möglichkeit zur Auslösung von Konvektion sind durch die Reaktion selbst hervorgerufenen lokale Dichteunterschiede. In speziellen BZ-Systemen konnte ein Aufbrechen von Erregungsfronten durch chemisch getriebene Konvektion beobachtet werden [45].

Für numerische Untersuchungen werden die Reaktions-Diffusionsgleichungen mit Termen erweitert, die die zusätzlichen Transportprozesse beschreiben. Biktashev et al. haben beispielsweise den Einfluss einer Scherströmung auf Spiralwellen untersucht [46], während Wilke den Zusammenhang zwischen Erregungswellen und dichtegetriebenen Strömungen betrachtete [47].

Im Gegensatz zu den gerade beschriebenen konvektiven Phänomenen treten die im folgenden gezeigten Instabilitäten in Medien auf, in denen Konvektion durch geeignete Maßnahmen unterdrückt wird. Eine Vermeidung von Konvektion kann beispielsweise durch die Verwendung von Gelen oder porösen Glasscheiben realisiert werden.

In geschlossenen Gel-Lösungs-Systemen wurden Wellenfrontinstabilitäten beobachtet, die auf eine Erhöhung der Bromidkonzentration durch äußere Einflüsse zurückzuführen sind. Je nach verwendetem Katalysator kann dies durch eine Erhöhung der Sauerstoffkonzentration der über der Lösung befindlichen Atmosphäre [40] (Ferroin oder Rutheniumbipyridil als Katalysator) oder durch Erhöhung der Lichtintensität [39, 40] (Rutheniumbipyridil als Katalysator) geschehen. In beiden Fällen kann ein Übergang von zunächst glatten Wellenfronten über wellenförmige Fronten ('ripples') zu aufbrechenden Erregungsfronten mit vielen einzelnen Wellenstücken ('frazzle gas') beobachtet werden.

Weiterhin treten turbulente Strukturen aufgrund körniger Substratstrukturen auf [48] (vgl. Abschnitt 4.2.1).

In jüngster Zeit wurden mittels offener Systeme neuartige Instabilitäten gefunden [49–53]. Für diese Versuche wurde ein aus zwei Hälften bestehender Durchflussreaktor benutzt, der eine dünne Trennwand aus porösen Glas besitzt. Durch eine asymmetrische Befüllung der Reaktionsbehälter kommt es erst in der porösen Glasscheibe zu einer Reaktion. Bei einer Variation der Konzentrationen wurden zwei Arten von Turbulenz festgestellt. In der Nähe des chemisch oxidierten Systemzustandes trat eine sog. Eckhaus-Instabilität auf, die durch vom Rand entstehende und nach einiger Zeit das gesamte Medium überdeckende turbulente Wellenfronten charakterisiert ist. Eine sog. 'Doppler-Instabilität' konnte hingegen bei kleinen Malonsäurekonzentrationen beobachtet werden. Diese Instabilität ist dadurch gekennzeichnet, dass (durch Senkung der $[MA]$) eine immer stärker werdende Mäanderbewegung einsetzt, bis zwei Wellenfronten durch Unterschreiten des durch die Dispersionsrelation vorgegebenen minimalen Wellenabstandes aufbrechen. Im Gegensatz zu der Eckhaus-Instabilität beginnen bei der Doppler-Instabilität die Wellen im Zentrum einer Spiralwelle aufzubrechen.

2 'Riddled basins'-ähnliche Einzugsgebiete transienter chaotischer Systeme

In diesem Kapitel werden die Einzugsgebiete von transienten chaotischen Systemen untersucht. Die Erhöhung eines Parameters über einen kritischen Wert hinaus kann zu einem Zusammenbruch eines chaotischen Attraktors führen. Es entstehen zu 'riddled basins' ähnliche und sich zeitlich ändernde Einzugsgebiete. Es wird anhand der logistischen Gleichung wie auch am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky Reaktion gezeigt werden, dass transiente Einzugsgebiete dieselben Eigenschaften haben können wie 'riddled-basins'.

2.1 'Riddled basins'

Gegeben sei ein System mit zwei koexistierende Attraktoren \mathcal{A} und \mathcal{B} . Das Einzugsgebiet von \mathcal{A} wird als 'riddled' in Bezug auf das Einzugsgebiet von \mathcal{B} bezeichnet, wenn folgende Voraussetzung erfüllt ist. Sei $p_{\mathcal{A}}$ ein Punkt des Phasenraums im Einzugsgebiet des Attraktors \mathcal{A} . Dann muss in jeder ϵ -Umgebung von $p_{\mathcal{A}}$ die Wahrscheinlichkeit, den Attraktor \mathcal{A} wie auch den Attraktor \mathcal{B} zu erreichen, größer als null sein. Eine beliebig kleine Störung der Anfangsbedingung $p_{\mathcal{A}}$ kann also dazu führen, dass der koexistierende Attraktor \mathcal{B} erreicht wird.

'Riddled basins' konnten in unterschiedlichen Systemen nachgewiesen werden. Sommerer und Ott fanden sie in einem Differentialgleichungssystem, welches die Bewegung einer Punktmasse auf einer Potentialoberfläche [54–56] beschreibt. Weitere Beispiele sind zweidimensionale Abbildungen [57–59], gekoppelte kontinuierliche Systeme [60], Netzwerke von gekoppelten zweidimensionalen Abbildungen [61], elektronischen Schaltungen [62, 63], gekoppelte logistische Gleichungen [64] und Simulationen gekoppelter Federschwinger [65].

Der Nachweis von 'riddled basins' gelingt durch die numerische Bestimmung des Unsicherheits-Exponenten [55, 61, 66, 67], der wie folgt berechnet wird. Für eine Menge von zufällig verteilten oder äquidistanten Anfangsbedingungen $\vec{x}_i, i = 1, 2, \dots, n$ wird der jeweilige Attraktor bestimmt. Im zweiten Schritt werden dieselben Anfangsbedingungen mit einer Störung $\vec{\epsilon}_i$ versehen und wiederum die jeweiligen Attraktoren berechnet. Die Störungsvektoren

$\vec{\epsilon}_r$ sind dabei gleichverteilt im Intervall $[0, \epsilon]$. Ein Vergleich der Attraktoren der ungestörten mit den gestörten Anfangsbedingungen liefert den Bruchteil $f(\epsilon)$ der Punktpaare $(\vec{x}_i, \vec{x}_i + \vec{\epsilon}_r)$, die zu unterschiedlichen Attraktoren führen. Bei Variation des Fehlers ϵ genügt $f(\epsilon)$ einem Skalengesetz

$$f(\epsilon) = \epsilon^\alpha, \quad (2.1.1)$$

wobei mit α der Unsicherheitsexponent bezeichnet wird. α kann dann durch die Berechnung der Steigung einer linearen Regression der doppellogarithmisch aufgetragenen Funktionswerte ermittelt werden.

Für fraktale Einzugsgebiete gilt $\alpha > 0$, während 'riddled basins' durch $\alpha \approx 0$ charakterisiert sind. Einige Beispiele aus der Literatur sind: $\alpha \approx 0.017$ (siehe [66]), $\alpha \approx 0.003$ [58] und $\alpha \approx 0.0089$ [65]. Im Vergleich dazu finden sich bei fraktalen Einzugsgebieten Werte von beispielsweise $\alpha = 0.69$ oder $\alpha \approx 0.38$ (siehe [66]).

2.2 Transientes Chaos – Krise

Eine Parametervariation kann bei chaotischen Systemen zu einer plötzlichen qualitativen Veränderung eines chaotischen Attraktors führen. In diesem Abschnitt wird nun im einzelnen auf das Auftreten einer sogenannten 'Krise' [68] eingegangen. Grebogi et al. [69] definieren eine 'Krise' als eine *Kollision zwischen einem chaotischen Attraktor mit einem koexistierenden instabilen Fixpunkt oder seiner stabilen Mannigfaltigkeit*; dabei unterscheiden sie zwei verschiedene Typen von 'Krisen'. Erstens die sogenannte 'Grenzlinien-Krise' [68–71], auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Zweitens die 'innere Krise', die eine plötzliche Änderung der Attraktorgröße zur Folge hat (siehe dazu [69]).

Anhand der logistischen Gleichung $x_{i+1} = r x_i(1 - x_i)$ soll nun die 'Grenzlinien-Krise' erläutert werden ($r > 0$). Die beiden Fixpunkte $x_1 = 0$ und $x_2 = 1 - 1/r$ wechseln am Punkt $r = 1$ durch eine Tangentenbifurkation ihre Stabilitätseigenschaften: für $0 < r < 1$ ist x_1 ein stabiler Fixpunkt und x_2 ein instabiler Fixpunkt. Im Intervall $1 < r < 3$ dagegen wird x_1 zu einem instabilen Punktattraktor (in Abb. 2.2.1 als x^* gekennzeichnet). Die Einzugsgebiete der Fixpunkte im Bereich $0 \leq r \leq 4$ liegen im Intervall $[0, 1]$. Für $x < 0$ bzw. $x > 1$ streben die Punktfolgen gegen $-\infty$. Damit liegt der Fixpunkt x_1 genau auf der Grenze des Einzugsgebietes. Wird nun der Parameter r über die Grenze $r = 4$ hinaus erhöht, bricht der chaotische Attraktor zusammen und fast alle Anfangsbedingungen enden im Attraktor $-\infty$. Im Bifurkationsdiagramm (Abbildung 2.2.1) ist diese Situation anhand des verschwindenden chaotischen Attraktors für $r > 4$ zu erkennen. Ferner sieht man, dass sich bei $r = 4$ der chaotische Bereich (chaotische Punktfolge im Intervall $[0, 1]$ bei $r = 4$) und die Linie des instabilen Fixpunkts (gestrichelte Linie) schneiden. Diese Art von Krise wird nach Grebo-

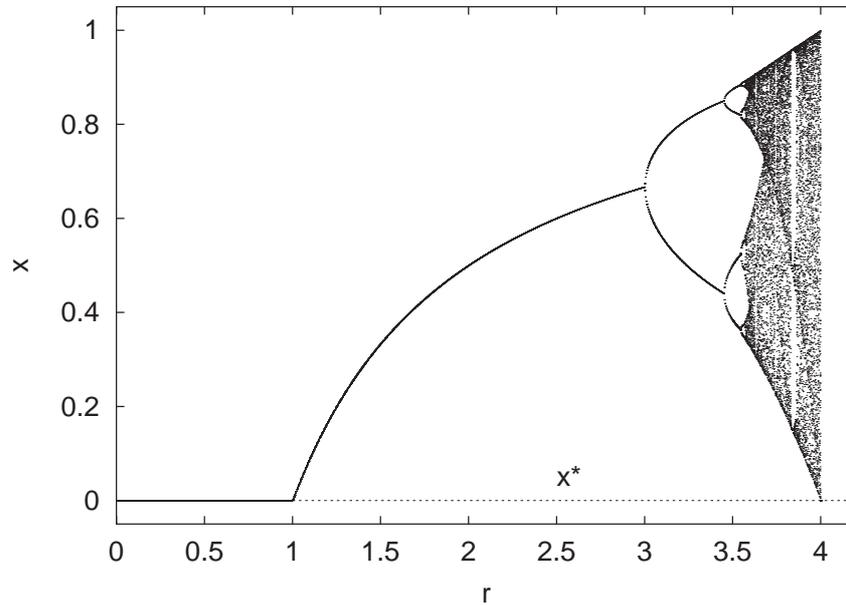


Abbildung 2.2.1: Bifurkations Diagramm für die logistische Gleichung. Die gestrichelte Linie zeigt die Lage des instabilen Fixpunktes x^* an.

gi et al. [69] als 'Grenzlinien-Krise' bezeichnet. Für das folgende ist besonders die Situation interessant, wo der Parameter r nur geringfügig über dem kritischen Wert des Zusammenbruchs des chaotischen Attraktors liegt ($r \gtrsim 4$ im Falle der logistischen Gleichung). Eine im chaotischen Bereich gestartete Iteration generiert unter diesen Umständen zunächst eine chaotische Punktfolge, bis ein x_i den transienten Attraktor verlässt und, im Fall der logistischen Gleichung, immer größere negative Werte annimmt. Für Punktfolgen mit ergodischer Verteilung¹ und Anfangsbedingungen im vormals chaotischen Bereich konnte gezeigt werden [73, 74], dass die Länge des chaotischen Transienten τ einer Exponentialverteilung folgt [75]:

$$\phi(\tau) = \langle \tau \rangle^{-1} \exp(-\tau/\langle \tau \rangle). \tag{2.2.1}$$

¹Sei $\rho(\psi)$ ein Maß im Phasenraum und $\rho(\psi) := \int \rho(s)\psi(s)ds$ der Erwartungswert einer Funktion $\psi(s)$. Das Maß $\rho(s)$ heißt invariantes Maß unter der Dynamik ϕ_t , falls $\rho(\psi \circ \phi_t) = \rho(\psi)$ für alle t gilt. Dabei ist $t \in \mathbb{R}$ und ϕ_t der Phasenfluss im Fall eines kontinuierlichen dynamischen Systems. Im diskreten Fall ist $t \in \mathbb{N}$ und ϕ_t durch die t -te Iterierte der zugrundeliegenden Abbildung f zu ersetzen. Ein invariantes Maß heißt ergodisch, wenn es nicht additiv in zwei invariante Maße zerlegt werden kann. Ist ρ ergodisch, so besagt der Birkhoffsche Ergodensatz (siehe [72]), daß $\rho(\psi) = \langle \psi(\phi_t(s)) \rangle$ für fast alle Anfangsbedingungen s gilt. $\langle \cdot \rangle$ bedeutet hier eine Zeitmittelung: $\langle \psi(\phi_t(s)) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} 1/T \int_0^T \psi(\phi_t(s)) dt$ im kontinuierlichen Fall und $\langle \psi(\phi_t(s)) \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} 1/N \sum_{i=0}^N \psi(f^i(s))$ im diskreten Fall.

Sei nun p ein Kontrollparameter eines Systems mit einem chaotischen Attraktor. Bei Erhöhung über einen kritischen Wert p_c hinaus wird der Attraktor durch eine 'Grenzlinien-Krise' zerstört. Die durchschnittliche Zeit $\langle \tau \rangle$, nach der eine transiente Punktfolge den chaotischen Attraktor (für Werte $p > p_c$) verlässt, folgt dann einem Skalengesetz [71]:

$$\langle \tau \rangle = k|p - p_c|^{-\gamma}. \quad (2.2.2)$$

τ kann extrem große Werte annehmen [70] und steigt bei einer Erhöhung der Freiheitsgrade stark an [76, 77]. Beachtenswert ist ferner das bei sogenannten Supertransienten [59, 78] auftretende und von Gleichung (2.2.2) zu unterscheidende Skalenverhalten.

2.3 Zeitlich konstante Einzugsgebiete

Anhand eines Modells für die Belousov-Zhabotinsky Reaktion werden nun zunächst zeitlich konstante Einzugsgebiete betrachtet. Experimentell konnten in räumlich homogenen BZ-Reaktionen sowohl periodische als auch chaotische Schwingungsmoden beobachtet werden. Zur Aufrechterhaltung definierter Randbedingungen werden hierzu Durchflussreaktoren (CSTR: 'continuous flow stirred tank reactor') benutzt, in denen ständig neue Chemikalien mit konstanter Flussrate in das Reaktionsgefäß einströmen. Überschüssige Reaktionslösung wird zur Konstanthaltung des Volumens abgeführt.

Das Auftreten von 'Krisen' konnte sowohl experimentell als auch in Simulationen bestätigt werden [18]. Ein Modellsystem, welches sowohl chaotische und periodische sowie koexistierende Lösungen zeigt, ist das folgende vier-Variablen Modell ('Montanator') [15]:

$$\dot{w} = -k_1wx - k_2bw + k_3yz + k_4\mu z + k_f(w_0 - w), \quad (2.3.1)$$

$$\dot{x} = -k_1wx + k_2bw - k_5x^2 + 0.5k_6\nu(c - y) - 0.5k_7xy + k_f(x_0 - x), \quad (2.3.2)$$

$$\dot{y} = k_6\nu(c - y) - k_7xy - k_8my - k_3yz + k_f(y_0 - y), \quad (2.3.3)$$

$$\dot{z} = 2k_1wx + k_2bw + 0.5k_5x^2 - k_3yz - k_4\mu z + k_f(z_0 - z), \quad (2.3.4)$$

mit

$$\mu = \{-k_9 + \sqrt{k_9^2 z^2 + k_{10}my}\}/k_{12},$$

$$\nu = \sqrt{bk_{11}x}.$$

Dabei entsprechen die Variablen w , x , y , z , c , b und m den Konzentrationen von Bromid, bromiger Säure, Cer(IV), Brommalonsäure, gesamte Cer-Konzentration, Bromat und Malonsäure. w , x , y und z werden erst im Reaktor produziert, sodass die Einflusskonzentrationen

w_0, x_0, y_0 und z_0 gleich null gesetzt werden. Die Flussrate wird mit k_f bezeichnet und dient im folgenden als Kontrollparameter. Die bei den Simulationen benutzten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 2.3.1 zusammengefasst ($M = \text{mol/l}$).

$k_1 = 2 \times 10^6 [H^+]$	$k_2 = 2 [H^+]^2$	$k_3 = 30$
$k_4 = 2.4 \times 10^4$	$k_5 = 6 \times 10^3$	$k_6 = 6.2 \times 10^4 [H^+]$
$k_7 = 7 \times 10^3$	$k_8 = 0.3$	$k_9 = 2.4 \times 10^4$
$k_{10} = 7.2 \times 10^9$	$k_{11} = 7.9 \times 10^{-7} [H^+]$	$k_{12} = 1.2 \times 10^{10}$

Tabelle 2.3.1: Geschwindigkeitskonstanten im vier-Variablen 'Montanator'-Modell. Alle Angaben in $M^{-1}s^{-1}$.

Die Konzentrationen der Variablen $c, b, [H^+]$ und m werden im weiteren auf folgende konstante Werte gesetzt: $c = 8.33 \times 10^{-4} M$, $b = 0.1 M$, $[H^+] = 0.26 M$ und $m = 0.25 M$. Die Integration des Differentialgleichungssystems erfolgt mit einem Bulirsch-Stoer Verfahren [79] mit adaptiver Schrittweite.

Wird nun der Flussparameters k_f variiert, kann das System unterschiedliche dynamische Zustände erreichen. In Abbildung 2.3.1 ist ein Bifurkationsdiagramm gezeigt, in dem die Maxima der Bromidkonzentration gegen die Flussrate aufgetragen sind. Im hier dargestellten Parameterbereich sind je nach Wahl der Flussrate sowohl verschiedene periodische Lösungen als auch chaotische Bereiche zu erkennen.

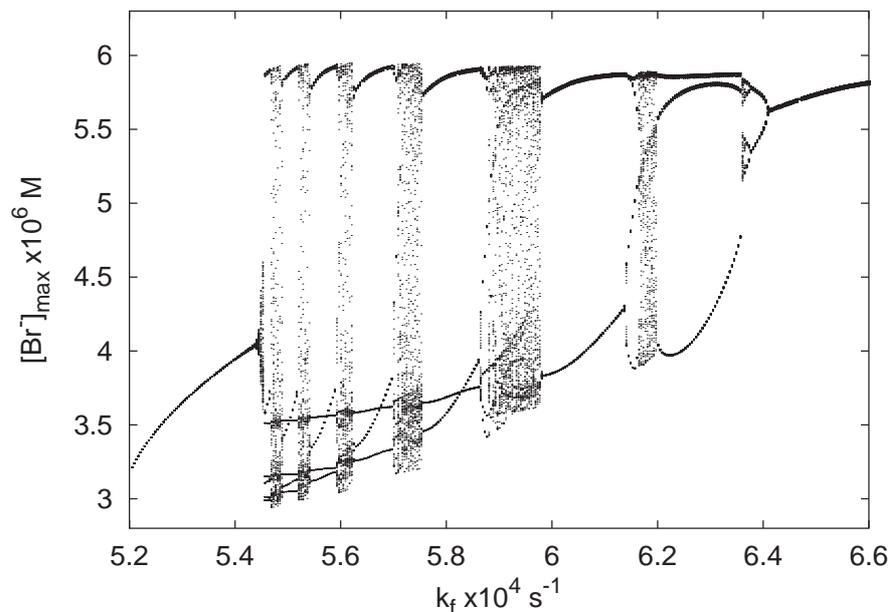
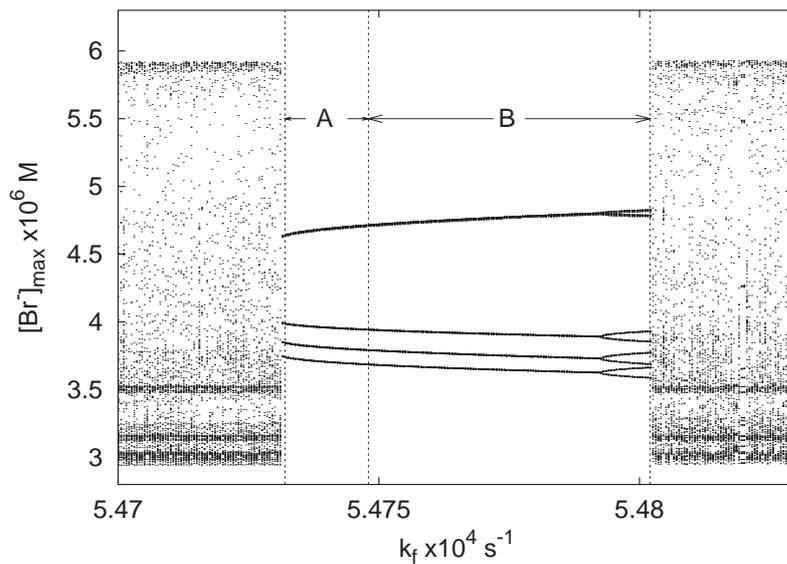


Abbildung 2.3.1: Bifurkationsdiagramm des vier-Variablen 'Montanator'-Modells. Aufgetragen sind die Maxima der Bromidkonzentration in Abhängigkeit von der Flussrate k_f .

Eine detailliertere Analyse im k_f -Intervall zwischen $5.47 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ und $5.482 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ zeigt Abbildung 2.3.2. Die beiden dargestellten Abbildungen (a) und (b) unterscheiden sich dadurch, dass k_f in Diagramm (a) schrittweise erhöht wird und in Diagramm (b) schrittweise abnimmt.

a)



b)

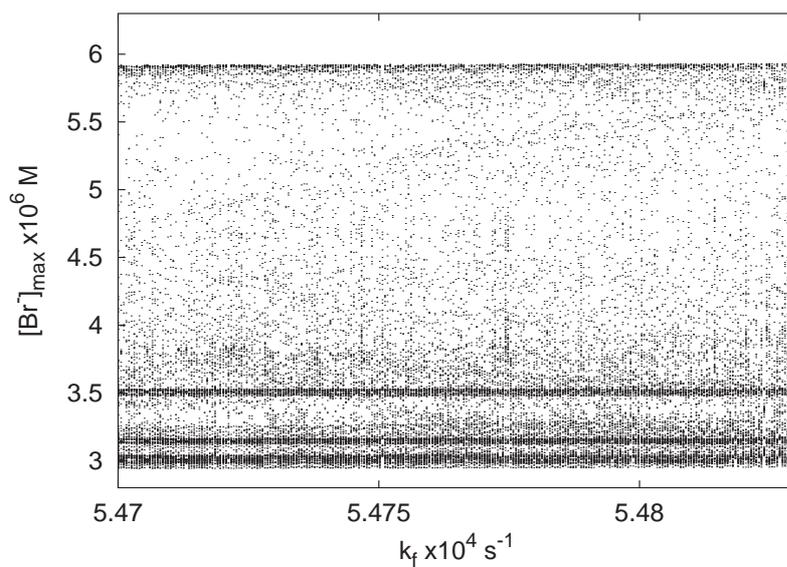


Abbildung 2.3.2: Ausschnitte des Bifurkationsdiagramms aus Abb. 2.3.1. a) Schrittweise Erhöhung von k_f . b) Schrittweise Verkleinerung von k_f . Bereich A: Koexistenz von Periode-4 Attraktor und chaotischem Attraktor. Bereich B: Chaotischer Attraktor ist nur Transient.

Als Anfangsbedingungen zur Integration des Differentialgleichungssystems werden für jeden neuen k_f -Schritt jeweils die Endkonzentrationen nach Integration über ein festes Zeitintervall ($\Delta t = 10^5 s$) des letzten k_f -Wertes benutzt. Durch dieses Verfahren ist es möglich, koexistierende Attraktoren des Systems zu ermitteln. Wie in Abbildung 2.3.2 zu erkennen ist, koexistieren im Intervall $k_f \in [5.4732 \times 10^{-4} s^{-1}, 5.4802 \times 10^{-4} s^{-1}]$ ein Periode-4 Attraktor und ein chaotischer Attraktor. Eine genauere Analyse zeigt, dass der chaotische Attraktor nur in dem mit A markierten Bereich stabil ist. Eine Erhöhung des Parameters k_f über den kritischen Wert $k_f^c = 5.4748 \times 10^{-4} s^{-1}$ hinaus (Bereich B) hat einen Zusammenbruch des chaotischen Attraktors zu Folge; der chaotische Attraktor ist also nur ein Transient.

Je nach Wahl der Anfangsbedingungen werden im Fall von Koexistenz verschiedene Attraktoren erreicht. Eine Zuordnung von Anfangsbedingungen zum jeweiligen Attraktor wird durch Berechnung von Einzugsgebieten erzielt. Da das hier betrachtete System vierdimensional ist, müssen zur Berechnung eines zweidimensionalen Einzugsgebietes zwei Anfangsbedingungen konstant gehalten werden. In Abbildung 2.3.3 werden die Anfangskonzentrationen von Bromid ($w = 2.5 \times 10^6 M$) und bromiger Säure ($x = 5.37 \times 10^{-7} M$) konstant gehalten, während die variierenden Anfangskonzentrationen von Cer(IV) ($1.1 \times 10^{-5} M < y < 1.14 \times 10^{-5} M$) und Brommalonsäure ($1.244 \times 10^{-3} M < z < 1.264 \times 10^{-3} M$) die gezeigte Ebene aufspannen.

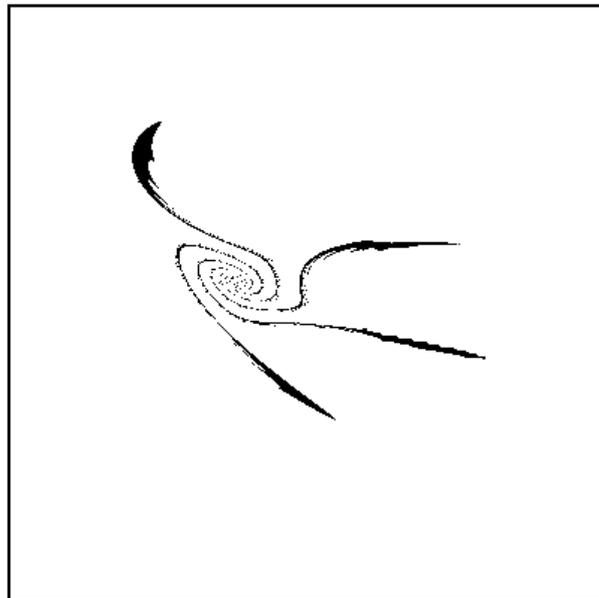


Abbildung 2.3.3: Einzugsgebiete der BZ-Reaktion. Schwarze Punkte: Einzugsgebiet des periodischen Attraktors. Weiße Punkte: Einzugsgebiet des chaotischen Attraktors. $w = 2.5 \times 10^6 M$, $x = 5.37 \times 10^{-7} M$. $k_f = 5.474 \times 10^{-4} s^{-1}$. Abszisse: $1.1 \times 10^{-5} M < y < 1.14 \times 10^{-5} M$. Ordinate: $1.244 \times 10^{-3} M < z < 1.264 \times 10^{-3} M$.

Für jede Anfangsbedingung wird nun die entsprechende Trajektorie durch numerische Integration des 'Montanator'-Modells bestimmt. Die Integrationszeit beträgt $t = 10^5$ s. In Abbildung 2.3.3 wird der Flussparameter auf $k_f = 5.474 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ gesetzt und liegt damit im Koexistenzbereich eines Periode-4 Attraktors und eines chaotischen Attraktors (siehe Bereich A in Abbildung 2.3.2 a). Da hier nur zwei Attraktoren auftreten, ist es zur Berechnung der Einzugsgebiete ausreichend, die periodischen Trajektorien zu detektieren. In dem hier dargestellten Fall geschieht dies durch die Bestimmung der Maxima der Bromidkonzentration. Liegen die jeweils letzten zehn größten Maxima innerhalb eines vorher gewählten Fehlerintervalls, wird die Trajektorie dem Periode-4 Attraktor zugeordnet. Die Anfangsbedingungen, die dieses Kriterium erfüllen, sind in Abbildung 2.3.3 schwarz gefärbt. Andernfalls gilt die Trajektorie als chaotisch; der entsprechende Punkt des Einzugsgebietes wird weiß eingefärbt.

Die in Abbildung 2.3.3 gezeigten Einzugsgebiete der beiden Attraktoren sind unabhängig von der Länge der Integrationszeit. Dies ändert sich, wenn ein $k_f > k_f^c$ gewählt wird. In diesem Fall ist nun der chaotische Attraktor ein Transient und je nach Länge der Integrationszeit werden mehr und mehr zunächst chaotische Trajektorien zum periodischen Attraktor übergehen. Die Eigenschaften dieser Einzugsgebiete werden in Abschnitt 2.4.2 näher erläutert.

2.4 Transiente 'riddled basins'

2.4.1 Die logistische Gleichung als Modellsystem

Es soll nun zunächst anhand der logistischen Gleichung gezeigt werden, dass Systeme, in denen neben einem stabilen Attraktor ein weiterer transienter chaotischer Attraktor existiert, Einzugsgebiete zeigen können, die dieselben Eigenschaften haben wie 'riddled basins' (siehe [80]).

Betrachtet wird die logistische Gleichung

$$x_{t+1} = (4 + \delta) x_t(1 - x_t) \quad (2.4.1)$$

mit $t = 0, 1, 2, \dots$ und $\delta \ll 1$. Für $\delta = 0$ ist die chaotische Punktfolge der x_t ergodisch im Intervall $]0, 1[$. Wie im letzten Abschnitt gezeigt wurde, existiert ein Übergang zu transientem Chaos für $\delta > 0$. Wird ein Punkt der zunächst chaotischen Punktfolge auf einen Bereich außerhalb des Intervalls $[0, 1]$ abgebildet, divergiert die Folge ($x_t \rightarrow -\infty$). Mit C_t wird im folgenden die Untermenge des offenen Intervalls $]0, 1[$ bezeichnet, die nach t Iteration innerhalb des Intervalls $]0, 1[$ verbleiben. Entsprechend ist das Komplement von C_t (Bezeichnung: D_t) als die Menge aller innerhalb von t Iterationen divergierenden Punkte definiert.

2.4.1.1 Numerische Bestimmung von $f(\epsilon)$

Untersucht wird hier die logistische Gleichung (Glg. (2.4.1)) im transienten Bereich ($\delta > 0$). Der einzige Attraktor dieses Systems für $t \rightarrow \infty$ ist der asymptotische Wert $-\infty$. Wie im Abschnitt 2.2 gezeigt wurde, existieren jedoch für kleine δ und endliche Iterationszeiten t transiente chaotische Punktfolgen. Diese dienen im folgenden als zweiter Attraktor. Es wird zunächst die Abhängigkeit der Funktion $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit von der Iterationszahl bestimmt. Mit $f(\epsilon)$ wird, wie bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben, der Bruchteil der Anfangsbedingungen bezeichnet, die bei einer Störung ϵ zu unterschiedlichen Attraktoren führen. Zur numerischen Bestimmung von $f(\epsilon)$ werden die Punktfolgen von 10^4 Anfangsbedingungen x_i aus dem Intervall $]0, 1 - \epsilon[$ mit den jeweiligen Punktfolgen der mit ϵ_r gestörten Anfangsbedingungen $x_i + \epsilon_r$ verglichen. Die Störung ϵ_r wird dabei zufällig aus dem Intervall $[0, \epsilon]$ ausgewählt. Der Quotient aus der Anzahl von Punktpaaren $(x_i, x_i + \epsilon_r)$ die nach der Iterationszeit t zu verschiedenen Attraktoren streben und der Gesamtzahl an Punktpaaren ergibt den Wert von $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit von t . Abbildung 2.4.1 zeigt die Ergebnisse dieses Verfahrens für zwei unterschiedliche Störungsamplituden ϵ und für jeweils zwei verschiedene Werte des Parameters δ . Die Maxima der bei halblogarithmischer Auftragung gefundenen

umgekehrt parabelförmigen Kurven verschieben sich bei Verkleinerung des Parameters δ in Richtung größerer Iterationszahlen. Verkleinerung der Störung ϵ dagegen verschiebt das Maximum sowohl in Richtung größerer $f(\epsilon)$ -Werte als auch in Richtung kleinerer Iterationszahlen.

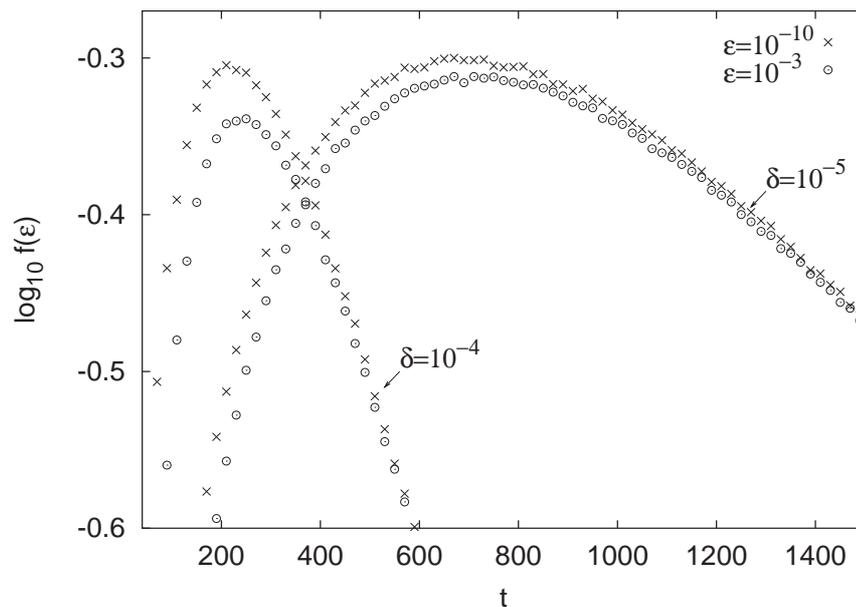


Abbildung 2.4.1: Numerische Bestimmung von $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit von ϵ und δ . Anzahl der Anfangsbedingungen: 10^5 .

Von Interesse ist nun vor allem die Entwicklung von $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit der Störung ϵ bzw. der Iterationszahl t . In Diagramm 2.4.2 sind für zwei verschiedene Iterationslängen ($t = 50$ und $t = 200$) bei konstantem $\delta = 10^{-4}$ die Werte von $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit der maximalen Fehleramplitude aufgetragen. Die doppellogarithmische Auftragung der Funktionswerte erlaubt die Bestimmung des Unsicherheitsexponenten α . Während für $t = 50$ die Anzahl der zu verschiedenen Attraktoren führenden Punktpaare bei Reduktion des Fehlers um fünf Größenordnungen um 34% vermindert werden kann, ist bei $t = 200$ lediglich eine Verminderung um 7% zu verzeichnen. Mittels einer linearen Regression können die verschiedenen Unsicherheitsexponenten durch Ermittlung der Steigung bestimmt werden. Für $t = 50$ ergibt sich ein Wert von $\alpha = 0.037 \pm 0.0015$, für $t = 200$: $\alpha = 0.0066 \pm 0.0003$. Diese Werte für den Unsicherheitsexponenten sind vergleichbar mit denen in der Literatur zu findenden Werte für 'riddled basins' [65,66].

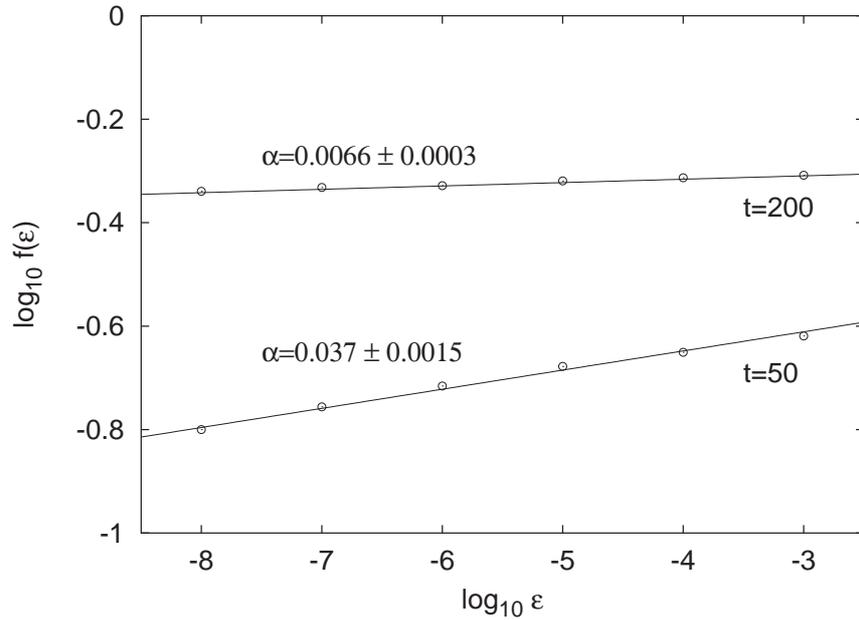


Abbildung 2.4.2: Bestimmung des Unsicherheitsexponenten α bei verschiedenen Iterationszeiten t . $\delta = 10^{-4}$.

2.4.1.2 Theoretische Bestimmung von $f(\epsilon)$

In diesem Abschnitt wird $f(\epsilon)$ für die logistische Gleichung analytisch bestimmt. Die Länge τ des chaotischen Transienten folgt einer Exponentialverteilung (siehe Glg. (2.2.1)). Man setzt nun in der Gleichung für die mittlere Transientenlänge (2.2.2) $p - p_c = \delta$ und beachtet dass für Abbildungen mit quadratischen Extrema $\gamma = 1/2$ gilt (siehe [71]). Dann kann die Wahrscheinlichkeit g , dass die Punktfolge nach t Iterationen divergiert, geschrieben werden als:

$$g = \int_0^t \phi(\tau) d\tau = 1 - e^{-t\sqrt{\delta}/k}. \quad (2.4.2)$$

Hier wird die eigentlich zu bildenden Summe durch eine Integration approximiert. Die Wahrscheinlichkeit g entspricht hier dem Maß der innerhalb von t Iterationen divergierenden Menge D_t . Werden mit $|\Delta_i|$ die Längen der Intervalle $\Delta_i \in]0, 1[$ bezeichnet, die nach weniger als t Iteration in das divergierende Gebiet außerhalb von $[0, 1]$ abgebildet werden, gilt für die Wahrscheinlichkeit g auch

$$g = \sum_{i=1}^N |\Delta_i|. \quad (2.4.3)$$

Wie in Abbildung 2.4.3 zu sehen ist, wird das Intervall Δ_1 nach einer Iteration, die beiden Intervalle Δ_2 nach zwei Iterationen usw. in den divergenten Bereich außerhalb von $x \in [0, 1]$ abgebildet. Da jeweils zwei rückwärts iterierte Intervalle auf dasselbe Intervall abgebildet werden, gilt $N = 2^t - 1$. Die Länge des Intervalls Δ_1 ergibt sich aus der Bedingung $(4 + \delta)x(1 - x) = 1$ zu $|\Delta_1| = \sqrt{\delta/(\delta + 4)}$. Für $\delta \ll 1$ kann dieser Ausdruck approximiert werden, sodass gilt $|\Delta_1| \approx \sqrt{\delta}/2$.

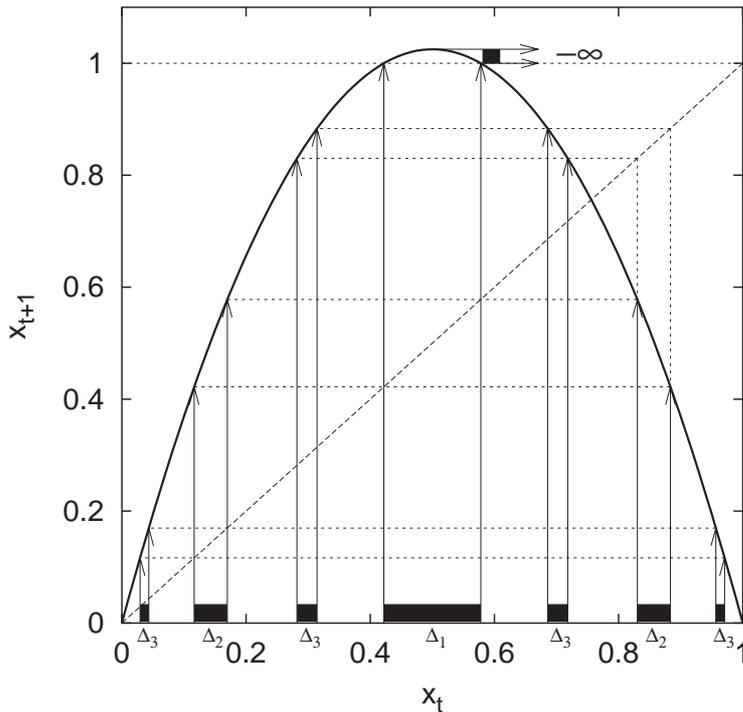


Abbildung 2.4.3: Intervalle Δ_i , die nach i Iterationen den divergenten Bereich $x > 1$ erreichen.

Eine mittlere Längenkontraktion der rückwärts iterierten Intervalle kann unter der Annahme bestimmt werden, dass sich der Lyapunovexponent für $\delta \ll 1$ nur unwesentlich von dem Wert bei $\delta = 0$ ändert. Für den Fall $\delta = 0$ lässt sich der Lyapunovexponent $\lambda = \int \rho(x) \log_2 |df/dx| dx$ der Gleichung (2.4.1) beispielsweise unter zur Hilfenahme der invarianten Dichte $\rho(x) = 1/(\pi\sqrt{x(1-x)})$ berechnen (siehe [81]):

$$\lambda = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\log_2 |4(1-2x)|}{\sqrt{x(1-x)}} dx = 1. \quad (2.4.4)$$

Aus $|\Delta_{i-1}| \approx 2^\lambda |\Delta_i| = 2 |\Delta_i|$ folgt, dass sich die Längen der Voriterierten im Mittel halbieren. Für das folgende ist die Anzahl der Rückiterationen $\tilde{t} = t - t^*$ von Bedeutung, bis zu der die Länge der Intervalle die Größe der Störung ϵ_r erreichen, also $|\Delta_i| \gtrsim \epsilon_r$. Der Teil der Summe aus Gleichung (2.4.3), für den diese Bedingung erfüllt ist, wird mit $g^*(\epsilon)$ bezeichnet. Aus der angenommenen Gleichverteilung von ϵ_r folgt für die mittlere Länge der Störung $\langle \epsilon_r \rangle = \epsilon/2$.

Die Intervalllängen der Rückwärtsiterierten sind damit größer als ϵ_r falls folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\Delta_1 2^{-\lambda \bar{t}} = \epsilon_r \Leftrightarrow \frac{\sqrt{\delta}}{2} 2^{-(t-t^*)} = \frac{\epsilon}{2}. \quad (2.4.5)$$

Auflösen der Gleichung (2.4.5) nach $(t - t^*)$ und einsetzen in Gleichung (2.4.2) liefert:

$$\begin{aligned} g^*(\epsilon) &= 1 - e^{-\frac{(t-t^*)\sqrt{\delta}}{k}} \\ &= 1 - \left(\frac{\sqrt{\delta}}{\epsilon}\right)^{-\frac{\sqrt{\delta}}{k \ln 2}} \\ &\approx \ln\left(\frac{\sqrt{\delta}}{\epsilon}\right) \frac{\sqrt{\delta}}{k \ln 2} \end{aligned} \quad (2.4.6)$$

Es folgt nun die Ableitung der Wahrscheinlichkeit, dass sowohl ein Punkt x_i wie auch der gestörte Punkt $x_i + \epsilon_r$ innerhalb von t Iteration den divergierenden Bereich $x > 1$ erreicht. Falls ein Punkt x_i innerhalb einer Voriteration von Δ_1 für $t \gtrsim t^*$ liegt, bleibt auch der gestörte Punkt $x_i + \epsilon_r$ bei Vernachlässigung der Ränder innerhalb dieses divergierenden Intervalls. Die Wahrscheinlichkeit für diesen Fall ist also $g^*(\epsilon)$.

x_i kann jedoch auch innerhalb von D_t liegen, falls dieses Intervall eine Voriteration von Δ_1 für $t < t^*$ ist. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist $g - g^*(\epsilon)$. Nach einer Störung ϵ kann der Punkt x_i wiederum mit der Wahrscheinlichkeit $g - g^*(\epsilon)$ das Intervall der Voriteration von Δ_1 für $t < t^*$ erreichen. Die zweite Möglichkeit ist, dass der gestörte Punkt innerhalb des Intervalls der Voriteration von Δ_1 für $t \gtrsim t^*$ liegt. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist $g^*(\epsilon)$. Diese Betrachtungen gelten nur unter der Bedingung, dass die Einzelereignisse unabhängig voneinander sind. Eine numerische Betrachtung des Systems zeigt eine derart starke Vermischung des Einzugsgebietes, dass für den Fall $t < t^*$ die Annahme der Unabhängigkeit bei zwei benachbarten Punkten gerechtfertigt erscheint.

In Tabelle 2.4.1 sind die verschiedenen Einzelwahrscheinlichkeiten nochmals zusammengefasst dargestellt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit, dass das Punktpaar $(x_i, x_i + \epsilon_r)$ innerhalb von D_t liegt, ist also

$$\begin{aligned} P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in D_t} &= g^*(\epsilon) + (g - g^*(\epsilon))^2 + g^*(\epsilon)(g - g^*(\epsilon)) \\ &= g(g - g^*(\epsilon)) + g^*(\epsilon). \end{aligned} \quad (2.4.7)$$

Als nächstes wird die Wahrscheinlichkeit bestimmt, dass das Punktpaar $(x_i, x_i + \epsilon_r)$ innerhalb von t Iterationen im Bereich $x \in [0, 1]$ verbleibt. Es gilt $P_{x_i \in C_t} = 1 - g$ und damit, unter der Annahme der Unabhängigkeit:

$$P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in C_t} = (1 - g)^2. \quad (2.4.8)$$

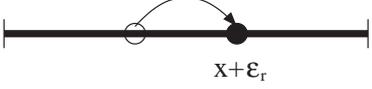
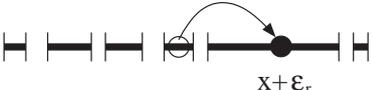
x	$x + \epsilon_r$	P
$t \gtrsim t^* : P_{x \in D_t} = g^*(\epsilon)$ 	$t \gtrsim t^* : P_{x+\epsilon_r \in D_t} = 1$ 	$g^*(\epsilon)$
$t < t^* : P_{x \in D_t} = g - g^*(\epsilon)$ 	$t < t^* : P_{x+\epsilon_r \in D_t} = g - g^*(\epsilon)$ 	$(g - g^*(\epsilon))^2$
	$t \gtrsim t^* : P_{x+\epsilon_r \in D_t} = g^*(\epsilon)$ 	$g^*(\epsilon)(g - g^*(\epsilon))$

Tabelle 2.4.1: Berechnung der Wahrscheinlichkeit, dass das Punktpaar $(x_i, x_i + \epsilon_r)$ innerhalb von t Iterationen den chaotischen Attraktor verlässt. Die schwarzen Balken kennzeichnen die Intervalle, die innerhalb von t Iterationen divergieren.

Die Wahrscheinlichkeit, dass die beiden Punkte x_i und $x_i + \epsilon_r$ zu unterschiedlichen Attraktoren streben, also $f(\epsilon)$, ergibt sich dann aus dem Komplement der Summe von $P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in C_t}$ und $P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in D_t}$:

$$\begin{aligned}
 f(\epsilon) &= 1 - P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in C_t} - P_{(x_i, x_i + \epsilon_r) \in D_t} \\
 &= 1 - (1 - g)^2 - g(g - g^*(\epsilon)) - g^*(\epsilon) \\
 &= 2g(1 - g) - g^*(\epsilon)(1 - g)
 \end{aligned}$$

Einsetzen von g aus Gleichung (2.4.2) bzw. $g^*(\epsilon)$ aus Gleichung (2.4.6) liefert:

$$f(\epsilon) = G - K(\epsilon), \quad (2.4.9)$$

$$G = 2(1 - e^{-\frac{t\sqrt{\delta}}{k}}) e^{-\frac{t\sqrt{\delta}}{k}}, \quad (2.4.10)$$

$$K(\epsilon) = \left[\ln \frac{\sqrt{\delta}}{\epsilon} \right] \frac{\sqrt{\delta}}{k \ln 2} e^{-\frac{t\sqrt{\delta}}{k}}. \quad (2.4.11)$$

Zur Bestimmung von $f(\epsilon)$ fehlt nun noch der Proportionalitätsfaktor k aus Gleichung (2.2.2). Dazu wird die mittlere Verweilzeit $\langle \tau \rangle$ im transienten Attraktor von 10^5 äquidistanten Anfangsbedingungen aus dem Intervall $]0, 1[$ für verschiedene $\delta = p - p_c$ berechnet. In Abbildung 2.4.4 ist der Logarithmus von $\langle \tau \rangle$ gegen den Logarithmus von δ aufgetragen. Die

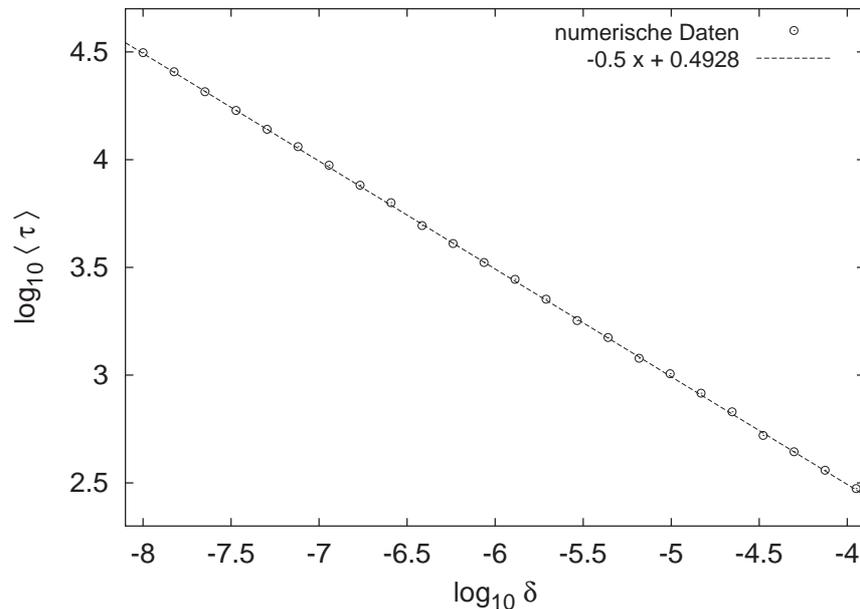


Abbildung 2.4.4: Numerische Bestimmung der Proportionalitätskonstanten k . Anzahl der äquidistanten Anfangsbedingungen: 10^5 .

Steigung der Regressionsgeraden ergibt in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie $\gamma = 0.5004 \pm 0.0011$. Der y-Achsenabschnitt hat einen Wert von $b = 0.4928 \pm 0.0070$, mit $k = 10^{-b}$ erhält man also $k = 3.110 \pm 0.016$.

Mit dem numerisch ermittelten Wert für k ist es nun möglich, die Funktion $f(\epsilon)$ in Abhängigkeit der Iterationszahl t zu bestimmen. Der Vergleich der numerischen Daten aus Abbildung 2.4.1 mit den theoretisch ermittelten Kurven für $f(\epsilon)$ in Abbildung 2.4.5 zeigt eine fast perfekte Übereinstimmung.

In Gleichung (2.4.9) setzt sich $f(\epsilon)$ aus zwei Anteilen zusammen. Der Beitrag G wird durch die Intervalle geliefert, in denen $\Delta_i < \epsilon$ gilt. $f(\epsilon)$ wird vermindert durch den Term $K(\epsilon)$, der dem Anteil an Intervallen entspricht, in dem beide Punkte der Punktpaare $(x_i, x_i + \epsilon_r)$ in D_t liegen. $f(\epsilon)$ kann durch Addition des Terms $K(\epsilon)$ korrigiert werden. Dadurch werden die Anteile der Intervalle vernachlässigt, in denen durch ihre zu große Ausdehnung keine 'riddled basins' möglich sind. Eine Korrektur von $f(\epsilon)$ sollte demnach zu einer Verminderung des Unsicherheitsexponenten führen. In Abbildung 2.4.6 sind die bereits in Abb. 2.4.2 gezeigten numerischen Daten (\circ) zusammen mit den durch Addition von $K(\epsilon)$ korrigierten Werten (\times) dargestellt. Eine lineare Regression ergibt für $t = 50$ die korrigierte Steigung $\alpha_k = 0.0135 \pm 0.0006$ bzw. für $t = 200$ den Wert $\alpha_k = 0.0025 \pm 0.0003$ und bestätigt somit die Abnahme der Unsicherheitsexponenten.

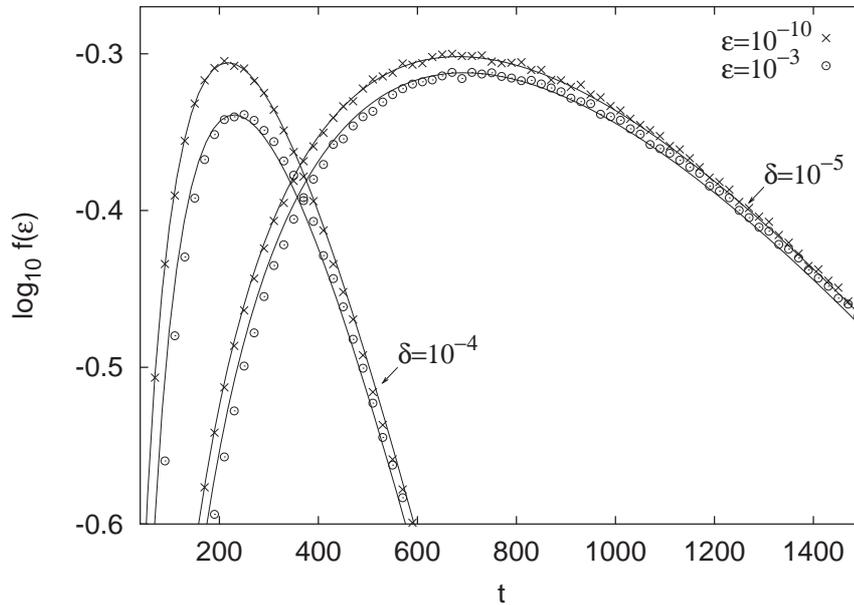


Abbildung 2.4.5: Vergleich zwischen numerischen Werten (\circ , \times) und mittels Gleichung (2.4.9) theoretisch berechneten Kurven (durchgezogene Linien) für $f(\epsilon)$.

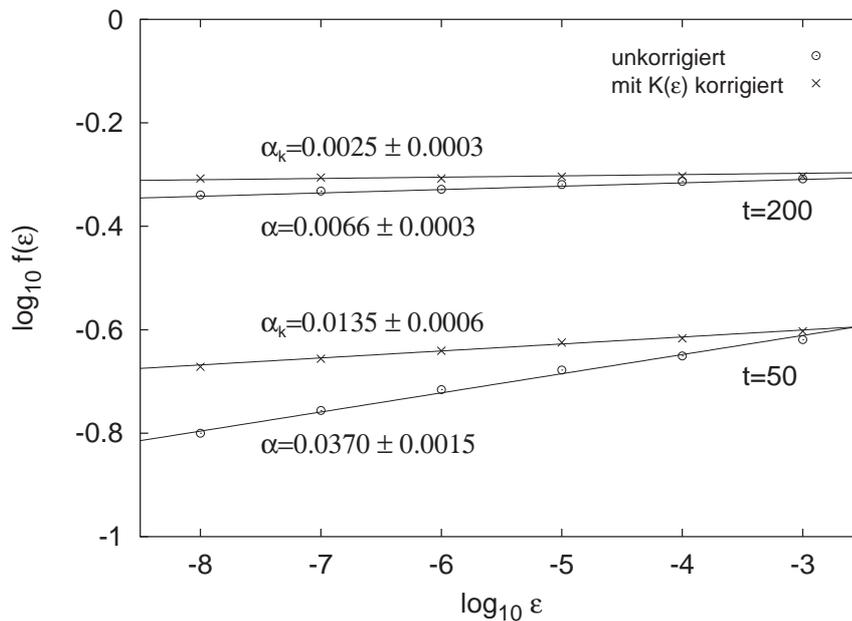


Abbildung 2.4.6: Vergleich zwischen unkorrigierten (α) und korrigierten Unsicherheitsexponenten (α_k) bei verschiedenen Iterationszeiten. $\delta = 10^{-4}$.

Beachtenswert ist, dass die Werte von α extrem klein sind, obwohl die Intervalle Δ_i offene Mengen sind und daher eine grundlegende Voraussetzung für 'riddled basins' nicht erfüllt ist. Der Grund für diese scheinbaren 'riddled basins' ist die Halbierung der Intervalle Δ_i bei

jeder Rückiteration. Die endliche Genauigkeit bei computergestützten Berechnungen kann durch die kleinste zu eins hinzuaddierte Zahl, die nicht gleich eins ist, quantifiziert werden. Bei dem hier verwendeten Computersystem hat diese Zahl (doppelte Genauigkeit) den Wert $\xi = 2.2 \times 10^{-16}$. Unter Verwendung von $\delta = 10^{-4}$ hat das Anfangsintervall die Länge $\Delta_1 = 5 \times 10^{-3}$. Die Länge der rückwärtsiterierten Intervalle von Δ_1 unterschreitet somit nach 43 Iterationsschritten die Grenze der Genauigkeit. Um beispielsweise eine numerische Auflösung der offenen Intervalle bei einer Iterationszahl von $t = 200$ (siehe z.B. Abb. 2.4.5) gewährleisten zu können, müsste die Zahl ξ wenigstens den Wert 3×10^{-63} erreichen. Im Allgemeinen existiert bei gegebener Genauigkeit und gegebenem δ eine endliche Iterationszahl t , ab der die Intervalle Δ_i nicht mehr numerisch aufgelöst werden können und als 'Punkte' erscheinen. Dies gilt natürlich genauso für die Intervalle zwischen den Δ_i . Aufgrund der endlichen Genauigkeit sind die 'Punkte' aus der Menge C_t scheinbar 'riddled' in Bezug auf die 'Punkte' aus D_t .

2.4.2 Transiente 'riddled basins' in der BZ-Reaktion

Anhand eines weiteren Modells soll nun überprüft werden, ob die theoretisch abgeleitete Funktion $f(\epsilon)$ auch in anderen Systemen anwendbar ist. Dazu wird das schon in Abschnitt 2.3 beschriebene Modellsystem verwendet. Das Einzugsgebiet in Abbildung 2.3.3 wurde mit dem Flussparameter $k_f = 5.474 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ berechnet und liegt somit im Bereich der Koexistenz von periodischem und chaotischem Attraktor. Hier soll nun gezeigt werden, wie sich eine Erhöhung der Flussrate über den kritischen Parameter k_f^c hinaus auf die Einzugsgebiete auswirkt. In Abschnitt 2.3 wurde bereits erwähnt, dass eine 'Grenzlinien-Krise' bei k_f^c dazu führt, dass der chaotische Attraktor nur noch ein transientes Verhalten zeigt (für $k_f > k_f^c$) und für $t \rightarrow \infty$ in den Periode-4 Attraktor übergeht. Bei schrittweiser Erhöhung des Integrationszeitraumes sollten demnach mehr und mehr Anfangsbedingungen detektiert werden, die zum Periode-4 Attraktor führen. Die drei Einzugsgebiete in Abbildung 2.4.7 bestätigen diese Annahme.

Im Gegensatz zum Einzugsgebiet aus Abb. 2.3.3, wo $k_f < k_f^c$ gilt, fallen in Abb. 2.4.7 ($k_f > k_f^c$) die vielen zufällig verteilten Periode-4 Anfangsbedingungen (schwarze Punkte) auf. Die starke Vermischung der zu unterschiedlichen Attraktoren führenden Anfangsbedingungen erweckt den Eindruck von 'riddled basins'. Dieser Eindruck wird noch verstärkt durch die Berechnung von Ausschnittsvergrößerungen, die in Abb. 2.4.8 dargestellt sind. Wie in den Abbildungen zu sehen ist, bleibt die stark verflochtene Struktur der Einzugsgebiete auch nach zweimaliger Vergrößerung bestehen ohne sich qualitativ zu verändern.

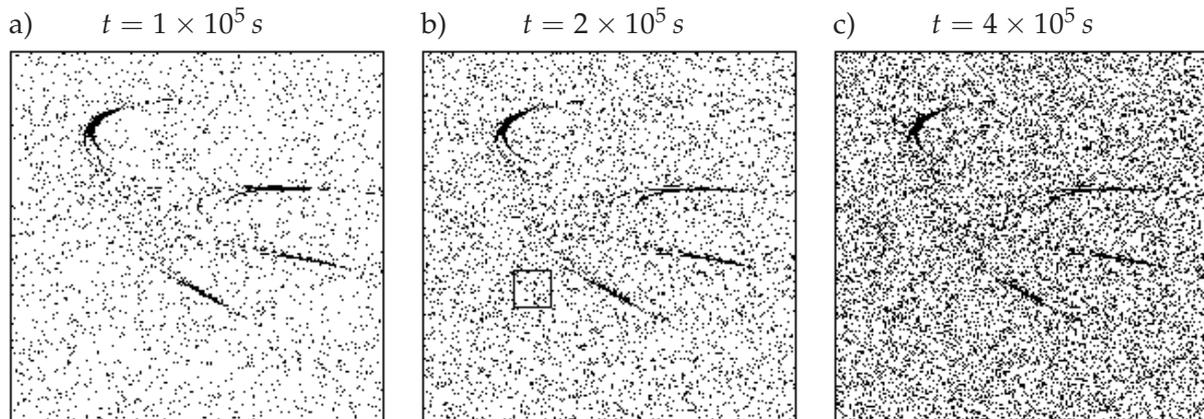


Abbildung 2.4.7: Transiente 'riddled basins'. Schwarze Punkte: Einzugsgebiet des periodischen Attraktors. Weiße Punkte: Einzugsgebiet des chaotischen Attraktors. $w = 2.5 \times 10^6 M$, $x = 5.37 \times 10^{-7} M$. Abszisse: $1.1 \times 10^{-5} M < y < 1.14 \times 10^{-5} M$. Ordinate: $1.244 \times 10^{-3} M < z < 1.264 \times 10^{-3} M$. $k_f = 5.477 \times 10^{-4} s^{-1} > k_f^c$.

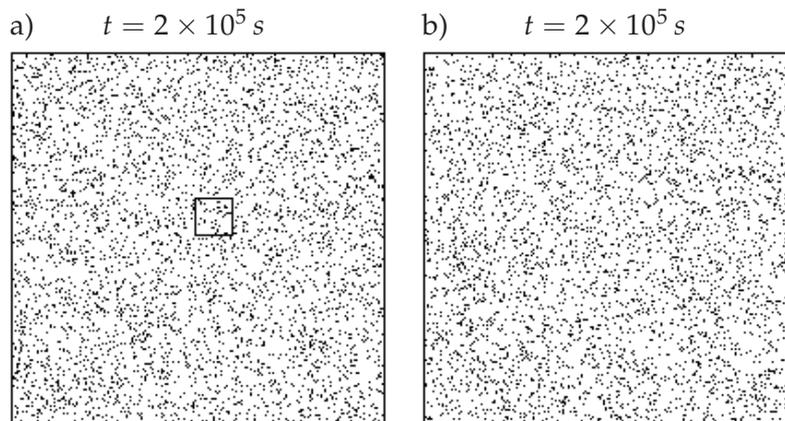


Abbildung 2.4.8: Schrittweise Vergrößerungen aus Bild 2.4.7 (b) zeigen keine qualitative Veränderung der Einzugsgebiete. a) Ausschnittsvergrößerung des in Bild 2.4.7 (b) eingezeichneten Quadrats. Abszisse: $1.11 \times 10^{-5} M < y < 1.114 \times 10^{-5} M$. Ordinate: $1.25 \times 10^{-3} M < z < 1.252 \times 10^{-3} M$. b) Ausschnittsvergrößerung des im linken Bild (a) eingezeichneten Quadrats. Abszisse: $1.112 \times 10^{-5} M < y < 1.1124 \times 10^{-5} M$. Ordinate: $1.251 \times 10^{-3} M < z < 1.2512 \times 10^{-3} M$.

Im folgenden soll nun die Zeitabhängigkeit der Funktion $f(\epsilon)$ sowohl numerisch als auch theoretisch bestimmt werden. Zur numerischen Berechnung von $f(\epsilon)$ wird jeweils der Attraktor nach einer festen Integrationszeit t von 1000 zufällig gewählten Anfangsbedingungen aus dem Intervall $1.1 \times 10^{-5} M < y < 1.11 \times 10^{-5} M$ detektiert. Als Startwert für die Brommalonsäurekonzentration wird $z = 1.25 \times 10^{-3} M$ gewählt während w , x und k_f auf die Werte wie in der Bildunterschrift zu Abb. 2.4.7 gesetzt werden. Im zweiten Schritt werden die Attraktoren für die mit ϵ_r gestörten Anfangsbedingungen berechnet. Dazu wird nur der anfänglichen y -Komponente ein zufälliger Wert innerhalb des Intervalls $[0, \epsilon]$ hin-

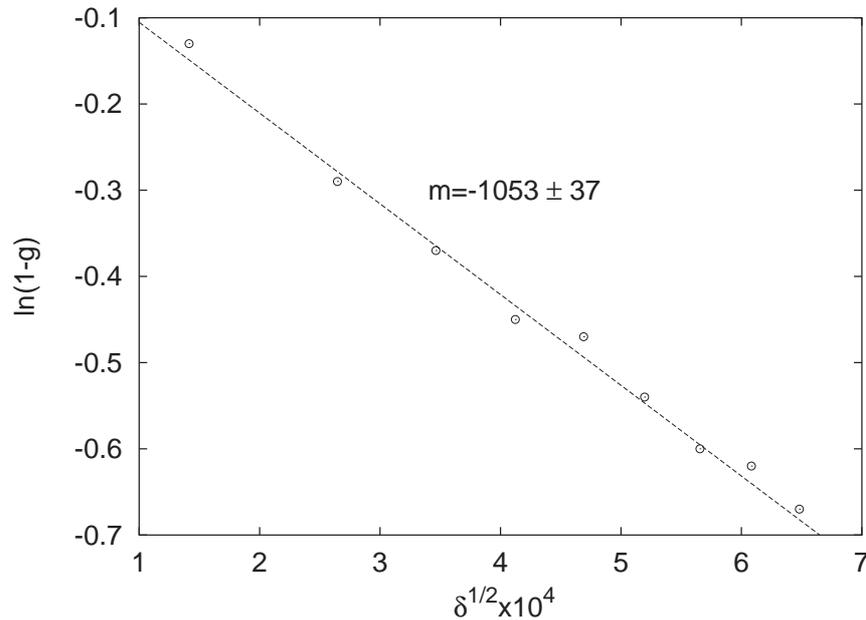


Abbildung 2.4.9: Bestimmung des Proportionalitätskonstanten k mittels der Gleichung (2.4.2).

zuaddiert. Ein Vergleich zwischen den Attraktoren der Punktpaare $(\vec{x}_i, \vec{x}_i + \vec{\epsilon}_r)$ nach einer Integrationszeit t ergibt dann den zeitabhängigen Bruchteil $f(\epsilon)$ der zu unterschiedlichen Attraktoren führenden Punktpaaren. Zur theoretischen Bestimmung von $f(\epsilon)$ muss wie in Abschnitt 2.4.1.2 die Konstante k aus Gleichung (2.2.2) berechnet werden. Da die Transientenlängen sehr große Werte annehmen können und die numerische Berechnung der Trajektorien entsprechend lange Rechenzeiten in Anspruch nehmen, wird zur Bestimmung des Parameters k die Gleichung (2.4.2) benutzt. Implizit wird hier angenommen, dass der Exponent γ wie bei der logistischen Gleichung gleich $1/2$ ist. Die gute Übereinstimmung der folgenden numerischen Bestimmung von k bestätigt diese Annahme. Anstatt jede Anfangsbedingung solange zu integrieren, bis der periodische Attraktor erreicht ist, reicht bei Verwendung der Gleichung (2.4.2) eine konstante Integrationszeit. Der Wert von k lässt sich dann über den (bei einem Anstieg von δ) abnehmenden Anteil g der nach einer festen Integrationszeit noch chaotischen Lösungen bestimmen. Die Gleichung (2.4.2) kann umgeformt werden zu $g = 1 - \exp(-t\sqrt{\delta}/k) \Leftrightarrow \ln(1 - g) = -t/k\sqrt{\delta}$. Im Diagramm 2.4.9 sind die numerisch ermittelten Werte von $\ln(1 - g)$ gegen $\sqrt{\delta}$ aufgetragen, sodass sich eine lineare Beziehung ergibt. g wurde durch Integration ($t = 10^6$) von 200 (zunächst zum transienten chaotischen Attraktor führenden) Anfangsbedingungen berechnet. Eine lineare Regression ergibt eine Steigung der Geraden von $m = -1053 \pm 37$. Mit $t = 10^6$ s und $m = -t/k$ kann der Wert für k mit 950 ± 34 angegeben werden.

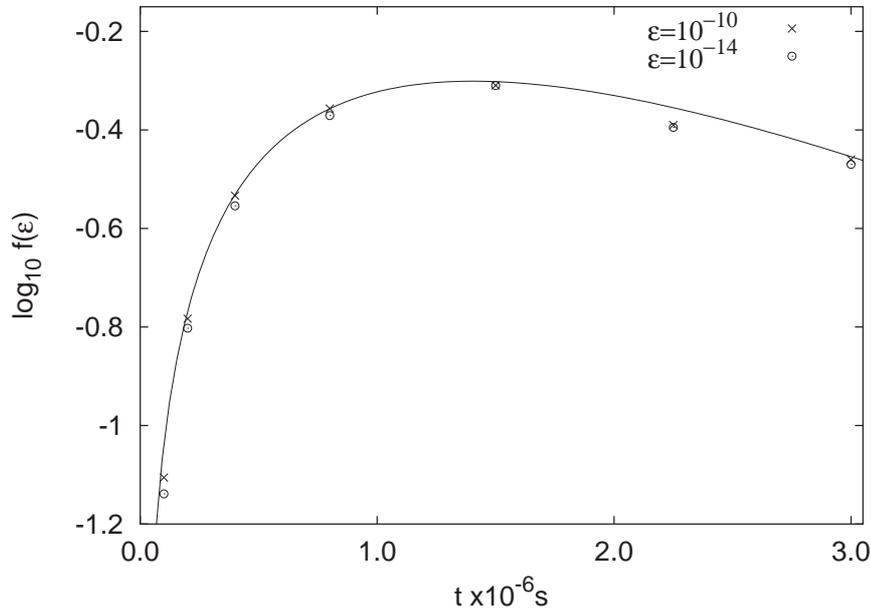


Abbildung 2.4.10: Wahrscheinlichkeit $f(\epsilon)$, dass zwei Anfangsbedingungen \vec{x}_i und $\vec{x}_i + \epsilon$ zu unterschiedlichen Attraktoren führen. Punkte: numerische Berechnungen. Durchgezogene Linie: mit Gleichung (2.4.10) bestimmter Verlauf. $\delta = 2.2 \times 10^{-7}$.

Abbildung 2.4.10 zeigt sowohl die numerisch bestimmten Werte von $f(\epsilon)$ für zwei unterschiedliche Fehleramplituden (\times : $\epsilon = 10^{-10}$; \circ : $\epsilon = 10^{-14}$) als auch den mit Gleichung (2.4.10) berechneten Verlauf. Der Korrekturterm $K(\epsilon)$ ist aufgrund der Wahl von $\delta = 2.2 \times 10^{-7}$ in Verbindung mit Integrationszeiten t in der Größenordnung von 10^6 s so klein, dass er in dieser Betrachtung nicht ins Gewicht fällt (mit $k = 950$ und den gerade genannten Werten ergibt sich z.B.: $G = 0.476 \gg K(\epsilon = 10^{-10}) = 6.6 \times 10^{-6}$). Weiterhin ist zu beachten, dass die Zeit t zusammengesetzt ist aus der Summe von τ (Zeit nach der der chaotische Transient verlassen wird) und t' (Zeit, die das System braucht, um von der Anfangsbedingung in einen Attraktor zu gelangen). Numerische Untersuchungen zeigen, dass t' in der Größenordnung von 100 s liegt und damit $t' < 10^{-4}\tau$ gilt. t kann also in guter Näherung mit τ approximiert werden.

Wie in Abb. 2.4.10 zu erkennen ist, sind die numerisch ermittelten Werte in guter Übereinstimmung mit der theoretischen Kurve. Bei kleinen Integrationszeiten weichen die numerischen Werte für unterschiedliche Fehleramplituden ϵ leicht voneinander ab. Eine doppellogarithmische Auftragung von $f(\epsilon)$ gegen ϵ in Abbildung 2.4.11 zeigt, dass diese Differenz bei einer Integrationszeit von $t \approx 8 \times 10^5 \text{ s}$ fast verschwindet. Wie bei der logistischen Gleichung bereits gezeigt, kann auch hier der Unsicherheitsexponent α durch eine lineare Regression der numerisch ermittelten Werte für verschiedene t bestimmt werden. Die Steigungen der Geraden ergeben für $t = 1 \times 10^5$ einen Wert von $\alpha = 0.0078$. Bei größeren In-

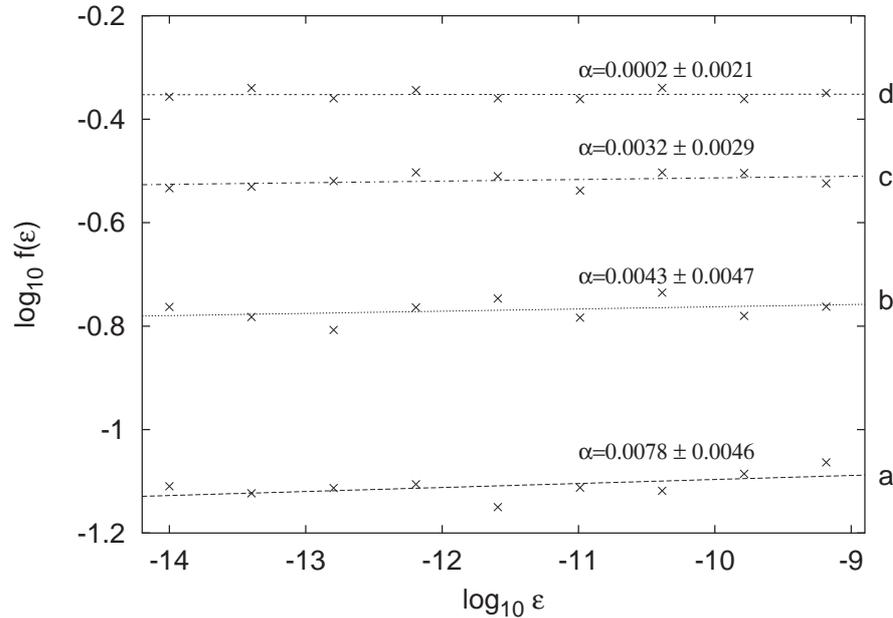


Abbildung 2.4.11: Bestimmung des Unsicherheitsexponenten α für unterschiedlich lange Integrationszeiten t . (a): $t = 1 \times 10^5$ s. (b): $t = 2 \times 10^5$ s. (c): $t = 4 \times 10^5$ s. (d): $t = 8 \times 10^5$ s. $\delta = 2.2 \times 10^{-7}$.

tegrationszeiten liegen die Fehler aufgrund der ungenügenden Statistik teilweise über den ermittelten Unsicherheitsexponenten. Eine sinnvolle Angabe von α ist daher nicht möglich. Eine Gemeinsamkeit aller hier angegebenen Unsicherheitsexponenten ist jedoch, dass Werte erreicht werden, die typisch sind für 'riddled basins'.

2.5 Diskussion

Die Existenz von 'riddled basins' ist an fünf allgemeine Bedingungen geknüpft (siehe [66]), die in der folgenden Liste zusammengefasst sind:

1. Es existiert ein invarianter Unterraum \mathcal{M} , dessen Dimension $d_{\mathcal{M}}$ kleiner sein muss als die des Phasenraums d_{PS} .
2. Auf der invarianten Mannigfaltigkeit \mathcal{M} existiert ein chaotischer Attraktor \mathcal{A} .
3. Der senkrechte Lyapunov-Exponent für typische² Trajektorien in \mathcal{A} ist negativ, sodass \mathcal{A} ein Attraktor im gesamten Phasenraum ist.

²Typisch heißt hier, dass fast alle (im Sinne eines positiven Lebesgue-Maßes) Punkte in \mathcal{A} dieses Verhalten zeigen.

4. Es gibt Anfangsbedingungen in \mathcal{A} , für die der senkrechte Lyapunov-Exponent größer als null ist.
5. Außerhalb von \mathcal{A} muss ein weiterer Attraktor existieren.

Das Auftreten von 'riddled basins' kann nur für einige einfache prototypische Systeme, in denen oben genannte Bedingungen erfüllt sind, mathematisch streng bewiesen werden (siehe z.B. [57, 63]). In physikalisch realistischen Systemen ist die zugrundeliegende Dynamik im Allgemeinen so komplex, dass ein Beweis für das Auftreten von 'riddled basins' nicht möglich ist. In diesen Fällen dient die numerische Berechnung des Unsicherheitsexponenten als Hinweis für 'riddled basins'. In der hier vorliegenden Untersuchung wurde gezeigt, dass spezielle Systeme, die im mathematischen Sinn keine 'riddled basins' zeigen können, trotzdem ähnliche Eigenschaften aufweisen. Diese Systeme sind charakterisiert durch die Koexistenz eines beliebigen Attraktors \mathcal{A} mit einem zweiten, allerdings nur transienten Attraktor \mathcal{B} . Transiente Attraktoren können beispielsweise durch 'Krisen' verursacht werden, die einen vormals stabilen Attraktor durch Veränderung eines Kontrollparameters kollabieren lassen. Bei der Berechnung von Einzugsgebieten für feste Iterations- bzw. Integrationszeiten wird ein Teil der Anfangsbedingungen in den Attraktor \mathcal{A} laufen. Je nach Länge der Iterationszeit existieren jedoch auch Anfangsbedingungen, die sich noch im transienten Attraktor \mathcal{B} aufhalten. Es zeigt sich, dass diese (zeitlich veränderlichen) Einzugsgebiete dieselben Eigenschaften in Bezug auf den Unsicherheitsexponenten ($\alpha \approx 0$), wie 'riddled basins' haben.

3 Einfluss von Methanol auf die BZ-Reaktion

In diesem Kapitel wird der Einfluss von Methanol auf die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion untersucht. Es wird hier gezeigt werden, dass in einem ständig gerührten also räumlich homogenen System bei Erhöhung der Methanolkonzentration $[Me]$ über einen kritischen Wert $[Me]^*$ hinaus ein Übergang von einem anfangs anregbaren zu oszillatorischem Systemverhalten stattfindet. Die Schwingungsperiode nimmt im oszillatorischen Bereich bei steigender Methanolkonzentration ab. Mit Hilfe eines Modells kann die im Experiment gefundene Systemdynamik quantitativ beschrieben werden.

Darüberhinaus wird der Einfluss von Methanol auf die raumzeitliche BZ-Reaktion untersucht. In einem geschlossenen Gel-Lösungs-System führt eine Methanolzugabe zur Ausbildung eines vertikalen Methanolgradienten. Bei niedrigen Methanolkonzentrationen erhöht sich die Umdrehungsperiode einer Spiralwelle wobei gleichzeitig die Wellenlänge reduziert wird. Durch Vergrößerung des Methanolgradienten beginnt die Spirale im Zentrum aufzubrechen, was letztendlich zu Turbulenz im gesamten Medium führt.

3.1 Zeitliche Phänomene

Dieser Abschnitt befasst sich mit der Untersuchung des Einflusses von Methanol auf die räumlich homogene Belousov-Zhabotinsky Reaktion. Abe et al. [82] beobachteten eine Abnahme der Periodenlänge bei zunehmender Methanolkonzentration. In der hier dargestellten Untersuchung wird überprüft, ob ein anregbares BZ-System (also ein System, in dem sich der Katalysator im chemisch reduzierten Zustand befindet) durch Zugabe von Methanol einen Übergang zu autonomen Oszillationen zeigt. Dazu werden im ersten Abschnitt photometrische Messungen einer ferroinkatalysierten BZ-Lösung vorgenommen, wobei schrittweise die zugefügte Methanolkonzentration erhöht wird.

Anhand eines erweiterten Modells werden im darauf folgenden Abschnitt Simulationen durchgeführt und mit den experimentellen Daten verglichen.

3.1.1 Experimenteller Aufbau

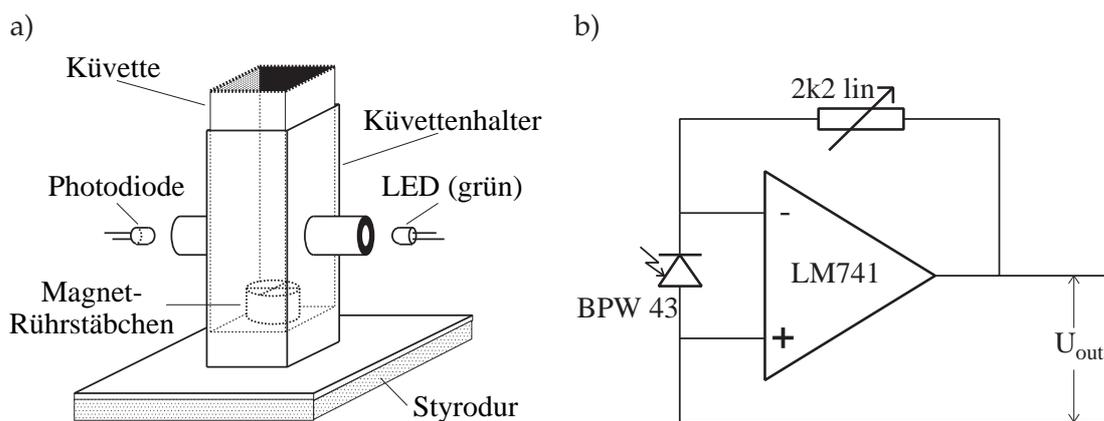


Abbildung 3.1.1: a) Schematische Zeichnung des Photometers. b) Verstärkerschaltung.

Die Messung der Schwingungsperiode erfolgt mittels eines Photometers. Abbildung 3.1.1a verdeutlicht den Aufbau des Messgerätes. Der aus einem Vierkant-Aluminiumprofil (Innenkanten=10,5 mm) aufgebaute Küvettenhalter hat an zwei gegenüberliegenden Seiten Bohrungen ($\varnothing = 3$ mm), auf die jeweils ein Aluminiumröhrchen als Diodenhalterung aufgeklebt ist. Transparente Einwegküvetten aus Polystyrol (Fa. Elkay) dienen als Reaktionsbehältnisse. Die gesamte Halterung ist befestigt an einem Verbundmaterial, bestehend aus einem Aluminiumblech mit einer wärmedämmenden Unterseite aus Styrodur (Dicke: 10 mm). Diese Dämmschicht wird benötigt, da sich unter dem Aufbau ein Magnetrührer befindet, welcher sich nach einiger Zeit durch ständige Rotation (~ 1000 Upm) leicht erwärmt. Um einen Einfluss von Temperaturschwankungen auf die zu untersuchende Reaktion auszuschließen,

wird eine mehrstündige Temperaturmessung der Reaktionslösung unter Versuchsbedingungen durchgeführt. Die Messung in einem klimatisierten Laborraum ergibt eine Durchschnittstemperatur von $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$. Diese gute Temperaturkonstanz macht eine zusätzliche Thermostatisierung unnötig. Zur Kontrolle wird jedoch bei der Messung ständig die Temperatur überwacht.

Abe et al. [82] haben eine erhöhte Photosensitivität bei Wellenlängen zwischen 400 und 500 nm und einer Lichtintensität von 300 W/m^2 in ferroinkatalysierten BZ-Systemen festgestellt. Um diesen Einfluss auf die Messung zu eliminieren wird als Lichtquelle für die Durchleuchtung der Reaktionslösung eine grüne Leuchtdiode mit einer Wellenlänge von $\lambda = 520 \text{ nm}$ verwendet. Zusätzlich wird die eingestrahelte Lichtintensität mit $I = 0.3 \text{ W/m}^2$ extrem klein gewählt. Das transmittierte Licht wird mittels einer Photodiode detektiert. Nach geeigneter Verstärkung (Schaltung: siehe Abbildung 3.1.1b) wird das Signal mit einem Analog-Digital-Wandler (LTC1290) digitalisiert und zur späteren Bearbeitung in einem PC abgespeichert (siehe auch Abbildung 3.1.2).

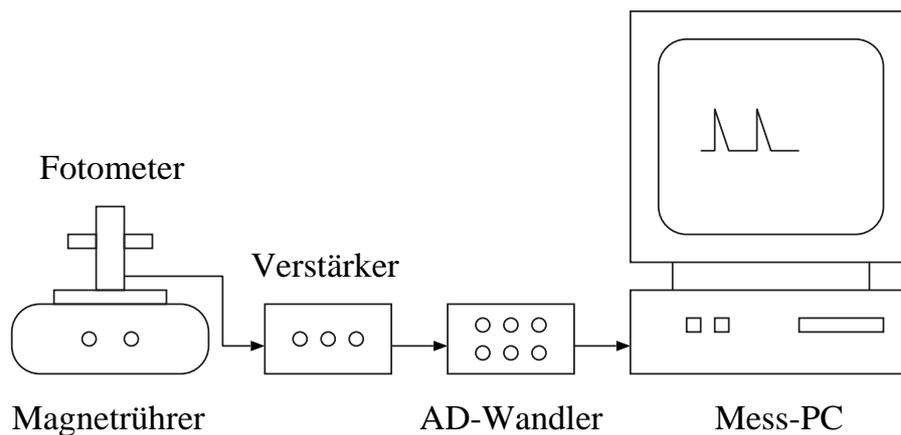


Abbildung 3.1.2: Experimenteller Aufbau zur Messung der zeitlichen Oszillationen.

3.1.2 Verfahren und Messungen

3.1.2.1 Rezeptur

Sämtliche für die Messungen benötigten Lösungen werden mit einer in Tabelle 3.1.1 dargestellten Rezeptur hergestellt. Die zweite Spalte in der Tabelle gibt die Gesamtkonzentrationen C_G der in der Lösung enthaltenen Reaktanden an, während die dritte und vierte Spalte die Volumina der zu mischenden Stammlösungen gegebener Konzentration C_S beinhalten. Da hier das Systemverhalten bei Erhöhung der Methanolkonzentration untersucht wird, ist

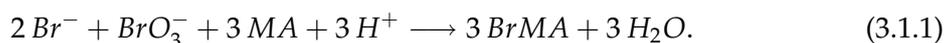
in der letzten Zeile der Tabelle das Volumen ($50\mu\text{l}$) der zusätzlich zugegebenen Methanollösung angegeben.

Reagenz	$C_G/[M]$	$C_S/[M]$	Volumen/ $[\mu\text{l}]$
<i>NaBr</i>	0.089	1	227
<i>MA</i>	0.167	4	106
<i>NaBrO₃</i>	0.174	1	444
<i>H₂SO₄</i>	0.345	5	176
<i>H₂O</i>			1445
<i>Ferroin</i>	0.001	0.025	102
<i>Me</i>	variabel		50

Tabelle 3.1.1: Zusammensetzung der verwendeten BZ-Lösung. Die Gesamtkonzentrationen C_G beziehen sich auf das Endvolumen $V_G = 2550\mu\text{l}$ der Reaktionslösung. *Me*=Methanol.

3.1.2.2 Verfahren

Für die Messung werden nacheinander *NaBr*, *MA*, *NaBrO₃*, *H₂SO₄* und destilliertes Wasser unter ständigem Rühren mit einem Magnetrührer in eine Einweg-Küvette gegeben. Bei der Zugabe der Schwefelsäure färbt sich die Lösung zunächst bräunlich (Entstehung von elementarem Brom). Durch die Bromierung der Malonsäure entsprechend der Bromierungsreaktion



verschwindet die Braunfärbung der Lösung nach einigen Minuten. Nach Mischung der Reaktionslösung wird die Küvette in die Messapparatur gestellt und mit einem Deckel lichtdicht verschlossen. Unter ständigem Rühren wird abgewartet, bis die Bromierungsreaktion abgeschlossen ist. Das ist daran zu erkennen, dass die Lösung vollkommen aufklart. Die mittels Photometer gemessene Lichtintensität nimmt einen konstanten Wert an, nachdem die Phase der durch die Bromierung abfallenden Absorption beendet ist. In den hier durchgeführten Versuchen war dieser Zustand nach 600 s erreicht. Zu diesem Zeitpunkt beginnt die Messwertaufnahme. 30 Sekunden später werden $100\mu\text{l}$ der Ferroinlösung einpipettiert, wobei die absorbierte Lichtintensität sprunghaft zunimmt. Nach etwa 40 Sekunden kann man ein leichtes Abfallen der vorher konstanten Messkurve erkennen, die nach weiteren 50 s ihr Minimum erreicht hat. Die Erklärung für dieses Verhalten liefert Gleichung (5) des FKN-Modells: das zugegebene Ferroin liegt nicht vollständig im reduzierten Zustand vor, sondern hat eine geringe Beimengung des oxidierten Zustandes (Feriin). In der Reaktion (5) wird nun das restliche Feriin durch Reaktion mit Malonsäure und Brommalonsäure in den

reduzierten Zustand überführt, wobei gleichzeitig die sich anfänglich auf null befindliche Bromidkonzentration leicht ansteigt. Nach Überschreiten des Minimums steigt die durchgelassenen Lichtintensität wieder an bis nach ca. 600 s ein stationärer Zustand erreicht wird. Dieser Anstieg ist auf eine teilweise Oxidierung des Ferroins durch Bromat zurückzuführen. Nun beginnt der Messprozess zur Bestimmung der Methanolabhängigkeit. Dazu wird 750 s nach Beginn der Messwertaufnahme 50 μl einer Lösung mit definiertem Methanolgehalt zupipettiert. Die Datenspeicherung wird 30 Minuten lang aufrechterhalten. Danach machen sich Alterungseffekte der Lösung bemerkbar, die nicht Gegenstand dieser Arbeit sind.

3.1.3 Digitalisierung und Datenauswertung

Störende elektrische Einflüsse während der Messung (wie z.B. den magnetischen Wechselfeldern des Magnetrührers) werden durch die Benutzung von abgeschirmten Kabeln und einer ausreichenden Erdung minimiert. Um die sprunghaften Anstiege der Lichtintensitäten beim Farbumschlag der Reaktionslösung mit genügender Genauigkeit aufzulösen, wird eine Abtast-Rate von 10 Hz gewählt. Der benutzte 12-bit Analog-Digital-Wandler (Auflösung: 1.22 mV bei einem Messintervall von 0 – 5 V) kann intern Signale mit bis zu einigen kHz verarbeiten. Das wird bei der Speicherung der Daten ausgenutzt, indem pro Datenpunkt 100 Spannungen gemessen werden und nur der aus diesen Daten ermittelte Durchschnittswert abgespeichert wird.

Für die Auswertung sind die bei Zugabe von Methanol auftretenden Schwingungen von Interesse. Die Oszillationsperiode soll möglichst automatisiert aus den vorhandenen experimentellen Daten ermittelt werden. Dazu wird folgende Methode verwendet. Zunächst wird mittels einer gleitenden Regression (jeweils 400 Datenpunkte) eine gemittelte Steigung der Absorptionskurven berechnet. Die Maxima der Schwingungen können nach dieser Transformation durch Detektion der Nulldurchgänge (Vorzeichenwechsel von + nach –) ermittelt werden. Aus den Abständen der Nulldurchgänge wird dann abschließend eine mittlere Periodenlänge berechnet.

3.1.4 Ergebnisse

Bei jeder untersuchten Methanolkonzentration werden jeweils fünf unabhängige Messungen durchgeführt. Damit werden Messfehler, bedingt durch Ungenauigkeiten beim Mischen der Lösungen oder eventuelle Verunreinigungen, minimiert. In Abbildung 3.1.3 sind die Zeitreihen des verstärkten Signals an der Photodiode bei steigender Methanolkonzentration dargestellt.

Um Verdünnungseffekte auszuschließen, wird zu Beginn der Versuchsreihe eine Vergleichs-

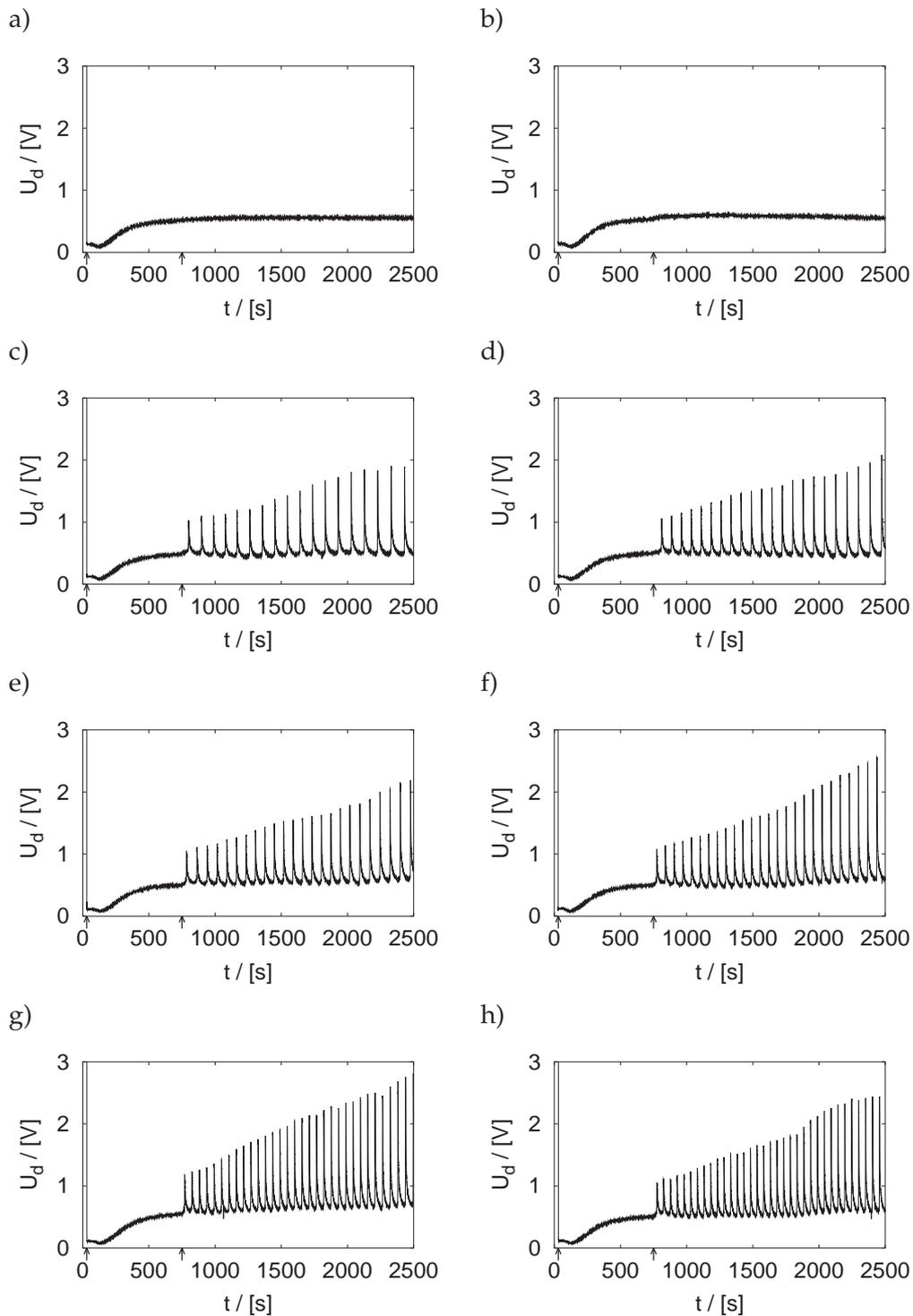


Abbildung 3.1.3: Zeitreihen der Spannung U_d an der Photodiode ($\lambda = 520 \text{ nm}$) nach Absorption durch die BZ-Lösung. Der erste Pfeil kennzeichnet die Zugabe von Ferroin, der zweite die Methanolzugabe. a) $[Me] = 0 \text{ mM}$. b) $[Me] = 1.96 \text{ mM}$. c) $[Me] = 3.92 \text{ mM}$. d) $[Me] = 5.88 \text{ mM}$. e) $[Me] = 7.84 \text{ mM}$. f) $[Me] = 9.8 \text{ mM}$. g) $[Me] = 13.73 \text{ mM}$. h) $[Me] = 19.61 \text{ mM}$.

messung durchgeführt, bei der statt einer Methanollösung die gleiche Menge destilliertes Wasser zugegeben wird. Wie Abbildung 3.1.3 a) zeigt, ist keine Veränderung des Systemverhaltens festzustellen. Der gemessene Lichtintensität bleibt also auf einem konstanten Wert. Das Zufügen einer schwachen Methanollösung ($C_G = 1.96 \text{ mM}$) führt zu einer leichten Verminderung der Absorption (siehe Abbildung 3.1.3 b), die im weiteren Verlauf im wesentlichen konstant bleibt. Dieses Verhalten lässt sich anhand der im nächsten Kapitel ausführlich dargestellten Verschiebung der Aktivator-Nullkline (siehe Abbildung 3.1.5) erklären. Das System geht demzufolge durch Einfluss von Methanol in einen neuen Gleichgewichtszustand über, der durch eine erhöhte Konzentration an oxidiertem Katalysator charakterisiert ist. Die mit der Photodiode gemessene Lichtintensität nimmt dadurch leicht zu.

Wie in den Diagrammen (3.1.3 c-h) zu erkennen ist, beginnt das Medium bei erhöhter Methanolkonzentration zu oszillieren. Die Schwingungen setzen mit einer Zeitverzögerung von etwa 30 s nach Zugabe der methanolhaltigen Lösung ein. Bei steigender Methanolkonzentration nimmt die Periodenlänge der Oszillationen ab. Um den Übergang vom anregbaren zum oszillatorischen Systemverhalten genauer zu quantifizieren, werden im Übergangsbereich Messungen mit feinerer $[Me]$ -Unterteilung durchgeführt. Daraus ergibt sich die kritische Grenze für den Übergang zu Oszillationen bei einer Gesamtmethanolkonzentration von $[Me]^* = 2.10 \text{ mM}$. Die Abhängigkeit der Periodenlänge von der Methanolkonzentration ist in Abb. 3.1.4 dargestellt. Hier kann man erkennen, dass die Periodenlänge von einem Maximalwert ($T = 117 \text{ s}$ bei $[Me] = 2.15 \text{ mM}$) bis zu einem Sättigungswert von $T \approx 50 \text{ s}$ abfällt.

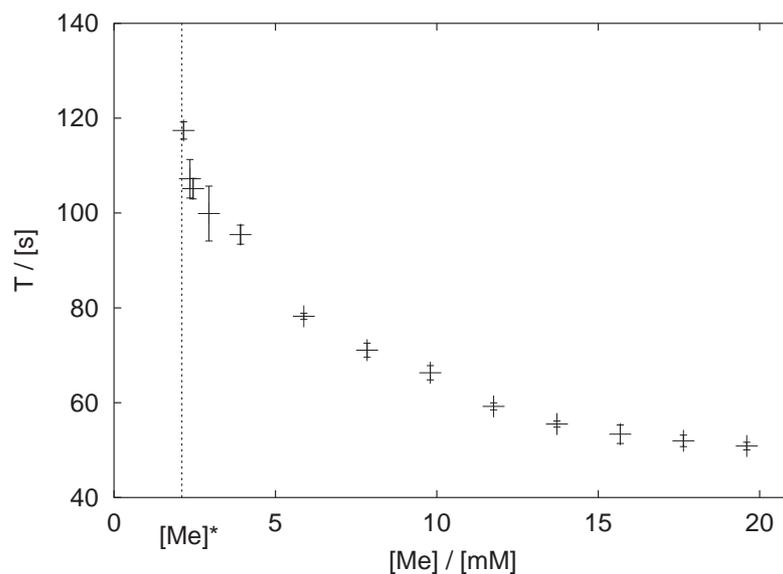


Abbildung 3.1.4: Im Experiment ermittelte Schwingungsperiode in Abhängigkeit von der Methanolkonzentration. Die gestrichelte Linie zeigt den Übergang vom anregbaren zum oszillatorischen Systemverhalten bei $[Me]^* = 2.1 \text{ mM}$.

3.1.5 Simulationen

Zur Simulation des im Experiment gefundenen Verhaltens wird hier das von Turányi et al. entwickelte 'Modell G' [6] benutzt. Es entsteht durch schrittweise Reduktion und Simplifikation von 80 Reaktionen des von den Autoren beschriebenen 'GTF-Modells'. Dieses hier verwendete Modell zeichnet sich dadurch aus, dass es eine genauere Beschreibung über die Periodenlänge der BZ-Reaktion als das einfachere Oregonator-Modell (siehe z.B. [6]) liefert. Tabelle 3.1.2 zeigt die Reaktionsschritte des Modellsystems.

	Reaktion	Rate
$U + W + H$	$\longrightarrow 2P$	$k_{G1}HUW$
$W + A + 2H$	$\longrightarrow U + P$	$k_{G2}AH^2W$
$2U$	$\longrightarrow P + A + H$	$k_{G3}U^2$
$U + A + H$	$\longrightarrow 2U + 2V$	$k_{G4}AHU$
$U + V$	$\longrightarrow 0.5U + A + H$	$k_{G5}UV$
$V + B$	$\longrightarrow W - V$	$k_{G6}BV$

Tabelle 3.1.2: Modell der BZ-Reaktion ('Modell G'). $U = [HBrO_2]$, $V = [Kat_{ox}]$, $W = [Br^-]$, $A = [BrO_3^-]$, $B = [Malonsäure]$, $H = [H^+]$, $P = [HOBr]$.

Nachteilig am hier dargestellten 'Modell G' ist, dass es nur oszillatorische Vorgänge der BZ-Reaktion modelliert. Es wird deshalb dahingehend erweitert, dass sowohl anregbares Systemverhalten wie auch der Einfluss von Methanol simuliert werden kann. Die erste Erweiterung besteht aus einem zusätzlichen Bromiderzeugungs-Term ($+\alpha V$) mit dem freien Parameter α . Die bei der Ableitung des Modells G vernachlässigten bromiderzeugenden Terme werden durch diesen Ansatz pauschal zusammengefasst. Wie unten gezeigt wird, kann durch Einführung dieses Terms ein Übergang von oszillatorischem zu anregbarem Verhalten modelliert werden.

Die zweite Erweiterung soll den Einfluss von Methanol auf die BZ-Reaktion berücksichtigen. Försterling et al. [83] haben die Reaktion von Methanol in schwefelsaurer Bromatlösung untersucht, wobei Bromat im Überfluss vorhanden ist. Ergebnis der Arbeit ist, dass Methanol (CH_3OH) mit Bromat zu Ameisensäure und bromiger Säure reagiert:



Methanol ist nach Reaktionsgleichung (3.1.2) eine zusätzliche Quelle für die Erzeugung von bromiger Säure. Die zugehörige Differentialgleichung (k_m = Geschwindigkeitskonstante) hat folgende Form [83]:

$$\frac{dU}{dt} = 2k_m AH [Me] \quad (3.1.3)$$

Aus den Gleichungen für Modell G in Verbindung mit Gleichung (3.1.3) und dem zusätzlichen Erzeugungsterm für die bromige Säure kann ein modifiziertes Differentialgleichungssystem aufgestellt werden, das der zusätzlichen Erzeugung von bromiger Säure durch Methanol Rechnung trägt, bei gleichzeitigem Übergang zu Oszillationen (Gleichungen 3.1.4-3.1.6).

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = & -k_{G1} H U W + k_{G2} A H^2 W - 2k_{G3} U^2 + k_{G4} A H U \\ & - 0.5k_{G5} U V + 2k_m A H [Me], \end{aligned} \quad (3.1.4)$$

$$\frac{dW}{dt} = -k_{G1} H U W - k_{G2} A H^2 W + k_{G6} B V + \alpha V, \quad (3.1.5)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_{G4} A H U - k_{G5} U V - 2k_{G6} B V. \quad (3.1.6)$$

Das Verhalten der Gleichungen (3.1.4- 3.1.6) bei Erhöhung der Methanolkonzentration kann qualitativ anhand von Nullklinen im Phasenraum veranschaulicht werden.

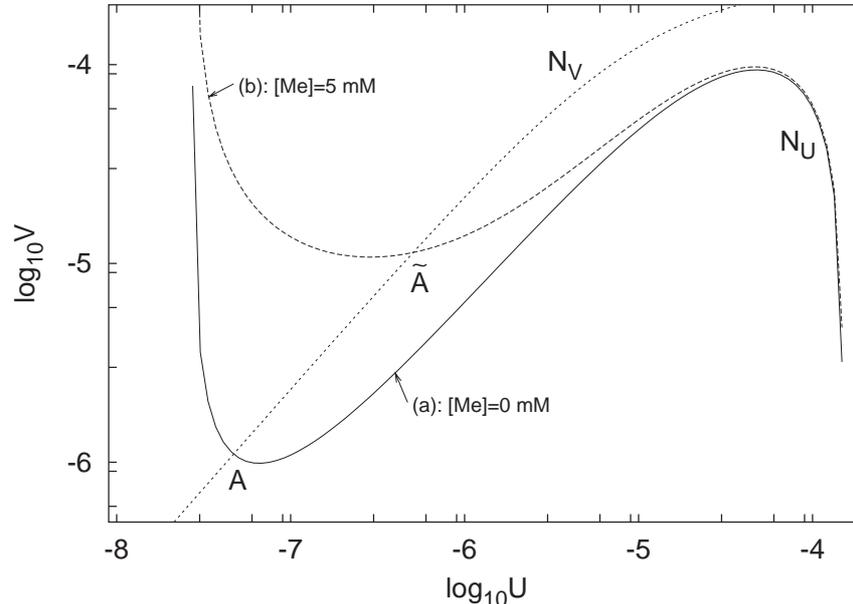


Abbildung 3.1.5: Nullklinen des erweiterten Modells G für verschiedene Methanolkonzentrationen. (a): Anregbar ($[Me] = 0 \text{ mM}$). (b): Oszillierend ($[Me] = 5 \text{ mM}$).

Eine zweidimensionale Darstellung im U-V-Raum gelingt über die Elimination der Bromidkonzentration, die durch die Annahme eines quasistationären Gleichgewichts ($\dot{W} \approx 0$) gerechtfertigt ist (siehe Abschnitt 1.1.2). Abbildung 3.1.5 zeigt den Verlauf der Nullklinen für

das oben beschriebene modifizierte System. Die Aktivator-Nullkline (N_U ; definiert durch $\dot{U} = 0$) ohne Methanoleinfluss hat ihr Minimum rechts der Inhibitor-Nullkline (N_V ; definiert durch $\dot{V} = 0$). Der Schnittpunkt A (dieser entspricht dem stationären Gleichgewicht) von Aktivator- und Inhibitornullkline liegt also auf dem abfallenden Ast von N_U . Mittels einer linearen Stabilitätsanalyse kann gezeigt werden, dass unter diesen Umständen das Gleichgewicht stabil ist. Bei Erhöhung der Methanolkonzentration verändert sich allein die Aktivatornullkline (Anhebung von N_U). Dadurch verschiebt sich auch das Minimum auf die linke Seite der Inhibitornullkline. Aus diesem Grund befindet sich der Schnittpunkt \tilde{A} auf dem aufsteigenden Ast von N_U ; das Gleichgewicht ist instabil und das System kann oszillieren.

Reagenz	Symbol	vor Bromierung	nach Bromierung
$NaBr$	W	0.089	0
MA	B_1	0.167	0.034
$NaBrO_3$	A	0.174	0.129
H_2SO_4	H	0.345	0.312
$BrMA$	B_2	0	0.133
$MA+BrMA$	$B=B_1+B_2$	0.167	0.167

Tabelle 3.1.3: Konzentrationen (M) vor und nach der Bromierung. Die Gesamtkonzentration B an Malonsäure setzt sich aus B_1 (MA) und B_2 ($BrMA$) zusammen.

Zur Lösung des steifen Differentialgleichungssystems wird eine Rosenbrock-Methode vierter Ordnung mit adaptiver Schrittweite benutzt (siehe [79]). Die im Experiment benutzten Konzentrationen (siehe Spalte 'vor Bromierung' in Tabelle 3.1.3) werden durch die Bromierungsreaktion (3.1.1) verändert (modifizierte Konzentrationen: siehe Spalte 'nach Bromierung' in Tabelle 3.1.3). Für die Simulation werden diese modifizierten Werte als Anfangsbedingungen verwendet.

k_{G1}	$2.0 \cdot 10^6$	$M^{-2}s^{-1}$	k_{G2}	2.0	$M^{-3}s^{-2}$	k_{G3}	$3.0 \cdot 10^3$	$M^{-2}s^{-1}$
k_{G4}	39.0	$M^{-2}s^{-1}$	k_{G5}	$7.0 \cdot 10^3$	$M^{-1}s^{-1}$	k_{G6}	0.23	$M^{-1}s^{-1}$
k_m	$3.8 \cdot 10^{-3}$	$M^{-2}s^{-1}$						

Tabelle 3.1.4: Geschwindigkeitskonstanten

Die Geschwindigkeitskonstanten k_{G1} bis k_{G6} werden aus [6], die Konstante k_m der Methanolreaktion aus [83] übernommen. Diese Werte sind in Tabelle 3.1.4 aufgelistet.

Der freie Parameter α wird mittels einer Optimierung so angepasst, daß die kritische Methanolkonzentration $[Me]^*$ mit der experimentell ermittelten übereinstimmt. Es ergibt sich

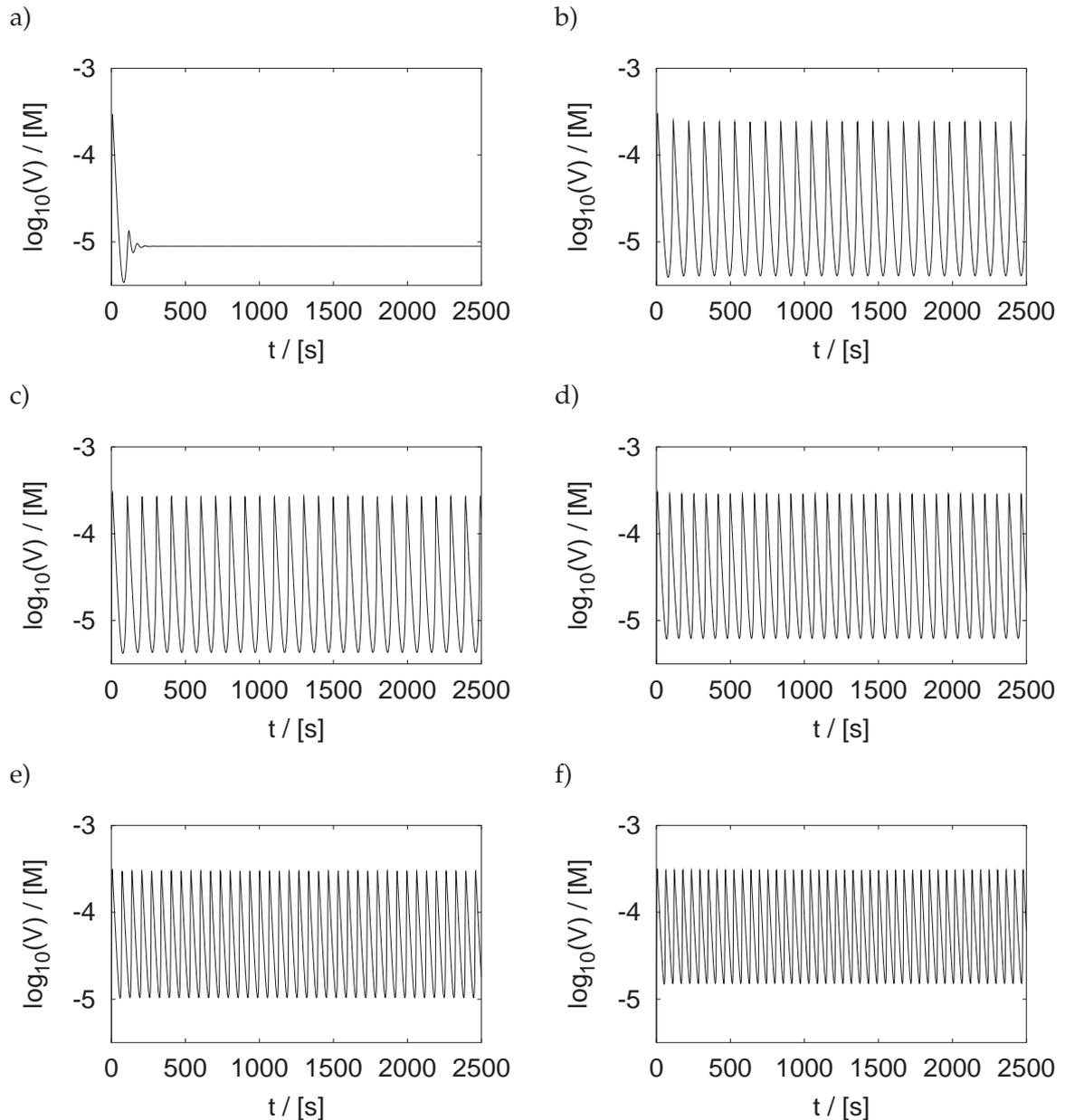


Abbildung 3.1.6: Mit dem "Modell G" berechnete Zeitreihen der Katalysator-Konzentration für unterschiedliche Methanolkonzentrationen. a) $[Me] = 1.5 \text{ mM}$, b) $[Me] = 2.15 \text{ mM}$ c) $[Me] = 2.5 \text{ mM}$, d) $[Me] = 5 \text{ mM}$, e) $[Me] = 10 \text{ mM}$ und f) $[Me] = 15 \text{ mM}$.

ein Wert von $\alpha = 9.1 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Mit Hilfe der oben angegebenen Daten kann jetzt die Periodenlänge der Oszillationen ermittelt werden. In Diagramm 3.1.6 sind einige simulierte Zeitreihen für verschiedenen Methanolkonzentrationen dargestellt. Wie im Experiment ist auch hier ein Absinken der Periodenlänge bei Erhöhung der Methanolkonzentration zu erkennen.

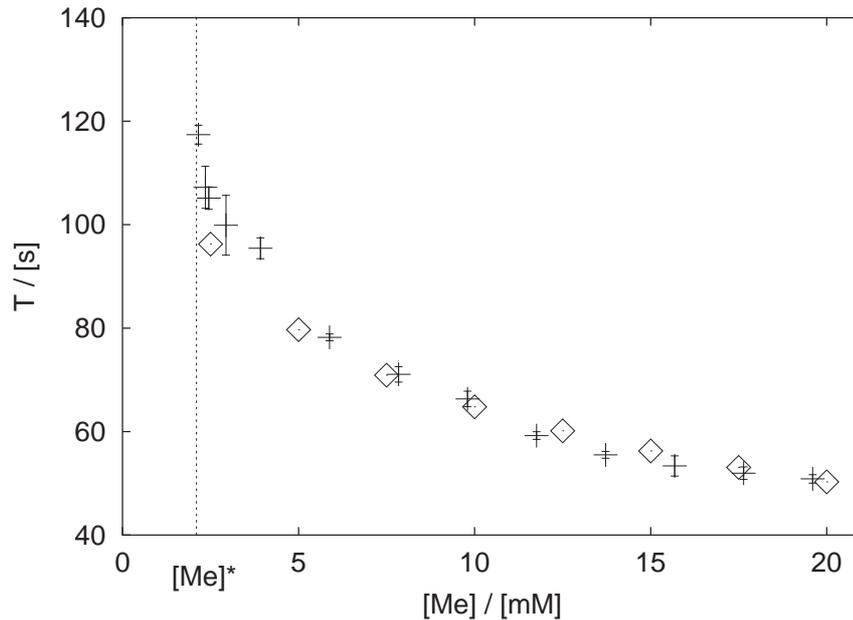


Abbildung 3.1.7: Vergleich der Schwingungsperiode bei verschiedenen Methanolkonzentrationen im Experiment und der Simulation. Kreuze mit Fehlerbalken: Messungen. Raute: Simulation mit Gleichungen (3.1.4)–(3.1.6). Die punktierte Linie zeigt den Übergang vom anregbaren zum oszillatorischen Systemverhalten bei $[Me]^* = 2.1 \text{ mM}$.

Abbildung 3.1.7 zeigt die experimentellen Daten im Vergleich zu den Simulationsdaten. Im Bereich von kleinen Methanolkonzentrationen liegt die theoretisch ermittelte Periodenlänge ca. 10% unter den experimentellen Werten. Diese Abweichung nimmt aber bei größeren Methanolwerten ab. Ab einer Konzentration von etwa 7 mM liegen die Simulationsdaten innerhalb der experimentellen Fehlerschranken. Trotz des einfachen Modellsystems ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Simulation überraschend gut.

3.2 Raumzeitliche Phänomene

Die im letzten Abschnitt beschriebenen Untersuchungen eines rein zeitlichen Prozesses werden nun auf ein raumzeitliches BZ-System erweitert. Es werden Experimente mit Gel-Lösungs-Systemen durchgeführt um den Einfluss einer Beimengung von Methanol in der Lösung zu untersuchen. Die im ersten Teilabschnitt beschriebenen Experimente zeigen Phänomene, die nur durch die Voraussetzung eines dreidimensionalen Mediums erklärt werden können. Es werden zwei verschiedene experimentelle Aufbauten benutzt. In einem der Aufbauten können die Erregungswellen in einer Petrischale aufgenommen werden. Der zweite Aufbau ermöglicht die Beobachtung von Konzentrationsverteilungen in vertikalen Konfigurationen. Es werden Messungen bei unterschiedlichen Methanolkonzentrationen durchgeführt.

Die Untersuchungen werden im zweiten Abschnitt durch Aufstellen eines Modellsystems vervollständigt. Mit Hilfe dieses Modells werden dreidimensionale Simulationen erstellt und die Abhängigkeit vom Methanolgradienten untersucht.

3.2.1 Experimente

3.2.1.1 Experimenteller Aufbau zur Beobachtung von Spiralwellen

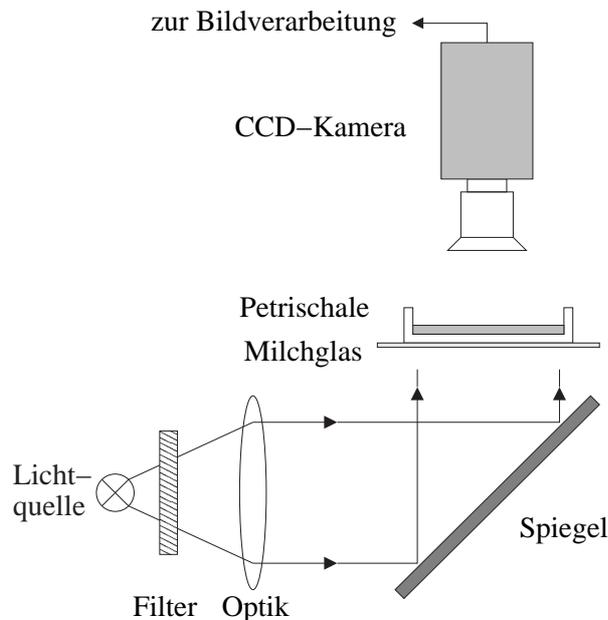


Abbildung 3.2.1: Schematischer Versuchsaufbau zur Beobachtung von Erregungswellen im geschlossenen BZ-System.

Abbildung 3.2.1 zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Versuchsaufbaus zur Beobachtung von Strukturbildung in einer Petrischale. Die Erregungsfronten des BZ-Mediums werden mittels einer 2D-Absorptionsspektroskopie detektiert. Handelsübliche Petrischalen haben einen zu unregelmäßigen Boden um Gelschichten definierter Höhe herzustellen. Daher kommen hier speziell angefertigte Petrischalen zum Einsatz, die aus einer kreisförmigen Glasplatte mit angeklebtem Rand bestehen (Innendurchmesser: 62 mm) und so eine exakte Einstellung der Gelhöhe erlauben. Als Lichtquelle wird ein regelbarer Halogen-Diaprojektor (Braun Praximat Multimag 5025) verwendet. Je nach verwendetem Katalysator werden verschiedene Interferenzfilter zur Kontrasterhöhung in den Strahlengang eingebracht. Bei Verwendung von Rutheniumbipyridil als Katalysator, mit einem Absorptionsmaximum bei 460 nm, dient ein Filter mit $\lambda_0 = 450 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{1/2} = 12.8 \text{ nm}$ und einer Transmission von 56%, bei Ferroin folgender Filter: $\lambda_0 = 490 \text{ nm}$, $\Delta\lambda_{1/2} = 12.8 \text{ nm}$, Transmission 57%. Das Licht wird durch eine Linse ($f = 24 \text{ cm}$; $\varnothing = 10.5 \text{ cm}$) fokussiert und mittels einer Milchglasscheibe homogenisiert. Der Spiegel wird so justiert, dass das Bild der Lichtquelle bei entferntem Milchglas genau in der Mitte des aufzunehmenden Bildausschnittes erscheint. Auf der Milchglasscheibe befindet sich die Petrischale mit der BZ-Lösung. Die Wellenmuster werden mit einer CCD-Videokamera (Pieper FK 7512-IQ, 18 – 108 mm Makroobjektiv) aufgenommen und mit einem Zeitraffervideorecorder (Mitsubishi HS 5424EA) gespeichert. Parallel dazu kann der Bildausschnitt über einen Kontrollmonitor beobachtet werden. Zur weiteren Verarbeitung der Daten werden die aufgenommenen Bilder optional mit einer Framegrabber-Karte (Matrox Comet) digitalisiert.

3.2.1.2 Experimenteller Aufbau zur Beobachtung der vertikalen Konzentrationsverteilung

Zur Beobachtung der vertikalen Konzentrationsverteilung der Erregungswellen wird ein speziell angefertigtes rechteckiges Glasgefäß (Innenabmessungen: 4x20x65 mm) benutzt. Es besteht aus zwei Objektträger-Glasscheiben zwischen denen drei Abstandhalter aus Glas eingeklebt sind (siehe Abbildung 3.2.2 a). Die Beobachtung der nur etwa 1 mm hohen Strukturen gelingt mit Hilfe eines um 90° gedrehten Umkehrmikroskops (Olympus CK2) (siehe auch Abbildung 3.2.2 b). Eine Objektträger-Halterung fixiert das GV2 (Glasgefäß zur Beobachtung von vertikalen, quasi-2D Konfigurationen) auf dem in x- und z-Richtung verstellbaren Mikroskoptisch. Als Lichtquelle dient die im Mikroskop eingebaute regelbare Halogenlampe, in dessen Strahlengang zur Kontrastverbesserung Filter (siehe Abschnitt 3.2.1.1) eingebracht werden. Über eine an das Mikroskop angeschlossene Videokamera können die Bilder wie oben beschrieben weiterverarbeitet werden.

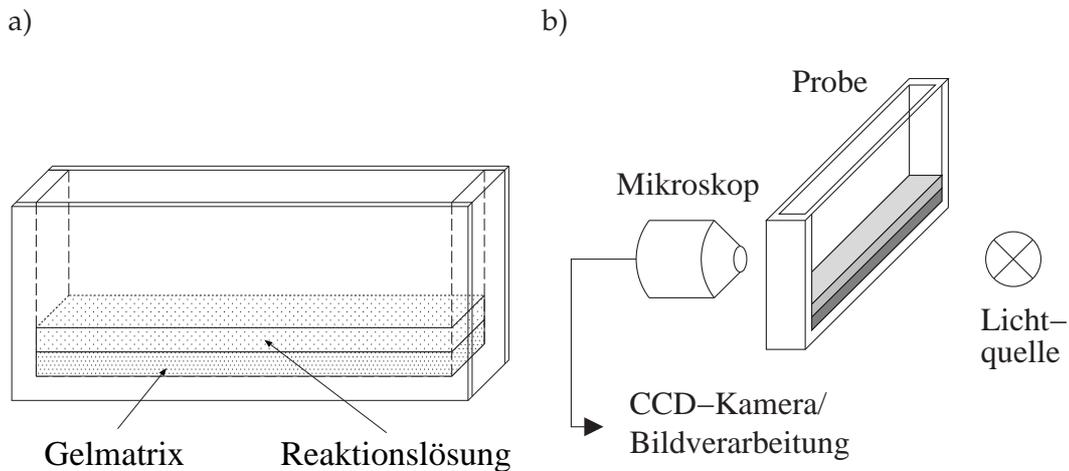


Abbildung 3.2.2: a) Glasgefäß zur Beobachtung von vertikalen, quasi-2D Konfigurationen. b) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.

3.2.1.3 Präparation des BZ-Systems

Alle hier durchgeführten Messungen werden mit einer Doppelschicht bestehend aus einer Gelschicht mit eingebettetem Katalysator und einer darüber befindlichen Lösungsschicht realisiert. Die in der Lösung befindlichen Chemikalien diffundieren in die Gelschicht und reagieren dort aufgrund des vorhandenen Katalysators. Der Vorteil dieser nur im Gel ablaufenden Reaktion ist die Unterdrückung von Konvektion, die sich in reinen Lösungssystemen störend auswirken kann. Mit der in Anhang A.3 beschriebenen Methode wird ein Gel mit der Dicke von 1 mm hergestellt (entsprechend 3.1 ml für die Petrischale bzw. 0.26 ml für das rechteckige Glasgefäß). Die Katalysatorkonzentration beträgt in allen Experimenten 1 mM . Das so vorbereitete Gel wird sodann mit einer Lösung aus den in Tabelle 3.2.1 angegebenen Komponenten überschichtet. Zur Herstellung der Lösung werden die Komponenten in der in Tabelle 3.2.1 angegebenen Reihenfolge unter ständigem Rühren in ein Becherglas gegeben. Wie schon in Abschnitt 3.1.2.2 beschrieben, wird auch hier einige Minuten gewartet bis die anfängliche Braunfärbung durch die Bromierungsreaktion vollkommen abgeklungen ist.

Reagenz	$C_G / [M]$	$C_L / [M]$
<i>NaBr</i>	0.089	0.178
<i>MA</i>	0.167	0.333
<i>NaBrO₃</i>	0.174	0.348
<i>H₂SO₄</i>	0.345	0.690

Tabelle 3.2.1: Konzentrationen der benutzten Lösung. C_G gibt die Gesamtkonzentrationen des Gel-Lösungs-Systems an; C_L die Konzentrationen der überschichteten Lösung.

Das Gel besteht zum überwiegenden Teil aus Wasser. Damit ist die Gesamtkonzentration der Komponenten des Gel-Lösungs-Systems nach Konzentrationsausgleich mit dem Gel um einen Faktor 2 kleiner als die der anfänglich überschichteten Lösung mit Konzentrationen C_L .

3.2.1.3.1 Kontrollierte Erzeugung von Spiralwellen Einige Minuten nach der Präparation des Gel-Lösungs-Systems bilden sich spontan kreisförmige Phasen- bzw. Erregungswellen im Medium aus. Sie werden durch Inhomogenitäten der räumlichen Konzentrationsverteilung während der Diffusion der Lösung in das Gel induziert. In seltenen Fällen bzw. bei ausgesprochen schwer erregbaren Systemen verharrt das System im global unerreichten Zustand. In diesen Systemen wird der zur Anregung einer Wellenfront benötigte Schwellenwert der autokatalytischen Komponente (bei der BZ-Reaktion die Konzentration an bromiger Säure) nicht erreicht. Daher wird durch vorsichtiges Eintauchen eines Silberdrahtes in die Lösung und Berührung der Geloberfläche lokal die inhibitorisch wirkende Bromidkonzentration gesenkt (Entstehung von ausfallendem Silberbromid) und damit eine Erregungswelle ausgelöst.

Die Entstehung von Spiralwellen ist an die Existenz von offenen Wellenenden geknüpft. Diese müssen aus den geschlossenen Wellenfronten hervorgerufen werden; je nach verwendetem Katalysator kommen dazu unterschiedliche Verfahren in Betracht. Bei Benutzung von Ferroin wird durch Zugabe einiger Tropfen 0.1 molarer Bromidlösung eine propagierende Wellenfront teilweise gelöscht. Die Gesamtkonzentrationen werden dabei nur unwesentlich beeinflusst. Eine Alternative ist auch die Berührung des Gels mit einem Draht aus inhibitorisch wirkendem Kupfer. Diese Methode hat sich jedoch wegen der Empfindlichkeit der Gelschicht auf mechanische Einwirkung als nicht praktikabel herausgestellt.

Zum Aufbrechen von rutheniumkatalysierten Wellenfronten werden nach einer Entwicklungszeit von einigen Minuten bei hoher Lichtintensität alle Wellenfronten gelöscht. Danach wird eine Hälfte der Schale verdunkelt. Bei reduzierter Lichtintensität ist dann an der Grenzlinie der Abdeckung eine gerade Erregungsfront zu erkennen. Diese wird wiederum mittels der um 90° verdrehten Abdeckung und hoher Lichtintensität zur Hälfte gelöscht. Hier ist nun ein offenes Wellenende entstanden, das sich bei geringer Lichtintensität zu einer Spiralwelle entwickelt.

3.2.1.3.2 Erzeugung von parallelen Wellenzügen Zur Beobachtung der vertikalen Wellenfronten mittels des rechteckigen Reaktionsgefäßes müssen möglichst parallele und senkrecht zur Projektionsrichtung verlaufende Wellenzüge erzeugt werden. Zur Initiierung der Fronten wird ein am unteren Ende um 3 mm senkrecht umgebogener Silberdraht verwen-

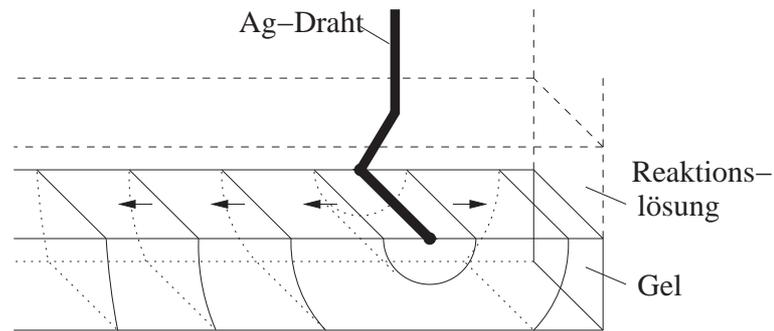


Abbildung 3.2.3: Erzeugung von parallelen Wellenfronten durch Berührung des Gels mit einem Silberdraht.

det. Der Draht wiederum ist in eine auf dem Glasgefäß befestigte Fassung montiert und in der Höhe justierbar. Um das Gel möglichst wenigen mechanischen Belastungen auszusetzen, wird die Höheneinstellung des Drahtes vor der Befüllung des GV2 so vorgenommen, dass die untere Drahtkante ca. 0.9 mm vom Boden entfernt ist. Nach der Präparation des Gels und Überschichtung mit BZ-Lösung wird der so vorbereitete Draht samt Halterung an einer Seite des Gefäßes vorsichtig aufgesetzt. An der Berührungsstelle von Draht und Gel werden nun ständig zylinderförmige Wellenfronten initiiert (siehe dazu Abbildung 3.2.3).

3.2.1.4 Ergebnisse

3.2.1.4.1 Auftropfen von Methanollösung Bei den ersten Untersuchungen zur Bestimmung des Methanoleinflusses auf Erregungsfronten im BZ-Medium werden einige Tropfen einer Methanollösung vor eine Wellenfront eines bestehenden Kreiswellenmusters einpipetiert.

Das Ergebnis dieser Methode in einem 1 mM Ferroin-Gel und 0.2 ml Methanollösung (2 M) zeigt Abbildung 3.2.4. Ausgangsposition ist ein Ausschnitt aus einem Kreiswellenmuster (Bild 3.2.4 a). In Bild 3.2.4 b) ist am oberen Rand die Position des Eintropfens durch die Pipettenspitze zu sehen. Nach einer kurzen Übergangsphase (Bild 3.2.4 c) ist 20 s nach Zugabe von Methanol die Entstehung von schnell in Wellenausbreitungsrichtung wachsenden erregten Flächen zu erkennen (Bilder 3.2.4 d-f). Danach schrumpft die vorher stark verbreiterte Front (weiß dargestellt) innerhalb von Sekunden auf die ursprüngliche Breite, wobei die vormals glatten Wellenfronten jetzt eine sehr unregelmäßig Struktur aufweisen (Bilder 3.2.4 g-h). Hier nicht dargestellt ist das Ausglätten der Fronten unter der Wirkung der Eikonalbeziehung (Abschnitt 1.2) einige Zeit später. Wie man an der ungestörten glatten Wellenfront in der oberen rechten Ecke erkennen kann, wird nur ein lokal begrenzter Ausschnitt von der Methanolzugabe beeinflusst. Diese zusätzliche Inhomogenität ist auch durch Schwen-

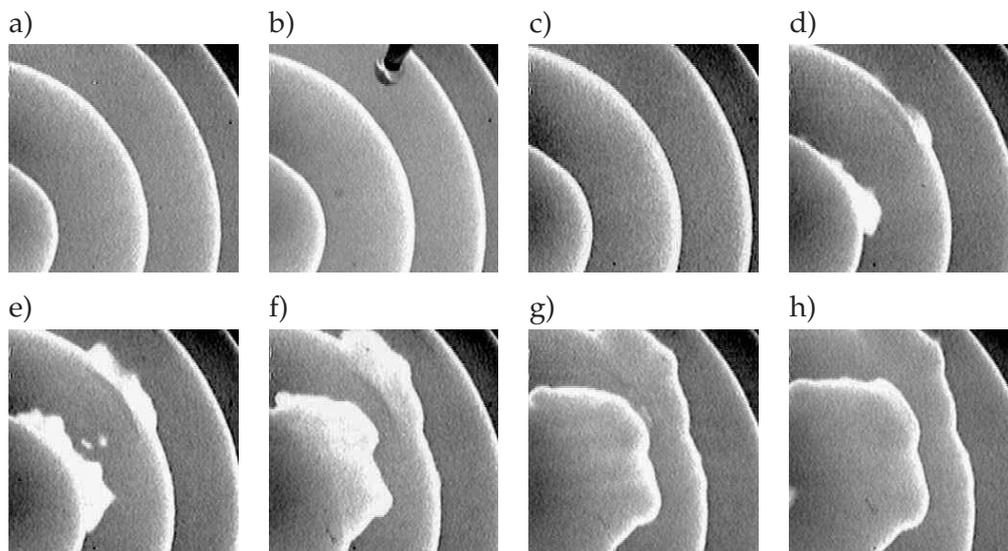


Abbildung 3.2.4: Beschleunigte Wellenausbreitung nach Zutropfen von Methanollösung. Größe des Bildausschnittes: 26x26 mm. Zeitdifferenz zwischen den Bildern: 10 s.

ken der Schale nach Methanolzugabe nur ungenügend zu beseitigen. In den nachfolgenden Versuchen wird daher die Lösung über dem Gel ausgetauscht.

3.2.1.4.2 Austausch der Lösung Um definierte Zustände zur systematischen Untersuchung des Systemverhaltens bei verschiedenen Methanolkonzentrationen zu erhalten, wird zunächst in einem 1 M Ferroingel eine Spiralwelle induziert. Nach etwa 20 min hat sich die Welle über das Medium ausgebreitet und kann nun für weitere Experimente benutzt werden. Innerhalb dieser Zeit ist die Diffusion der Lösung in das Gel soweit fortgeschritten, dass sich ein sich nicht verändernder dynamischer Zustand eingestellt hat. Das weitere Vorgehen besteht in der Herstellung einer neuen Lösung, die jetzt aber nur die Hälfte der Konzentrationen C_L (siehe Tabelle 3.2.1) plus der gewünschten Methanolkonzentration beinhaltet. Danach wird in möglichst kurzer Zeit t_A die auf dem Gel befindliche Lösung abgeschüttet und durch das gleiche Volumen an neuer Lösung ersetzt. Bei Kontrollversuchen, in denen nur die Lösung ohne zusätzliches Methanol ausgetauscht wird, zeigt sich – für $t_A \lesssim 10$ s – keine Veränderung des Erregungsmusters. Eine Beeinflussung durch den eigentlichen Austauschprozess findet also nicht statt.

3.2.1.4.3 Verhalten bei niedriger Methanolkonzentration In Abbildung 3.2.5 ist die zeitliche Entwicklung einer in einem 1 mM Ferroingel induzierten Spiralwelle gezeigt. Im ersten Bild ist die Welle 10 s nach Austausch der Lösung durch eine neue Lösung dargestellt, die 0.1 M Methanol enthält. Unter dem Einfluss des eindiffundierenden Methanols verbei-

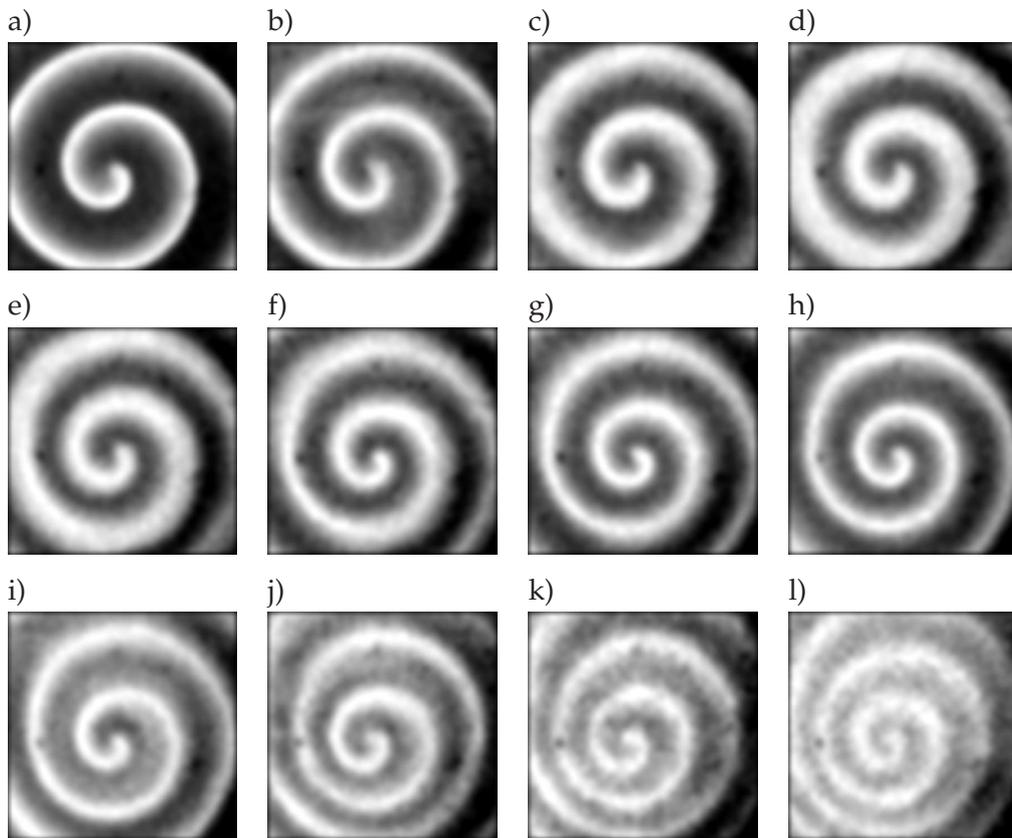


Abbildung 3.2.5: Verbreiterte Wellenfronten. $[Me]_L = 0.1 M$. Größe des Bildausschnittes: 8×8 mm. Die Zeitdifferenz zwischen den ersten acht Bildern entspricht genau einer Periodenlänge T (a: 10s, b: 37s, c: 62s, d: 86s, e: 109s, f: 131, g: 152, h: 172); der Zeitabstand der letzten vier Bilder ist $10T$ (h: 229s, i: 392s, j: 522s, k: 633s). Angegeben sind Zeiten nach Austausch der Lösung.

tert sich die Spiralfrent (weiß dargestellt) innerhalb der ersten Minute nach dem Austausch (Bilder b-d). Dieses Verhalten ist durch die vermehrte Produktion der autokatalytisch wirkenden Substanz (bromige Säure) durch Methanol zu erklären (vgl. Gleichung (3.1.2)). Im weiteren Verlauf (Bilder e-h) schrumpft die Breite der Wellenfront wieder bis auf fast die ursprüngliche Breite zusammen, wobei aber der Abstand benachbarter Wellenfronten monoton zeitlich abnimmt. Die vier letzten Bilder (i-l) aus Abbildung 3.2.5 zeigt die Spiralwelle nach jeweils 10 weiteren Umdrehungsperioden. Neben weiterer Abnahme der Wellenlänge ist zusätzlich eine starke Kontrastabnahme zu verzeichnen. Im weiteren Zeitverlauf sind keine weiteren Veränderungen des Systemverhaltens festzustellen.

Anhand der mittels des GV2 aufgenommenen Bilder von Abbildung 3.2.6 wird deutlich, wie es zu dieser Kontrastabnahme kommt. Bild 3.2.6 a) zeigt die vertikale Ausdehnung eines Wellenzuges direkt nach Austausch der Lösung. Nach ca. 2 min beginnen die Wellen in

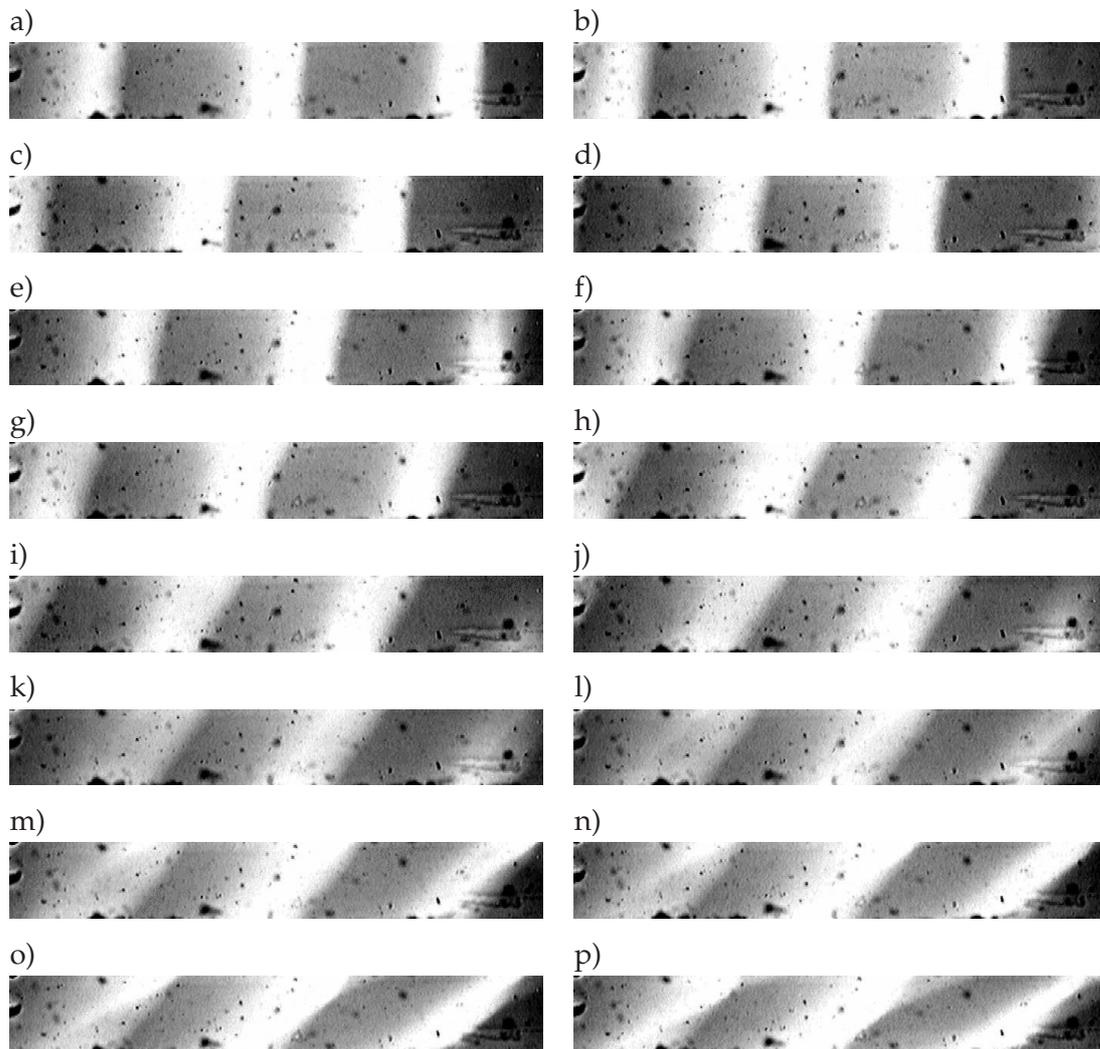


Abbildung 3.2.6: Schrägstellen der Wellenfronten bei $[Me]_L = 0.1M$. Bildabmessungen: 0.9×6.3 mm. Bildabstand: 30 s.

Ausbreitungsrichtung zu kippen, bis sie nach weiteren 5 *min* eine Schräglage von 45° erreicht haben. In Abbildung 3.2.5 sind ja nur Projektionen eines dreidimensionalen Systems gezeigt; wenn sich nun bei fortschreitender Zeit die Wellen schräg legen und zusätzlich die Wellenlänge abnimmt, überlappen sich bei senkrechter Projektion die aktivierte Zone einer am Boden befindlichen Welle mit der angeregten Zone einer sich am oberen Gelrand befindlichen nachfolgenden Welle (wie in Bild 3.2.6 o-p). Die zwischen den schrägen Wellenfronten liegende refraktäre Schicht wird so von den aktivierten Schichten verdeckt, was folglich zu einer Reduzierung des Kontrastes führt.

Den Zusammenhang zwischen der Periodenlänge bei fortschreitender Zeit zeigt Diagramm 3.2.7. Für die Bestimmung der Umdrehungsperiode wird zu Beginn der Messung die Pha-

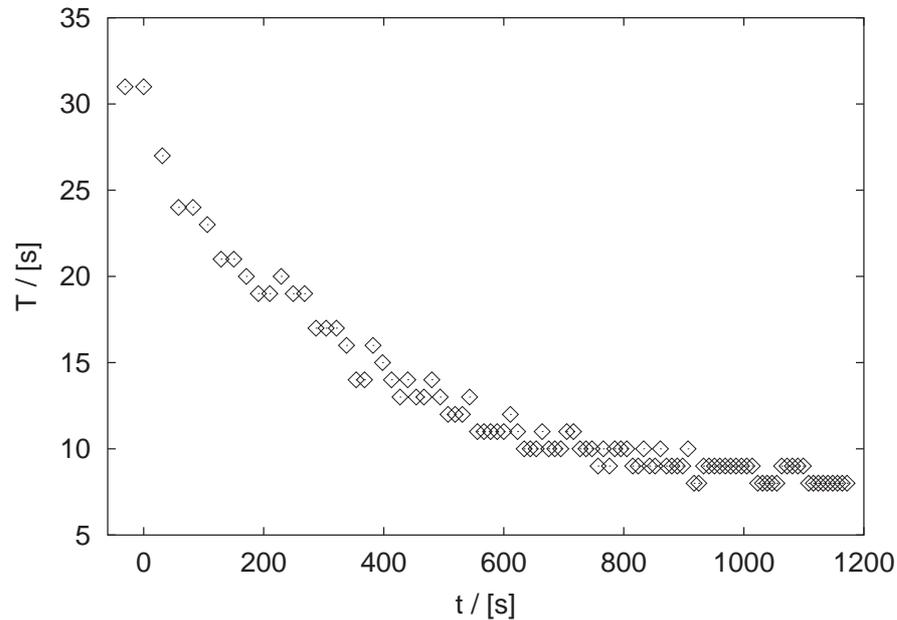


Abbildung 3.2.7: Zeitliche Entwicklung der Umdrehungsperiode einer Spiralwelle unter Methanoleinfluss

senlage einer Referenzspirale auf den Kontrollmonitor aufgezeichnet. Durch schrittweises Weiterschalten der Videosequenz wird die Zeitdifferenz zum Ausgangsbild solange erhöht, bis die Spiralwelle die aufgezeichnete Position wieder erreicht hat. Die so ermittelte Zeit entspricht dann genau einer Umdrehung. Die Periodenlänge ohne Methanoleinfluss beträgt 31 s (erste beiden Datenpunkte). Zum Zeitpunkt $t=0$ ist die ursprüngliche Lösung durch eine Methanolhaltige ersetzt worden.

Man erkennt eine starke Abnahme der Umdrehungsperiode bis sie nach etwa 900 s in einen Sättigungsbereich kommt. Hier beträgt die Periodenlänge zwischen 7 und 8 Sekunden. Eine genauere Angabe ist nicht möglich, da die Zeitauflösung des Videorecorders lediglich 1 s beträgt. Die Messung wird in der Zeit begrenzt durch den starken Kontrastabfall, der eine eindeutige Bestimmung der Phasenlage nach 20 min unmöglich macht.

3.2.1.4.4 Wellenaufbrechung bei mittlerer Methanolkonzentration Bei einer höheren Methanolkonzentration als im letzten Abschnitt ($[Me]_L = 0.15M$) kann das Szenario in Abbildung 3.2.8 beobachtet werden. Direkt nach Lösungsaustausch kommt es zunächst wie in Abbildung 3.2.5 zu einer Verbreiterung der Spirale. Danach wird sie wieder dünner, bis sie wieder die Ausgangsbreite erreicht hat (zwischen Bild (a) und (b)). Zusätzlich setzt aber eine Mäanderbewegung ein, die die Symmetrie der Spirale verzerrt.

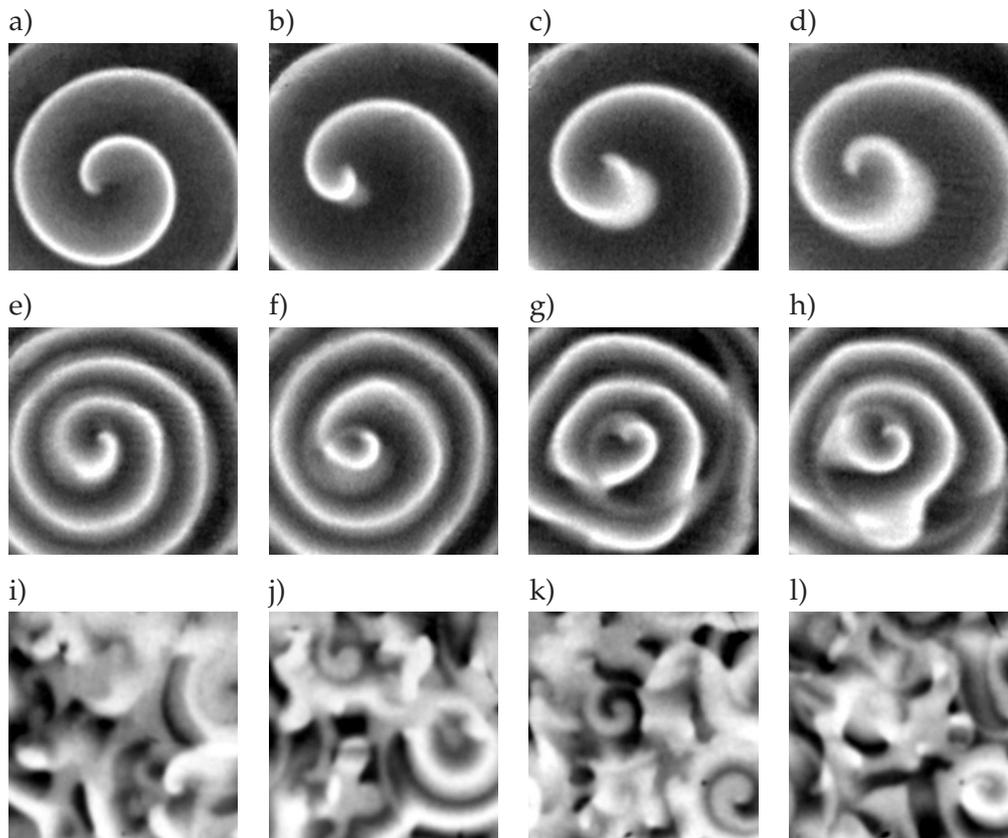


Abbildung 3.2.8: Beginnende Wellenaufbrechung. Größe der Bildausschnitte: 8x8mm. Zeitpunkte der Bildaufnahme nach Lösungsaustausch: a) 15s, b) 120s, c) 130s, d) 180s, e) 370s, f) 400s, g) 430s, h) 480s, i) 1200s, j) 1440s, k) 1680s, l) 1920s.

Diese Verzerrung (siehe Bild 3.2.8 b: Abstand der Wellen oben links ist nur etwa halb so groß wie unten rechts) ermöglicht ein unsymmetrisches Auftreten von Erregungsfronten. Bild 3.2.8 b) zeigt bereits den Beginn der Front (hellgrauer Schatten unten rechts an der Spitze) die sich im weiteren Verlauf zu einer großen Ausbuchtung ausbildet (Bilder 3.2.8 c,d). Nach ca. 6 Minuten hat sich eine Spirale mit kleinerer Periodenlänge gebildet (Bild 3.2.8 e). An der Spiralspitze beginnend entwickeln sich nun durch Wellenfrontkollisionen turbulente Wellenfronten. Die zweite Bilderreihe (3.2.8 e-h) zeigt diesen Prozess während der ersten zwei Minuten, während Abbildungen 3.2.8 i-l) die voll entwickelte Turbulenz zu späteren Zeitpunkten darstellt. Den komplexen Aufbrechmechanismus veranschaulichen die vergrößerten Bildausschnitte in Abbildung 3.2.9.

In Bild 3.2.9 a) sieht man die in Ausbreitungsrichtung geneigte Spiralfont. Durch die Projektion erscheinen die sich am oberen bzw. unteren Gelrand befindlichen Wellen grau, während die Mitten der Fronten durch geringere Absorption weiß gefärbt sind. Da im oberen Gelbereich die Welle bereits weiter fortgeschritten ist als im unteren und zusätzlich die Er-

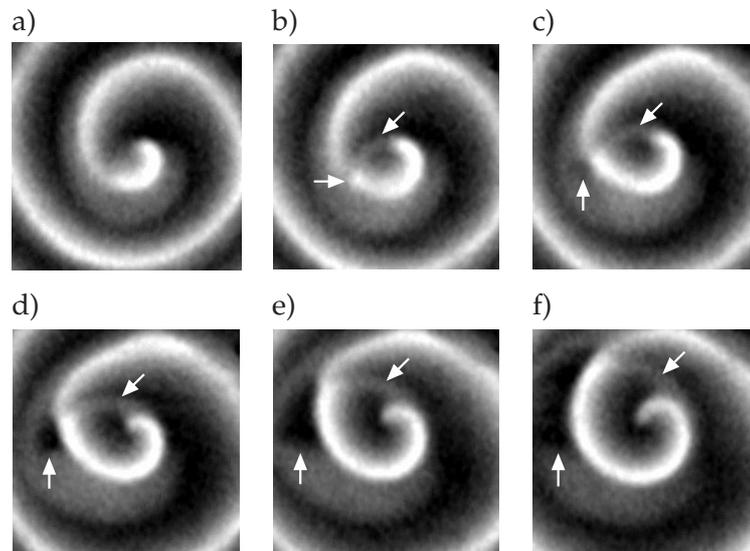


Abbildung 3.2.9: Vergrößerte Ausschnitte der ersten Wellenaufbrechung. Bildgröße 4.9x4.9mm.

regbarkeitsschwelle durch den Methanoleinfluss gesenkt ist, kann von der Spiralspitze eine zusätzliche Welle (schräge Pfeile) ausgehen. Durch die Graufärbung ist davon auszugehen, dass diese Welle nur im oberen Gelbereich existiert. Auffällig ist die methanolbedingte größere Geschwindigkeit dieser Welle. Während sich die im mittleren bis unteren Gelbereich existierende Spiralwelle in der Bildsequenz kaum weiterbewegt, breitet sich die von der Spiralspitze ausgehende zweite Welle in derselben Zeit über etwa ein Viertel des Bildausschnittes aus. Da die zweite Welle nur in oberen Gelschichten existiert, kann sie sich soweit ausbreiten, bis sie sich über der schrägen Wellenfront der vorhergehenden Wellenfront befindet. Diese Überlagerung ist an dem mit einem horizontalen Pfeil gekennzeichneten hellen Punkt in Abb. 3.2.9 b) zu erkennen. Die durch den Methanoleinfluss größere Wellengeschwindigkeit in Verbindung mit einer fast senkrecht zur unteren Spiralfont verlaufenden Ausbreitungsrichtung macht eine Kollision mit dem oberen Teil der geneigten Fronten der vorhergehenden Welle möglich. An der wachsenden schwarzen Fläche (senkrechte Pfeile) in den Abbildungen 3.2.9 c) bis f) links neben der ersten Wellenfront ist die kollisionsbedingte Annihilation deutlich zu erkennen. Da die Kollision nur in den oberen Gelschichten stattfindet, bleibt die hell dargestellte Spiralwelle ungestört. Im weiteren Verlauf kommt es jedoch auch zu Kollision mit der unteren Spiralwelle (siehe Abb. 3.2.8 g,h), da die in oberen Schichten erzeugten Wellen auch in untere Gelbereiche vordringen können. Diese Kollisionen führen zu offenen Wellenenden (z.B. rechts unten in Abb. 3.2.8 h) zu erkennen) und damit zu neuen Spiralen. Zusammenfassend kann die Turbulenzentwicklung also auf eine Interaktion von Wellen in unterschiedlichen Gelhöhen zurückgeführt werden.

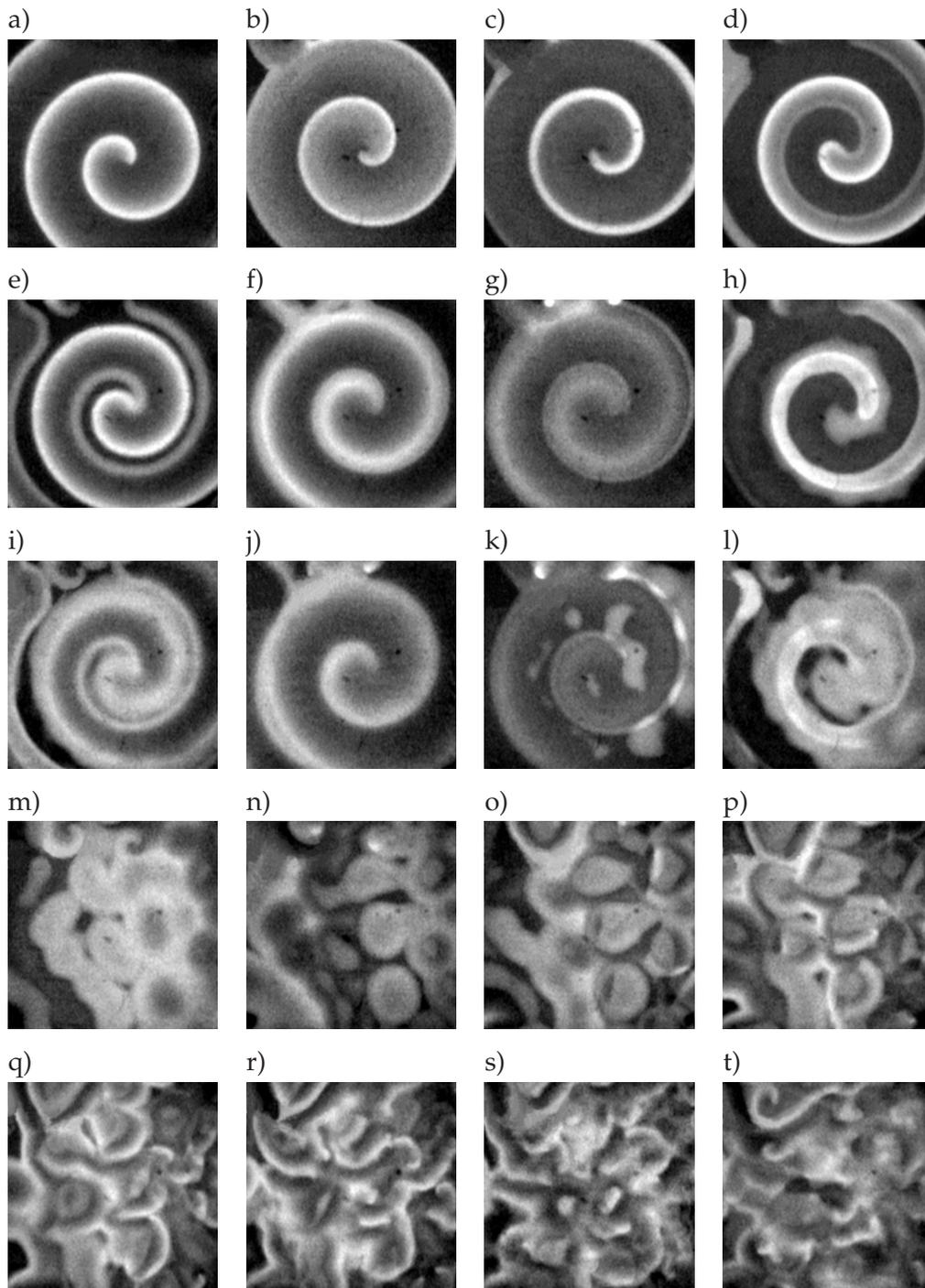


Abbildung 3.2.10: Mehrfache Aufspaltung und nachfolgende Turbulenzentwicklung in einem 1 mM Ferroingel unter dem Einfluss von Methanol ($[Me]_L = 0.2M$). Bildausschnitt: $8 \times 8\text{ mm}$. Zeitdifferenzen zwischen den Bildern: a) bis b): 30s, b) bis l) jeweils 10s, l) bis t) jeweils 60s.

3.2.1.4.5 Aufspaltung und Turbulenz bei hoher Methanolkonzentration Bei weiterer Erhöhung der Methanolkonzentration auf $[Me]_L = 0.2 M$ tritt ein neues Phänomen auf, welches in Abbildung 3.2.10 gezeigt ist. Nach Austausch der Lösung verbreitert sich zunächst wie in den vorherigen Beispielen die Spiralfront (Bilder 3.2.10 a-c). Zusätzlich bildet sich jedoch an der Innenseite der Spirale eine zweite Anregungsfront, die aber in die entgegengesetzte Richtung wandert (Bilder 3.2.10 d-e). Die Kollision löscht die Spirale aus (Bilder 3.2.10 f-g) und es entstehen zwei neue wiederum in entgegengesetzte Richtungen laufende Spiralen, die sich erneut annihilieren (Abbildung 3.2.10 h-k). Zu diesem Zeitpunkt entstehen bevorzugt an den am längsten im refraktären Zustand befindlichen Stellen des Mediums unregelmäßige Phasenwellen (Bild 3.2.10 k). Bild 3.2.10 l zeigt nochmals eine (unvollständige) Spiralaufspaltung, die aber bereits sehr durch neu entstandene Phasenwellen gestört ist. Die im Minutenabstand erstellten Bilder in den letzten beiden Reihen (Abb. 3.2.10 m-t) zeigen den nachfolgenden zeitlichen Verlauf der sich entwickelnden Turbulenz. Zunächst bilden sich große unregelmäßige Erregungsflächen (Bilder 3.2.10 m-o). In den nachfolgenden Minuten entstehen daraus einzelne Erregungsfronten, die erratisch umherwandern und immer wieder durch Kollisionen aufbrechen (Abb. 3.2.10 p-r). Nach etwa 8 Minuten hat sich eine turbulente Struktur gebildet, die sich qualitativ kaum noch verändert (Abb. 3.2.10 s-t).

Die von der Seite mit dem GV2 beobachtete Turbulenzentwicklung bei $[Me]_L = 0.2 M$ ist in Abbildung 3.2.11 gezeigt. Innerhalb von 3 Minuten nach Zugabe der Austauschlösung legen sich die Wellenfronten sehr stark in Ausbreitungsrichtung (Bilder 3.2.11 a-f). Im Anschluss daran bilden sich größere Wellenfronten am oberen Rand des Gels aus, die in Richtung des Gelbodens propagieren (Bilder 3.2.11 g-j). In den Abbildungen 3.2.11 k-r) erkennt man viele einzelne Wellenfronten auf unterschiedlichen Gelhöhen. Man sieht sowohl sich einrollende Fronten als auch in oberen Schichten neu entstehende Fronten.

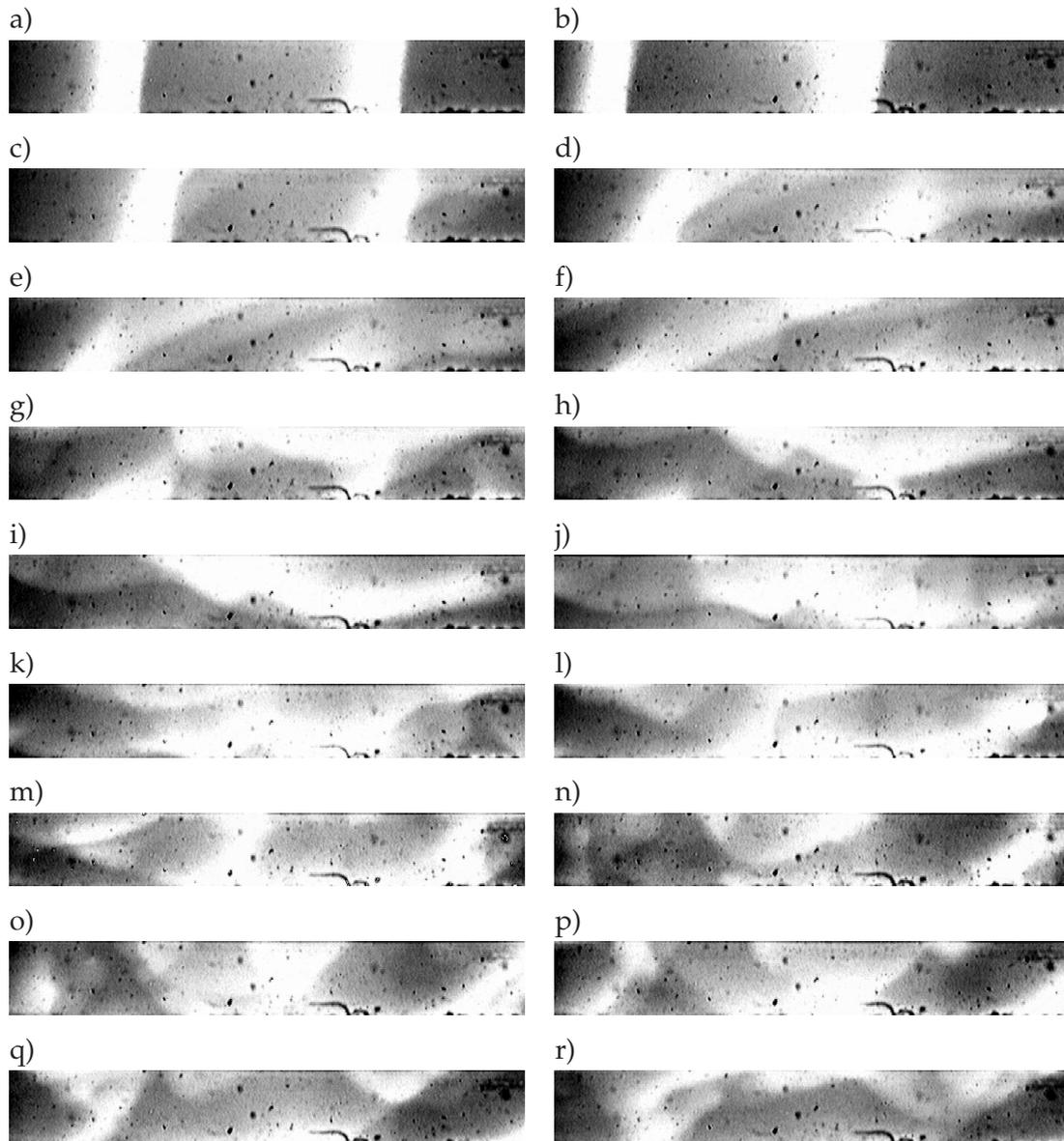


Abbildung 3.2.11: Schrägstellen der Wellenfronten und Turbulenzentwicklung bei hoher Methanolkonzentration ($[Me]_L = 0.2M$). Bildabstand : 30 s. Bildgröße: 0.9x6.3mm.

3.2.2 Simulationen

3.2.2.1 Modifiziertes Oregonator-Modell

Für ein besseres Verständnis der experimentell beobachteten Szenarien werden in diesem Abschnitt mittels eines dreidimensionalen Modells Simulationen durchgeführt. Derartige Simulationen erfordern extreme Rechen- und Speicherkapazitäten. Daher wird hier anstatt des realistischeren 'Modells G' (siehe Gln. (3.1.4-3.1.6)) das zwei-Variablen Oregonator-Modell (Gln. (1.1.5-1.1.6)) verwendet. Der Einfluss von Methanol wird, wie bereits im Abschnitt 3.1.5 beschrieben, mit einem zusätzlichen Term $+2k_m AH [Me]$, der zur Erzeugung von bromiger Säure beiträgt, modelliert. Die Einschränkungen des 'Modells G', welche die Einführung des Terms $+\alpha V$ in Abschnitt 3.1.5 erforderte, sind im Oregonator nicht gegeben. Das modifizierte Differentialgleichungssystem hat somit folgende Form:

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} = & k_3 AHU - 2k_4 U^2 + 2k_m AH [Me] \\ & - hk_5 BV \frac{U - k_1 AH/k_2}{U + k_1 AH/k_2} + D_u \nabla^2 U \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

$$\frac{dV}{dt} = 2k_3 AHU - k_5 BV + D_v \nabla^2 V. \quad (3.2.2)$$

Die verwendeten Geschwindigkeitskonstanten entsprechen den von Tyson angegebenen "Lo"-Werten [9]:

$$\begin{aligned} k_1 &= 2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1} & k_2 &= 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} \\ k_3 &= 40 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1} & k_4 &= 2 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_5 &= 0.4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Da im Experiment der Katalysator (V) durch die Einbettung in eine Gelmatrix immobilisiert ist, wird in den Simulationen die Diffusionskonstante des Inhibitors D_V gleich null gesetzt. Der Wert der Aktivator-Diffusionskonstante beträgt $D_U = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$. Der Wert der stöchiometrischen Variablen wird mit $h = 1.5$ so gewählt, dass das Modellsystem, ausgehend vom chemischen reduzierten Zustand, eine erregbare Kinetik zeigt [10].

3.2.2.1.1 Methanol-Gradient Im Experiment wird nach Entwicklung einer Spiralwelle die Lösungsschicht ausgetauscht. Das in der neuen Lösung vorhandene Methanol diffundiert in das Gel und bildet einen Gradienten aus. Unter der vereinfachten Annahme, dass kein Methanol verbraucht wird, kann das Konzentrationsprofil in der Gel-Lösungs-Doppel-

schicht mit folgender Formel berechnet werden:

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \sum_{n=-\infty}^{\infty} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{h + 2nl + x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erf} \left(\frac{h + 2nl - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]. \quad (3.2.3)$$

Im vorliegenden Fall steht C für die Methanolkonzentration. Diese Formel beschreibt die Diffusion (Diffusionskoeffizient D) einer ausgedehnten Anfangsbedingung (C_0 für $0 \leq x \leq h < l$; 0 sonst) der Breite h in einem Behälter der Länge l . Es gelten reflektierende Randbedingungen.

Abbildung 3.2.12 zeigt einige Konzentrationsprofile zu verschiedenen Zeiten. Der Diffusionskoeffizient für Methanol in Wasser beträgt $D_{Me} = 1.28 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{s}$. Die Abmessung entsprechen den des Experimentes (Gelhöhe = 1 mm , Lösungsdicke(h) = 1 mm , Gesamthöhe(l) = 2 mm). Als Anfangskonzentration wird exemplarisch $C_0 = 0.1 \text{ M}$ gewählt.

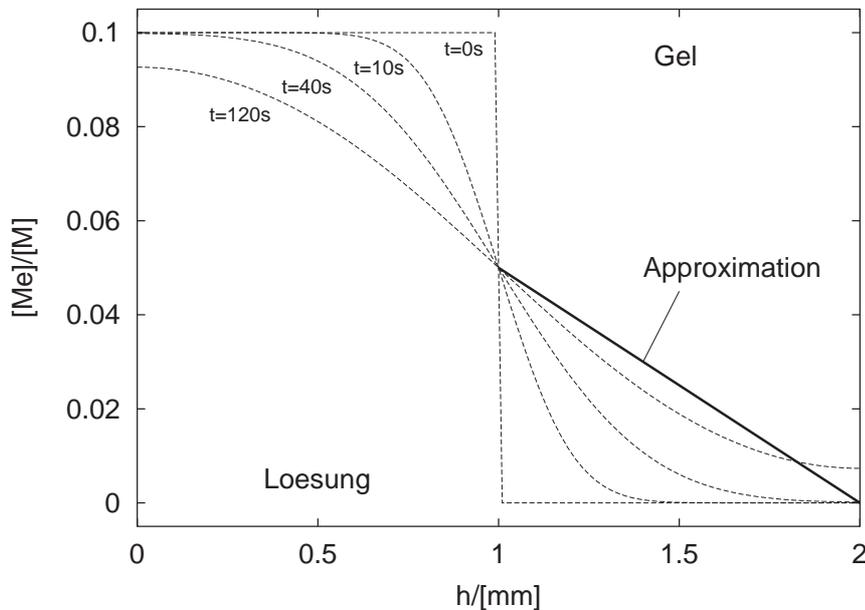


Abbildung 3.2.12: Diffusion von Methanol in das Gel. Zeitliche Entwicklung eines anfänglich stufenförmigen Konzentrationsprofils.

Durch die hier gezeigte Zeitabhängigkeit wird die Simulation zusätzlich verkompliziert. Zur Vereinfachung wird daher statt eines zeitabhängigen Konzentrationsprofils ein linearer statischer Gradient angenommen (siehe 'Approximation' in Abb. 3.2.12).

3.2.2.1.2 Lösungsverfahren Zur numerischen Lösung des Reaktions-Diffusions-Modells wird ein explizites Eulerverfahren mit konstanter zeitlicher und räumlicher Schrittweite benutzt. Die numerische Stabilität wird mittels Testsimulationen bei jeweils halbierten Schrittweiten überprüft. Alle gezeigten Phänomene treten ohne Veränderung in diesen Tests auf.

Die Berechnung der Diffusionsterme im dreidimensionalen Gitter erfolgt mit der 7-Punkte-Formel:

$$\delta x^2 \nabla^2 U_{i,j,k} = U_{i+1,j,k} + U_{i-1,j,k} + U_{i,j+1,k} + U_{i,j-1,k} + U_{i,j,k+1} + U_{i,j,k-1} - 6U_{i,j,k}, \quad (3.2.4)$$

wobei $U_{i,j,k}$ den Wert der Konzentration an der Stelle (i, j, k) des kubischen Stützgitters und δx den Abstand der Gitterpunkte bezeichnet. Die Integration erfolgt auf einem aus $300 \times 300 \times 30$ Punkten bestehenden Stützgitter mit "no-flux"-Randbedingungen. Der Gitterabstand beträgt $\delta x = 0.0333 \text{ mm}$, sodass eine Gesamtgröße von $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}$ simuliert wird. Die Integrationsschrittweite wird auf $\delta t = 0.05 \text{ s}$ gesetzt.

Eine einzelne zentrierte Spirale wird erzeugt, indem das zu Beginn im reduzierten Gleichgewicht befindliche Medium (die Werte von $U_{i,j,k}$ und $V_{i,j,k}$ ergeben sich aus dem Schnittpunkt der Nulllinien) an einer Randfläche des Gitters (Breite = $10\delta x$) erregt wird ($U_{i,j,k} = 1 \cdot 10^{-4}$). Die so initiierte planare Wellenfläche breitet sich in Richtung der Mitte aus, wo sie dann zur Hälfte durch Zurücksetzen auf die Gleichgewichtswerte gelöscht wird. Das so gewonnene offene Wellenende beginnt sich zu krümmen und es entwickelt sich nach einiger Zeit eine das gesamte Medium ausfüllende Spiralwelle. Diese Welle dient als Anfangsbedingung für alle weiteren Simulationen.

3.2.2.2 Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse für unterschiedliche Methanolgradienten gezeigt. Simuliert wird nur die Gelschicht, in der die Strukturbildung stattfindet. Der Gradient wird entsprechend der Abbildung (3.2.12 'Approximation') gewählt. Um eine mit den Experimenten vergleichbare Turbulenzentwicklung zu simulieren, muss die maximale Methanolkonzentration in den Modellgleichungen doppelt so groß gewählt werden. Daher wird beispielsweise bei einer Methanolkonzentration von $[Me]_L = 0.2 \text{ M}$ im Experiment bei der Simulation ein linearer Gradient in z-Richtung zwischen 0.2 M in der oberen Schicht bis 0 M in der unteren Schicht angenommen. Für andere Methanolkonzentrationen ergeben sich entsprechende Werte. Die Einschaltung des Gradienten erfolgt instantan. Frühere Simulation, in denen ein quasistatischer Anstieg des Gradienten erfolgte, zeigten bis auf eine Zeitverschiebung durch den transienten Prozess keine Veränderungen in den Ergebnissen.

Die dargestellten Bilder sind Projektionen der Inhibitorkonzentrationen V , die durch Aufsummation der Inhibitorwerte in z-Richtung entstehen. Wie im Experiment entsprechen großen Werten der aufsummierten V -Komponenten einer Weißfärbung (Experiment: $V =$ oxidierter Katalysator; geringe Lichtabsorption), niedrige einer Schwarzfärbung. Da durch die Summation die projizierten Inhibitorwerte stark schwanken, wird der Farbbereich jedes

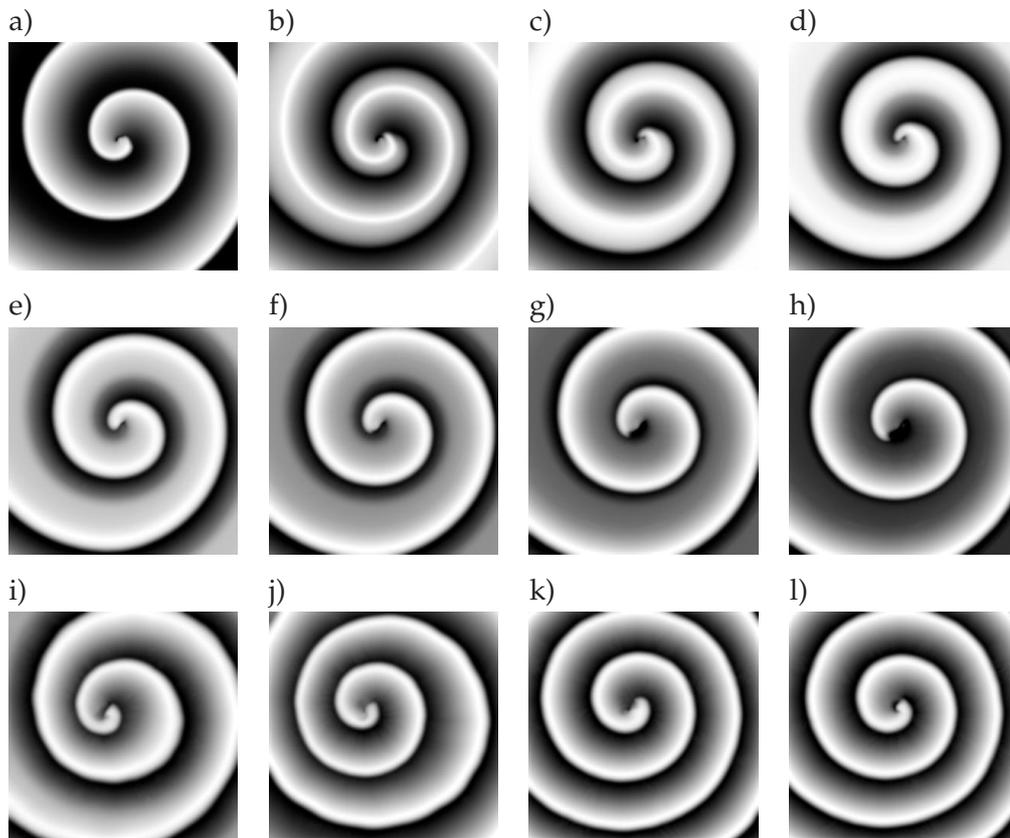


Abbildung 3.2.13: Simulation mit einem Methanolgradienten zwischen 0.1 und 0 M. Dargestellt ist die in z-Richtung aufsummierte Inhibitorkonzentration (weiß: hohe Konzentration, schwarz: niedrige Konzentration). Zeitpunkte der Bilder nach Anlegen des Gradienten: a) 12s, b) 16s, c) 20s, d) 24s, e) 30s, f) 36s, g) 42s, h) 48s, i) 134s, j) 212s, k) 420s, l) 540s.

Bildes neu skaliert. Dieses Verfahren ermöglicht die optimale Ausnutzung des Farbspektrums und führt zu kontraststarken Bildern.

3.2.2.2.1 $[\text{Me}]_{\text{max}}=0.1 \text{ M}$ Die Bilderserie in Abbildung 3.2.13 zeigt die Entwicklung einer Spiralwelle bei einem Methanolgradienten zwischen 0.1 M und 0 M. Etwa 15 Sekunden nach Anlegen des Gradienten beginnt die Wellenfront (hell) der Spirale im oberen Gelbereich eine beschleunigte Ausbreitung (Bilder 3.2.13 b-c). Diese wird durch den inhibitorisch wirkenden Wellenrücken der vorlaufenden Welle gestoppt (Bild 3.2.13 d). In den folgenden vier Bildern (3.2.13 e-h) verschmälert sich die vormals stark verbreitete Wellenfront. Das Ergebnis ist eine Spiralwelle, die beinahe die ursprüngliche Form hat. Im weiteren Verlauf sinkt die Wellenlänge der Spirale vom Zentrum aus ab, bis sie etwa $2/3$ der ursprünglichen Länge erreicht hat (Abbildungen 3.2.13i-l). Danach findet keine Strukturveränderung mehr statt; das System hat ein neue raumzeitliche Struktur erreicht.

Die anfängliche starke Verbreiterung der Wellenfront mit nachfolgendem Übergang zur fast ursprünglichen Breite lassen sich anhand der Schnittbilder 3.2.14 verstehen. Dargestellt sind hier vom Spiralzentrum ausgehende vertikale Schnitte durch das simulierte Gel zu aufeinander folgenden Zeitpunkten. Die zunächst ungestört nach rechts propagierenden Wellenfronten werden durch das eindiffundierende Methanol am oberen Rand beschleunigt (3.2.14 b). Die Folge ist ein umgekehrt "S"-förmiges Konzentrationsprofil (3.2.14 c). Im mittleren Bereich des Profils propagiert die Welle nun aufgrund der Schrägstellung sowohl nach rechts als auch nach unten. Die im unteren Gelbereich vorhandene und durch den geringeren Methanoleinfluss nicht so weit fortgeschrittene Front wird durch den zusätzlich einströmenden Aktivator der darüberliegenden schrägen Front kurzzeitig beschleunigt. Übrig bleibt eine leicht geschwungene Wellenfront, die in der Projektion wieder in fast der vorherigen Breite zu sehen ist (3.2.14 d).

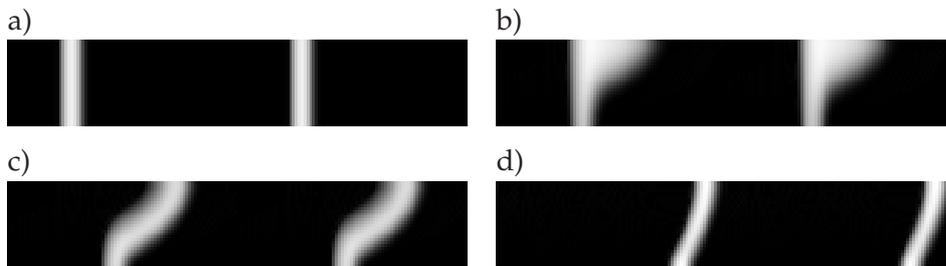


Abbildung 3.2.14: Ausgewählte vertikale Schnitte aus Abb. 3.2.13.

3.2.2.2.2 $[\text{Me}]_{\text{max}}=0.15 \text{ M}$ Bei Erhöhung des Methanolgradienten (Konzentration zwischen 0.15 und 0 M) kommt es zu Beginn der Simulation wie im letzten Fall zu einer beschleunigten Wellenausbreitung (Abbildung 3.2.15 a-d) in der oberen Gelschicht. Nach etwa 3 Minuten löst sich von der Spiralspitze eine zweite Wellenfront ab, die mit der ursprünglichen Spiralwelle kollidiert (Abbildung 3.2.15 e-h). Durch diese Kollision entstehen offene Wellenenden, aus denen sich neue Spiralwellen bilden. Diese können nun ihrerseits kollidieren, sodass sich im weiteren Zeitverlauf einzelne Spiralwellen über das gesamte Gitter ausbreiten, bis ein sich qualitativ nicht mehr verändernder ungeordneter Endzustand erreicht ist (Abbildung 3.2.15 i-l).

Der beginnende Kollisionsprozess ist von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Turbulenzentwicklung. Daher wird er anhand der folgenden beiden Abbildungen (3.2.16 und 3.2.17) ausführlich dargestellt. Abbildung (3.2.16) zeigt vergrößerte Ausschnitte der Bilder aus Abbildung 3.2.15 e-h). Zur besseren Veranschaulichung des Aufbrechmechanismus wird dieselbe Bildsequenz zusätzlich mittels dreidimensionaler Isokonzentrationsflächen (Abbil-

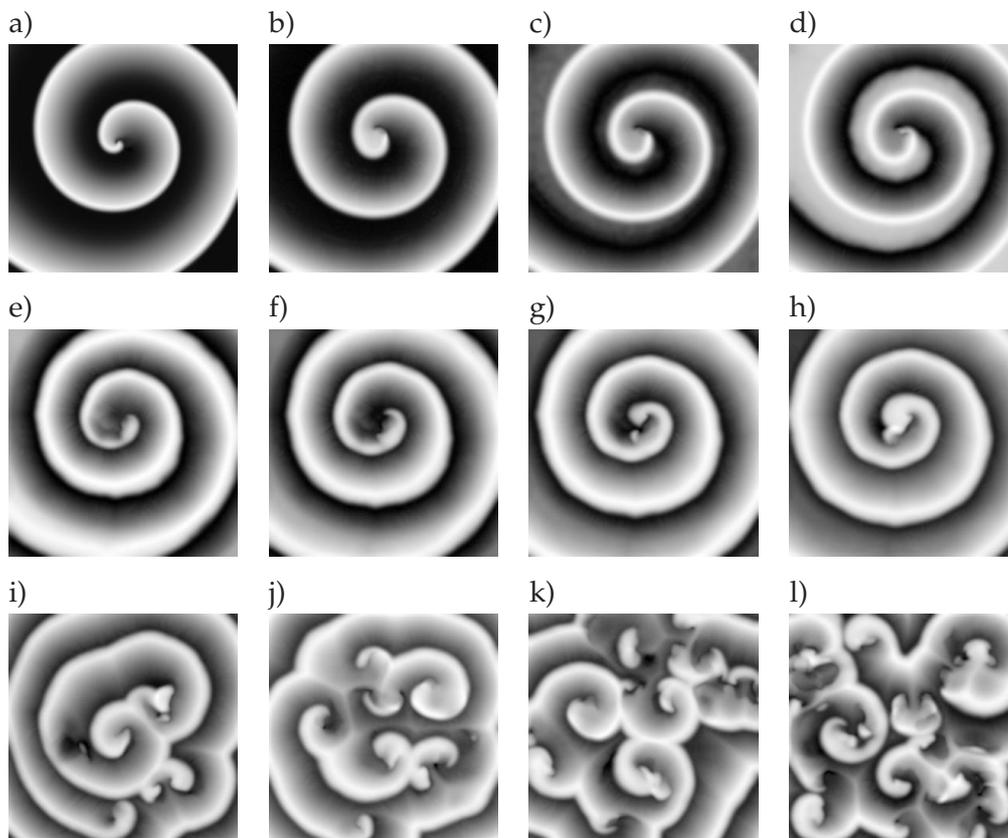


Abbildung 3.2.15: Simulation bei einer Methanolkonzentration zwischen 0.15 und 0 M. Simulationszeiten nach Anlegen des Gradienten: a) 4 s, b) 46 s, c) 50 s, d) 54 s, e) 200 s, f) 206 s, g) 212 s, h) 218 s, i) 900 s, j) 1200 s, k) 1500 s, l) 1800 s. Bildgröße: 10x10 mm.

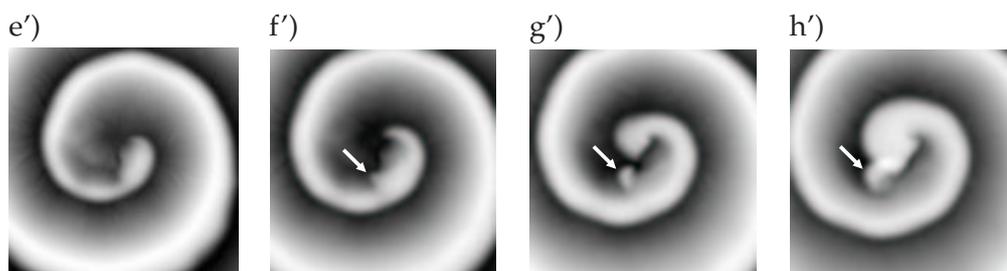


Abbildung 3.2.16: Vergrößerte Ausschnitte der Bilder 3.2.15 e)-h). Bildgröße: 5.3x5.3 mm. Von der Spiralspitze löst sich eine in entgegengesetzte Richtung laufende zweite Welle ab (siehe Pfeile).

Abbildung 3.2.17) dargestellt. Eine zweite um 90° gedrehte Projektion ermöglicht eine weitere Perspektive auf das Geschehen.

Durch den vorherrschenden Methanolgradienten läuft die am oberen Gelrand befindliche Spiralspitze der unteren Welle voraus und erzeugt am Wellenrücken ein 'S'-förmiges Inhibitorprofil. Die Spiralspitze läuft demnach vor einen Wall aus erhöhter Inhibitorkonzentration

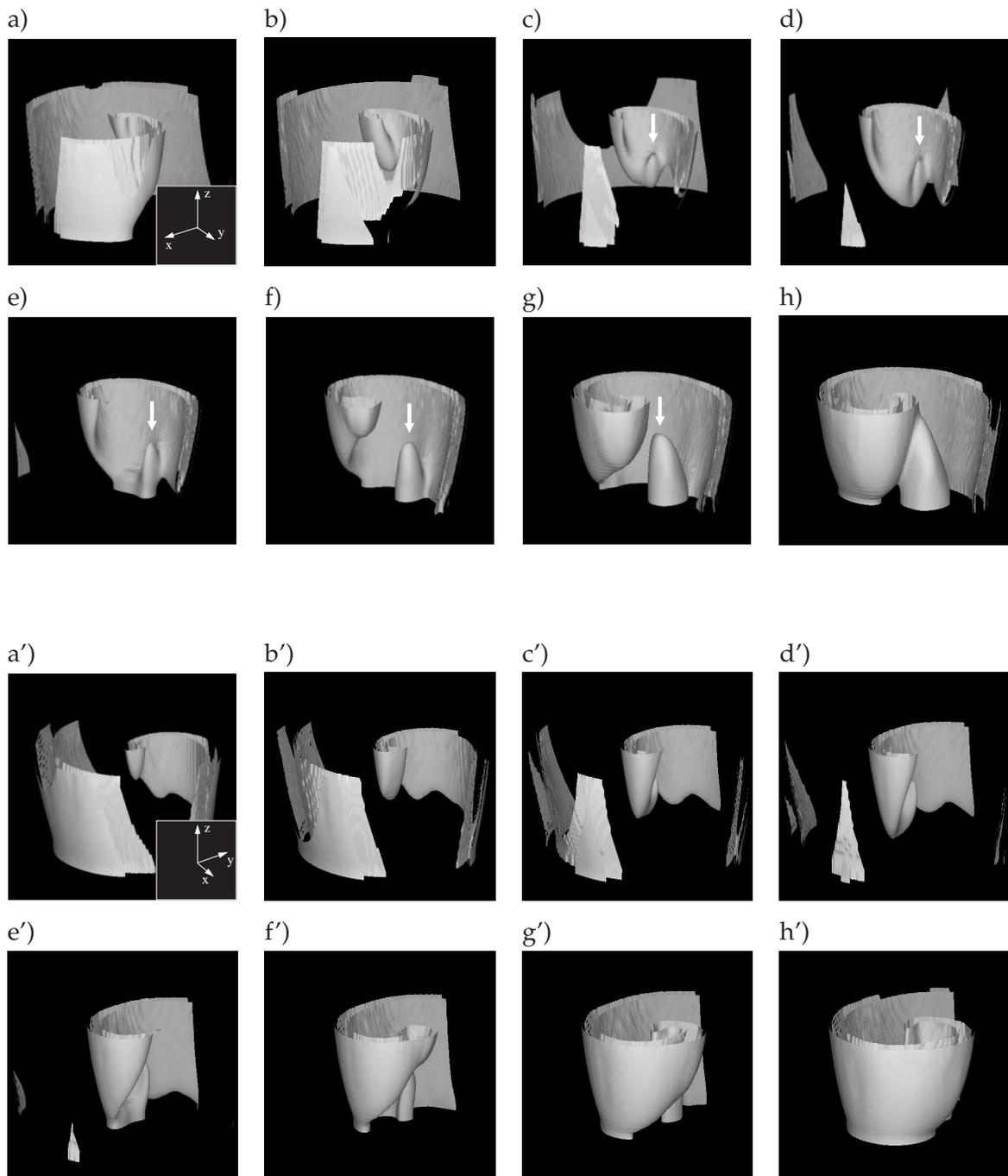


Abbildung 3.2.17: Dreidimensionale Darstellung der Wellenfronten durch Isokonzentrationsflächen aus zwei um 90° gedrehten Perspektiven. Größe des dargestellten Ausschnitts: $4 \times 4 \times 1 \text{ mm}$. Die Ansicht ist in z-Richtung um einen Faktor 2 gestreckt dargestellt.

on. Aus diesem Grund kann sich die Spiralspitze je nach Konzentrationsverhältnissen nur in der oberen Hälfte des Gels weiter fortpflanzen (siehe Abbildung 3.2.17 a-b, a'-b'). Durch den Abbau des Inhibitors ist im weiteren Verlauf auch eine Ausbreitung der Spitze in den unteren

ren Gelbereich möglich. Aus dieser nach unten wachsenden zungenförmigen Front entsteht durch einen Einrollprozess eine Ausstülpung (siehe Pfeile in Abbildung 3.2.17 c-d,c'-d'), die bezüglich der oberen Spirale in entgegengesetzte Richtung propagiert. Beachtenswert ist, dass diese aus der Ausstülpung entstandene zweite Front zunächst nur im unteren Gelbereich existieren kann, da in der oberen Schicht die Inhibitorkonzentration (bedingt durch die obere Spirale) noch zu groß ist (Abbildung 3.2.17 e-f,e'-f'). Im Zentrum der Spirale ist die Inhibitorkonzentration am geringsten, sodass die zweite Front in diese Richtung wächst. Durch den fortgeschrittenen Inhibitorabbau der oberen Schicht ist nun auch ein Anwachsen in oberere Bereiche möglich (Abbildung 3.2.17 f-g,f'-g'). Die obere bereits weitergewanderte Spirale kollidiert daraufhin mit der zweiten neugebildeten Spitze (Abbildung 3.2.17 h,h'), da letztere sowohl rückwärts als auch in die Höhe wächst. Diese erste Kollision erzeugt Wellenbruchstücke, die ihrerseits wieder nach dem gleichen Schema rückwärtslaufende Wellen bilden. Im Laufe der Zeit wird so das gesamte Medium mit Wellenbruchstücken gefüllt.

3.2.2.2.3 $[Me]_{max}=0.20\text{ M}$ Eine vergleichsweise schnelle Turbulenzentwicklung kann man bei einer Methanolkonzentration zwischen 0.2 M und 0 M beobachten. Das Anlegen des Gradienten bewirkt eine starke Geschwindigkeitserhöhung der Welle im oberen Gelbereich (siehe Projektionen in Abbildung 3.2.18 a-f bzw. die korrespondierenden vertikalen Schnitte in Abbildung 3.2.19 a-c). Die Wellenfronten löschen sich aus, da sie sich nun im Bereich hoher Inhibitorkonzentration der vorherlaufenden Fronten befinden. In Abbildung 3.2.18 g) und in den mit schrägen Pfeilen gekennzeichneten Wellenfronten in den zugehörigen Schnittbildern 3.2.19 d) und e) ist die Auslöschung durch die Kollision gut zu erkennen. Ein Großteil der Wellenfront löscht sich aus. Da sich das Medium aber durch den angelegten Methanolgradienten im oszillierenden Zustand befindet (vgl. 3.1.5), können nun die Gebiete mit geringer Konzentration an oxidiertem Katalysator (Kat_{ox}) (dunkelgrau bis schwarz dargestellt) ohne Triggerung in einen Zustand mit hoher Kat_{ox} -Konzentration (hellgrau bis weiß dargestellt) übergehen. Gut erkennt man diese Oszillation an den mit Pfeilen gekennzeichneten Gebieten in den Abbildungen (3.2.18 g,h). Die dunkelgraue Zone in Abb. 3.2.18 g) geht über in eine fast weiße Zone (Abb. 3.2.18 h). Die Schnittbilder (Abbildungen 3.2.19 e-f) zeigen, dass diese neu erregte Front von der Oberseite des Gels ausgeht (siehe senkrechte Pfeile in Bild e) und in Richtung Boden propagiert. An den Stellen mit den höchsten Konzentrationsunterschieden, also der Spiralspitze und den Kollisionsbereichen, bilden sich im weiteren Verlauf einzelne Spiralwellen, die sich nach einiger Zeit über das gesamte Medium ausbreiten (siehe Abbildung 3.2.18 k-t). Die Erklärung für diese Einzelwellenentwicklung liefern die Schnittbilder 3.2.19 g-h). Von der Oberseite des Gels ausgehende Erregungswellen können sich aufgrund der stark verminderten Wellenlänge innerhalb der Geldicke zu

einer Spirale, bzw. zu Spiralansätzen formieren (siehe dazu die Zeitentwicklung der etwas rechts der Mitte entstehenden und mit Pfeilen markierte Spirale in Abbildung 3.2.19 h-i).

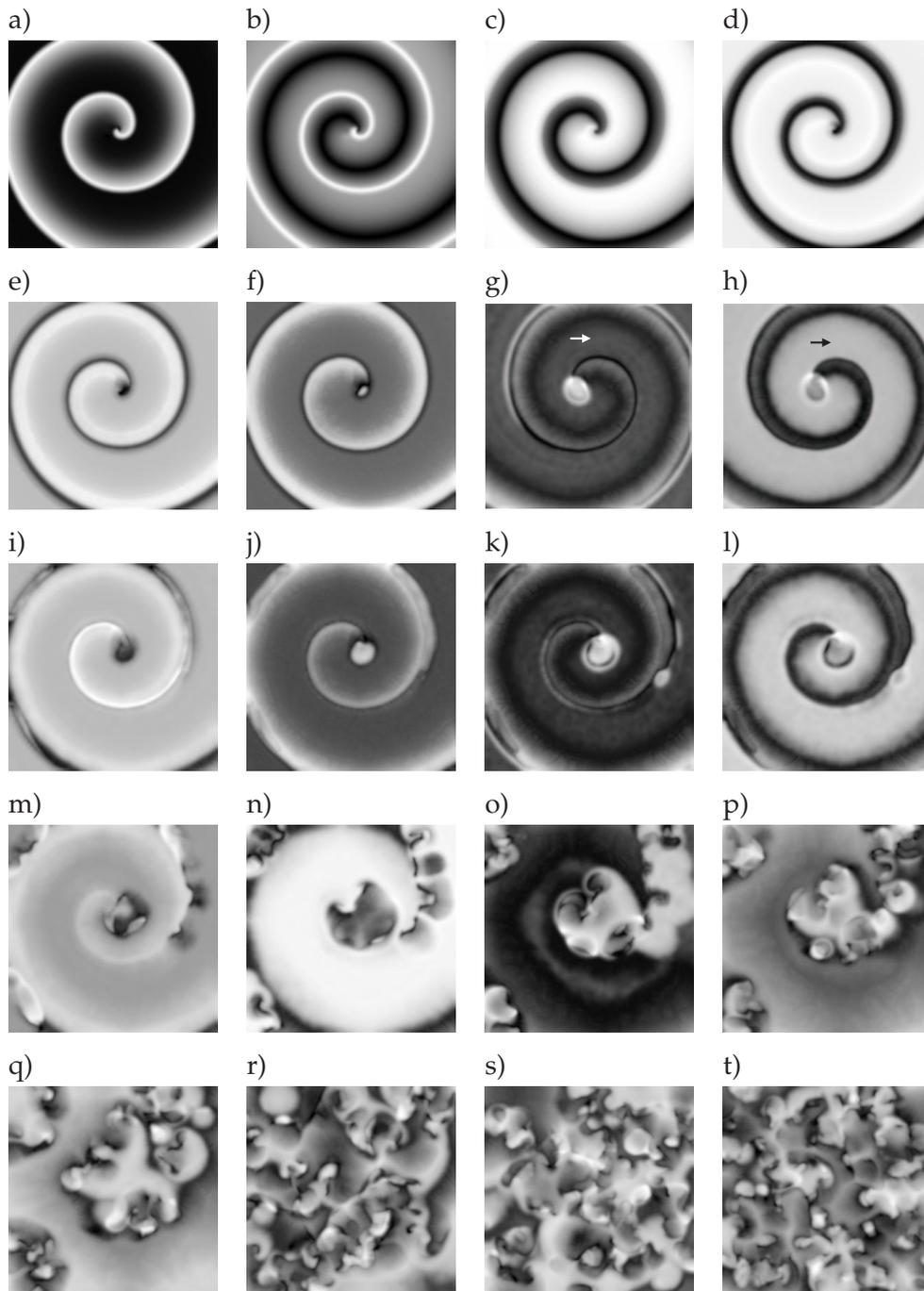


Abbildung 3.2.18: Schnelle Turbulenzentwicklung. Methanolgradient: 0.2-0 M. Bildgröße: 10x10mm. Zeitpunkte nach Anlegen des Gradienten: a) 2s, b) 6s, c) 10s, d) 16s, e) 22s, f) 28s, g) 40s, h) 44s, i) 56, j) 66s, k) 74s, l) 78s, m) 128s, n) 188s, o) 248s, p) 308, q) 408s, r) 608s, s) 808s, t) 1008s.

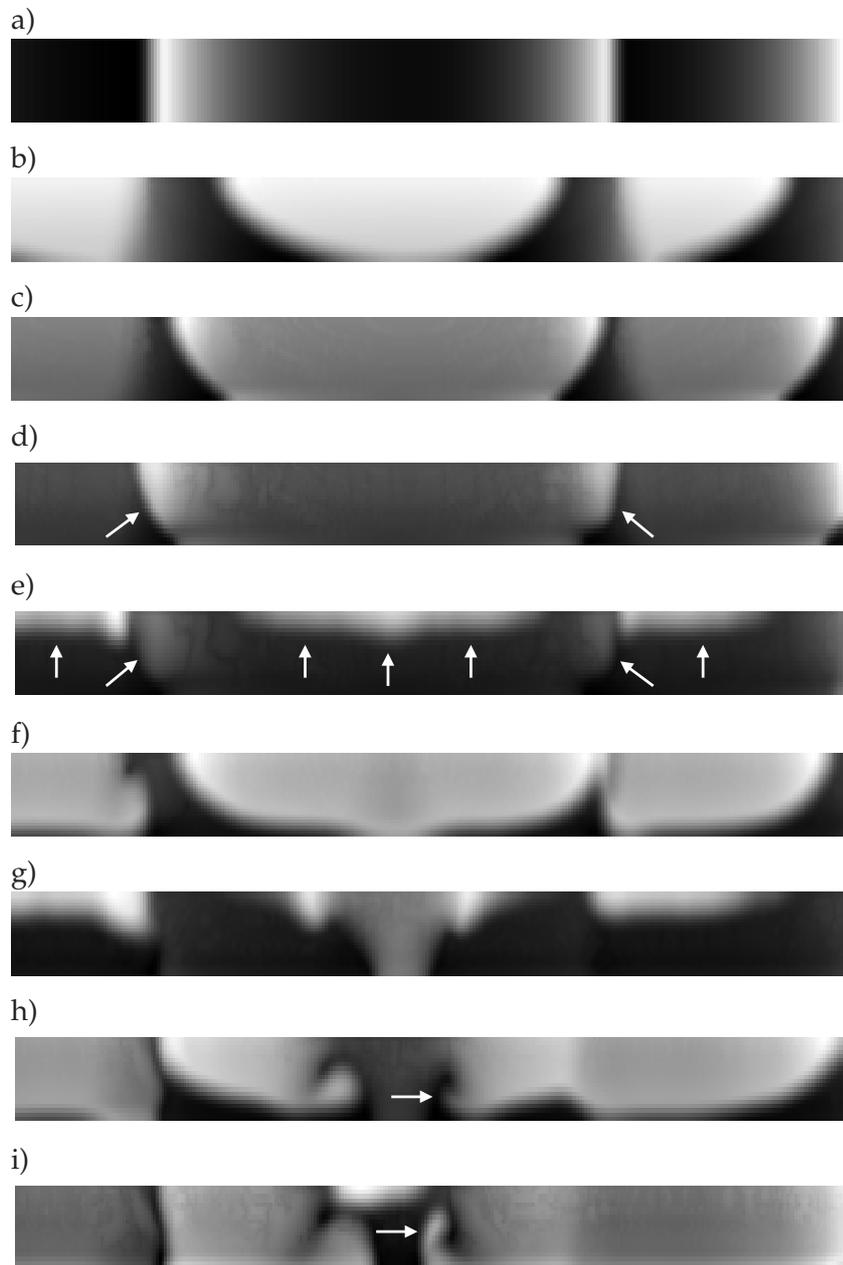


Abbildung 3.2.19: Ausgewählte vertikale Schnitte der Simulation aus Abbildung 3.2.18. Bildgröße: 10x1mm. Zeitpunkte nach Anlegen des Gradienten: a) 2s, b) 10s, c) 22s, d) 28s, e) 44s, f) 56s, g) 110s, h) 120s, i) 130s.

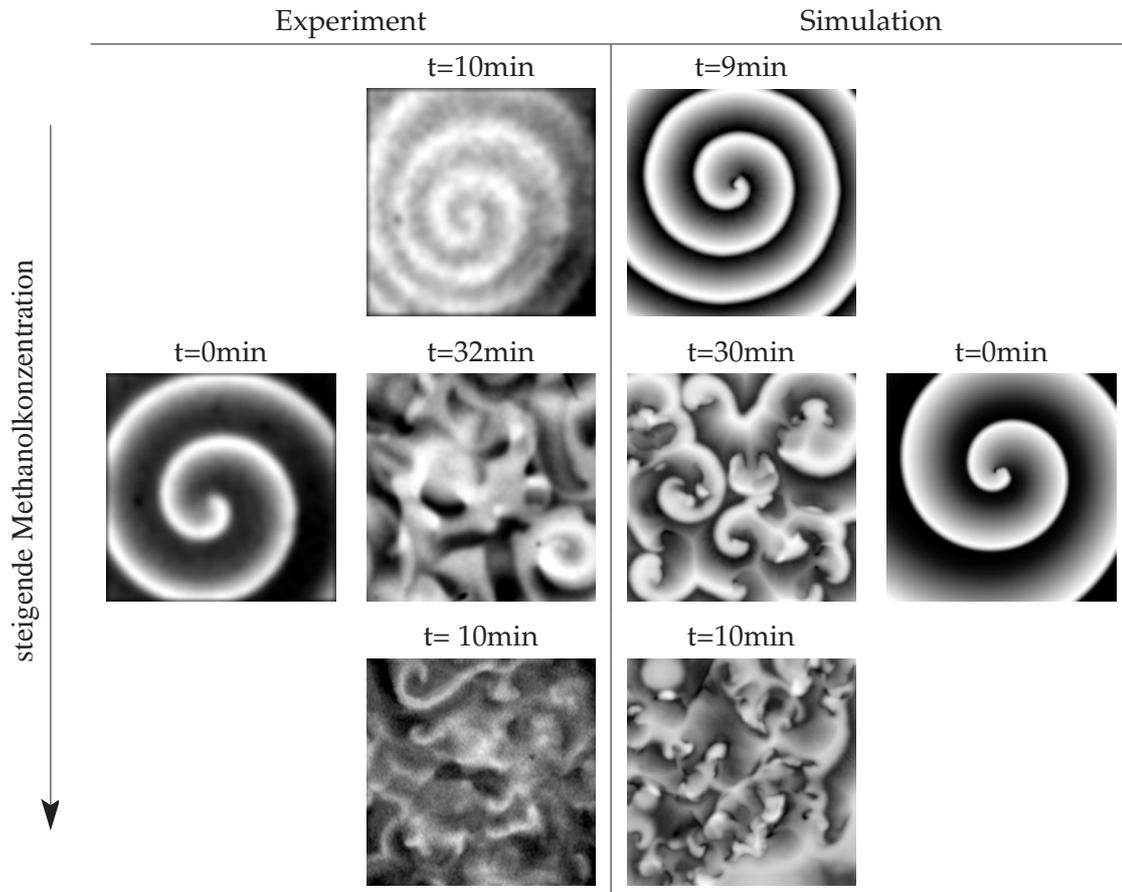


Abbildung 3.3.1: Vergleich zwischen Experiment mit Simulation.

3.3 Diskussion

Einen Überblick über die experimentell gefundenen Phänomene im Vergleich zu den Simulationen zeigt Abbildung 3.3.1 bzw. Tabelle 3.3.1. Die Spiralwellen als Ausgangssituation im Experiment bzw. in der Simulation sind im linken bzw. rechten Bild dargestellt. In den mittleren beiden Spalten sind jeweils die neuen Moden bei unterschiedlich hohen Methanolkonzentrationen nach vergleichbaren Zeiten abgebildet. Wie man an der Übersicht erkennen kann, sinkt bei niedriger Methanolkonzentration lediglich die Wellenlänge. Bei weiterer Erhöhung des Methanolgehalts kommt es zu Wellenfrontaufbrechungen, die das gesamte Medium erfassen. Dabei ist zu beachten, dass dieser Prozess bei mittlerer Methanolkonzentration eine längere Zeitspanne in Anspruch nimmt, als bei hoher Konzentration. Auffällig ist auch die unterschiedliche Struktur der Turbulenz bei mittleren bzw. hohen Methanolkonzentrationen. Während die Bilder in der Mitte recht großflächige Wellenfronten zeigen, sind die typischen Längen bei hohen Konzentration kleiner. Neben einer geringeren Wellenlänge existieren viele vereinzelte Wellenfronten.

Eine exakte Beschreibung der experimentell gefundenen Strukturen mittels der gezeigten Simulationen ist auf Grund des einfachen Modells nicht möglich. Insbesondere der im Experiment auftretende (mehrfache) Wellenaufspaltungsprozess bei hohen Methanolkonzentrationen kann mit dem hier benutzten Oregonator-Modell nicht modelliert werden. Des Weiteren ist die Wellenlänge der simulierten Spiralwellen im Vergleich zur experimentell beobachteten Wellenlänge größer. Ähnliche turbulente Strukturen wie in den Experimenten treten in den Simulationen erst bei etwa doppelt so großen Methanolgradienten auf. Trotz dieser modellbedingten Unzulänglichkeiten können die in den Simulationen gefundenen Mechanismen der Turbulenzentstehung zumindest qualitativ die experimentellen Phänomene erklären.

Beobachtung	Experiment	Simulation
niedrige Methanolkonzentration		
Turbulenzentwicklung	×	×
Verminderung der Wellenlänge	✓	✓
Schrägstellen der Wellenfronten in Ausbreitungsrichtung	✓	✓
mittlere Methanolkonzentration		
Turbulenzentwicklung	✓	✓
Aufbrechen der Spiralfronten von innen nach außen	✓	✓
hohe Methanolkonzentration		
Turbulenzentwicklung	✓	✓
Aufspalten der Spiralwellen	✓	×
Entstehung von Phasenwellen	✓	✓

Tabelle 3.3.1: Übersicht der im Experiment und in den Simulationen beobachteten Phänomene.

Die in diesem Kapitel gezeigten Turbulenzen sind Folge eines vertikalen Methanolgradienten. Wie im Abschnitt 3.1 gezeigt wurde, führt die Zugabe von Methanol zu einem Übergang zu oszillatorischem Verhalten. Durch das ins Gel diffundierende Methanol existieren in verschiedenen Schichthöhen veränderte chemische Bedingungen, die die Struktur der Wellenfronten beeinflussen. Eine Interaktion der Wellen kann dann die Turbulenz auslösen. Zwei Phänomene der Turbulenzentstehung werden beobachtet: 1.) die Bildung von dreidimensionalen Spiralwellen; 2.) spontan entstehende Wellenfronten. Dreidimensionale Wellenfronten ('scroll-waves') können entstehen, wenn das Reaktionsmedium eine genügend große Aus-

dehnung in z -Richtung besitzt oder durch veränderte chemische Randbedingungen (z.B. Methanoleinfluss) eine starke Verminderung der Wellenlänge erfährt. Zusätzlich zu der spiralförmigen Struktur in der x - y -Ebene kann sich unter diesen Umständen auch in der x - z - bzw. y - z -Ebene eine Spirale bilden. Die so entstehende Struktur gleicht einer Schriftrolle, die ihrerseits nochmals Spiralförmigkeit zeigt. Spontane Wellenfronten können entstehen, wenn das Reaktionsmedium bereits ohne äußere Triggerung oszillatorisches Verhalten zeigt. Durch Kollision der spontan entstandenen Fronten mit vorhandenen Wellen werden viele einzelne Wellenbruchstücke erzeugt; das Ergebnis ist eine turbulente Struktur.

4 Kontrolle von Turbulenz

Nachdem im letzten Kapitel die Erzeugung turbulenter Systeme im Vordergrund stand, wird nun eine Methode vorgestellt, die es erlaubt solche Turbulenzen zu löschen. Vorarbeiten [84,85] zeigten, dass in lichtempfindlichen BZ-Systemen ein Lichtpuls zu einem Aufspalten der Wellenfronten in eine vorwärts und eine rückwärts laufende Welle führt. Diese Aufspaltung führt bei Spiralwellen zu einer Kollision und damit zu einer Annihilation der beobachteten Erregungsfronten. Hier wird nun der Frage nachgegangen, ob auch turbulente Strukturen durch diesen Mechanismus gelöscht werden können.

Nach der theoretischen Erklärung des Aufspaltungsmechanismus in Abschnitt 4.1 folgen experimentelle Untersuchungen zweier turbulenter BZ-Systeme, deren Turbulenzentwicklung auf unterschiedlichen Mechanismen beruht. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Abschnitt 4.2 zusammengefasst. Den Abschluss bilden numerische Simulationen mittels eines erweiterten Modellsystems in Abschnitt 4.3, die zusätzlich die Beantwortung weitergehender Fragestellungen erlauben.

4.1 Wellenaufspaltung

Wellen in anregbaren Medien bestehen aus einer angeregten Front mit einer sich daran anschließenden refraktären Zone. Durch die hohe Inhibitorkonzentration in diesem Bereich ist ein spontanes Aufspalten einer Wellenfront in zwei entgegengesetzt propagierende Wellen nicht möglich. In Vorarbeiten [84,85] konnte jedoch gezeigt werden, dass ein geeigneter Parameterpuls die Konzentrationsverhältnisse von Aktivator- und Inhibitorkonzentration dahingehend verändern kann, dass eine rückwärtige Anregung über den Inhibitorberg hinaus möglich wird und so eine Wellenaufspaltung initiiert wird. Im Falle der lichtempfindlichen rutheniumkatalysierten BZ-Reaktion wird das durch eine kurzzeitige Erhöhung der Lichtintensität erreicht. Durch die Analogie der Differentialgleichungen könnte eine Aufspaltung von Erregungsfronten im Herzgewebe durch einen Strompuls bewerkstelligt werden [86,87].

Anhand der Abbildungen 4.1.1 und 4.1.2 wird dieser Aufspaltungsmechanismus am Beispiel des später noch ausführlicher zu diskutierenden Bär-Eiswirth Modells deutlich gemacht. Die Differentialgleichungen für dieses Modell lauten:

$$\frac{du}{dt} = \frac{1}{\epsilon} u(1-u) \left[u - \frac{v+b+\varphi}{a} \right] + D_u \nabla^2 u \quad (4.1.1)$$

$$\frac{dv}{dt} = f(u) - v \quad (4.1.2)$$

$$f(u) = \begin{cases} 0, & u < 1/3 \\ 1 - 6.75u(u-1)^2, & 1/3 \leq u \leq 1 \\ 1, & u > 1. \end{cases}$$

Der Einfluss von Licht beschreibt die zusätzlich eingefügte Variable φ . Die weiteren in diesem Abschnitt benutzten Modellparameter lauten: $\epsilon = 0.074$, $a = 0.84$, $b = 0.08$ und $D_u = 1$. Abbildung 4.1.1 zeigt a) die Nullklinen im Phasenraum mit zusätzlich eingezeichneten Trajektorien bei unterschiedlicher Lichtintensität (die Rauten beschreiben den Zustand des Systems; Zeitdifferenz zwischen den Rauten: $dt = 0.1$), b) den zeitlichen Verlauf eines Lichtpulses und c) die Konzentrationen von Aktivator (u) und Inhibitor (v) einer nach rechts propagierenden Anregungsfront in einem räumlich eindimensionalen System. Zum Verständnis des Aufspaltungsmechanismus sind zwei Eigenschaften von Bedeutung: erstens die Verbreiterung der Anregungsschwelle bei Erhöhung der Lichtintensität (Abstand A–B bei $\varphi = 0$ bzw. A'–B' bei $\varphi = 0.1$ in Abbildung 4.1.1 a). Die Folge dieser durch eine Parallelverschiebung der Aktivatornullkline zustande kommenden Verbreiterung ist eine Reduzierung des Aktivator- und Inhibitorpulses sowohl in der Breite als auch in der Intensität (siehe Abbildung 4.1.1 c). Die zweite Eigenschaft ist die unterschiedliche Produktionsrate von Aktivator

und Inhibitor. Während der Aktivator sehr schnell seinen Maximal- bzw. Minimalwert erreicht (große Abstände der Trajektorienpunkte in Abbildung 4.1.1 a) steigt die Inhibitorproduktion vergleichsweise langsam an (kleine Abstände der Trajektorienpunkte in Abbildung 4.1.1 a). Diese Eigenschaft ist auch an den unterschiedlich großen Steigungen der Flanken in Abbildung 4.1.1 c) zu erkennen.

Der Aufspaltungsmechanismus kann mit diesen Voraussetzung folgendermaßen erklärt werden: unter Lichteinfluss wird die ursprünglich breite Wellenfront in der Ausgangssituation (Abbildung 4.1.1 c, linkes Bild) verschmälert (Abbildung 4.1.1 c, rechtes Bild). Nach Ausschalten des Lichtpulses regeneriert sich der Aktivatorpuls schneller als der Inhibitorpuls (da $\epsilon \ll 1$ gilt, ist der Inhibitor die 'langsame' und der Aktivator die 'schnelle' Variable) und kann am Wellenrücken eine zweite Wellenfront initiieren. Den Entstehungsprozess dieser nun in entgegengesetzten Richtung laufenden Welle zeigt Abbildung 4.1.2.

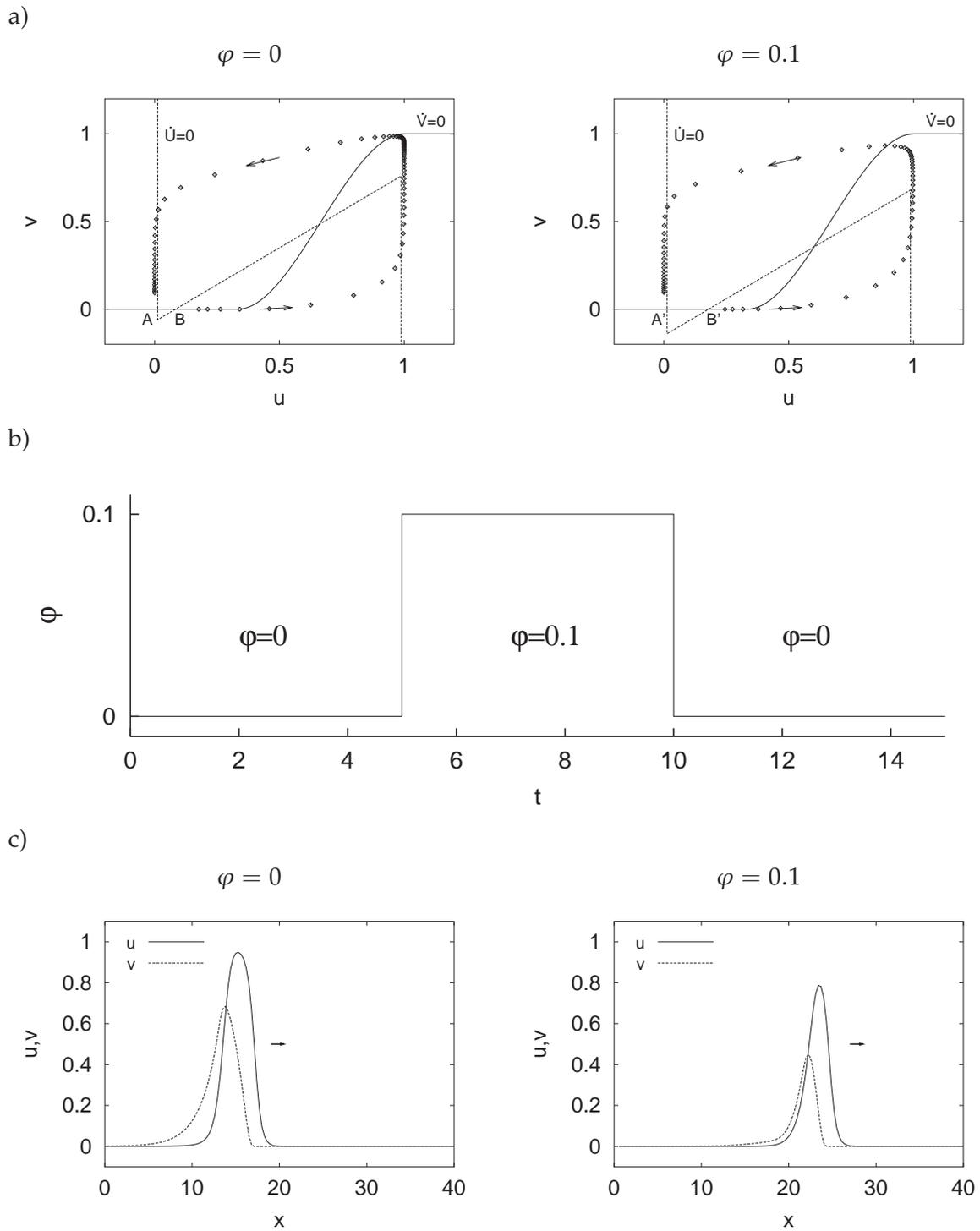


Abbildung 4.1.1: Dynamik des Bär-Eiswirth Modells bei unterschiedlichen Lichtintensitäten. a) Phasenraumdarstellung der Nullklinen mit zusätzlich eingezeichneten Trajektorien. b) Zeitlicher Verlauf eines Lichtpulses. c) Räumliche Konzentrationsverteilung von Aktivator (U) und Inhibitor (V).

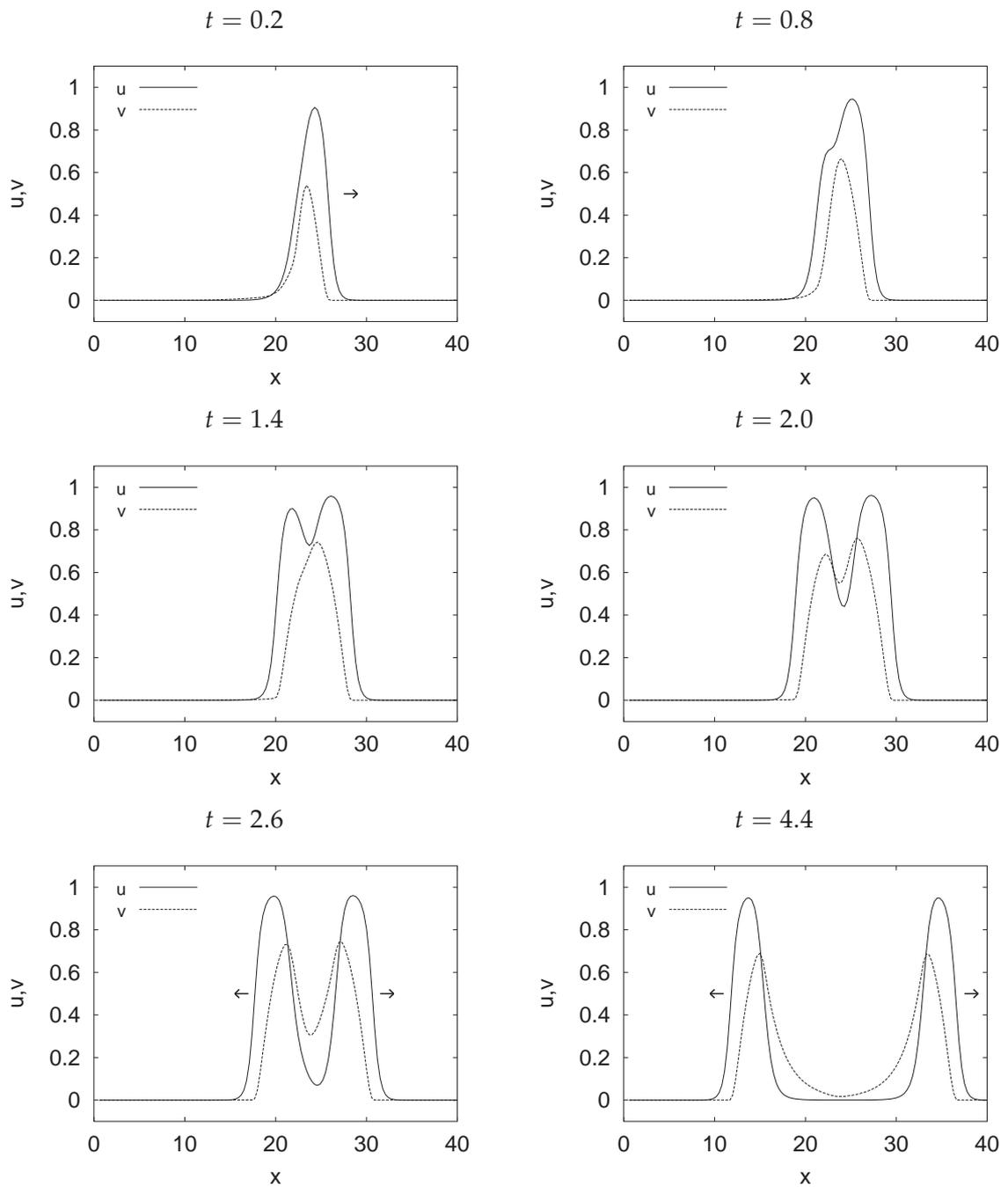


Abbildung 4.1.2: Entwicklung einer zweiten Wellenfront nach Ausschalten des Lichtpulses zum Zeitpunkt $t = 0$. Die Pfeile geben die Ausbreitungsrichtung an.

4.2 Experimente: Löschung turbulenter BZ-Systeme

In diesem experimentellen Abschnitt werden zwei verschiedene Varianten der BZ-Reaktion vorgestellt, die durch unterschiedliche Mechanismen turbulente Strukturen erzeugen. Eine Beeinflussung in Hinblick auf ein Aufspalten der Wellenfronten gelingt (durch Lichtpulse) bei allen Experimenten durch die Verwendung des lichtempfindlichen Katalysators Rutheniumbipyridil. Im ersten Experiment gelingt die Turbulenzerzeugung durch die Hilfenahme eines körnigen Mediums. Die im letzten Kapitel beschriebene methanolinduzierte Turbulenz dient als zweites Testexperiment.

4.2.1 BZ-Reaktion in inhomogenen Medien

Die Grundlage des hier durchgeführten Experiments ist eine Arbeit von Maselko und Showalter [48]. Sie zeigten, dass körnige Medien zu unregelmäßigen Wellenausbreitungen führen können. Als Medium benutzten sie Ionenaustauscherkügelchen, an die der Katalysator Ferroin gebunden wurde um ihn zu immobilisieren. Der Grad der Inhomogenität lässt sich über die Durchmesser der Kügelchen kontrollieren. Der geladene Ionenaustauscher wird dann zusammen mit der BZ-Reaktionslösung in eine Petrischale gegeben. Es stellt sich heraus, dass je nach der Größe der Ionenaustauscherkügelchen bzw. der Bromat- oder Schwefelsäurekonzentration die Anzahl der spontan entstehenden Erregungsfronten ansteigt. Die Folge sind irregulär umherwandernde Spiralwellen.

Dieser Versuchsaufbau wird nun dahingehend abgewandelt, dass statt des Ferroin-Katalysators das lichtempfindliche Rutheniumbipyridil verwendet wird. Es wird untersucht, ob die nun mögliche Beeinflussung der Strukturen durch einen Lichtpuls zu einem Auslöschen der irregulären Erregungsmuster führt.

4.2.1.1 Experimenteller Aufbau und Verfahren

Maselko und Showalter [48] beschreiben eine zunehmende Irregularität der beobachteten Spiralwellen bei steigendem Durchmesser der Ionenaustauscherkügelchen (siehe Fig. 2 in [48]). Die für diese Versuchreihe geeignetsten Muster erhält man bei Kugeldurchmessern zwischen 106 und 250 μm . Der bei der Fa. Sigma erhältliche Ionenaustauscher DOWEX 50WX4-200 erfüllt diese Bedingung.

Durch mehrmaliges Spülen mit destilliertem Wasser werden die Ionenaustauscherkügelchen zunächst gereinigt. Zur Fixierung des Rutheniumkatalysators an den Ionenaustauscher werden die Kügelchen mit der Katalysatorlösung vermischt und solange gerührt (einige Stunden) bis die Lösung aufklart. Die Katalysatorkonzentration wird so gewählt, dass

$1.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol } Ru(bpy)_3^{2+} / \text{g Ionenaustauscher}$ erreicht werden. Der mit Katalysator aufgeladene Ionenaustauscher wird abfiltriert und zu einer Reaktionslösung bestehend aus Natriumbromat, Malonsäure und Schwefelsäure gegeben. Tabelle 4.2.1 zeigt die verwendeten Konzentrationen.

Reagenz	$C_G / [M]$
$NaBrO_3$	0.3
H_2SO_4	0.25
Malonsäure	0.025

Tabelle 4.2.1: Rezeptur der Reaktionslösung. C_G : Gesamtkonzentration.

Die Reaktionslösung ($V = 20 \text{ ml}$) mit den geladenen Ionenaustauscherkügelchen wird anschließend in eine Petrischale (Innendurchmesser: 62 mm) gegeben. Nach kreisförmigem Schwenken der Schale zwecks Homogenisierung der Verteilung setzen sich die Ionenaustauscherkügelchen am Boden der Schale ab und bilden eine gleichmäßige Schicht. Gute Ergebnisse werden bei einer Ionenaustauschermasse von 0.8 g beobachtet, was einer Schichtdicke von etwa 0.37 mm in der oben erwähnten Petrischale entspricht (1 g Ionenaustauscher nimmt ein Volumen von ca. 1.4 ml ein).

Zur Beobachtung der Strukturen wird der bereits im Abschnitt 3.2.1.1 beschriebene Aufbau benutzt. Da die Lichtintensität des Diaprojektors nicht ausreicht, um eine Wellenaufspaltung zu initiieren, wird der zur Aufspaltung benötigte Lichtpuls mit einer zusätzlichen fokussierbaren und regelbaren Halogen-Lichtquelle (300 W) realisiert.

4.2.1.2 Ergebnisse

Für das folgende Experiment werden 0.8 g mit $Ru(bpy)_3^{2+}$ geladene Ionenaustauscherkügelchen mit 20 ml Reaktionslösung vermischt und für 30 min stehengelassen. Nach dieser Zeitspanne haben sich irreguläre Spiralmuster in der Petrischale ausgebreitet. Die ständige globale Beleuchtung hat eine Intensität von 10 W/m^2 , während eines Pulses beträgt sie 30 W/m^2 . Eine Verbesserung der experimentellen Aufnahmen gelingt durch Subtraktion von zeitlich verschobenen Bildern. Dadurch kann der durch die unregelmäßige Struktur der Ionenaustauscherkügelchen verursachte irreguläre Hintergrund der Aufnahmen eliminiert werden. Als Zeitdifferenz hat sich ein Intervall von 10 s als günstig erwiesen.

Abbildung 4.2.1 zeigt eine Abfolge von Bildern, in der nach Applikation von zwei Lichtpulsen die unregelmäßige Wellenstruktur ausgelöscht wird. Das erste Bild (Abb. 4.2.1 a) zeigt die turbulente Ausgangssituation; kurz danach wird die Lichtintensität für eine Zeitdauer

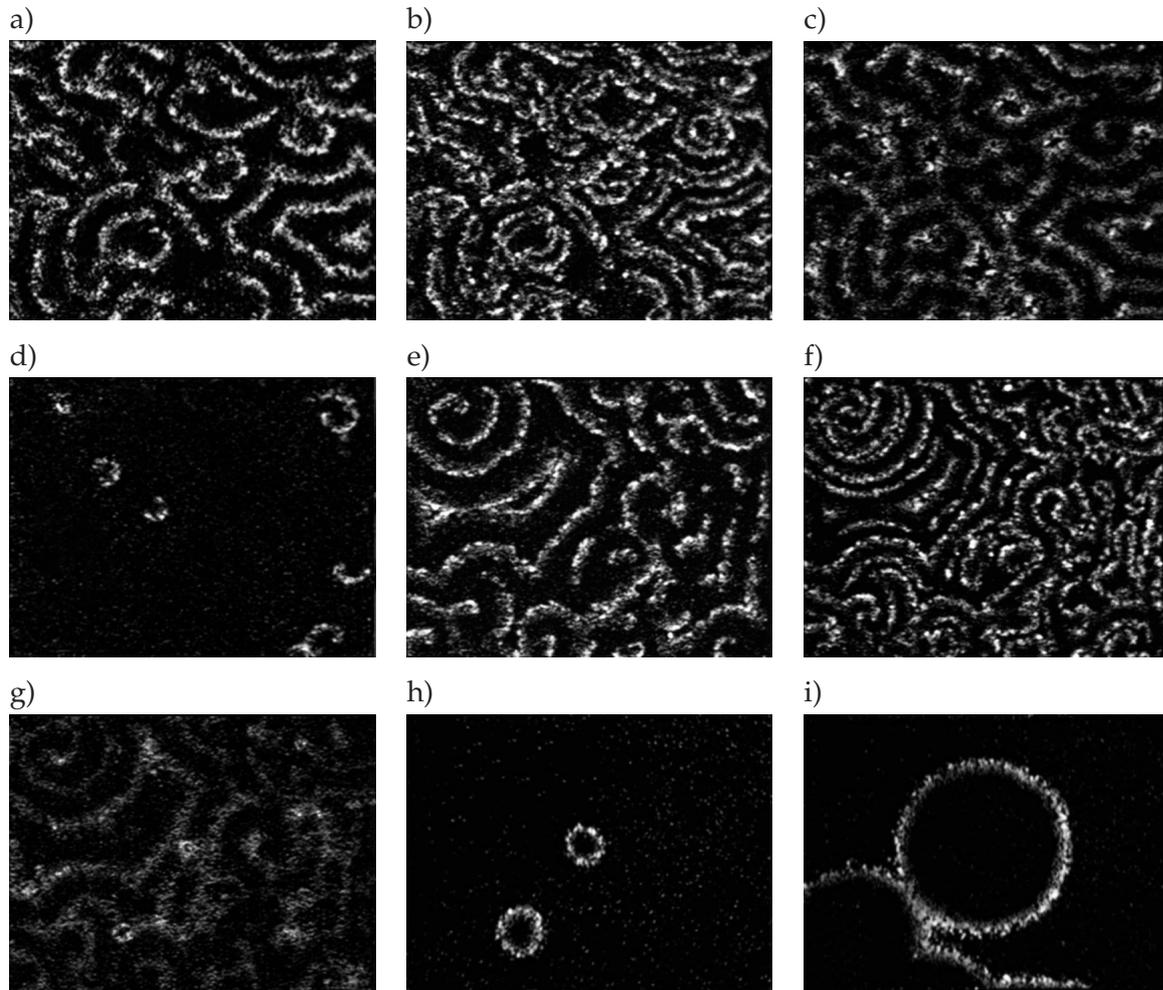


Abbildung 4.2.1: Wellenausbreitung und Löschung in einem inhomogenen Medium aus Ionenaustauscherperlen. Größe der Bildausschnitte: 16 mm x 12 mm. (a) Turbulente Wellenausbreitung; $t=0$ min; Erster Lichtpuls: Beginn $t=0.1$ min, Ende $t=1.1$ min. (b) Wellenaufspaltung; $t=2.7$ min. (c) Kollision und Annihilation der Wellenfronten; $t=3.3$ min. (d) Verbleibende angeregte Zonen; $t=3.8$ min. (e) Neue Turbulenzentstehung nach Ausbreitung der übriggebliebenen angeregten Zonen; $t=10$ min. Zweiter Lichtpuls: Beginn $t=10.1$ min, Ende $t=11.1$ min. (f) Erneutes Aufspalten ($t=12.6$ min). (g) Kollision und Auslöschung. ($t=13.4$ min) (h) Restliche angeregte Zonen; $t=14.5$ min. (i) Aus den angeregten Zonen entstehen nur kreisförmige Wellenfronten, die zum Rand des Mediums laufen. Die Turbulenz ist gelöscht. ($t=16.8$ min)

er von 1 min von 10 W/m^2 auf 30 W/m^2 erhöht, was ein Aufspalten der Wellenfronten zur Folge hat (Abb. 4.2.1 b). Es kommt zu einer Kollision mit anschließender Annihilation der in entgegengesetzte Richtungen laufenden Wellen (Abb. 4.2.1 c). An verschiedenen Stellen bleiben erregte, meist spiralförmige Zonen übrig (Abb. 4.2.1 d), die sich nach einigen Minuten über das gesamte Medium ausgebreitet haben und wiederum eine irreguläre Struktur aufweisen (Abb. 4.2.1 e). Ein zweiter Puls (10 min nach dem Ersten) sorgt für ein erneutes

Aufspalten mit anschließender Annihilation der Fronten (Abb. 4.2.1 f,g). Übrig bleiben nun lediglich zwei kreisförmige Anregungswellen, die sich zum Rand des Mediums bewegen (Abb. 4.2.1 h,i). Kurze Zeit danach ist das Medium also gänzlich von Anregungsfronten befreit.

4.2.2 BZ-Reaktion unter Methanoleinfluss

Im Kapitel 3 wurde ausführlich die methanolinduzierte Turbulenzentwicklung von Spiralwellen in einem dreidimensionalen Medium diskutiert. In diesem Abschnitt wird nun die Reaktion durch Austausch des Katalysators Ferroin durch Rutheniumbipyridil so modifiziert, dass sie lichtsensitiv wird. Die Applikation eines Lichtpulses sollte wie im letzten Beispiel eine Auslöschung der turbulenten Strukturen zur Folge haben.

4.2.2.1 Experimenteller Aufbau und Verfahren

Der experimentelle Aufbau zur Beobachtung der Strukturen entspricht dem in Abschnitt 3.2.1.1 beschriebenen. Die Präparation des Systems (siehe Abschnitt 3.2.1.3) wird dahingehend verändert, dass statt des Ferroinkatalysators Rutheniumbipyridil verwendet wird (bei gleicher Katalysatorkonzentration von 1 mM). Nach Überschichten des Gels mit Reaktionslösung (Rezeptur wie 3.2.1) wird die abgedeckte Petrischale für 20 min in einen abgedunkelten Raum gestellt, sodass sich Spiralwellen entwickeln können. Eine Initiierung einer einzelnen Spiralwelle ist für diese Versuchsreihe unnötig, da in erster Linie ein turbulenter Zustand als Anfangsbedingung erzeugt werden soll. Nach der Ruhezeit wird wie in Abschnitt 3.2.1.4.2 beschrieben, die Lösung durch eine neue, methanolhaltige ersetzt. Bei einer Methanolkonzentration von $[Me]_L = 0.15 \text{ M}$ entwickeln sich wie bei der ferroinkatalysierten Reaktion nach einigen Minuten turbulente Strukturen. Die nach etwa 30 min entstandene Turbulenz hat sich als ungeeignet herausgestellt, um durch einen Lichtpuls Wellenaufspaltung zu erzeugen. Da der Methanoleinfluss nach dieser Zeit noch sehr stark ist, treten viele übereinanderliegende Wellenfronten auf, die eine Löschung der Turbulenz verhindern. Daher lässt man das so vorbereitete System nun für weitere 2 h in Dunkelheit ruhen, bis sich dieser Effekt durch den Abbau von Methanol durch das Bromat abgeschwächt hat. Räumlich übereinanderliegende Wellen existieren dadurch nur noch selten und können sich demnach nicht mehr störend bei der Aufnahme auswirken. Nichtsdestotrotz bleibt weiterhin eine turbulente Struktur aus vielen einzelnen miteinander wechselwirkenden Spiralen bestehen. Die Strukturen können nun mittels des Versuchsaufbaus beobachtet werden. Die globale Lichtintensität hat dabei einen Wert von $I_G = 6 \text{ W/m}^2$. Durch einen 20 s langen Lichtpuls (Intensität: $I_P = 22 \text{ W/m}^2$) kann ein Wellenaufbrechen induziert werden.

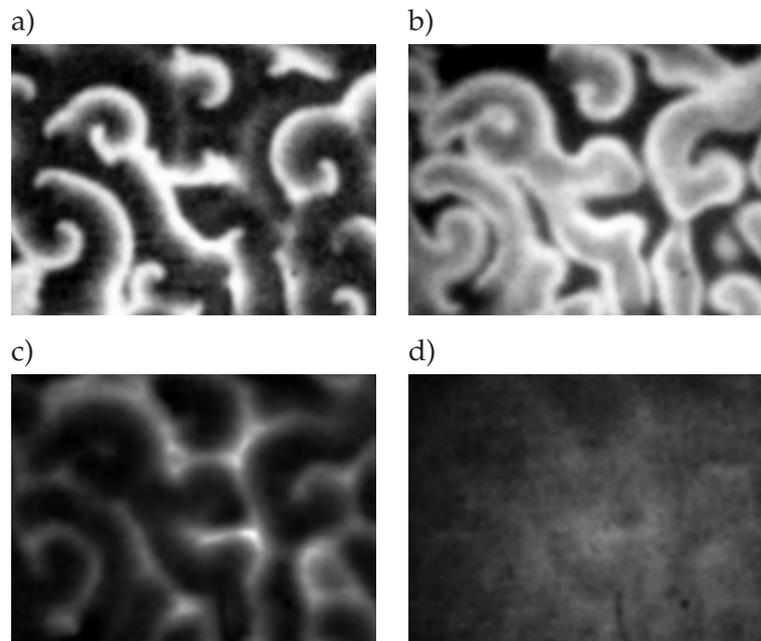


Abbildung 4.2.2: Größe der Bildausschnitte: 9.7 mm x 7.3 mm. (a) Turbulenz; $t=0$ s. Zeitintervall des Lichtpulses von $t=4$ s bis $t=24$ s. (b) Wellenaufspaltung, $t=58$ s. (c,d) Kollision ($t=108$ s) und Annihilation ($t=124$ s).

4.2.2.2 Ergebnisse

Abbildung 4.2.2 zeigt den Auslöschungsprozess eines turbulenten Mediums nach Anlegen eines Lichtpulses. Es wird ein Gel mit einer Rutheniumbipyridilkonzentration von 1 mM benutzt. Die in Abbildung 4.2.2 (a) gezeigte Turbulenz zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ entsteht 2 h nach Zugabe einer neuen Lösung mit einem Methanolgehalt von 0.15 M . Ein Lichtpuls ($I_P = 22 \text{ W/m}^2$) wird im Zeitintervall von 4 s bis 24 s eingeschaltet. Es kommt zur Aufspaltung der Erregungsfronten (Abb. 4.2.2 b) mit anschließender Kollision (Abb. 4.2.2 c). 100 s nach Ausschalten des Lichtpulses ist die Turbulenz im gesamten Medium gelöscht (Abb. 4.2.2 d).

4.3 Simulationen turbulenter Strukturen

Die experimentelle Methode der Turbulenzlöschung durch mehrfache Wellenaufspaltung wird im folgenden anhand von numerischen Simulationen nachvollzogen. Es wird untersucht, unter welchen Umständen eine komplette Auslöschung durch periodisches Pulsen möglich ist. Es werden sowohl die Entstehung periodischer Lösungen als auch die Bildung von quasi-stehenden Wellen bei extrem kurzer Pulsperiode vorgestellt. Von Interesse ist weiterhin die Bestimmung einer minimalen Auslöschungszeit.

4.3.1 Erweitertes Bär-Eiswirth-Modell

Das zur Simulation verwendete Modell muss verschiedenen Eigenschaften aufweisen, um die in den Experimenten gefundenen Phänomene zu beschreiben. Erstens sollte es einen Übergang zu turbulenten Strukturen ermöglichen. Zweitens muss ein Aufspalten der Wellenfronten durch Variation eines Parameters möglich sein, und drittens sollte das Modell die vorher genannten Eigenschaften in einem zweidimensionalen Medium zeigen, um die Simulation bezüglich der Rechenzeit und des benötigten Speicherplatzes handhabbarer zu gestalten.

Eine modifizierte Version eines stückweise linearen FitzHugh-Nagumo-Modells (siehe z.B. [88,89]) wurde von Bär und Eiswirth [90] eingeführt. Dieses Modell zeigt in einem zweidimensionalen Gitter bereits aufbrechende Wellenfronten. Die zweite geforderte Eigenschaft der Wellenaufspaltung durch einen Parameterpuls wird durch eine zusätzliche Variable modelliert. Wie bei den Experimenten wird auch hier die lichtinduzierte Produktion des Inhibitors Bromid genutzt, um diesen Effekt zu beschreiben. Krug et al. [91] erweiterten die Bromidproduktion des Oregonator-Modells (siehe Abschnitt 1.1.2 auf Seite 3) durch einen zusätzlichen Term φ , der den Lichteinfluss beschreibt. Nach Überführung in ein Zweikomponentensystem (siehe Abschnitt 1.1.2) verbleibt (durch den Term $+\varphi$) letztlich eine reduzierte Aktivatorerzeugung. Im Phasenraum bewirkt eine Erhöhung von φ eine zur v -Achse parallelen Verschiebung der Aktivatornullkline nach oben. Um diese Verschiebung auch im Bär-Modell zu erreichen, wird das Modell auf die bereits im Abschnitt 4.1 gezeigte Weise (Term $+\varphi$ in Gleichung 4.1.1) modifiziert.

Die numerische Integration der partiellen Differentialgleichungen erfolgt mit einem expliziten Eulerverfahren auf einem quadratischen Stützgitter. Der Gitterabstand beträgt $\delta x = 0.5$; die Integrations-schrittweite $\delta t = 0.0025$. Die Seitenlänge S des Gitters beträgt entweder 70 oder 100 Längeneinheiten (s.u.). Die so gewählte Länge S ist dabei deutlich größer als der Wert $S \approx 20$, für die gezeigt werden konnte, dass die auftretenden Turbulenzen nur Transienten [92] sind. Die Randzellen erhalten die Werte des stationären Zustands ($u = 0, v = 0$).

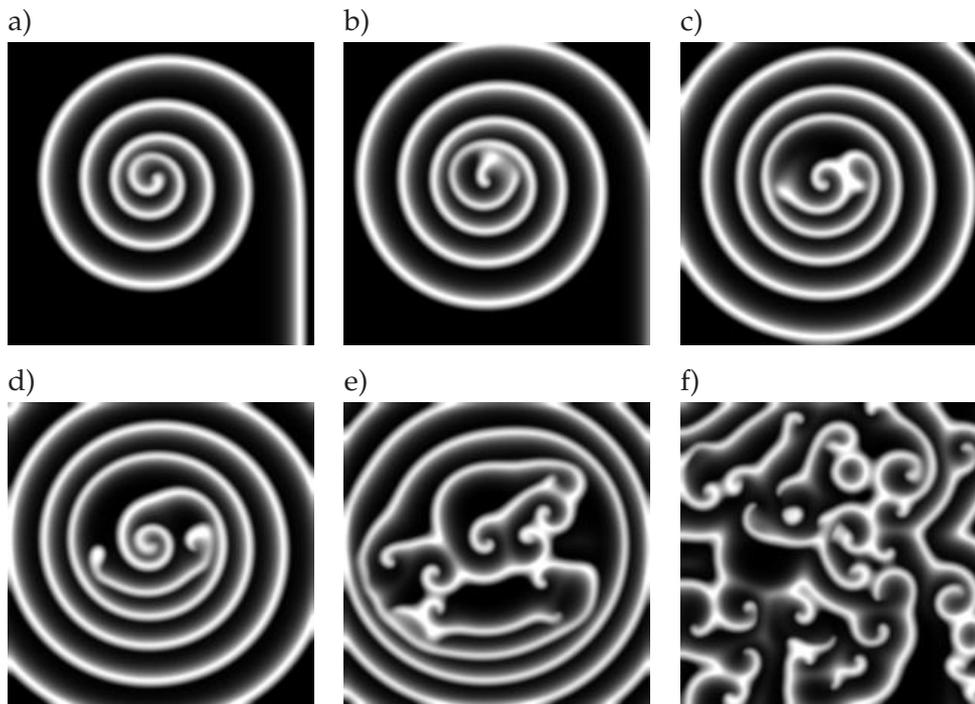


Abbildung 4.3.1: Beginnende Turbulenzentwicklung. Die Graustufen geben die Höhe der Aktivatorkonzentration (Variable u) an; weiß: Maximum von u . Die erste Kollision (b) wird durch die mäandrierende Spiralspitze (a) ausgelöst. Darauf folgende Wellenaufbrechungen propagieren zum Rand des Mediums. Zeitpunkte der Einzelbilder: (a) 17.5, (b) 20, (c) 24.5, (d) 28, (e) 42, (f) 77 t.u. Größe des simulierten Gitters: 100 x 100 s.u.

Dadurch werden die an den Rändern angelangten Wellenfronten ausgelöscht. Die Modellparameter werden so gewählt, dass eine turbulente Struktur entsteht: $\epsilon = 0.074$, $a = 0.84$, $b = 0.08$ und $D_u = 1$.

4.3.2 Entwicklung der Turbulenz

Aus einer sich vom Rand bis zur Mitte erstreckenden Anregungsfront, die an einer Seite durch eine inhibitorisch wirkende Schicht an der Ausbreitung gehindert wird, bildet sich eine Spiralwelle. Abbildung 4.3.1 a) zeigt diese Spirale 17.5 Zeiteinheiten (t.u.) nach Beginn der Simulation. Man erkennt, dass die Spiralspitze bereits eine mäandrierende Bewegung begonnen hat. In Bild 4.3.1 b) sind die Wellenfronten im Spiralzentrum durch das Mäandrieren so nahe gekommen, dass die innere Front teilweise ausgelöscht wird. Der Grund für diese Auslöschung ist die Dispersionsrelation (siehe Abschnitt 1.2), die einen minimalen möglichen Abstand zwischen zwei Fronten angibt. Wird dieser Abstand unterschritten (z.B. durch sehr starkes Mäandrieren) kommt es zu einer Kollision und damit zu einer Annihilation einer Front. Durch das Aufbrechen entstehen neue offenen Wellenenden, die wiederum Spiralen

bilden und ihrerseits aufbrechen. Vom ursprünglichen Spiralkern ausgehend breiten sich die Turbulenzen über das gesamte Medium aus (Abbildung 4.3.1 c-f).

4.3.3 Turbulenzlöschung

Eine Auslöschung der turbulenten Spiralwellen kann durch eine Reihe von Lichtpulsen erreicht werden. Nach einem $1.5 t.u.$ dauernden Puls ('Lichtintensität': $\varphi = 0.1$) spalten sich die Wellenfronten auf und löschen sich je nach Anfangsbedingung entweder komplett oder teilweise aus. Bei einer teilweisen Auslöschung erfolgen weitere periodische Pulse.

In Abbildung 4.3.2 ist ein Beispiel gezeigt, in dem es nach zwei Lichtpulsen zu einer erfolgreichen Auslöschung kommt. Die zu Beginn existierenden turbulenten Fronten (Bild 4.3.2 a; $t = 0 t.u.$) verschmälern sich bei angeschaltetem Lichtpuls (Bild 4.3.2 b; $t = 11 t.u.$; Lichtpuls zwischen $t = 10 t.u.$ und $t = 11.5 t.u.$) und spalten nach Ausschalten des Pulses auf (Bild 4.3.2 c; $t = 14.5 t.u.$). Bei der anschließenden Kollision bleiben einige angeregte Zonen übrig (Bild 4.3.2 d; $t = 18 t.u.$) die eine neue Entwicklung eines turbulenten Zustands zur Folge hat (Bild 4.3.2 e; $t = 71 t.u.$). Ein zweiter Lichtpuls (zwischen $t = 80 t.u.$ und $t = 81.5 t.u.$) führt nach einem weiteren Aufspalten (Bilder 4.3.2 f ($t = 81 t.u.$), g ($t = 84.5 t.u.$)) zur Annihilation der Wellenfronten. Im Gegensatz zu Bild d) entwickeln sich aus den übriggebliebenen angeregten Zonen in Bild h) nur kreisförmige Wellen, die nicht aufbrechen können. Eine komplette Auslöschung ist dann erreicht, wenn diese kreisförmigen Erregungswellen den Rand des Mediums erreichen (Bild 4.3.2 i; $t = 123 t.u.$).

Im Allgemeinen hängt die Anzahl der zur Auslöschung benötigten Pulse von der Anfangsbedingung ab. Um eine Aussage über die Häufigkeitsverteilung der Pulsanzahl bis zur Auslöschung machen zu können, werden 200 unterschiedliche turbulente Anfangsbedingungen untersucht. Durch die Variation der Pulsperiode kann zusätzlich festgestellt werden, ob ein Zusammenhang zwischen Periode und Verteilung besteht.

Die Summation der angeregten Zellen (Variable u , Summe: S_u) im simulierten Medium erlaubt eine komfortable Detektion des Auslöschungszeitpunktes und der Anzahl der bis zur Auslöschung benötigten Pulse. Der zeitliche Verlauf der Summe S_u bei einer Pulsperiode von $T = 50 t.u.$ ist in Abbildung 4.3.3 d) dargestellt. Man erkennt einen Abfall der Summe nach Einschalten des Lichtpulses (Fronten werden schmaler). Das Ausschalten hat einen starken Anstieg von S_u zur Folge; die Wellenfronten spalten sich auf. Die nachfolgende Kollision bewirkt nun einen erneuten Abfall, der jedoch in dem hier dargestellten Fall erst nach einem zweiten Puls zu einer Auslöschung der turbulenten Strukturen führt. Abbildungen 4.3.3 a)-c) zeigen Histogramme der Auslöschungswahrscheinlichkeit bei verschiedenen Pul-

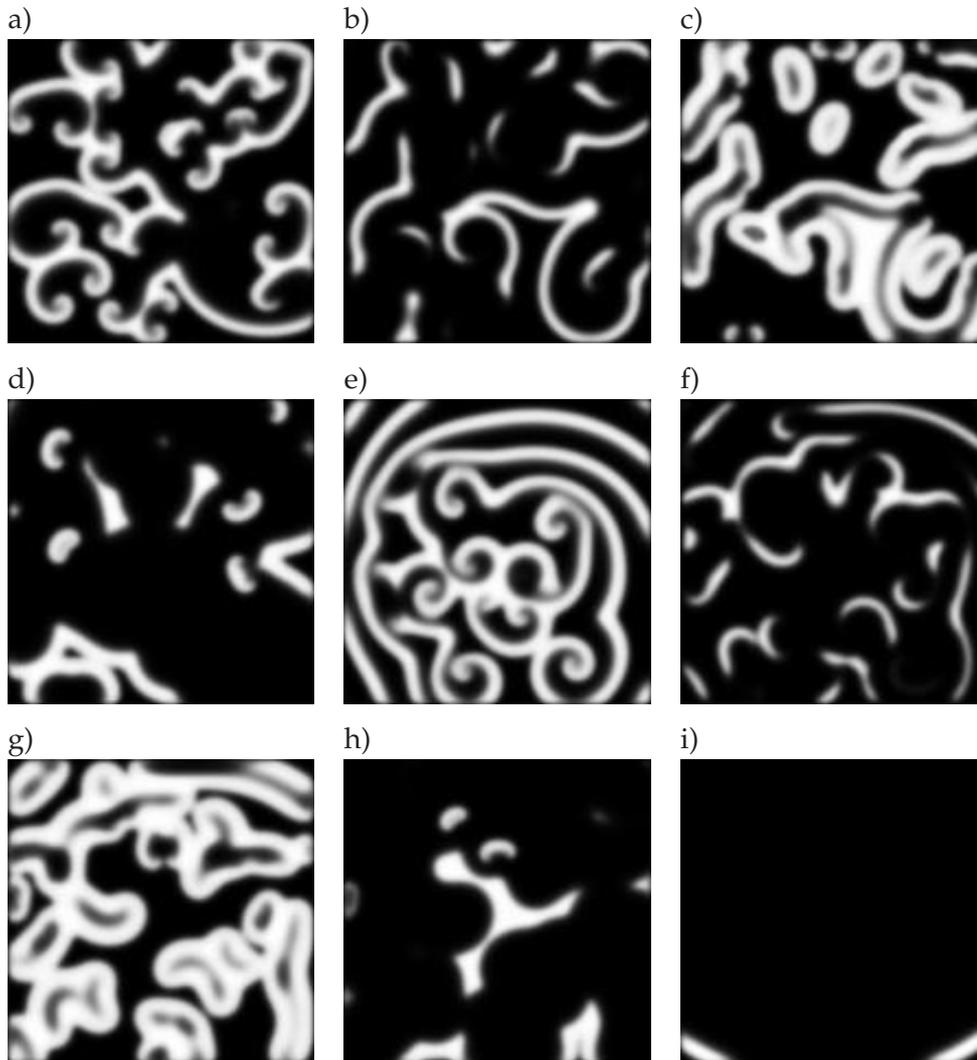


Abbildung 4.3.2: Löschung der Turbulenz durch zwei Lichtpulse. Pulsperiode: $70 t.u.$. Gittergröße: 70×70 s.u.

sperioden. Bei großen Pulsperioden (Bild a: $T = 90 t.u.$ bzw. Bild b: $T = 50 t.u.$) werden maximal 5 Pulse benötigt, um die Turbulenz zu löschen. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit des Auslöschens nach zwei Pulsen am größten. Diese Situation ändert sich, wenn die Periodenlänge weiter verringert wird (Abb. 4.3.3 c: $T = 25 t.u.$). Neben einer Verschiebung der maximalen Auslöschungswahrscheinlichkeit zu $N = 4$ treten nun auch Anfangsbedingungen auf, bei denen eine Turbulenzlöschung nicht mehr möglich ist. Im Diagramm 4.3.3 c) ist dieser Fall mit $N \rightarrow \infty$ gekennzeichnet.

Ein Szenario, welches dem Fall $N \rightarrow \infty$ entspricht, zeigt Abbildung 4.3.4. Nach dem Aufspalten durch einen Puls bleiben von einer anfangs turbulenten Struktur (Abb. 4.3.4 a) nur einige angeregte Zonen übrig (Abb. 4.3.4 b), die sich ausbreiten und neue Turbulenz erzeugen.

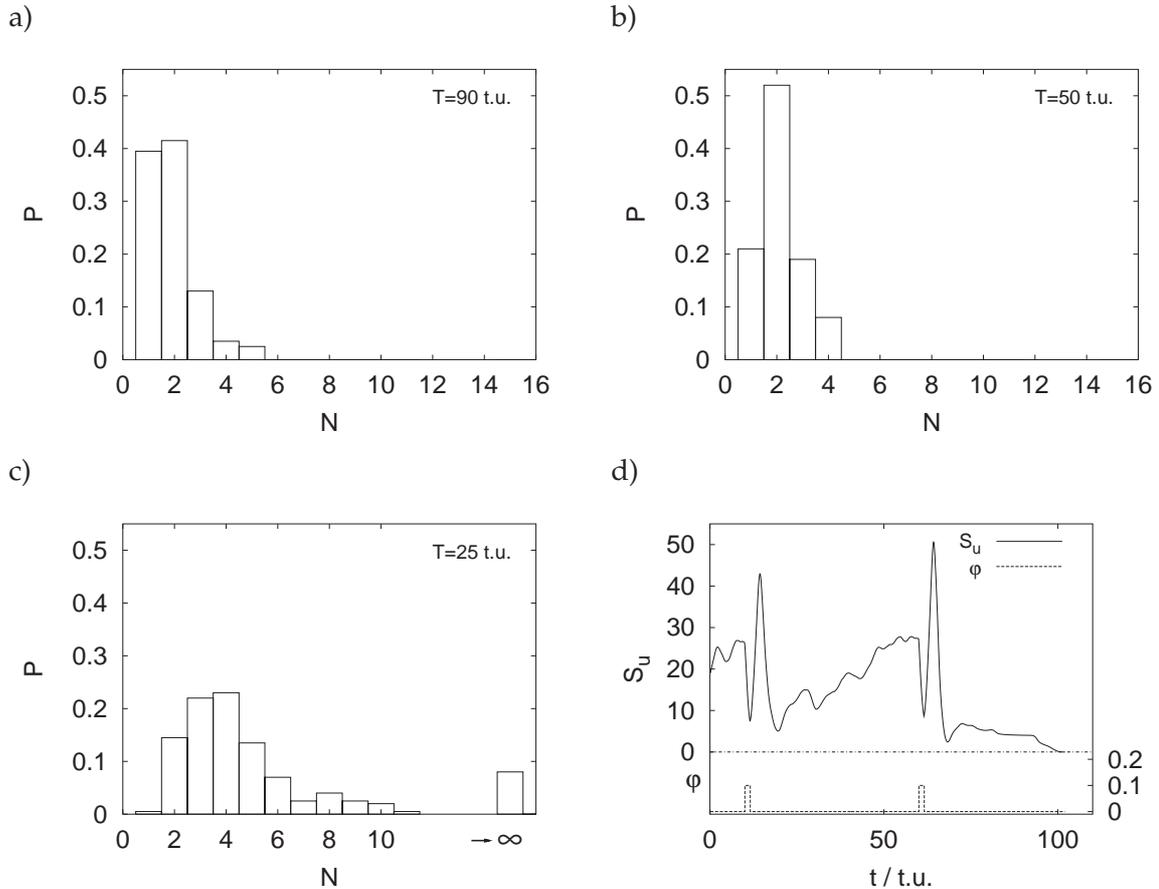


Abbildung 4.3.3: (a)-(c): Auslöschungswahrscheinlichkeit P gegen die Anzahl N der Pulse bei verschiedenen Pulsperioden T . Anzahl der turbulenten Anfangsbedingungen: 200. Gittergröße: 70×70 s.u. (d, oben): Summe der angeregten Zellen (S_u) gegen Zeit. (d, unten): Lichtintensität φ gegen Zeit. Pulsperiode: $T = 50$ t.u.

gen (Abb. 4.3.4 c). Nach einem zweiten Puls verbleiben wiederum einige erneut wachsende Wellenfronten (Abb. 4.3.4 d-f). Bis auf eine Front (Abb. 4.3.4 g) werden alle Wellen am Rand des Mediums ausgelöscht. Genau zu diesem Zeitpunkt setzt ein dritter Puls an, der die schon fast planare Welle (Abb. 4.3.4 g) aufspaltet (Abb. 4.3.4 h). Während die ursprüngliche Welle am Rand des Mediums gelöscht wird, propagiert die abgespaltene Front zur anderen Seite des Gitters, wo sie wiederum aufgespalten wird (Abb. 4.3.4 i,j). Das Ergebnis ist eine periodische Bewegung der Front von einer Seite zur anderen. Nach jeweils zwei Pulsperioden sind die Wellenfronten deckungsgleich (Abb. 4.3.4 k,l). Eine ähnliche 2:1 Resonanz wurde bei periodischer Beleuchtung einer oszillatorischen BZ-Reaktion gefunden, in welcher räumlich unregelmäßige stehende Wellenmuster auftreten (siehe [52,93]).

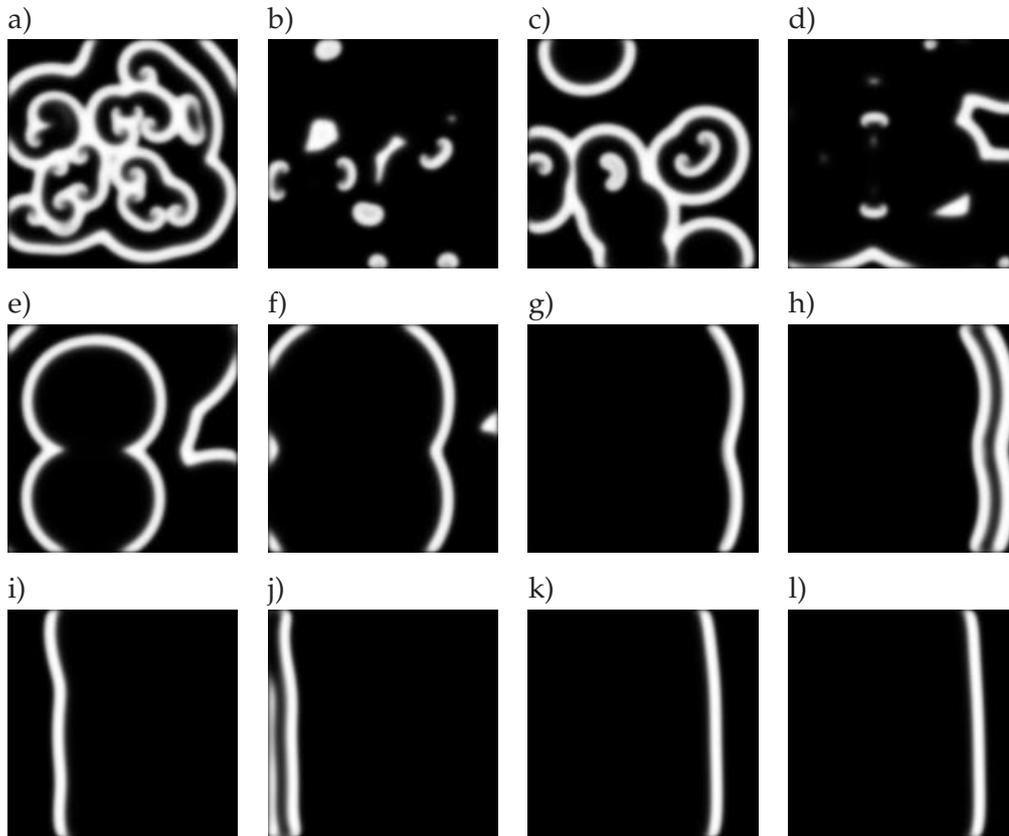


Abbildung 4.3.4: Übergang einer turbulenten Struktur (a) zu periodischen Oszillationen. Die nach rechts laufende planare Welle in Bild (k) spaltet sich kurz darauf durch einen Lichtpuls auf. Die nach rechts laufende Welle verschwindet, während die neu entstandene Front zum linken Rand propagiert. Diese wird wiederum am linken Rand aufgespalten, wobei die ursprüngliche Welle am Rand verschwindet und die abgespaltene Welle nach rechts wandert. Nach exakt zwei Pulsperioden befindet sich die planare Front wieder an der selben Stelle (l). Zeitpunkte der Darstellungen (Angaben in $t.u.$): (a) 9.5, (b) 18.5, (c) 24.5, (d) 47.5, (e) 63, (f) 67.5, (g) 72.5, (h) 74.5, (i) 96, (j) 104.5, (k) 130, (l) 190. $T = 30 t.u.$ Gittergröße: 70 x 70 s.u. Erster Puls zum Zeitpunkt $t = 10 t.u.$

Der in Abbildung 4.3.4 beschriebene Übergang zu Periodizität verhindert eine Auslöschung der Wellen. Zu beachten ist, dass die auftretende Periodizität nur möglich wird, weil sich eine vormals gekrümmte Wellenfront ausglättet (vgl. Abb. 4.3.4 g und k). Der Grund für diese Ausglättung ist eine mit steigendem Krümmungsradius K monoton fallende Wellengeschwindigkeit N_f (siehe 'Eikonalgleichung' in Abschnitt 1.2). Eine konvexe Wellenfront hat damit eine geringere Normalgeschwindigkeit als eine konkave Welle.

Bei einer extrem kurzen Pulsperiode kann man zusätzlich zu den gerade beschriebenen periodischen Strukturen aperiodische Wellenmuster beobachten (siehe Abb. 4.3.5). Gezeigt sind hier zwei Beispiele solcher Muster, wobei die Zeitdifferenz zwischen den Einzelbildern genau einer Periodenlänge entspricht. In Abbildung 4.3.5 a) beträgt die Pulsperiode $5.5 t.u.$,

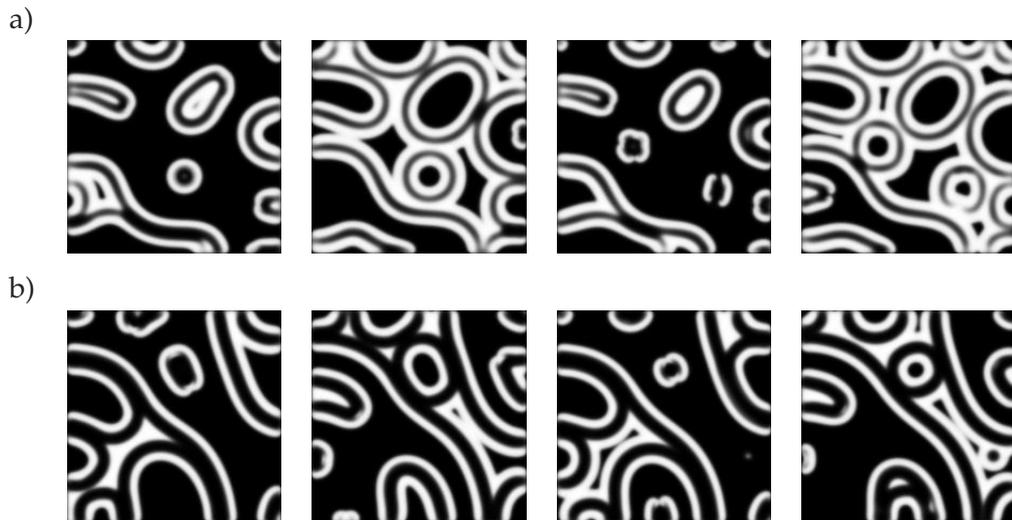


Abbildung 4.3.5: Aperiodische Schwingungen. Die Zeitdifferenzen zwischen den Einzelbildern entspricht der Pulsperiode. (a) $T = 5.5 t.u.$ (b) $T = 6.0 t.u.$ Obwohl die Bilder nach einer Periode von $2T$ ähnlich erscheinen, sind sie nicht identisch. Gittergröße: 100×100 s.u.

in Abbildung 4.3.5 b) $6 t.u.$ Der erste Eindruck eines stehenden Wellenmusters mit der Periode $2T$ hält einer genaueren Analyse nicht stand. Vielmehr ergeben die folgenden Untersuchungen, dass die Strukturen eine aperiodische Dynamik aufweisen. Der Nachweis, dass es sich bei dieser Aperiodizität um Chaos handelt wird dadurch erbracht, dass das System empfindlich auf geringfügige Änderungen in den Anfangsbedingungen reagiert. In Abbildung 4.3.6 sind Bildereihen gezeigt, die durch Differenzbildung zweier leicht veränderter Anfangsbedingungen entstehen. Der Grauwert entspricht dabei dem Wert der Funktion $|u(\vec{x}, t) - u'(\vec{x}, t)|$; dabei wird weiß der maximalen Differenz zugeordnet. u beschreibt die Aktivatorkonzentration des ungestörten Systems, u' die Konzentration eines leicht modifizierten Systems. Die kreisförmige Störung hat einen Radius von $3 s.u.$ und befindet sich in der Mitte des Gitters. Innerhalb dieses Bereichs wird die Aktivatorkonzentration auf $u = 1.0$ gesetzt. In Abbildung 4.3.6 a)-c) ist ein Anwachsen der anfänglichen Störungen (Bilder ganz links) zu erkennen. Nach und nach breitet sich die Störung aus, bis das gesamte Medium überdeckt ist. Die Differenzmuster in den ersten beiden Zeilen (Abb. 4.3.6 a,b) entstehen aus den aperiodischen Strukturen aus Abbildung 4.3.5, während Abbildung 4.3.6 (c) die Differenzbilder vor der Auslöschung durch den zweiten Puls aus Abbildung 4.3.2 widerspiegelt. Das gefundene Anwachsen von kleinen Störungen beweist die chaotische Dynamik dieser Systeme.

Von besonderer Bedeutung ist die Frage, bei welcher Pulsperiode die schnellste Auslöschung möglich ist. Eine geeignete Größe zur Beantwortung der Frage ist die mittlere Annihilations-

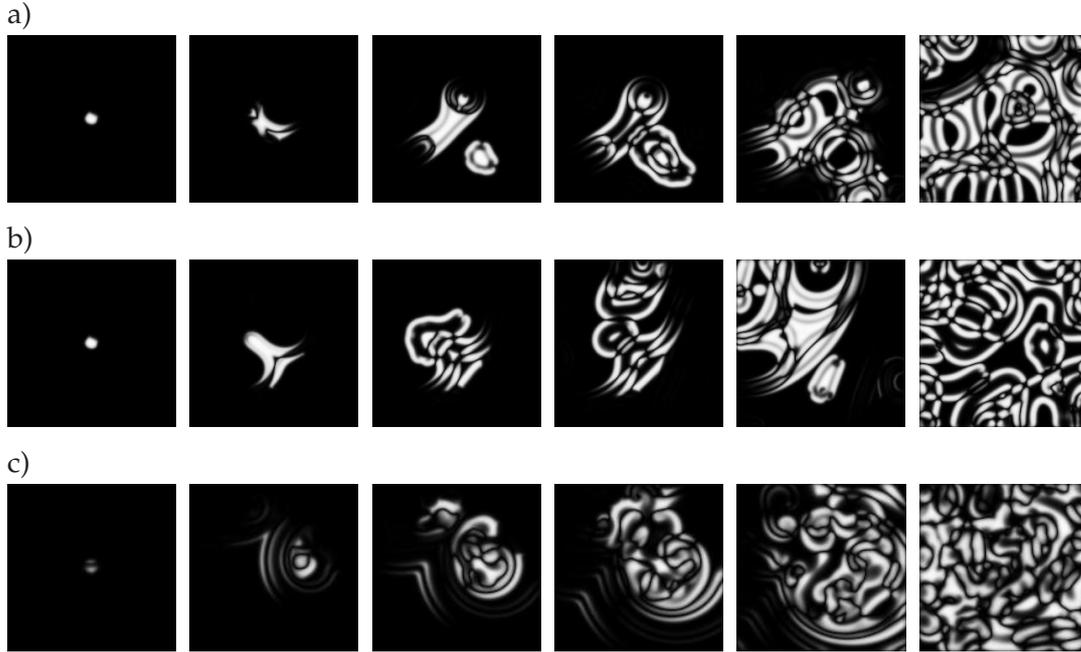


Abbildung 4.3.6: Differenzmuster, die durch das Anwachsen von kleinen Störungen das Verhalten von raumzeitlichem Chaos zeigen. Die betrachteten Systeme werden jeweils direkt nach einem Lichtpuls gestört. (a) Differenzmuster zu Abbildung 4.3.5 (a); dargestellte Zeitpunkte (v.l.n.r.): 3, 9, 38, 50, 77, 385 $t.u.$. Beginn des ersten Lichtpulses $t = 0.5 t.u.$ (b) Differenzmuster zu Abbildung 4.3.5 (b); dargestellte Zeitpunkte (v.l.n.r.): 3, 22, 36, 60, 101, 366 $t.u.$. Beginn des ersten Lichtpulses $t = 0.5 t.u.$ (c) Differenzmuster zu Abbildung 4.3.2, aufgenommen zwischen erstem und zweitem Lichtpuls. Zeiten (v.l.n.r.): 12, 35, 41, 47, 57, 85 $t.u.$. Beginn des ersten Lichtpulses: $t = 10.0 t.u.$

zeit $\langle T_d \rangle$, die definiert ist als:

$$\langle T_d \rangle = \langle T \cdot N \cdot P(N) \rangle. \quad (4.3.1)$$

Gemittelt wird über n unabhängige Prozesse; dabei wird die Entwicklung einer (bei jedem Prozess verschiedenen) turbulenten Anfangsbedingung simuliert. Die Simulationszeit beträgt maximal $t_{max} = 500 t.u.$ T bezeichnet dabei die (konstante) Pulsperiode. In Abbildung 4.3.7 ist die mittlere Annihilationzeit $\langle T_d \rangle$ von $n = 200$ unterschiedlichen Anfangsbedingungen gegen die Pulsperiode T aufgetragen. Es zeigt sich, dass für Pulsperioden unterhalb einer kritischen Pulsperiode T_{crit} immer Anfangsbedingungen existieren, die zu periodischem Verhalten führen. In diesem Fall ist also die Wahrscheinlichkeit, dass die Turbulenzen nicht gelöscht werden, größer als null. Für den Fall $T \geq T_{crit}$ dagegen ist immer eine Auslöschung nach einer endlichen Anzahl von Pulsen möglich; der Fall $N \rightarrow \infty$ tritt also nicht auf. Dieses Verhalten lässt sich wie folgt erklären. Während einer Pulsperiode T legt eine Wellenfront die Distanz

$$L = N_f(K)(T - \delta t) + \delta L \quad (4.3.2)$$

zurück. Während eines Pulses bzw. während der folgenden Wellenaufspaltung ändert sich die Kinematik des Systems. δL bezeichnet die Länge, die eine Welle in der Zeit δt mit dieser unbekanntem Kinematik zurücklegt. Während der Zeit $T - \delta t$ gilt die lineare Beziehung $L = N_f(K)t$. Zu beachten ist ferner, dass die Zeit δt nicht der Pulslänge entspricht, da sich der Inhibitor nach Ausschalten des Pulses erst nach einer gewissen Verzögerungszeit wieder erholt. Dieser nichtlineare Prozess macht eine Bestimmung von δL bzw. δt unmöglich. Bei den hier durchgeführten Simulationen gilt jedoch $T \gg \delta t$, was die Approximation $L \approx N_f(K)T$ rechtfertigt. In Abbildung (4.3.4 j-l) ist die Länge L etwas kleiner als die Seitenlänge des simulierten Gitters, sodass ein periodisches Hin- und Herwandern der planaren Wellenfront möglich wird. Falls die Pulsperiode T eine kritische Grenze T_{crit} überschreitet, ist dieses periodische Verhalten nicht mehr möglich, da die aus T_{crit} berechnete Länge die maximale Ausdehnung des Mediums überschreitet. In den Simulationen ist die maximale Ausdehnung die Länge d der Hauptdiagonalen. Da ein periodisches Hin- und Herwandern zwei Wellenaufspaltungsprozesse benötigt (an den gegenüberliegenden Ecken) ergibt sich für die kritische Pulsperiode: $T_{crit} \approx (d - 2\delta L)/N_f(K) + 2\delta t \approx d/N_f(K)$. Für eine planare Welle ($K = 0$) ergeben die Simulationen eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von $N_f(0) \approx 2s.u./t.u.$ Für eine Kantenlänge von $S = 70$ kann dann die kritische Periodenlänge berechnet werden: $T_{crit} = S\sqrt{2}/N_f(0) \approx 49.5t.u.$ Eine genauere Bestimmung von T_{crit} gelingt durch eine numerische Untersuchung. Dazu wird in einer Ecke des sich sonst im reduzierten Gleichgewicht befindlichen Mediums eine Wellenfront initiiert, sodass sich eine viertelkreisförmige Welle ausbildet. Kurz bevor die Welle die entgegengesetzte Ecke erreicht, wird mit einem Lichtpuls die Front aufgespalten, sodass gerade noch eine zurücklaufende Welle erzeugt wird. Ausgehend von dieser Anfangsbedingung wird nun durch Variation von T die kritische Pulsperiode T_{crit} bestimmt, ab der ein periodisches Verhalten möglich wird. Das mit dieser Methode bestimmte $T_{crit} = 47t.u.$ (siehe Pfeil in Abb. 4.3.7) liegt etwas unter dem durch die Approximation erhaltenen Wert von $T_{crit} = 49.5t.u.$

Für Periodenlängen T die sehr viel kleiner sind als T_{crit} bilden sich die bereits in Abb. 4.3.5 gezeigten aperiodischen Wellenmuster. Eine Erklärung für diese Situation liefert die Eikonalgleichung. Durch die kurzen Zeiten zwischen den Einzelpulsen haben die Wellenfronten keine Gelegenheit sich zu planaren Wellen auszubilden. Daher ist die Krümmung der Fronten nicht mehr vernachlässigbar. Zur Verdeutlichung dieses Einflusses stelle man sich eine kreisförmige Welle vor, die nach einem Puls aufgespalten wird. Die nach innen laufende Welle hat aufgrund der konkaven Form eine größere Geschwindigkeit, als die nach außen laufende Welle. Nach einem zweiten Puls wird die innere Welle wiederum aufgeteilt. Betrachtet man jetzt nur die daraus entstehende nach außen laufende Welle und vergleicht ihren Ort mit der Welle vor genau zwei Pulsperioden, zeigt sich, dass sie etwas hinter der ur-

sprünglichen Welle zurückgeblieben ist. Aus diesem Grund zeigen die Strukturen der Abb. 4.3.5 eine ständige Veränderung.

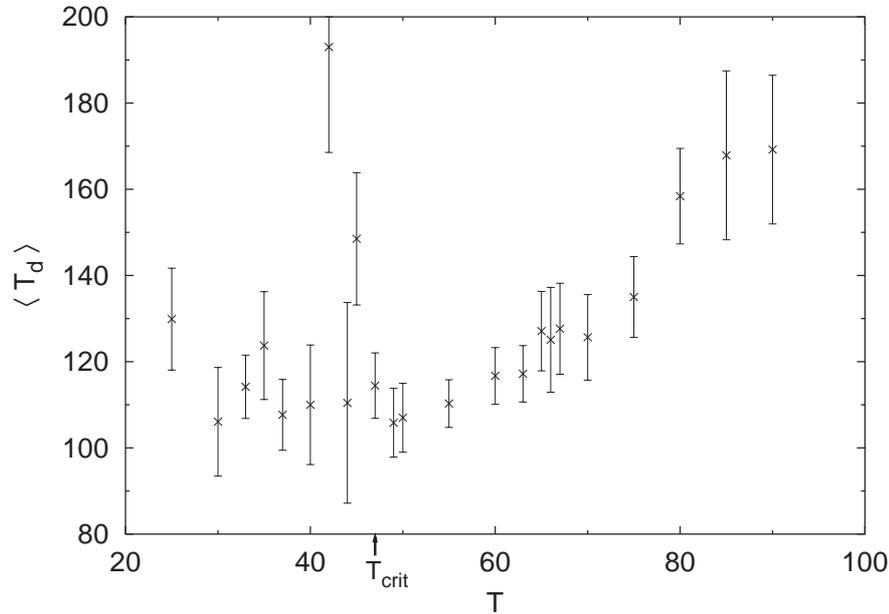


Abbildung 4.3.7: Mittlere Annihilationszeit $\langle T_d \rangle$ gegen Pulsperiode T . Für $T > T_{crit}$ ist die Anzahl der zur Auslöschung benötigten Pulse N endlich.

In Abbildung 4.3.7 sind die mittleren Annihilationszeiten in Abhängigkeit der Pulsperiode gezeigt. Dazu werden 10 Mengen zu je 20 unterschiedlichen turbulenten Anfangsbedingungen betrachtet. Zu jeder Menge wird die entsprechende mittlere Annihilationszeit bestimmt. Aus der Mittelung der 10 Einzelmengen kann dann die als Fehlerbalken gezeigte Standardabweichung berechnet werden. Für $T < T_{crit}$ ist eine Angabe einer mittleren Annihilationszeit aufgrund der auftretenden Periodizitäten (also $\langle T_d \rangle \rightarrow \infty$) nicht möglich. Die im Diagramm 4.3.7 dennoch dargestellten Werte sind aufgrund einer endlichen Simulationszeit ($t = 500 t.u.$) möglich, d.h. dass die maximale Auslöschungszeit auch in periodischen Fällen auf $t = 500 t.u.$ gesetzt wird. Für abnehmende Periodenlängen im Bereich $T > T_{crit}$ kann man eine stetig fallende Annihilationszeit mit einem Minimum etwas oberhalb von T_{crit} feststellen.

4.4 Diskussion

Sowohl experimentell als auch in den Simulationen konnte gezeigt werden, dass durch periodisches Anlegen eines Lichtpulses Turbulenzen in der BZ-Reaktion gelöscht werden können. Der Puls muss so gewählt werden, dass ein Aufspalten der Wellenfronten erreicht wird. In dem hier benutzten Modell wird dieses Aufspalten durch eine Verschiebung der Aktivatornullkline parallel zur Inhibitor-Achse erreicht. Eine komplette Auslöschung der turbulenten Wellenfronten kann nur erreicht werden, wenn die Pulslänge T größer ist als die Zeit, die eine Welle benötigt, um die größte im Medium vorhandene Distanz zu überwinden.

Neben dem hier betrachteten Wellenaufspaltungsmechanismus existieren noch weitere alternative Erklärungsvarianten. In dreidimensionalen Medien ist ein rein geometrischer Aufspaltprozess möglich. Falls eine genügend große Ausdehnung des Mediums in z -Richtung vorliegt, kann sich ein offenes Wellenende auch in einer Ebene senkrecht zur Oberfläche einrollen, sodass sich dort eine Spiralwelle bildet. In einer zur z -Achse parallelen Projektion erscheint dieser Prozess dann durch die in unterschiedliche Richtungen propagierenden Wellenfronten wie eine Wellenaufspaltung. Dieser Fall kann jedoch aufgrund früherer Versuche [84] ausgeschlossen werden: in diesen wurde gezeigt, dass eine Wellenaufbrechung auch in Millipore-Filtern beobachtet werden kann, deren Dicke nur etwa 0.05 mm beträgt. Dreidimensionale Wellen sind in diesen Filtern aufgrund des etwa 0.1 mm großen kritischen Durchmessers nicht möglich. Wellenaufspaltungen treten auch in Modellen mit kubischen Autokatalysetermen auf [94,95], wobei zusätzlich die Diffusionskonstante des Inhibitors viel größer gewählt werden muss, als die des Aktivators. Durch den schnellen Inhibitor_diffusionsprozess gleicht sich die im Wellenrücken gebildete Refraktärzone sehr schnell aus, sodass eine rückwärtige Anregung durch den Aktivator möglich wird. Da jedoch in den hier dargestellten Versuchen $D_{Akt} > D_{Inh}$ gilt, ist dieser Wellenaufspaltungsprozess nicht anwendbar. Experimentell konnten Wellenaufspaltung in BZ-Reaktionen mit zusätzlich angelegtem elektrischem Feld beobachtet werden [96]. In diesen Versuchen traten Aufspaltungsprozesse erst bei Verlangsamung eines Wellenzuges in Richtung des äußeren Feldes auf, sodass hier eine Richtungsabhängigkeit besteht, die die hier betrachteten turbulenten Strukturen nicht aufweisen.

Durch die Analogie zu Erregungswellen im Herzmuskel (die Variable u entspricht dem Membranpotential von Herzzellen, v der Leitfähigkeit) könnte eine Anwendung der hier gezeigten Methode zur Turbulenzlöschung in der Beseitigung von Herzfibrillationen liegen. Bisher konnte nicht geklärt werden, ob diese Fibrillationen durch aufbrechende Wel-

lenfronten (siehe [97]) oder durch chaotisches Mäandern der Spiralspitze verursacht wird (siehe [98]). Eine traditionelle Methode zur Behandlung von Herzfibrillationen ist die Depolarisierung des Herzgewebes durch einen elektrischen Puls im Kilovoltbereich [99] (im hier gezeigten Modell entspricht ein zusätzlicher Strom durch die Zellmembran der Variablen φ). Im Gegensatz dazu muss bei der hier dargestellten Methode lediglich eine Verschiebung der Nullklinen erreicht werden, wodurch die Änderung der beteiligten Phasenvariablen nur etwa $1/10$ der Änderung beträgt, durch die eine Auslöschung bewerkstelligt werden kann.

Zusammenfassung

Das Thema des ersten Kapitels sind 'riddled basins'-ähnliche Einzugsgebiete. Es werden Systeme betrachtet, die zwei koexistierende Attraktoren besitzen, von denen jedoch einer durch eine sog. Krise transienten Verhalten zeigt. Durch endliche Iterations- bzw. Integrationszeiten werden Anfangsbedingungen dem transienten Attraktor zugeordnet, wodurch die berechneten Einzugsgebiete 'riddled basins' gleichen. Die zur Quantifizierung von 'riddled basins' benutzte Funktion $f(\epsilon)$ wird mit Hilfe der logistischen Gleichung analytisch hergeleitet. Die Ergebnisse sind auf ein Modell für die räumlich homogene Belousov-Zhabotinsky-Reaktion anwendbar.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird der Einfluss von Methanol auf die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion untersucht. In einem ständig gerührten, also räumlich homogenen System findet bei Erhöhung der Methanolkonzentration $[Me]$ über einen kritischen Wert $[Me]^*$ hinaus ein Übergang von einem anfangs anregbaren zu oszillatorischem Verhalten statt. Die Schwingungsperiode nimmt im oszillatorischen Bereich bei steigender Methanolkonzentration ab. Mit Hilfe eines Modells kann die im Experiment gefundenen Systemdynamik quantitativ beschrieben werden.

In einem raumzeitlichen geschlossenen Gel-Lösungs-System führt eine Methanolzugabe zur Ausbildung eines vertikalen Methanolgradienten. Die Dynamik von Spiralwellen ändert sich daher in Abhängigkeit der Höhe. Das Systemverhalten bei drei unterschiedlichen Gradienten wird vorgestellt:

- 1.) bei geringer Methanolkonzentration ($[Me]_L = 0.1 M$) erhöht sich die Umdrehungsperiode einer Spiralwelle wobei gleichzeitig die Wellenlänge reduziert wird.
- 2.) Bei mittlerer Methanolkonzentration ($[Me]_L = 0.15 M$) beginnt im Spiralzentrum ein komplexer Kollisionsprozess, welcher letztendlich zur Turbulenz des gesamten Mediums führt.
- 3.) Durch Erhöhung auf ($[Me]_L = 0.2 M$) findet zunächst eine (evtl. mehrfache) Aufspaltung der Spiralwellen statt. Viele oszillierende und miteinander kollidierende Wellenfronten erzeugen in kurzer Zeit eine turbulente Struktur.

Simulationen mit partiellen Differentialgleichungen liefern Erklärungen für die experimentell beobachteten Strukturen.

Turbulenzlöschung mit Hilfe eines Lichtpulses ist Thema des dritten Teils der Arbeit. Es werden zwei verschiedenen experimentellen Aufbauten betrachtet, in denen das BZ-Medium aufgrund unterschiedlicher Mechanismen turbulentes Verhalten aufweist: 1.) durch den Ein-

fluss von Methanol und 2.) durch Verwendung eines grobkörnigen Mediums. Alle beobachteten Turbulenzen zeichnen sich durch unregelmässig umherwandernde Wellenbruchstücke aus. Ein geeigneter Lichtpuls kann Erregungswellen in zwei in entgegengesetzte Richtungen laufende Fronten aufspalten. Es wird gezeigt, dass eine endliche Anzahl solcher Pulse die turbulenten Strukturen auslöschen kann. Numerische Integration von auf dem Bär-Eiswirth-Modell basierenden Differentialgleichungen untermauern die experimentellen Ergebnisse.

Danksagung

Es ist mir ein Vergnügen, mich bei allen zu bedanken, die am Zustandekommen dieser Arbeit beteiligt waren.

Besonderen Dank schulde ich Prof. Dr. Mario Markus für die Betreuung meiner Arbeit. Die Tätigkeit in seiner Arbeitsgruppe am Max-Planck-Institut für molekulare Physiologie ermöglichte mir die Beschäftigung mit einem faszinierenden und spannenden Teilbereich der modernen Naturwissenschaften.

Bedanken möchte ich mich auch bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die dieses Projekt (Projektnummer 629/4) finanziell unterstützte.

Wertvolle Hinweise von experimenteller Seite verdanke ich Prof. Dr. V. Krinsky (Institut Non Linéaire de Nice) und Dr. J.M. Flesselles (ESPCI, Paris).

Desweiteren gilt mein Dank allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der AG Markus. Insbesondere Karsten Kötter, Malte Schmick und Axel Gruhn haben zu einem sehr angenehmen und fruchtbaren Arbeitsklima sowohl in wissenschaftlicher als auch freundschaftlicher Hinsicht beigetragen.

Nicht unerwähnt bleiben soll auch der unermüdliche Einsatz der Mitarbeiter der EDV sowie der Feinmechanik, die für jedes Problem ein offenes Ohr hatten.

Zuletzt möchte ich mich bei meinen Eltern und meiner Freundin Uta bedanken, deren Verständnis, Geduld und Ermutigungen meine Arbeit mehr unterstützt haben, als sie vermuten mögen.

Literaturverzeichnis

- [1] Belousov B.P.: A periodic reaction and its mechanism. In: *Sbornik Referatov po Radiacionni Meditsine*, Bd. 147, S. 145, Medgiz, Moskau, 1959.
- [2] Zhabotinskii A.M.: Periodic processes of the oxidation of malonic acid in solution (study of the kinetics of Belousov's reaction). *Biofizika* **9**, 306–311, 1964.
- [3] Zhabotinskii A.M.: Self-oscillating chemical reactions. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **110**, 283, 1982.
- [4] Winfree A.T.: Spiral waves of chemical activity. *Science* **175**, 634–636, 1972.
- [5] Winfree A.T.: Rotating chemical reactions. *Scientific American* **230**(12), 82–86, 1974.
- [6] Turányi T., Györgyi L. und Field R.J.: Analysis and simplification of the GTF model of the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 1931–1941, 1993.
- [7] Field R.J. und Noyes R.M.: Oscillations in chemical systems. *Journal of Chemical Physics* **60**, 1877–1884, 1974.
- [8] Dockery J.D., Keener J.P. und Tyson J.J.: Dispersion of traveling waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Physica D* **30**, 177–191, 1988.
- [9] Tyson J.J.: A quantitative account of oscillations, bistability, and traveling waves in the Belousov-Zhabotinskii Reaction. In: *Oscillations and traveling waves in chemical systems*, herausgegeben von Field R.J. und Burger M., S. 93–144, Wiley, 1985.
- [10] Keener J. P. und Tyson J. J.: Spiral waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Physica D* **21**, 307–324, 1986.
- [11] Schmitz R.A., Graziani K.R. und Hudson J.L.: Experimental evidence of chaotic states in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Physical Chemistry* **67**(7), 3040–3044, 1977.
- [12] Hudson J.L., Hart M. und Marinko D.: Experimental study of multiple peak periodic and nonperiodic oscillations in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Chemical Physics* **71**(4), 1601–1606, 1979.
- [13] Pomeau Y., Roux J.C., Rossi A., Bachelart S. und Vidal C.: Intermittent behavior in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J. Phys. Lett.* **42**(13), 271–273, 1981.

- [14] Noszticzius Z., McCormick W.D. und Swinney H.L.: Use of bifurcation diagrams as fingerprints of chemical mechanisms. *Journal of Physical Chemistry* **93**(7), 2796–2800, 1989.
- [15] Györgyi L. und Field R.J.: Simple models of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry* **95**(17), 6594–6602, 1991.
- [16] Györgyi L. und Field R.J.: A three-variable model of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Nature* **355**, 808–810, 1993.
- [17] Peng B., Scott S.K. und Showalter K.: Period doubling and chaos in a three-variable autocatalator. *Journal of Physical Chemistry* **94**(13), 5243–5246, 1990.
- [18] Richetti P., DeKepper P., Roux J.C. und Swinney H.L.: A crisis in the Belousov-Zhabotinskii reaction: experiment and simulation. *Journal of Chemical Physics* **48**, 977–990, 1987.
- [19] Crowley M.F. und Field R.J.: Electrically coupled Belousov-Zhabotinskii oscillators. 1. Experiments and Simulations. *Journal of Physical Chemistry* **90**(9), 1907–1915, 1986.
- [20] Yoshimoto M., Yoshikawa K. und Mori Y.: Coupling among three chemical oscillators: Synchronization, phase death, and frustration. *Physical Review E* **47**(2), 864–874, 1993.
- [21] Hauser M.J.B. und Schneider F.W.: Coupled chaotic states and apparent noise in experiment and model. *Journal of Chemical Physics* **100**(2), 1058–1065, 1994.
- [22] Doumbouya S.I., Münster A.F., Doona C.J. und Schneider F.W.: Deterministic chaos in serially coupled chemical oscillators. *Journal of Physical Chemistry* **97**, 1025–1031, 1993.
- [23] Dolnik M. und Epstein I.R.: Coupled chaotic chemical oscillators. *Physical Review E* **54**(4), 3361–3368, 1996.
- [24] Woltering M. und Markus M.: Riddled basins in a model for the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Chemical Physics Letters* **321**, 473–478, 2000.
- [25] Luther R.-L.: Räumliche Fortpflanzung chemischer Reaktionen. *Z. f. Elektrochemie und angew. phys. Chemie* **12**, 596–600, 1906.
- [26] Markus M. und Stavridis K.: Wavefront deformations in excitable media: chemical lenses and ripples. *Phil. trans. R. Soc. Lond. A.* **347**, 601–609, 1994.
- [27] Markus M. und Hess B.: Isotropic automata for simulations of excitable media: periodicity, chaos and reorganization. In: *Dissipative structures in transport processes and combustion*, herausgegeben von Meinköhn D., Bd. 48 von *Springer Series in Synergetics*, S. 197–214, Springer-Verlag, 1990.

- [28] Flesselles J.-M., Belmonte A. und Gáspár V.: Dispersion relation for waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**(7), 851–855, 1998.
- [29] Belmonte A. und Flesselles J.-M.: Experimental determination of the dispersion relation for spiral waves. *Physical Review Letters* **77**(6), 1174–1177, 1996.
- [30] Jinguji M., Ishihara M. und Nakazawa T.: Primary process of illumination effect on the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. *Journal of Physical Chemistry* **96**, 4279–4281, 1992.
- [31] Ram Reddy M.K., Szlávik Z. und Nagy-Ungvarai Zs.: Influence of light on the inorganic part of the Ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry* **99**, 15081–15085, 1995.
- [32] Hanazaki I., Mori Y., Sekiguchi T. und Rabai G.: Photo-response of chemical oscillators. *Physica D* **84**(1-2), 228–237, 1995.
- [33] Yamaguchi T., Shimamoto Y. und Amemiya T.: Bromomalonic acid as source of photochemically produced Br^- -ion in the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *Chemical Physics Letters* **259**(1–2), 219–224, 1996.
- [34] Kadar S., Amemiya T. und Showalter K.: Reaction mechanism for light sensitivity of the $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal of Physical Chemistry A* **101**(44), 8200–8206, 1997.
- [35] Markus M., Nagy-Ungvarai Zs. und Hess B.: Phototaxis of spiral waves. *Science* **257**, 225–227, 1992.
- [36] Steinbock O. und Müller S.C.: Multi-armed spirals in a light-controlled excitable reaction. *Int. J. Bifurcation and Chaos* **3**(2), 437–443, 1992.
- [37] Steinbock O. und Müller S.C.: Light-controlled anchoring of meandering spiral waves. *Physical Review E* **47**(3), 1506–1509, 1993.
- [38] Braune M. und Engel H.: Compound rotation of spiral waves in a light-sensitive Belousov-Zhabotinsky medium. *Chemical Physics Letters* **204**, 257–264, 1993.
- [39] Markus M., Kloss G. und Kusch I.: Disordered waves in a homogeneous, motionless excitable medium. *Nature* **371**, 402–404, 1994.
- [40] Markus M. und Czajka A.: Oxygen-induced wavefront instabilities and disorder in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Chemical Physics Letters* **289**, 35–40, 1998.

- [41] Woltering M., Girnus R. und Markus M.: Quantification of turbulence in the Belousov-Zhabotinsky reaction by monitoring wave tips. *Journal of Physical Chemistry A* **103**, 4034–4037, 1999.
- [42] Markus M., Müller S.C., Plesser T. und Hess B.: On the recognition of order and disorder. *Biological Cybernetics* **57**(3), 187–195, 1987.
- [43] Müller S.C., Plesser T. und Hess B.: Chemical waves and natural convection. In: *Physiochemical Hydrodynamics: Interfacial Phenomena*, herausgegeben von Velarde M.G., S. 423, Plenum Press, New York, 1988.
- [44] Krinsky V.: Dynamics of autowave vortices in active media. *Z. phys. Chemie* **268**(1), 4–14, 1987.
- [45] Müike H. und Müller S.C.: Turbulent decomposition of chemical waves by spontaneously induced hydrodynamic oscillations. *Chaos* **3**, 21, 1993.
- [46] Biktashev V.A., Biktasheva I.V., Holden A.V., Tsyganov M.A., Brindley J. und Hill N.A.: Spatiotemporal irregularity in an excitable medium with shear flow. *Physical Review E* **60**(2), 1897–1900, 1999.
- [47] Wilke H.: Interaction of traveling chemical waves with density driven hydrodynamic flows. *Physica D* **86**, 508–513, 1995.
- [48] Maselko J. und Showalter K.: Chemical waves in inhomogeneous excitable media. *Physica D* **49**, 21–32, 1991.
- [49] Zhou L.Q. und Ouyang Q.: Spiral instabilities in a reaction-diffusion system. *Journal of Physical Chemistry A* **105**, 112–118, 2001.
- [50] Ouyang Q., Swinney H.L. und Li G.: Transition from spirals to defect-mediated turbulence driven by a doppler instability. *Physical Review Letters* **84**(5), 1047–1050, 2000.
- [51] Belmonte A.L., Ouyang Q. und Flesselles J.M.: Experimental survey of spiral dynamics in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Journal de Physique II* **7**(10), 1425–1468, 1997.
- [52] Petrov V., Ouyang Q. und Swinney H.L.: Resonant pattern formation in a chemical system. *Nature* **38**, 655–657, 1997.
- [53] Ouyang Q. und Flesselles J.M.: Transition from spirals to defect turbulence driven by a convective instability. *Nature* **379**, 143–146, 1996.
- [54] Sommerer J.C. und Ott E.: A physical system with qualitatively uncertain dynamics. *Nature* **365**, 138–142, 1993.

- [55] Lai Y.C. und Grebogi C.: Intermingled basins and two-state on-off intermittency. *Physical Review E* **52**(4), R3313–R3316, 1995.
- [56] Sommerer J.C. und Ott E.: Intermingled basins of attraction: uncomputability in a simple physical system. *Physics Letters A* **214**, 243–251, 1996.
- [57] Alexander J.C., Yorke J.A., You Z. und Kan I.: Riddled basins. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **2**(4), 795–813, 1992.
- [58] Lai Y.C. und Grebogi C.: Characterizing riddled fractal sets. *Physical Review E* **53**(2), 1371–1374, 1996.
- [59] Lai Y.C. und Grebogi C.: Riddling of chaotic sets in periodic windows. *Physical Review Letters* **83**(15), 2926–2929, 1999.
- [60] Heagy J.F., Carroll T.L. und Pecora L.M.: Experimental and numerical evidence for riddled basins in coupled chaotic systems. *Physical Review Letters* **73**(26), 3528–3531, 1994.
- [61] Lai Y.C. und Winslow R.L.: Riddled parameter space in spatiotemporal chaotic dynamical systems. *Physical Review Letters* **72**, 1640–1643, 1994.
- [62] Kapitaniak T. und Chua L.O.: Locally intermingled basins of attraction in coupled Chua's circuits. *International Journal of Bifurcation and Chaos* **6**, 357–366, 1996.
- [63] Ashwin P., Buescu A. und Stewart I.: Bubbling of attractors and synchronisation of chaotic oscillators. *Physics Letters A* **193**, 126–139, 1994.
- [64] Astakhov V., Shabunin A., Kapitaniak T. und Anishchenko V.: Loss of chaos synchronization through the sequence of bifurcations of saddle periodic orbits. *Physical Review Letters* **79**(6), 1014–1017, 1997.
- [65] Woltering M. und Markus M.: Riddled basins of coupled elastic arches. *Physics Letters A* **260**, 453–461, 1999.
- [66] Ott E., Sommerer J.C., Alexander J.C., Kan I. und Yorke J.A.: Scaling behavior of chaotic systems with riddled basins. *Physical Review Letters* **71**, 4134–4137, 1993.
- [67] Lai Y.C. und Winslow R.L.: Extreme sensitive dependence on parameters and initial conditions in spatio-temporal chaotic dynamical systems. *Physica D* **74**, 353–371, 1994.
- [68] Grebogi C., Ott E. und Yorke J.A.: Chaotic attractors in crisis. *Physical Review Letters* **48**, 1507–1510, 1982.

- [69] Grebogi C., Ott E. und Yorke J.A.: Crises, sudden changes in chaotic attractors, and transient chaos. *Physica D* **7**, 181–200, 1983.
- [70] Grebogi C., Ott E. und Yorke J.A.: Fractal basin boundaries, long-lived chaotic transients, and unstable-unstable pair bifurcation. *Physical Review Letters* **50**, 935–938, 1983.
- [71] Grebogi C., Ott E., Romeiras F. und Yorke A.: Critical exponents for crisis-induced intermittency. *Physical Review A* **36**, 5365–5380, 1987.
- [72] Eckmann J. und Ruelle D.: Ergodic theory of chaos and strange attractors. *Reviews of Modern Physics* **57**(3), 1985.
- [73] Pianigiani G. und Yorke J.A.: Expanding maps on sets which are almost invariant: Decay and chaos. *Trans. Amer. Math. Soc.* **252**, 351–366, 1979.
- [74] Pianigiani G.: Conditionally invariant-measures and exponential decay. *J. Math. Anal. Appl.* **82**(1), 75–88, 1981.
- [75] Yorke J.A. und Yorke E.D.: Metastable chaos: the transition to sustained chaotic behavior in the Lorentz model. *Journal of Statistical Physics* **21**(3), 263–277, 1979.
- [76] Shraiman B.I.: Order, disorder, and phase turbulence. *Physical Review Letters* **57**(3), 325–328, 1986.
- [77] Crutchfield J.P. und Kaneko K.: Are attractors relevant to turbulence? *Physical Review Letters* **60**(26), 2715–2718, 1988.
- [78] Lai Y.C., Grebogi C., Yorke J.A. und Venkataramani S.C.: Riddling bifurcation in chaotic dynamical systems. *Physical Review Letters* **77**, 55–58, 1996.
- [79] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling und B. P. Flannery: *Numerical recipes in C*. Cambridge University Press, 2. Aufl., 1992.
- [80] Woltering M. und Markus M.: Riddled-like basins of transient chaos. *Physical Review Letters* **84**, 630–633, 2000.
- [81] Schuster H.G.: *Deterministic chaos*. VCH Verlagsgesellschaft, 2. Aufl., 1989.
- [82] Abe J., Matsuda K., Taka M. und Shirai Y.: Enhancement of photosensitivity in the alcohol-added ferroin-catalyzed Belousov-Zhabotinsky systems. *Chemical Physics Letters* **245**(2-3), 281–286, 1995.
- [83] Försterling H.D., Lamberz H.J. und Schreiber H.: Formation of BrO₂ in the Belousov-Zhabotinsky-system reaction of aliphatic alcohols with bromate. *Zeitung für Naturforschung* **38a**, 483–486, 1983.

- [84] Muñuzuri A.P., Pérez-Villar V. und Markus M.: Splitting of autowaves in an active medium. *Physical Review Letters* **79**(10), 1941–1944, 1997.
- [85] Muñuzuri A.P. und Markus M.: Cellular automaton model and measurements of autowave splitting. *Int. J. Bifurcation and Chaos* **6**(10), 1837–1844, 1996.
- [86] Panfilov A.V., Müller S.C., Zykov V.S. und Keener J.P.: Elimination of a spiral wave in cardiac tissue by multiple electrical shocks. *Physical Review E* **61**, 4644–4647, 2000.
- [87] Murray J.J.: *Mathematical Biology*. Springer, Berlin, 1989.
- [88] Barkley D., Kness M. und Tuckerman L.S.: Spiral-wave dynamics in a simple model of excitable media: The transition from simple to compound rotation. *Physical Review A* **42**(4), 2489–2492, 1990.
- [89] Barkley D.: A model for fast computer-simulation of waves in excitable media. *Physica D* **49**, 61–70, 1991.
- [90] Bär M. und Eiswirth M.: Turbulence due to spiral breakup in a continuous excitable medium. *Physical Review E* **48**(3), R1635–R1637, 1993.
- [91] Krug H.-J. und Pohlmann L. und Kuhnert L.: Analysis of the modified complete Oregonator accounting for oxygen sensitivity and photosensitivity of Belousov-Zhabotinsky systems. *Journal of Physical Chemistry* **94**, 4862–4866, 1990.
- [92] Strain M.C. und Greenside H.S.: Size-dependent transitions to high-dimensional chaotic dynamics in a two-dimensional excitable medium. *Physical Review Letters* **80**, 2306–2309, 1998.
- [93] Lin A.L., Bertram M., Martínez K., Swinney H.L., Ardelea A. und Carey G.F.: Resonant phase patterns in a reaction-diffusion system. *Physical Review Letters* **84**, 4240–4243, 2000.
- [94] Petrov V., Scott S.K. und Showalter K.: Excitability, wave reflection and wave splitting in a cubic autocatalysis reaction-diffusion system. *Phil. Trans. R. Soc. London A* **347**, 631–642, 1994.
- [95] Pearson J.E.: Complex patterns in a simple system. *Science* **261**, 189–192, 1993.
- [96] Sevcikova H., Marek M. und Müller S.C.: The reversal and splitting of waves in an excitable medium caused by an electrical field. *Science* **257**, 951–954, 1992.
- [97] Panfilov A.V.: Spiral breakup as a model of ventricular fibrillation. *Chaos* **8**, 57–64, 1998.

- [98] Gray R.A., Jalife J., Panfilov A.V., Baxter W.T., Cabo C., Davidenko J.M. und Pertsov A.M.: Mechanisms of cardiac fibrillation. *Science* **270**, 1222–1223, 1995.
- [99] Pumir A. und Krinsky V.I.: Two biophysical mechanism of defibrillation of cardiac tissue. *Journal of Theoretical Biology* **185**, 189–199, 1997.
- [100] Kuhnert L. und Krug H.-J.: Kinetics of chemical waves in the acidic bromate-malonic acid-Ru(bpy)₃²⁺ system in comparison with the Ferroin-system. *Journal of Physical Chemistry* **91**, 730–733, 1987.
- [101] Neumann B.: *Entwicklung eines Verfahrens zur Untersuchung der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion in Gelen unter kontrollierten chemischen Gradienten*. Diplomarbeit, Universität Dortmund, 1992.

A Anhang

A.1 Der Ruthenium-Katalysator

Das zur Herstellung des Rutheniumbipyridil-Komplexes benötigte $Ru(bpy)_3SO_4$ ist im Handel nicht erhältlich. Daher wird es aus dem leicht zu beschaffenden $Ru(bpy)_3Cl_2$ mittels Schwefelsäure umgefällt. Für die Umfällreaktion werden 2.5 g des Chlorids in 40 ml Wasser gelöst und mit Schwefelsäure (5 M) auf 100 ml aufgefüllt. Dabei fällt das Ruthenium-Sulfat als orange-gelber Niederschlag aus. Nach etwa 3 Stunden wird dieser Niederschlag mittels eines Filters auf einer Saugflasche abfiltriert und 3 Tage bei 50°C getrocknet. Die Herstellung der Katalysatorlösung geschieht durch Auflösen des $Ru(bpy)_3SO_4$ in 100 ml H_2SO_4 -Lösung (25 mM). Da bei diesem Umfällverfahren große Schwankungen möglich sind, wird die exakte Konzentration der Lösung spektrophotometrisch bestimmt. Die Extinktionskoeffizienten der in reduzierter oder oxidiertes Form vorliegenden Komplexe bei der Wellenlänge $\lambda = 460 \text{ nm}$ sind: $\epsilon_{Ru(II)} = 13400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{Ru(III)} = 400 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ (siehe [100]).

A.2 Der Ferroin-Katalysator

Zur Herstellung des Ferroin-Katalysators wird eine Lösung aus 1.487 g 1.10-Phenantrolin und 0.695 g $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ und 100 ml Schwefelsäure (25 mM) bereitet. Diese Lösung hat dann einen Ferroingehalt von 25 mM.

A.3 Herstellung von Silicahydrogelen

Der Hauptbestandteil des Silicagels ist eine 15% (w/v) Natriumwasserglaslösung. Sie besteht aus 15 g Natriumtrisilikat (Sigma; 18% Na_2O , 63% SiO_2) aufgelöst in 100 ml Wasser. Zur vollständigen Lösung des Silikats wird die Suspension etwa 20 Minuten unter ständigem Rühren gekocht. Dabei verschwindet auch die anfängliche Trübung. Nach Abkühlung und Filtrierung der Lösung wird der Flüssigkeitsverlust durch Zugabe von H_2O ausgeglichen.

Das Ansetzen einer Gelmatrix mit eingebettetem Ferroinkatalysator (Gesamtkonzentration 1 mM) verläuft folgendermaßen: unter kontinuierlichem Rühren (wirkt einer frühzeitigen

Gelierung entgegen) wird zunächst zu 3.333 ml Wasserglaslösung (15%) 0.667 ml H_2O und 0.2 ml Ferroin (25 mM) gegeben. Danach wird tropfenweise 0.8 ml H_2SO_4 (1 M) einpipettiert. Um eine 1 mm hohe Gelschicht zu erstellen, werden 3.1 ml dieser Lösung in eine Petrischale mit Innendurchmesser von 62 mm gegeben und etwa eine Stunde stehen gelassen, um den Aushärtungsprozess nicht zu stören. Die vollständige Härtung erreicht man durch Überschichtung des Gels mit 10 ml 0.1 M H_2SO_4 -Lösung. Mehrmaliges Waschen des Gels mit destilliertem Wasser zur Erreichung der pH-Neutralität beendet den Herstellungsprozess. Auf die selbe Weise lässt sich ein $Ru(bpy)_3^{2+}$ -Gel durch Austausch des Katalysators herstellen.

Die Aushärtung des Silicagels beruht auf der Bildung von Siloxangruppen durch Polykondensation von Kieselsäure-Anionen im sauren Milieu. Diese Reaktion fixiert den eingebetteten Katalysator, welcher dadurch an der Diffusion gehindert wird. Frühere Untersuchungen mit 15% Silicagelen zeigten [101], daß keine Unterschiede in wichtigen Beobachtungsgrößen wie Wellengeschwindigkeit oder Dispersionsrelation zu ansonsten identischen Systemen in wässriger Lösung beobachtbar sind.