Beeinflussung von Turingstrukturen in der Chlordioxid-Iod-Malonsäure Reaktion mit elektrischen Feldern

Experimentelle und numerische Untersuchungen

D i s s e r t a t i o n
zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch
die Fakultät für Naturwissenschaften
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl.-Phys. Bernd Schmidt
geb. am 22. November 1968 in Alsfeld

Gutachter:	PD Dr. Marcus Hauser
	Prof. Dr. Gerald Warnecke
	Prof. Dr. Oliver Steinbock
Eingereicht am:	24. März 2005
Verteidigung am:	12. Dezember 2005

Inhaltsverzeichnis

Einleitung **5**

1 Grundlagen **8**
1.1 Reaktions-Diffusions Systeme . . . 8
1.1.1 Musterbildung . . . 9
1.1.2 Lineare Stabilitätsanalyse . . . 10
1.1.3 Turingstrukturen . . . 11
1.1.4 Differential-Flow Induced Chemical Instability . . . 15
1.2 Die Chlordioxid-Iod-Malonsäure-Reaktion . . . 21
1.2.1 Lengyel-Rábai-Epstein-Modell . . . 21
1.2.2 Lengyel-Epstein-Modell . . . 23
1.2.3 Lengyel-Epstein Modell mit elektrischem Feld . . . 25
1.2.4 Stabilitätsanalyse . . . 28

2 Experimente **33**
2.1 Reaktor und Aufbau . . . 33
2.1.1 Reaktor . . . 33
2.1.2 Versuchsaufbau . . . 34
2.2 Versuchsdurchführung . . . 35
2.2.1 Präparation . . . 35
2.2.2 Messung und Bildaufnahme . . . 38
2.3 Auswertung . . . 38
2.3.1 Bildverarbeitung . . . 39
2.4 Ergebnisse . . . 42
2.4.1 Stationäre Muster ohne elektrisches Feld . . . 42
2.4.2 Zeitabhängige Muster . . . 42
2.4.3 Driftgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke . . . 42
2.4.4 Orts- und Zeitabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit . . . 46
2.4.5 Voronoianalyse . . . 47
2.4.6 Fehlerquellen . . . 53

3 Modellrechnungen **54**
3.1 Modellsystem . . . 54
3.2 Numerische Integration . . . 55
3.2.1 Linienmethode . . . 55
3.3 Eindimensionales System . . . 59

3.3.1 Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von ϕ 60
3.3.2 Drift als Funktion von ϕ und α 62
3.4 Zweidimensionales System 67
3.4.1 Drift als Funktion von ϕ und α 68
3.4.2 Übergang von Punktmuster zu Streifen 68

4 Diskussion **74**
4.1 Reaktor 74
4.2 Modellrechnung und Experiment 76
4.3 Fazit und Ausblick 78

Zusammenfassung **80**

Danksagung **90**

A Abbildungen des Reaktors **91**
A.1 Übersicht 91
A.2 Rückwand 92
A.3 Zwischenteile 93
A.4 Hauptteil 94
A.5 Vorderteil 95
A.6 Kleinteile 96

B Chlordioxid (ClO_2)-Lösung **97**

C Modellrechnung **98**

Lebenslauf **108**

Abbildungsverzeichnis

1.1 Nullklinen . . . 9
1.2 Erregungswelle . . . 10
1.3 Turing Dispersionsrelation . . . 13
1.4 Turingschema . . . 14
1.5 DIFICI-Schema . . . 17
1.6 DIFICI Eigenwert und kritischer Wellenvektor . . . 20
1.7 Stabilitätsdiagramm CDIMA . . . 24
1.8 Eigenwerte CDIMA . . . 31

2.1 Reaktor . . . 34
2.2 Rückwand . . . 35
2.3 Versuchsaufbau . . . 36
2.4 Anopore Membran . . . 37
2.5 Median Filter . . . 39
2.6 Erosion . . . 40
2.7 Turing Strukturen im Experiment . . . 43
2.8 Bestimmung der Driftgeschwindigkeit . . . 45
2.9 Driftgeschwindigkeit vs Stromstärke . . . 46
2.10 Geschwindigkeitsfeld . . . 47
2.11 Voronoi Diagramme und Triangulierung . . . 48
2.12 Prozentsatz der Voronoizellen mit sechs Seiten . . . 50
2.13 Seitenanzahl für verschiedene Spannungen . . . 51
2.14 Voronoizellen Gesamt . . . 52

3.1 Vergleich von upwind und symmetrischer Diskretisierung . . . 58
3.2 Wachstum eindimensionaler Muster . . . 59
3.3 Drift eindimensionaler Muster . . . 60
3.4 Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit . . . 61
3.5 Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von ϕ . . . 62
3.6 Zeitliche Entwicklung eines eindimensionalen Musters bei $\phi = 0.6$ . . . 63
3.7 Driftgeschwindigkeit als Funktion von ϕ (1d) . . . 64
3.8 Profile von u und v für verschiedene ϕ und α . . . 65
3.9 Phasenportraits für verschiedene ϕ bei $\alpha = 1.00$ und $\alpha = 1.90$ . . . 66
3.10 Beispiele zweidimensionales Muster Simulation . . . 67
3.11 Driftgeschwindigkeit als Funktion von ϕ (2d) . . . 68
3.12 Abhängigkeit der Amplitude von ϕ und α . . . 70
3.13 Zeitliche Entwicklung der Amplitude . . . 71

3.14 Dynamik der Muster (2d) bei $\alpha = 0.2$ und $\phi = 0.78$ 72
3.15 Dynamik der Muster (2d) bei $\alpha = 1.4$ und $\phi = 0.78$ 73

4.1 Driftgeschwindigkeit im bewegten System: $v(\eta)$ 77
4.2 Zeitliche Entwicklung (1d) für $\eta = 0.825$ und $\eta = 92.7$ 78

B.1 Setup zur Herstellung von ClO_2-Lösung 97

C.1 Übersicht über eindimensionale Profile u(t,η) 106
C.2 Zeitliche Abhängigkeit der Schrittweiten (Überblick) 107

Einleitung

Der britische Mathematiker Alan Turing ist vor allem durch seine Beiträge zu den Grundlagen der theoretischen Informatik bekannt. Sei es durch die *Turing-Maschine* [Sip97, HU79], einem mathematischen Modell für Berechenbarkeit, oder den *Turing-Test* [RN95], dem Versuch einer operationalen Definition von Intelligenz. Weniger bekannt ist hingegen, daß er auch einen wesentlichen Beitrag zum Verständnis der Musterbildung in chemischen und biologischen Systemen geleistet hat und zwar mit seiner 1952 veröffenlichten Arbeit *The Chemical Basis of Morphogenesis* [Tur52]. In diesem Aufsatz schlägt er einen Mechanismus zur Morphogenese vor, der ausschließlich auf den Prozessen der chemischen Reaktion und Diffusion beruht. Das von Turing vorgeschlagene Modell ist in der Lage eine Vielzahl in der Natur auftretender Muster, wie z.B. Pigmentierungsmuster [KA95, LYLH01] und die Ausdifferenzierung von Zellverbänden zu erklären [Mur03, MG74, Car02]. Umso erstaunlicher ist es, daß es trotz seiner großen Bedeutung für die Biologie und der Einfachheit des grundlegenden Mechanismus fast 40 Jahre dauerte, bis schließlich 1990 der experimentelle Nachweis für die Existenz von Turing Mustern von einer Arbeitsgruppe in Bordeaux geführt werden konnte [CDBK90]. Dies gelang in einem chemischen System: Der *Chlorid-Iodid-Malonsäure* (CIMA) Reaktion einer Variante, der in dieser Arbeit verwendeten *Chlordioxid-Jod-Malonsäure* (CDIMA) Reaktion.

In den ersten Jahren nach der experimentellen Realisierung der Turingmuster beschränkten sich die theoretischen und experimentellen Untersuchungen auf die Charakterisierung des ungestörten Systems [BDWW95, BDK95, LKE93, LE95]. Dabei wurde sich zunächst ein Überblick über die Vielfalt möglicher Muster verschafft [PADK92, PWD$^+$93, DBDK98, MLDB98] und auf Aspekte eingegangen wie die Interaktion mit zeitabhängigen Strukturen [KJJPD94], den Einfluß von Krümmung [VAB99], und die Effekte verschiedener Indikatoren [NZL92, ADK92] auf die Musterbildung.

Seit kurzem ist man nun dazu übergegangen nach Möglichkeiten der externen Kontrolle der Strukturen zu suchen. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit der Reaktion besteht eine Möglichkeit darin durch verändern der Intensität der Beleuchtung die Reaktionskinetik [MDZE99] und dadurch auch die räumliche Musterbildung [HDM$^+$99, DBZE01, DZE01] zu beeinflußen. Hierbei hat sich gezeigt, daß schon Störungen mit geringer Amplitude zu großen Veränderungen in der Dynamik führen können.

Da an der Reaktion Ionen wesentlich beteiligt sind, bietet sich auch die Beeinflußung durch elektrische Felder an, wie sie schon bei anderen Reaktions-Diffusions-Systemen untersucht wurde. Bei diesen Untersuchungen, welche überwiegend mit der Belousov-Zhabotinskii Reaktion durchgeführt wurden, stand die Beeinflussung

von Erregungspulsen [SMM92, SM83, SM86, RZE98] und Spiralstrukturen [AK98, SSM92a, SM97], also zeitabhängigen Mustern, im Mittelpunkt des Interesses. Einzig in der Gruppe um Arno Münster an der Universität Würzburg wurden in Experimenten mit der Methylenblau-Reaktion wichtige Ergebnisse über die Wirkung von elektrischen Feldern auf sich entwickelnde stationäre Strukturen erzielt [MHSM94, FSM00, Mün02]. Die Methylenblau-Reaktion ist allerdings für Langzeituntersuchungen nicht geeignet, da sie nicht in einem offenen Reaktor abläuft und die Formation von Mustern an die Polymerisation des Gels gebunden ist. Die CDIMA-Reaktion hingegen wird in einem offenen Reaktor betrieben und die Muster sind ausschließlich das Ergebnis von Reaktion und Diffusion und können über einen beliebig langen Zeitraum beobachtet und manipuliert werden.

Es war daher auch die erste Aufgabe dieser Arbeit einen geeigneten Reaktor zu konstruieren, um Muster über lange Zeiträume mit einem elektrischen Strom zu beeinflussen. Hierzu konnten im Rahmen einer Kooperation mit dem *Centre de Recherche Paul Pascal* in Bordeaux Lösungen auf Basis dort verwendeter Reaktoren realisiert werden. Der neue Reaktor ermöglicht die kontrollierte Ankopplung elektrischer Ströme in der Ebene der Muster und minimiert gleichzeitig die Kontamination mit Produkten der Elektrodenreaktionen. Eine weitere Aufgabe bestand in der Untersuchung der Dynamik unter dem Einfluß des elektrischen Stromes. Hierbei wurde sich auf die Untersuchung der Dynamik von Mustern mit einer hexagonalen Symmetrie bei angelegtem Gleichstrom verschiedener Stärke beschränkt.

Ein zusätzlicher Aspekt ist das theoretische Verständnis des Verhaltens des Systems unter dem Einfluß eines externen elektrischen Feldes zu vertiefen. Da für die CDIMA-Reaktion ein auf dem Reaktionsmechanismus basierendes Modell existiert, welches eine ausgezeichnete Beschreibung des ungestörten Systems darstellt, war es naheliegend dieses zu erweitern, um den Effekt eines externen elektrischen Feldes zu modellieren. Das System wird durch einen Satz gekoppelter nichtlinearer partieller Differentialgleichungen beschrieben und entzieht sich somit weitgehend analytischen mathematischen Methoden. Daher bildet die numerischen Simulationen des erweiterten Modells einen zusätzlichen Schwerpunkt der Arbeit.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich nun wie folgt: Im **ersten Kapitel** werden zunächst die wesentlichen Grundlagen für das Verständnis der weiteren Untersuchungen zusammengestellt. Den Anfang bildet ein kurzer Überblick über die Entstehung von Muster in Reaktions-Diffusionssystemen. Dabei wird auf die Beschreibung der Systeme durch partielle Differentialgleichungen und deren Untersuchung mittels linearer Stabilitätsanalyse eingegangen. Im Anschluß werden die *Turingbifurkation* und die *Differential-Flow-Induced-Chemical Instability* eingeführt. Der Grundlagenteil wird durch die Vorstellung der CDIMA-Reaktion und des Lengyel-Epstein Modells abgeschlossen. Dem Grundlagenteil folgt im **zweiten Kapitel** die Beschreibung des experimentellen Teils der Arbeit. Zunächst werden der Versuchsaufbau und der Reaktor als Kern des Aufbaues beschrieben, gefolgt von einer Beschreibung der Versuchsdurchführung und den Auswertemethoden, wobei bei der Auswertung die digitale Bildverarbeitung im Mittelpunkt steht. Danach werden die Ergebnisse dargestellt und Fehlerquellen, welche einen Einfluß auf die Interpretation derselbigen haben diskutiert. Der numerische Teil bildet das **dritte Kapitel**,

hier werden die in den Rechnungen angewendeten numerischen Methoden erläutert und die Ergebnisse aus den Rechnungen mit dem ein- und zweidimensionalen Modell aufgeführt. Die Ergebnisse der Experimente und der numerischen Simulationen werden im **vierten Kapitel** diskutiert, miteinander verglichen und im Kontext der aktuellen Forschung besprochen. Den Abschluß der Arbeit bildet ein kurzer Ausblick, in welchem zukünftige Projekte im Zusammenhang mit den in dieser Arbeit untersuchten Fragestellungen angeregt werden sollen.

Kapitel 1

Grundlagen

In diesem Teil der Arbeit wird zunächst der allgemeine Mechanismus der Musterbildung in Reaktions-Diffusionssystemen vorgestellt. Dies dient der Einführung grundlegender Begriffe und Konzepte. Zu diesen gehört auch die sich anschließende *Lineare Stabilitätsanalyse*. Danach wird die *Turingbifurkation* eingeführt, welche der Selbstorganisation in dem in dieser Arbeit untersuchten System zugrunde liegt. Im Experiment wurde das System mit einem schwachen elektrischen Feld mit einer Stärke bis 10 V/cm beeinflußt. Es wird hier davon ausgegangen, daß dies eine Migration der Ionen verursacht und somit einen differentiellen Fluß der verschiedenen Reaktionspartner induziert, daher schließt sich eine Besprechung der *Differential-Flow-Induced Chemical Instability* an. Anschließend wird die Chemie der Chlordioxid-Iod-Malonsäure Reaktion vorgestellt und die Herleitung eines mathematisches Modells aus den chemischen Reaktionsgleichungen durchgeführt. Das Modell wird schließlich erweitert, um die durch das elektrische Feld verursachte Migration der Ionen zu beschreiben.

1.1 Reaktions-Diffusions Systeme

Als Reaktions-Diffusionssysteme bezeichnet man Systeme in welchen chemische Reaktionen ablaufen und der Materialtransport, also die räumliche Kopplung, auf Diffusion beschränkt bleibt. Sie werden mathematisch beschrieben durch partielle Differentialgleichungen der Form [Mur02, Mur03]:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i + {\epsilon_i}^{-1} R_i(\mathbf{c}) \qquad i = 1, 2, \ldots, n \tag{1.1}$$

Hier bezeichnet c_i die Konzentration der i-ten Spezies D_i deren Diffusionskoeffizient. R_i ist der Reaktionsterm, welcher von den Konzentrationen der einzelnen Spezies abhängt. Der Parameter ϵ_i beschreibt auf welcher Zeitskala die Reaktion abläuft. Da Diffusion Konzentrationsunterschiede auszugleichen versucht [Cra75], scheint Musterbildung in Form stabiler räumlicher Gradienten in solchen Systemen der täglichen Erfahrung zu widersprechen. Noch verblüffender ist die Entstehung und lange Lebensdauer (einige Minuten bis hin zu mehreren Stunden) von Mustern in einer Petrischale, z.B. von Erregungswellen und Spiralen in der Belousov-Zhabotisky

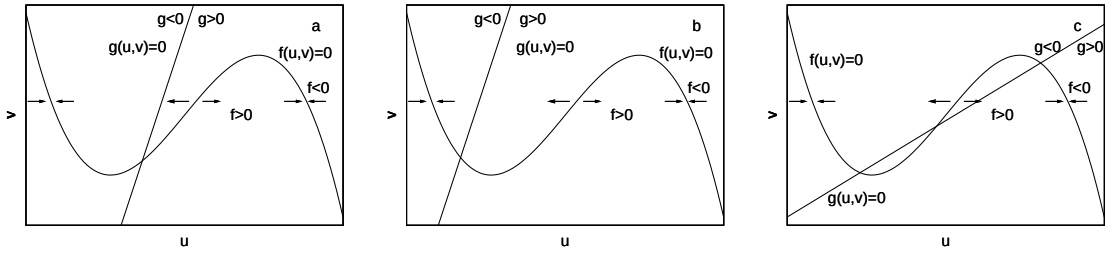


Abbildung 1.1: Typische Nullklinen $\{(u,v)|f(u,v)=0, g(u,v)=0\}$ eines oszillatorischen (a), eines erregbaren (b) und eines bistabilen (c) Systems.

Reaktion [ZZ70, Win72], scheint dies doch aufgrund der Abgeschlossenheit des Systems nicht mit dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik im Einklang zu sein. Im folgenden wird gezeigt, wie es trotzdem aufgrund der Kopplung von nichtlinearen Reaktionen und Diffusion zur Entstehung von Mustern kommen kann. Die Darstellung bleibt im wesentlichen qualitativ und zeigt nur die wichtigsten Prinzipien auf, da es hierzu ausgezeichnete Darstellungen gibt, so etwa in der Monographie von Epstein und Pojman [EP98].

1.1.1 Musterbildung

Das Verhalten eines Reaktions-Diffusionssystems wird wesentlich von der Kinetik der Reaktanden bestimmt. Hierbei handelt es sich meist um komplizierte chemische Reaktionen bei welchen mehrere Reaktionspartner beteiligt sind und komplexe stöchometrische Netzwerke bilden. Es hat sich jedoch gezeigt, daß für das Verständnis der wesentlichen Systemeigenschaften meist ein stark vereinfachtes Modell ausreichend ist. In der Tat kann man durch eine Skalenanalyse die Anzahl der relevanten Spezies und somit auch der Differentialgleichungen oft auf bis zu zwei reduzieren. Die Diskussion der Nullklinen der entsprechenden Funktionen $R_1(c_1, c_2)$ und $R_2(c_1, c_2)$ ermöglicht eine Klassifizierung der Systeme. Die beiden Funktionen seien im weiteren entsprechend der üblichen Konventionen mit $f(u, v)$ und $g(u, v)$ bezeichnet, wobei $u = c_1$ und $v = c_2$. In Abbildung 1.1 sind typische Nullklinen für verschiedene Systeme dargestellt. Je nach Lage und Anzahl der Schnittpunkte der Nullklinen bezeichnet man das System als oszillatorisch (a), erregbar (b) oder bistabil (c). Die Stabilität der verschiedenen Äste der f-Nullkline sind durch Pfeile gekennzeichnet, so ist der mittlere Ast instabil und die beiden äußeren sind stabil.

Als erster Fall sei das Verhalten des oszillatorischen Systems (a) bei einer Störung der Gleichgewichtslage diskutiert. Da der Schnittpunkt der Nullklinen auf dem instabilen Ast liegt, gibt es keinen stabilen Fixpunkt. Bei einer Störung aus der Gleichgewichtslage, wird das System um den Fixpunkt herumlaufen, also oszillieren. Die Amplitude hängt dabei von dem Verhältnis von ϵ_u und ϵ_v ab, so wird bei $\epsilon_u \ll \epsilon_v$ das System sehr schnell auf einen der stabilen Äste geworfen und läuft an diesem entlang bis beim Erreichen eines Maximums oder Minimums ein rascher Übergang auf den jeweils anderen Ast erfolgt. Beim erregbaren System (b) hingegen befindet sich der Fixpunkt auf dem stabilen Ast der f-Nullkline und ist gegen kleine Störungen stabil, erfolgt jedoch eine Störung über den instabilen Ast hinaus, so durchläuft das System

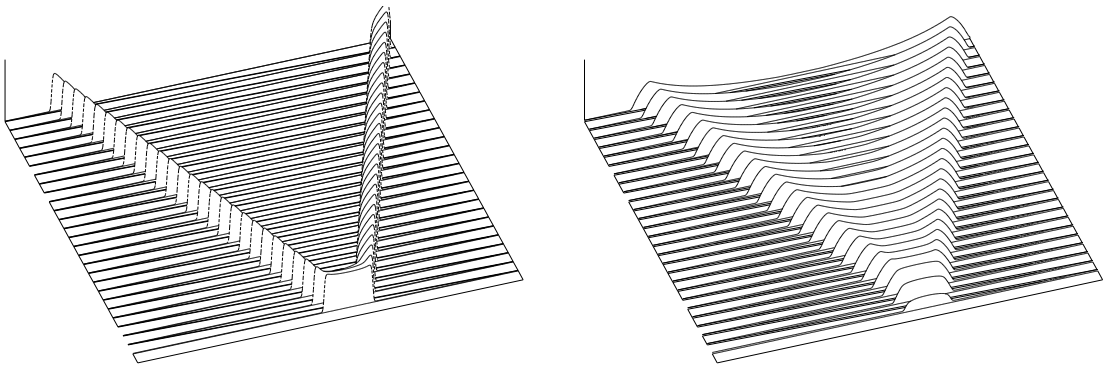


Abbildung 1.2: Entwicklung von Erregungswellen in einem Reaktions-Diffusions System. Die Abbildung zeigt die zeitliche Entwicklung von einer räumlich eindimensionalen Lösung des Oregonatormodells [KT86] der Belousov-Zhabotinsky Reaktion aus einer lokalen Erhöhung des Aktivators. Die Zeitachse zeigt nach hinten, in der linken Teilabbildung der Aktivator und rechts der Inhibitor zu sehen.

dieselbe Exkursion wie im oszillatorischen Fall, landet jedoch schließlich wieder auf dem Fixpunkt. Im dritten Fall (c) gibt es drei Schnittpunkte der beiden Nullklinen einen instabilen und zwei stabile. Hier endet der Umlauf bei einer ausreichend großen Störung im jeweils anderen stabilen Fixpunkt.

Ausgehend von dem Verhalten des räumlich homogenen System läßt sich jetzt die Bildung von Strukturen in einem System mit zusätzlicher Diffusion verstehen. Für ein räumlich eindimensionales erregbares System sei in einem kleinen Bereich eine überschwellige Störung aus der stabilen Gleichgewichtslage angenommen. Dadurch erhöht sich der Wert von u weiter und durch die Diffusion können in angrenzenden Bereichen überschwellige Werte von u erreicht werden, so daß z.B. ein Puls durch das System laufen kann. Durch das Anwachsen von v wird gleichzeitig die Schwelle für den Übergang erhöht, daher bezeichnet man die Variablen u und v auch als Aktivator und Inhibitor. Das Prinzip ist in Abbildung 1.2 anhand der Entwicklung eindimensionaler Lösungen eines Reaktions-Diffusions Systems illustriert. Das Verhalten von bistabilen Systemen läß sich analog verstehen, nur daß hier das System in dem anderen Fixpunkt verbleibt. Beim oszillatorischen Fall gibt es auch noch sogenannte Phasenwellen durch Phasenunterschiede in den Oszillationen verschiedener räumlicher Elemente.

1.1.2 Lineare Stabilitätsanalyse

Während es zur Analyse linearer Systeme von Differentialgleichungen einen umfangreichen mathematischen Apparat gibt, ist man bei nichtlinearen Systemen auf Näherungsverfahren und numerische Integration beschränkt. Ein wichtiges Verfahren, um zumindest qualitative Aussagen zum Phasenraumverhalten eines dynamischen Systems zu machen, ist die sogenannte *Lineare Stabilitätsanalyse* [GH02, Sch90, JS87]. Da diese später zur Analyse der Modellgleichungen eingesetzt werden wird und sowohl zum Verständnis des Mechanismus der Turinginstabilität und der Differential-Flow-Induced Chemical Instabiliät eine Rolle spielt, soll sie hier kurz

dargestellt werden. Der erste Schritt zur Untersuchung der Stabilität des Systems an einem Fixpunkt $\mathbf{c_s}$ im Konzentrationsraum besteht darin, das System zu linearisieren, d.h. man entwickelt die nichtlinearen Reaktionsterme um diesen Punkt und vernachlässigt die Terme höherer Ordnung. Danach betrachtet man das Verhalten der Lösungen des so erhaltenen linearen Systems. Man kann aus den Eigenwerten der Eigenfunktionen auf die Stabilität schließen. Das Verfahren wird in den nächsten Abschnitten für mehrere Systeme durchgeführt und dabei datailliert erläutert.

1.1.3 Turingstrukturen

Im Folgenden wird der Mechanismus, der zur Entstehung von Turingstrukturen führt dargestellt, die Darstellung folgt im wesentlichen der Argumentation in [EP98]. Hierzu betrachtet man ein räumlich ausgedehntes Reaktions-Diffusions-System. Das System besitze einen stabilen Fixpunkt in Abwesenheit von Diffusion. Andere Formen des Transports sind nicht zugelassen. Es soll jetzt gezeigt werden, daß Diffusion den Fixpunkt gegenüber räumlich inhomogenen Fluktuationen destabilisieren kann. Nach Voraussetzung ist der Fixpunkt stabil gegen alle homogenen räumlichen Störungen. Während der Schwerpunkt hier auf räumlich stationären Mustern liegt, soll nicht unerwähnt bleiben, daß Turing auch nichtstationäre Muster betrachtete [Tur52]. Da in der vorliegenden Arbeit der Einfluß elektrischer Felder ausschließlich auf stationäre Muster untersucht wurde, soll die folgende Betrachtung auf diese beschränkt bleiben. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Turingmuster ist, daß ihre Wellenlänge ausschließlich von der Kinetik der chemischen Reaktionen und den Diffusionskoeffizienten bestimmt wird und unabhängig von der Systemgeometrie ist, vorausgesetzt die Wellenlänge ist nicht größer als die Ausdehnung des Systems in jeder räumlichen Richtung. In diesem Fall ist nur der homogene Gleichgewichtszustand stabil. Diese Eigenschaft unterscheidet Turingmuster wesentlich von hydrodynamischen Systemen, in welchen die Wellenlänge auch von den geometrischen Eigenschaften des Systems, wie z.B. der Schichtdicke bei Konvektionsstrukturen abhängt [Tay50, Ray99, Cha81].
Diese Betrachtungen können durch die Analyse eines einfachen Zweivariablensystems in einer räumlichen Dimension präzisiert werden. Es seien $u(x,t)$ und $v(x,t)$ die Konzentrationen zweier Spezies deren Bewegungsgleichungen durch

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u,v) + D_u \Delta u \tag{1.2}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u,v) + D_v \Delta v \tag{1.3}$$

gegeben seien. Das System besitze einen gegen räumlich homogene Störungen stabilen Fixpunkt (u_s, v_s) mit der Eigenschaft:

$$f(u_s, v_s) = g(u_s, v_s) = 0. \tag{1.4}$$

Die Einträge a_{ij} der Jacobimatrix $\mathbf{J}$ von $f(u,v)$ berechnet in (u_s, v_s) sind dann definiert durch:

$$a_{11} = \frac{\partial f}{\partial u}, a_{12} = \frac{\partial f}{\partial v}, a_{21} = \frac{\partial g}{\partial u}, a_{22} = \frac{\partial g}{\partial v}. \tag{1.5}$$

Aus der linearen Stabilitätsanalyse folgt, daß der Fixpunkt genau dann stabil ist, wenn folgende Beziehungen gültig sind:

$$\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = a_{11} + a_{22} < 0 \tag{1.6}$$

sowie

$$\det(\mathbf{J}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0. \tag{1.7}$$

Diese Bedingungen ergeben sich aus der Forderung nach dem Abklingen aller räumlich homogenen infinitesimalen Störungen (α, β) der Form:

$$u(x,t) = u_s + \alpha e^{\lambda t} \tag{1.8}$$
$$v(x,t) = v_s + \beta e^{\lambda t}. \tag{1.9}$$

Es werden jetzt räumlich inhomogene zeitabhängige Störungen betrachtet.

$$u(x,t) = u_s + \alpha e^{\lambda t} e^{iqx} \tag{1.10}$$
$$v(x,t) = v_s + \beta e^{\lambda t} e^{iqx} \tag{1.11}$$

Führt man hier die lineare Stabilitätsanalyse durch, so erhält man durch die räumlichen Ableitungen einen extra Term für jedes der Diagonalelemente der Jacobimatrix. Die Elemente a_{11} und a_{22} gehen über in:

$$a_{11}^{'} = a_{11} - q^2 D_u \tag{1.12}$$
$$a_{22}^{'} = a_{22} - q^2 D_v. \tag{1.13}$$

Setzt man diese Beziehungen in die Stabiliätsbedingungen ein, so ergeben sich folgende Ungleichungen, die für einen stabilen Fixpunkt erfüllt sein müssen.

$$\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = a_{11} + a_{22} - q^2(D_u + D_v) < 0 \tag{1.14}$$

sowie

$$\det(\mathbf{J}) = (a_{11} - q^2 D_u)(a_{22} - q^2 D_u) - a_{12}a_{21} > 0. \tag{1.15}$$

Aus der Stabilität des Fixpunktes gegen homogene Störungen und der Tatsache, daß für die Diffusionskoeffizienten D_u und D_v gilt

$$D_u > 0, D_v > 0, \tag{1.16}$$

folgt nun unmittelbar die Gültigkeit von (1.14). Multipliziert man die Terme von Gleichung (1.15) aus und schreibt die Bedingung für die Instabilität in Form eines Polynoms in q^2 erhält man:

$$H(q^2) = D_u D_v q^4 - (a_{11}D_v + a_{22}D_u)q^2 + a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} < 0. \tag{1.17}$$

Dies ist eine nach oben offene Parabel in q^2, d.h. H besitzt ein Minimum (siehe auch Abbildung 1.3). Da jedoch $a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0$ gilt, ergibt sich unter der Voraussetzung $q^2 > 0$ als notwendige Bedingung für das Minimum:

$$(a_{11}D_v + a_{22}D_u) > 0. \tag{1.18}$$

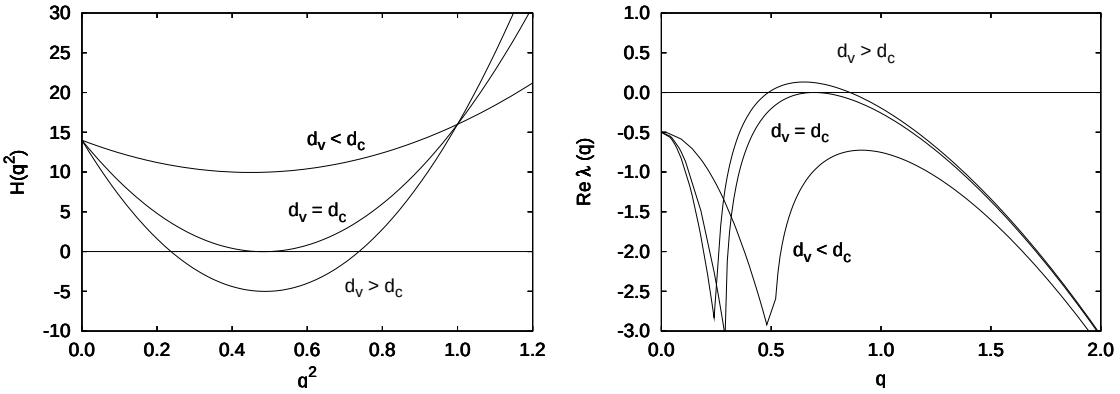


Abbildung 1.3: Die linke Abbildung zeigt $H(q^2)$ für verschiedene Werte von d_v. Übersteigt d_v einen kritischen Wert d_c, so gilt $H(q^2) < 0$ für einen Bereich von Wellenzahlen q. Der rechte Teil zeigt die entsprechende Dispersionsrelation, bei $d_v > d_c$ gibt es einen Bereich instabiler Moden. Es wurden folgende Einträge für die Jacobimatrix $\mathbf{J}$ gewählt: $a_{11} = 1$, $a_{22} = -2$, $a_{21} = 4$ und $a_{12} = -4$, so daß $a_{11} > a_{22}$, $\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = a_{11} + a_{22} = -1 < 0$ und $\det(\mathbf{J}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 14 > 0$ erfüllt sind.

Die Beziehung beschreibt folgende physikalischen Voraussetzung für die Entstehung von Turing Strukturen. Nach Gleichung (1.14) ist die Summe der Diagonalelemente der Jacobi-Matrix $a_{11} + a_{22}$ kleiner 0. Sind jedoch beide Diagonalelemente negativ, so kann die Ungleichung (1.18) nicht erfüllt sein. Daraus ergibt sich, daß ein Diagonalement positiv und das andere negativ sein muß. Mit anderen Worten, die Produktion der einen Spezies steigt mit der Konzentration an, während die der anderen mit steigender Konzentration abnimmt. Ohne Beschränkung der Annahme sei:

$$a_{11} > 0 \tag{1.19}$$

Daher seien im Folgenden u als *Aktivator* und v als *Inhibitor* bezeichnet. Modelle wie dieses, mit einem positivem und einem negativem Element der Jacobi-Matrix bezeichnet man daher auch als Aktivator-Inhibitor Modelle. Voraussetzung für Gleichung (1.17) ist:

$$|a_{11}| < |a_{22}| \tag{1.20}$$

Unter Verwendung der Ungleichungen (1.19) und (1.20) erhält man aus Gleichung (1.18) die folgende wichtige Beziehung:

$$D_u/D_v < a_{11}/(-a_{22}) < 1 \tag{1.21}$$

Durch (1.21) ist eine wichtige Einschränkung für die Diffusionskoeffizienten gegeben. Notwendige Bedingung für die Entstehung von Turing Strukturen ist danach, daß der Inhibitor schneller diffundiert als der Aktivator. Betrachtet man Gleichung (1.17), so erkennt man, daß dies jedoch noch keine hinreichende Bedingung für deren Erfüllung ist. Als Bedingung für reale Wurzeln muß noch gelten:

$$(a_{11}D_v + a_{22}D_u)^2 - 4D_uD_v(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) > 0. \tag{1.22}$$

oder umgeschrieben:

$$a_{11}D_v + a_{22}D_u > 2\sqrt{D_uD_v(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21})} > 0. \tag{1.23}$$

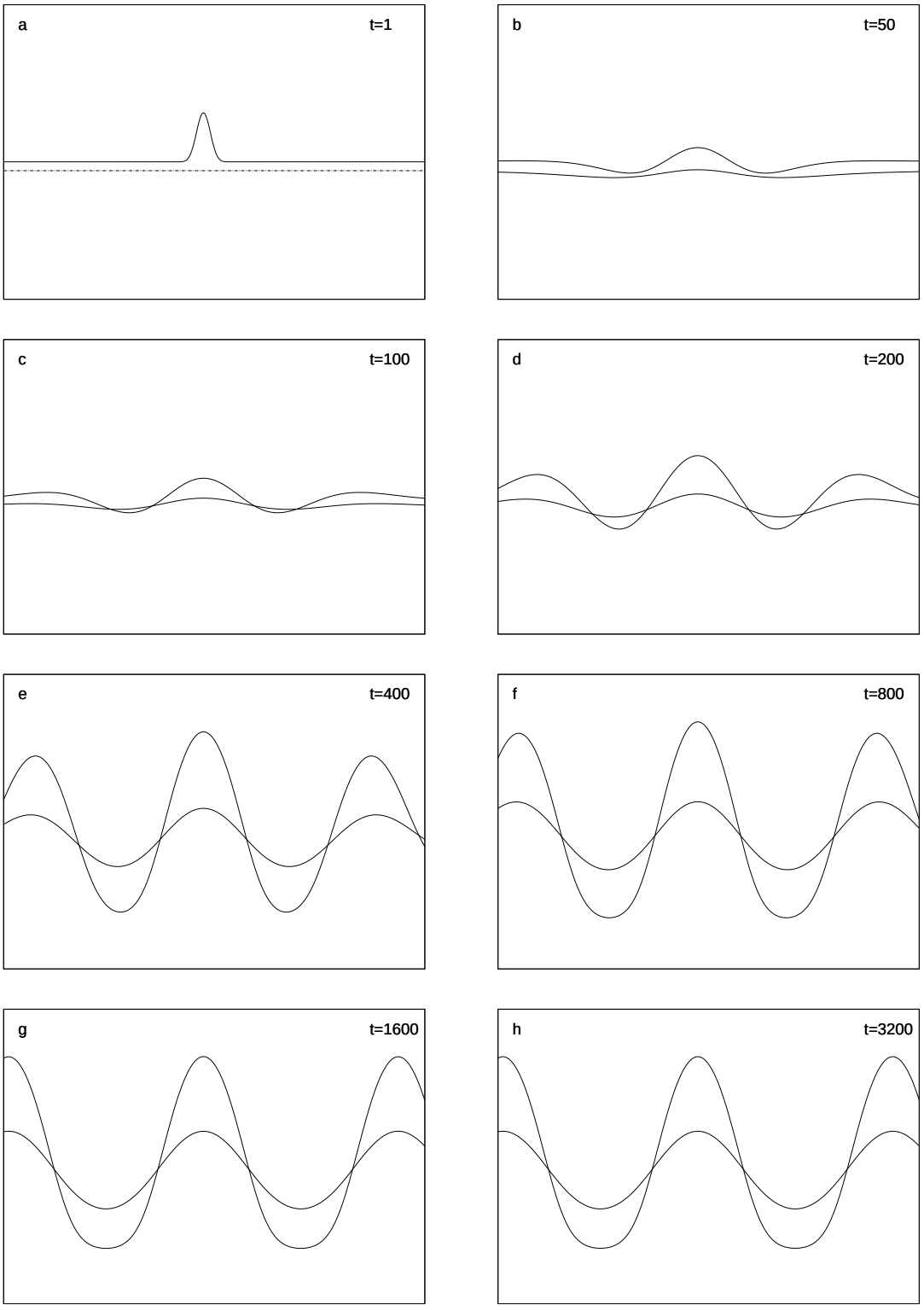


Abbildung 1.4: Schematische Darstellung der Entwicklung von Turingstrukturen aus einer lokalen Fluktuation des Aktivators. Die Abbildungen zeigen die Lösungen des Lengyel-Epstein Modells (weiter hinten erläutert) für verschiedene Zeiten von $t = 1$ bis $t = 3200$.

Erfüllt ein System der Form (1.2), (1.3) die Bedingungen (1.38),(1.39),(1.19),(1.22) und (1.23), so sind Turing Strukturen möglich, falls der gegen homogene Störungen stabile Fixpunkt (u_s, v_s) einer inhomogenen Perturbation ausgesetzt wird, deren charakteristische Länge q^{-1} derart ist, daß q Gleichung (1.17) erfüllt. Die Entstehung von Turingstrukturen ist in Abbildung 1.4 für den eindimensionalen Fall veranschaulicht. Zunächst sei die Verteilung des Aktivators und des Inhibitors räumlich homogen. Überschreitet die Konzentration des Aktivators lokal einen Schwellwert, so wird dort die autokatalytische Produktion des Aktivators gestartet (a). Gleichzeitig wird auch der Inhibitor erzeugt dessen Konzentration anwächst (b). Sowohl der Inhibitor, als auch der Aktivator diffundieren nun nach aussen. Würde der Diffusionskoeffizient des Aktivators größer als der des Inhibitors sein, so würde bei ausreichender Produktion des Aktivators die Reaktion in den benachbarten Gebieten getriggert und es entstünde eine durch das Medium laufende Reaktionswelle. Nach Voraussetzung diffundiert jedoch der Inhibitor schneller als der Aktivator und verhindert ein Überschreiten des Schwellwertes (c). Dadurch kann erst in einem gewissen, vom Verhältnis der Diffusionskoeffizienten abhängigen Abstand die Reaktion wieder getriggert werden (d). Dies führt zu einem stationären Muster mit einer charakteristischen Wellenlänge (e) bis (f).

1.1.4 Differential-Flow Induced Chemical Instability

Während die Muster im betrachteten System ohne elektrisches Feld mittels der Turingbifurkation verstanden werden können, ist für das Verständnis der Dynamik aufgrund eines externen elektrischen Feldes die Einführung der Differential-Flow Induced Chemical Instability (DIFICI) [RM92, RM93, MR95] notwendig. Die wesentliche Idee ist hierbei, daß die durch das Feld erzeugte relative Ionendrift, analog zur Diffusion zu einer räumlichen Entkopplung von Aktivator und Inhibitor führt. Es seien ähnlich wie vorher bei der Diskussion der Turingbifurkation, $u(x,t)$ und $v(x,t)$ die Konzentrationen zweier Spezies deren Bewegungsgleichungen durch

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u,v) - \eta \frac{\partial u}{\partial x} \tag{1.24}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u,v) \tag{1.25}$$

gegeben seien. Hierbei sind beide Diffusionsterme durch einen Flußterm in der Aktivatorgleichung ersetzt. Dieser beschreibt für $|\eta| > 0$ einen Fluß von u entlang der reellen Achse [KMDB97, HV03] (also von links nach rechts, falls $\eta > 0$).

Es wird nun gezeigt, daß ein Fixpunkt, welcher gegen homogene Störungen stabil ist, durch den differentiellen Fluß destabilisiert werden kann. Das System besitze einen gegen räumlich homogene Störungen stabilen Fixpunkt (u_s, v_s) mit der Eigenschaft:

$$f(u_s, v_s) = g(u_s, v_s) = 0 \tag{1.26}$$

Es müssen also wieder

$$\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = a_{11} + a_{22} < 0 \tag{1.27}$$

sowie

$$\det(\mathbf{J}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} > 0 \tag{1.28}$$

erfüllt sein. Es werden jetzt auch hier räumlich inhomogene zeitabhängige Störungen untersucht

$$u(x,t) = u_s + \alpha e^{\lambda t} e^{iqx} = u_s + u^* \tag{1.29}$$
$$v(x,t) = v_s + \beta e^{\lambda t} e^{iqx} = v_s + v^* \tag{1.30}$$

Das um (u_s, v_s) entwickelte vollständige System ist:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u_s,v_s) + \frac{\partial f}{\partial u}(u-u_s) + \frac{\partial f}{\partial v}(v-v_s) + \cdots - \eta\frac{\partial u}{\partial x} \tag{1.31}$$
$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u_s,v_s) + \frac{\partial g}{\partial u}(u-u_s) + \frac{\partial g}{\partial v}(v-v_s) + \ldots \tag{1.32}$$

Hier ist $u^* = u - u_s$ und $v^* = v - v_s$, die Punkte bezeichnen Terme höherer Ordnung. Es ergibt sich dann für die Entwicklung der Störungen u^* und v^*:

$$\frac{\partial u^*}{\partial t} = (a_{11} - \eta\frac{\partial}{\partial x})u^* + a_{12}v^* \tag{1.33}$$
$$\frac{\partial v^*}{\partial t} = a_{21}u^* + a_{22}v^* \tag{1.34}$$

und weiterhin:

$$\frac{\partial u^*}{\partial t} = (a_{11} - iq\eta)u^* + a_{12}v^* \tag{1.35}$$
$$\frac{\partial v^*}{\partial t} = a_{21}u^* + a_{22}v^* \tag{1.36}$$

mit dem Charakteristischen Polynom:

$$\lambda^2 - \lambda\mathrm{tr}(\mathbf{J}) + \det(\mathbf{J}) = 0 \tag{1.37}$$

wobei jetzt:

$$\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = (a_{11} - iq\eta) + a_{22} \tag{1.38}$$

und

$$\det(\mathbf{J}) = (a_{11} - iq\eta)a_{22} - a_{12}a_{21}. \tag{1.39}$$

Für die Eigenwerte gilt dann:

$$\lambda_{1/2} = \frac{1}{2}\{\mathrm{tr}(\mathbf{J}) \pm \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4\det(\mathbf{J}) - q^2\eta^2 - 2iq\eta(a_{11}-a_{22})}\} \tag{1.40}$$

Für die weitere Untersuchung der Eigenwerte ist es notwendig eine Zerlegung in Real- und Imaginärteil durchzuführen. Man bedient sich dabei folgender Eigenschaft komplexer Zahlen [Rem89]:
Sei $c = a + ib \in \mathbb{C}$ mit $a, b \in \mathbb{R}$. Dann gilt $\zeta^2 = c$ für

$$\zeta := \sqrt{\frac{1}{2}(|c|+a)} + i\theta\sqrt{\frac{1}{2}(|c|-a)} \tag{1.41}$$

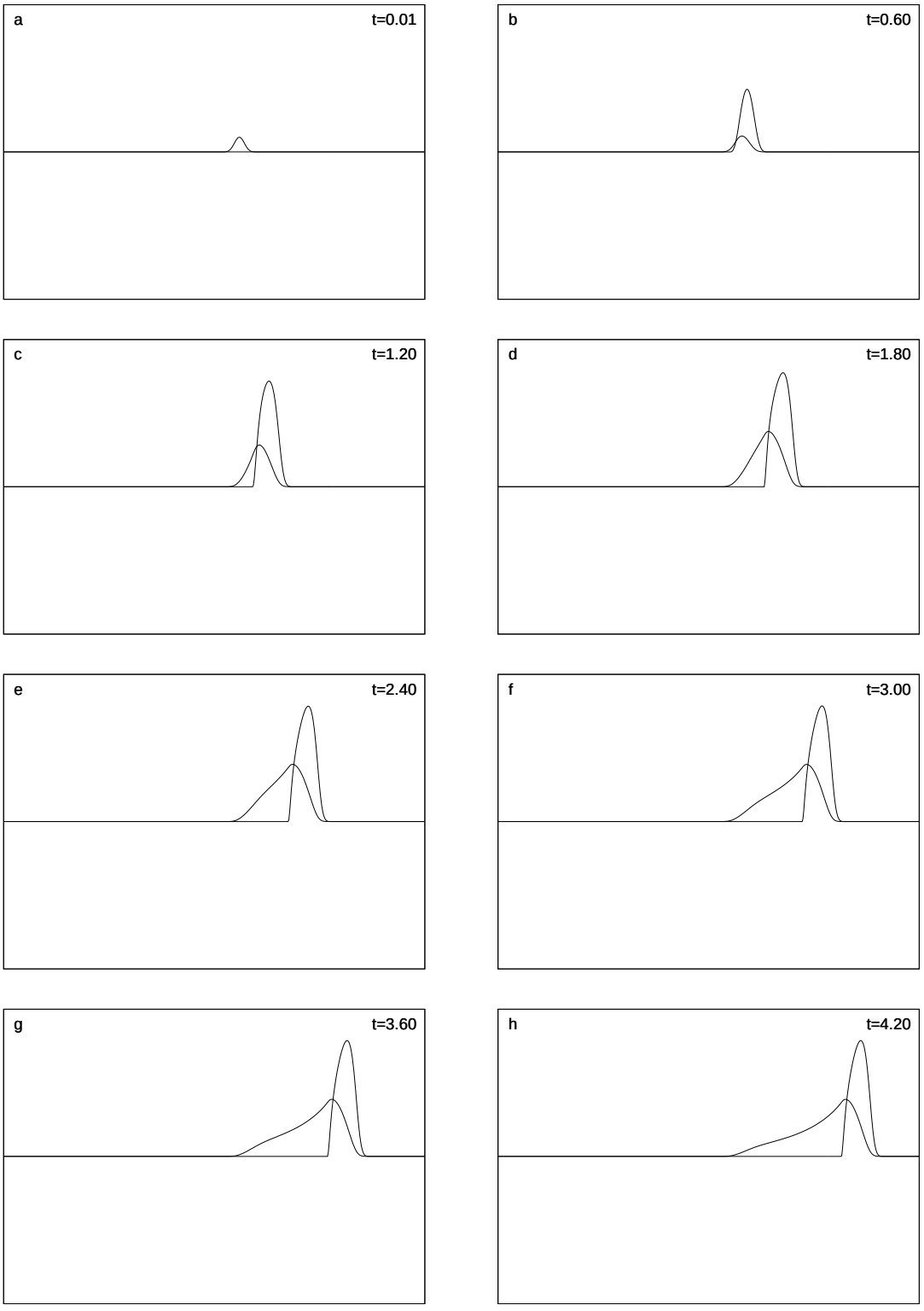


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung der Entwicklung einer lokalen Fluktuation des Aktivators bei DIFICI. Die Abbildungen zeigen die Lösungen des Pushinator-Modells [AP95] der Belousov-Zhabotinsky Reaktion für verschiedene Zeiten von $t = 0.01$ bis $t = 4.20$. Durch die Entkopplung von Aktivator und Inhibitor durch den differentiellen Fluß kann sich sich die Störung ausbreiten. Die Parameter sind $A = 0.125$, $B = 0.2$, $C = 0.0003$, $h_0 = 0.03$ und $\eta = 0.1$

wobei $\theta := \pm 1$ *so gewählt ist, daß* $b = \theta|b|$. Sei jetzt also:

$$\begin{aligned}
\zeta &= \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4\det(\mathbf{J}) - q^2\eta^2 - 2iq\eta(a_{11}+a_{22})} \\
&= \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4((a_{11}-iq\eta)a_{22} - a_{12}a_{21}) - q^2\eta^2 - 2iq\eta(a_{11}+a_{22})} \\
&= \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) + 4iq\eta a_{22} - q^2\eta^2 - 2iq\eta(a_{11}+a_{22})} \\
&= \sqrt{(a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - q^2\eta^2 + i2q\eta(a_{22}-a_{11})} \\
c &= (a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - q^2\eta^2 + i2q\eta(a_{22}-a_{11}) \\
z &:= q\eta \\
\alpha &:= (a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) \\
\beta &:= 2(a_{22}-a_{11}) \\
a &:= \alpha - z^2 \\
b &:= \beta z
\end{aligned} \tag{1.42}$$

Es ergibt sich dann für den Realteil der Wurzel:

$$\begin{aligned}
\Re_\zeta(z) &= \sqrt{\frac{1}{2}(|c| + a)} \\
&= \left(\frac{1}{2}(\sqrt{((a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - q^2\eta^2)^2 + (2q\eta(a_{22}-a_{11}))^2}\right. \\
&\quad \left. + (a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - (q\eta)^2)\right)^{\frac{1}{2}}
\end{aligned} \tag{1.43}$$

und schließlich für den Realteil der Eigenwerte:

$$\begin{aligned}
\Re_{\lambda_{1/2}} &= \frac{1}{2}\{(a_{11}+a_{22}) \pm \Re_\zeta\} \\
&= \frac{1}{2}\left\{(a_{11}+a_{22})\right. \\
&\quad \pm \left(\frac{1}{2}(\sqrt{((a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - q^2\eta^2)^2 + (2q\eta(a_{22}-a_{11}))^2}\right. \\
&\quad \left.\left. + (a_{11}+a_{22})^2 - 4(a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) - (q\eta)^2)\right)^{\frac{1}{2}}\right\}
\end{aligned} \tag{1.44}$$

mit folgenden Umformungen erhält man den Grenzwert für $q \to \infty$:

$$
\begin{aligned}
\mathfrak{R}_\zeta(z) &= \sqrt{\frac{1}{2}(|c| + a)} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{(a^2 + b^2)} + a)} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{(\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2} + (\alpha - z^2))} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\frac{(\sqrt{((\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2)} + (\alpha - z^2))(\sqrt{((\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2)} - (\alpha - z^2))}{(\sqrt{((\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2)} - (\alpha - z^2))}} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\frac{(\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2 - (\alpha - z^2)^2}{\sqrt{(\alpha - z^2)^2 + (\beta z)^2} - (\alpha - z^2)}} \\
&= \sqrt{\frac{1}{2}\frac{\beta^2}{\sqrt{(\frac{\alpha}{z^2} - 1)^2 + (\frac{\beta}{z})^2} - (\frac{\alpha}{z^2} - 1)}} \\
\lim_{z\to\infty} \mathfrak{R}_\zeta &= \pm\frac{\beta}{2} = \pm(a_{22} - a_{11}) \Longrightarrow \\
\lim_{q\to\infty} \mathfrak{R}_\lambda &= \frac{1}{2}((a_{11} + a_{22}) \pm (a_{22} - a_{11})) = \begin{cases} a_{22} & \lambda_1 \\ a_{11} & \lambda_2 \end{cases}, \qquad a_{11} < a_{22} \\
\lim_{q\to\infty} \mathfrak{R}_\lambda &= \frac{1}{2}((a_{11} + a_{22}) \pm (a_{11} - a_{22})) = \begin{cases} a_{11} & \lambda_1 \\ a_{22} & \lambda_2 \end{cases}, \qquad a_{22} < a_{11}
\end{aligned}
\tag{1.45}
$$

Da der Realteil eine monoton steigende (fallende) Funktion von q ist, besitzt sie eine Nullstelle und es gilt für die kritische Wellenlänge, bei welcher das System instabil wird:

$$
q_c = \frac{1}{\eta}(a_{11} + a_{22})\sqrt{\frac{a_{12}a_{21}}{a_{11}a_{22}} - 1} \tag{1.46}
$$

In der Abbildung 1.6 sind die Entwicklung von $\mathfrak{R}_\lambda$ und die Abhängigkeit der kritischen Wellenzahl von der Geschwindigkeit η dargestellt. Wobei vorausgesetzt wurde: $a_{11} > a_{22}$ und $a_{11} + a_{22} < 0$, sowie $\det(\mathbf{J}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} < 0$.

Die Abbildung 1.5 zeigt ein ein Beispiel für die Entwicklung einer Störung bei nicht verschwindendem differentiellem Fluß von Aktivator und Inhibitor. Hierzu wurde das Pushinatormodel [AP95] der Belousov-Zhabotinsky Reaktion numerisch gelöst. Die Gleichungen des Modells mit Driftterm lauten:

$$
\begin{aligned}
\frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\epsilon}\left[u(1-u) - \left(2q\alpha\frac{v}{1-v} + \beta\right)\frac{u-\mu}{u+\mu} - \eta\frac{\partial u}{\partial x}\right] \\
\frac{\partial v}{\partial \tau} &= u - \alpha\frac{v}{1-v}
\end{aligned}
\tag{1.47}
$$

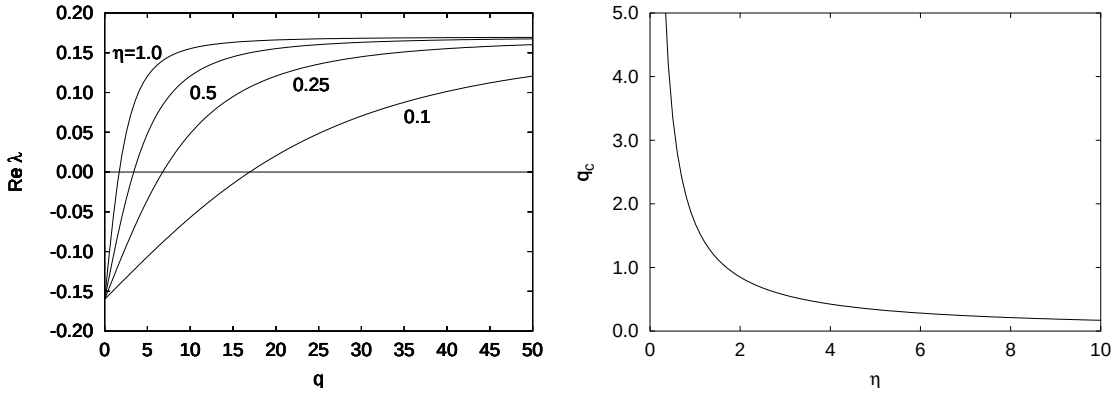


Abbildung 1.6: Die linke Abbildung zeigt die Abhängigkeit des Realteils des Eigenwertes λ_1 von der Wellenzahl der Störung für verschiedene Beträge der Geschwindigkeit v des differentiellen Flußes. In der rechten ist die kritische Wellenlänge der Störung bei welcher das System instabil wird dargestellt. Es wurden folgende Einträge für die Jacobimatrix $\mathbf{J}$ berechnet: $a_{11} = 0.17$, $a_{22} = -0.49$, $a_{21} = 1$ und $a_{12} = -2.42$, so daß $a_{11} > a_{22}$, $\mathrm{tr}(\mathbf{J}) = a_{11} + a_{22} = -0.32 < 0$ und $\det(\mathbf{J}) = a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21} = 2.34 > 0$ erfüllt sind.

hier bezeichnet η die Geschwindigkeit und:

$$\begin{aligned} Cv = [Fe(phen)_3^{3+}], \qquad [HBrO_2] = \frac{k_1 A}{2k_4}u, \qquad \epsilon = \frac{k_1 A}{k_4 C}, \\ \alpha = \frac{k_4 k_8 B}{(k_1 A h_0)^2}, \qquad \mu = \frac{k_4 k_7}{k_1 k_5}, \qquad t = \frac{k_4 C}{(k_1 A)^2 h_0}\tau, \qquad \beta = \frac{2k_4 k_{13} B}{(k_1 A)^2 h_0} \\ C = [Fe(phen)_3^{2+}] + [Fe(phen)_3^{3+}], A = [NaBrO_3], B = [CH_2(COOH)_2] \end{aligned} \tag{1.48}$$

mit folgenden Ratenkonstanten:

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.9\ \mathrm{mol}^{-2}\mathrm{s}^{-1}, \qquad k_4 = 1350\ \mathrm{mol}^{-1}\mathrm{s}^{-1}, \\ k_5 &= 7.94 \times 10^5\ \mathrm{mol}^{-2}\mathrm{s}^{-1}, \qquad k_7 = 1.19\ \mathrm{mol}^{-2}\mathrm{s}^{-1}, \\ k_8 &= 1.59 \times 10^{-6}\ \mathrm{mols}^{-1}, \qquad k_{13} = 7.94 \times 10^{-8}\ \mathrm{s}^{-1} \end{aligned} \tag{1.49}$$

Für die Rechnungen wurden folgende Werte verwendet: $A = 0.125$, $B = 0.2$, $C = 0.0003$ und $h_0 = 0.03$. Damit befindet man sich im erregbaren Bereich und das System kehrt ohne räumliche Kopplung durch Diffusion oder einen differentiellen Fluß nach einer lokalen Erhöhung des Aktivators in den Ruhezustand zurück.

1.2 Die Chlordioxid-Iod-Malonsäure-Reaktion

In diesem Abschnitt wird ein auf der Kinetik der Chlordioxid-Iod-Malonsäure-Reaktion (CDIMA) basierendes Modell vorgestellt. Dieses Modell bildet die Grundlage für ein System gewöhnlicher und partieller Differentialgleichungen, welche Gegenstand der numerischen und analytischen mathematischen Untersuchungen darstellen.

1.2.1 Lengyel-Rábai-Epstein-Modell

Auf der Grundlage detailierter Untersuchungen der verschiedenen Teilreaktionen der CDIMA-Reaktion [KK65, LH76, MS66] wurde ein aus folgenden stöchometrischen Gleichungen bestehender Reaktionsmechanismus von Lengyel, Rábai und Epstein vorgeschlagen. Dieser Mechanismus stellt eine gute Beschreibung der wesentlichen dynamischen Eigenschaften der Reaktion dar [LRE90a, LRE90b]:

$$\begin{aligned} MA + I_2 &\rightarrow IMA + I^- + H^+ \\ ClO_2 + I^- &\rightarrow ClO_2^- + \frac{1}{2} I_2 \\ ClO_2^- + 4I^- + 4H^+ &\rightarrow 2I_2 + Cl^- + 2H_2O \end{aligned} \tag{1.50}$$

Hierbei sind die Konzentrationen von MA, ClO_2 und I_2 die unabhängigen Variablen. Die Konzentration von H^+ wird als konstant angenommen und Cl^- und IMA sind Produkte, welche nicht weiter an der Reaktion teilnehmen. Folgende zusätzliche Gleichung beschreibt die schnelle reversible Komplexbildung von I_2 und I^- mit Polyvinyl-Alkohol (PVA).

$$S + I_2 + I^- \rightleftharpoons SI_3^- \tag{1.51}$$

Mit S wird die Konzentration der komplexbildenden Stellen des Polyvinyl-Alkohols bezeichnet. Durch die symbolische Spezies SI^- werden eine ganze Reihe verschiedener Polyiodid-Komplexe repräsentiert, welche sich in einem Gleichgewicht befinden. Die Ratengleichungen für die beiden Gleichungen sind durch die folgenden Beziehungen gegeben [KLE95]:

$$\begin{aligned} r_1 &= \frac{k_{1a}[MA][I_2]}{k_{1b} + [I_2]} \\ r_2 &= k_2[ClO_2][I^-] \\ r_3 &= k_{3a}[ClO_2^-][I^-][H^+] + \frac{k_{3b}[ClO_2^-][I_2][I^-]}{\alpha + [I^-]^2} \\ r_4 &= k_4[S][I_2][I^-] - k_{-4}[SI_3^-] \end{aligned} \tag{1.52}$$

In Abwesenheit externer Flüsse und Konvektion bei Berücksichtigung der Diffusion ergibt sich daraus untenstehendes System nichtlinearer partieller Differential-

gleichungen im Folgenden mit Lengyel-Rábai-Epstein-Modell (LRE) bezeichnet:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial[MA]}{\partial t} &= -r_1 + D_{MA}\Delta_{\mathbf{r}}[MA] \\
\frac{\partial[I_2]}{\partial t} &= -r_1 + \frac{1}{2}r_2 + 2r_3 - r_4 + D_{I_2}\Delta_{\mathbf{r}}[I_2] \\
\frac{\partial[ClO_2]}{\partial t} &= -r_2 + D_{ClO_2}\Delta_{\mathbf{r}}[ClO_2] \\
\frac{\partial[S]}{\partial t} &= -r_4 + D_S\Delta_{\mathbf{r}}[S] \\
\frac{\partial[I^-]}{\partial t} &= r_1 - r_2 - 4r_3 - r_4 + D_{I^-}\Delta_{\mathbf{r}}[I^-] \\
\frac{\partial[ClO_2^-]}{\partial t} &= r_2 - r_3 + D_{ClO_2^-}\Delta_{\mathbf{r}}[ClO_2^-] \\
\frac{\partial[SI_3^-]}{\partial t} &= r_4 + D_{SI_3^-}\Delta_{\mathbf{r}}[SI_3^-]
\end{aligned} \tag{1.53}$$

Die Literaturwerte für die Ratenkonstanten und Diffusionskonstanten sind von Lengyel und Epstein für 4 °C angepaßt worden [EP98] und sind in Tabelle 1.1 zusammengefaßt.

Tabelle 1.1: Ratenkonstanten

Raten und Diffusions-konstanten	Wert bei 25 °C	Wert bei 4 °C	Quelle
k_{1a}	7.5×10^{-3} s^{-1}	6.2×10^{-4} s^{-1}	[LE91]
k_{1b}	5×10^{-5} mol	5×10^{-5} mol	[LE95]
k_2	6×10^{3} mol^{-1}s^{-1}	900 mol^{-1}s^{-1}	[LE91]
k_{3a}	460 mol^{-2}s^{-2}	100 mol^{-2}s^{-2}	[KK65]
k_{3b}	2.65×10^{-3} s^{-1}	9.2×10^{-5} s^{-1}	[KK65]
k_{4a}	10^8	10^8	[RBD+99]
k_{4b}	1	1	[RBD+99]
k_E	2×10^{-3} s^{-1}	2×10^{-3} s^{-1}	berechnet, siehe unten
α	10^{-15}	10^{-15}	[RBD+99]
D_{MA}	0.8×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	0.4×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	[RBD+99]
D_{I_2}	1.2×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	0.6×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	[RBD+99]
D_{I^-}	1.4×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	0.7×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	[RFC72]
D_{ClO_2}	1.5×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	0.75×10^{-5} cm^{2}s^{-1}	[RBD+99]
D_S	0 ($< 10^{-7}$)	0 ($< 10^{-7}$)	[LE95]
$D_{SI_3^-}$	0 ($< 10^{-7}$)	0 ($< 10^{-7}$)	[LE95]

Die Konstante k_E ist die Inverse der Verweildauer und gibt somit die Rate der Zu- und Abfuhr von Produkten und Edukten an, falls mit dem Gleichungssystem der Ablauf der Reaktion in einem kontinuierlichen Reaktor (CSTR) modelliert werden soll. In diesem Fall werden die Diffusionsterme durch Flußterme der Form

$k_E([X]_0 - [X])$ ersetzt [Ari99], wobei $[X]_0$ die jeweilige Konzentration der Reaktanden im CSTR unmittelbar nach der Mischung und vor Ablauf jeglicher Reaktion bezeichnet. Der hier angegebene Wert wurde aus dem Volumen des Reaktors und der Durchflußrate berechnet.

1.2.2 Lengyel-Epstein-Modell

Das obige System von sieben partiellen Differentialgleichungen läßt sich unter der Voraussetzung, daß die Konzentrationsänderungen von I^- und ClO_2^- wesentlich größer sind, als die der anderen Spezies und der Diffusionskoeffizient des Komplexes $D_{SI_3^-}$ wesentlich kleiner ist, als die Diffusionskoeffizienten von I^- und ClO_2^- auf die folgenden drei Gleichungen vereinfachen [Bar96]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial[I^-]}{\partial t} &= r_1 - r_2 - 4r_3 - r_4 + D_{I^-}\Delta_{\mathbf{r}}[I^-] \\ \frac{\partial[ClO_2^-]}{\partial t} &= r_2 - r_3 + D_{ClO_2^-}\Delta_{\mathbf{r}}[ClO_2^-] \\ \frac{\partial[SI_3^-]}{\partial t} &= r_4 + D_{SI_3^-}\Delta_{\mathbf{r}}[SI_3^-] \end{aligned} \tag{1.54}$$

Durch Addition der ersten und der dritten Gleichung und unter Ausnutzung der Beziehung $[SI_3^-] \approx K[S]_0[I_2][I^-]$ erhält man das folgende System [SC98].

$$\begin{aligned} (1 + K[S]_0[I_2])\frac{\partial[I^-]}{\partial t} &= r_1 - r_2 - 4r_3 + D_{I^-}\Delta_{\mathbf{r}}[I^-] \\ \frac{\partial[ClO_2^-]}{\partial t} &= r_2 - r_3 + D_{ClO_2^-}\Delta_{\mathbf{r}}[ClO_2^-] \end{aligned} \tag{1.55}$$

Diese System kann man durch die Einführung folgender Variablen

$$u = \frac{[I^-]}{\sqrt{\alpha}}, \qquad v = \left(\frac{k_{3b}[I_2]}{\alpha k_2[ClO_2]}\right)[ClO_2^-], \qquad d = D_{ClO_2^-}/D_{I^-}$$

$$a = \left(\frac{k_{1a}[MA]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]}\right)\left(\frac{[I_2]}{k_{1b} + [I_2]}\right), \qquad b = \frac{k_{3b}[I_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]},$$

$$\sigma = 1 + K[S]_0[I_2], \qquad \tau = k_2[ClO_2]t, \qquad \mathbf{x}' = \sqrt{\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)}\mathbf{x}$$

in eine dimensionslose Form bringen [Ari94, LE91, ELK+92, KK65]:

$$\sigma\frac{\partial u}{\partial \tau} = a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u \tag{1.56}$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = b\left(u - \frac{uv}{1+u^2}\right) + d\Delta v \tag{1.57}$$

Der Laplace-Operator bezieht sich im Folgenden auf $\mathbf{x}'$ und der Index wird daher unterdrückt. Das Gleichungssystem (1.56), (1.57) wird in der Literatur als Lengyel-Epstein-Modell (LE) bezeichnet. Der Parameter α wird eingeführt, um den zweiten Term der Ratengleichung für r_3 zu begrenzen. Experimentellen Untersuchungen

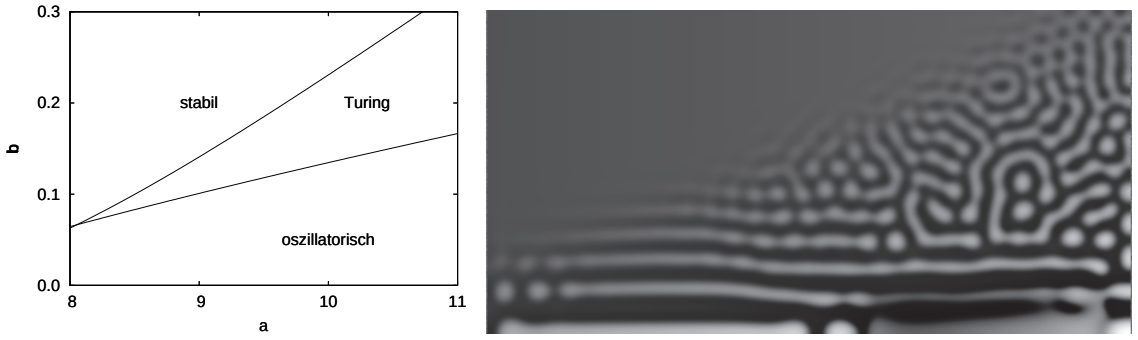


Abbildung 1.7: Die linke Abbildung zeigt das aus der linearen Analyse gewonnene Stabilitätsdiagramm für $\sigma = 26$ und $\delta = 1.07$. Auf der rechten Seite ist eine Grauwertdarstellung der Variablen u für einen Ausschnitt $8.000 \leq a < 10.256$ und $0.01 \leq b < 0.256$ zu sehen. Ausgangsbedingung für die Rechnung war eine Zufallsverteilung um den jeweiligen Fixpunkt. Die Parameter: $L_x = 256$, $L_y = 128$, $\sigma = 26$, $\delta = 1.07$.

[KK65] zufolge sollte dieser Term über einen weiten Konzentrationsbereich die Form $k_{3b}[ClO_2^-][I_2]/[I^-]$ haben. Für sehr kleine Werte von $[I^-]$ ist dies jedoch nicht länger gültig, denn es folgt $r_3 \to \infty$ aus $[I^-] \to 0$ und nicht wie zu erwarten wäre $r_3 \to 0$. Die Konstante α wurde eingeführt [LRE90b, BK87], um den ursprünglichen Term $1/[I^-]$ durch $[I^-]/(\alpha + [I^-]^2)$ zu ersetzen. Man kann $\sqrt{\alpha}$ also als eine untere Grenze für die Konzentration von $[I^-]$ ansehen. Da alle wesentlichen quantitativen Eigenschaften im Zusammenhang mit der Musterbildung von dem Wert von α abhängen, sollte dieser nicht beliebig gewählt werden, sondern unter Berücksichtigung der experimentellen Ergebnisse angepaßt werden oder es sollte eine aufwendigere Beschreibung verwendet werden[LLKE96]. Anpassen heißt natürlich, daß die Parameter für einen Punkt bestimmt werden und dann zur Simulation der anderen Ergebnisse nicht mehr geändert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Werte (siehe Tabelle 1.1) für k_{-4}, k_4 und α wurden entsprechend experimenteller Ergebnisse angepaßt [RBD+99].

Einen Überblick über das Verhalten des Systems kann man sich mittels eines Stabilitätsdiagramms verschaffen. Hierzu bestimmt man die kritischen Kurven für die Hopfbifurkation [Bar96]:

$$b_H = \frac{3a^2 - 125}{5a\sigma} \tag{1.58}$$

und die Turingbifurkation:

$$b_T = \frac{\delta}{5a}(13a^2 - 4\sqrt{10}a\sqrt{25 + a^2} + 125) \tag{1.59}$$

Diese begrenzen die Bereiche verschiedener Stabilität des Parameterraums (a, b), wie in der linken Hälfte der Abbildung 1.7 dargestellt. Einen Eindruck von den möglichen Mustern läßt sich durch die numerische Integration des Systems gewinnen, wobei sich hier das Verfahren einer stetigen Veränderung der Parameter a und b anbietet. Hierbei interpoliert man die Parameter linear von einem minimalen zu einem maximalen Wert und untersucht somit simultan einen ganzen Bereich des Parameterraums in einer Rechnung. In der rechten Teilabbildung von 1.7 ist das Ergebnis

einer solchen Rechnung gezeigt. In dem Gebiet in welchem die stationären Muster stabil sind (Turing), gibt es Hexagone H_0, Streifen, phasenverschobene Hexagone H_π und Gebiete in welchem die verschiedenen Muster koexistieren. Für eine genauere Untersuchung einzelner Muster kann man dann die Parameter gezielt auswählen und entsprechende Rechnungen durchführen.

1.2.3 Lengyel-Epstein Modell mit elektrischem Feld

Der Effekt elektrischer Felder auf das System kann durch eine geeignete Erweiterung des Lengyel-Epstein Modells berücksichtigt werden [Jor74, SO77, SM94]. Dazu geht man von einer Kombination der Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \mathbf{J} = 0 \tag{1.60}$$

und der Nernst-Planck Gleichung [BR98]:

$$\mathbf{J} = -\frac{F}{RT} z D c \nabla \phi - D \nabla c \tag{1.61}$$

aus und fügt noch die entsprechenden Quellterme s_k hinzu.

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_k}{\partial t} &= -\nabla \mathbf{J}_k + s_k \\ &= \nabla (D_k \nabla c_k + \frac{D_k c_k}{RT} z_k F \nabla \phi) + s_k \\ &= D_k \Delta c_k + \frac{F}{RT} z_k D_k (c_k \Delta \phi + \nabla c_k \nabla \phi) + s_k, \qquad k = 1, \ldots, n_c \end{aligned} \tag{1.62}$$

n_c ist die Anzahl unabhängiger Spezies. F ist die Faradaykonstante, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, t die Zeit und ϕ das elektrische Potential. Die Konzentration, Ladungszahl, Diffusionskoeffizient und Quellterm der k-ten Spezies sind mit c_k, z_k, D_k und s_k bezeichnet. Unter der Voraussetzung hoher Leitfähigkeit, kann man die lokalen Felder vernachlässigen [Ort87] und Gleichung (1.62) vereinfachen:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \Delta c_k + \frac{F}{RT} z_k D_k \nabla c_k \nabla \phi + s_k, \qquad k = 1, \ldots, n_c \tag{1.63}$$

Für das elektrische Feld gilt allgemein [Jac98]:

$$\vec{E} = -\nabla \phi \tag{1.64}$$

Zur Beschreibung der Experimente reicht es aus sich auf den Fall eines Feldes parallel zur x-Achse zu beschränken, so daß sich die Gleichung (1.63) weiter vereinfacht zu:

$$\frac{\partial c_k}{\partial t} = D_k \Delta c_k - \frac{F}{RT} z_k D_k E \frac{\partial c_k}{\partial x} + s_k, \qquad k = 1, \ldots, n_c \tag{1.65}$$

Wendet man nun Gleichung (1.65) auf Gleichung (1.55) an, so erhält man mit den folgenden Gleichungen eine Beschreibung der CDIMA mit elektrischem Feld.

$$\begin{aligned} (1 + K[S]_0[I_2]) \frac{\partial [I^-]}{\partial t} &= r_1 - r_2 - 4r_3 + D_{I^-} \Delta_{\mathbf{r}} [I^-] - D_{I^-} z_{I^-} \frac{FE}{RT} \frac{\partial [I^-]}{\partial x} \\ \frac{\partial [ClO_2^-]}{\partial t} &= r_2 - r_3 + D_{ClO_2^-} \Delta_{\mathbf{r}} [ClO_2^-] - D_{ClO_2^-} z_{ClO_2^-} \frac{FE}{RT} \frac{\partial [ClO_2^-]}{\partial x} \end{aligned} \tag{1.66}$$

Der Effekt des elektrischen Feldes ist hierbei auf eine zusätzliche Drift der Ionen reduziert. Es ist nützlich auch diese Gleichung in eine dimensionslose Form zu bringen. Dazu werden zunächst die gleichen Transformationen wie vorher verwendet. Hier in einer etwas anderen Form geschrieben:

$$[I^-] = \sqrt{\alpha}u, \qquad [ClO_2^-] = \left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}\right)v, \qquad d = D_{ClO_2^-}/D_{I^-}$$
$$\left(\frac{k_{1a}[MA][I_2]}{k_{1b}+[I_2]}\right) = \sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]a, \qquad k_{3b}[I_2] = \sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b,$$
$$\sigma = 1 + K[S]_0[I_2], \qquad t = \frac{\tau}{k_2[ClO_2]}, \qquad \mathbf{x} = \mathbf{x}^{'}\sqrt{\frac{D_{I^-}}{k_2[ClO_2]}}$$

Einsetzen in Gleichung (1.66) ergibt dann:

$$\begin{aligned}
(k_2[ClO_2])\sigma\frac{\partial(\sqrt{\alpha}u)}{\partial\tau} &= \sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]a - k_2[ClO_2]\sqrt{\alpha}u \\
&\quad - 4b(\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2])\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}\right)v\frac{(\sqrt{\alpha}u)}{\alpha+(\sqrt{\alpha}u)^2} \\
&\quad + D_{I^-}\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)\Delta_{\mathbf{r}}(\sqrt{\alpha}u) \\
&\quad - D_{I^-}z_{I^-}\frac{FE}{RT}\sqrt{\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)}\frac{\partial(\sqrt{\alpha}u)}{\partial x} \\
(k_2[ClO_2])\frac{\partial}{\partial\tau}\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}v\right) &= k_2[ClO_2]\sqrt{\alpha}u \\
&\quad - (\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b)\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}v\right)\frac{(\sqrt{\alpha}u)}{\alpha+(\sqrt{\alpha}u)^2} \\
&\quad + D_{ClO_2^-}\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)\Delta_{\mathbf{r}}\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}v\right) \\
&\quad - D_{ClO_2^-}z_{ClO_2^-}\frac{FE}{RT}\sqrt{\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{k_{3b}[I_2]}v\right).
\end{aligned} \tag{1.67}$$

Durch Umstellen und Einsetzen von $k_{3b}[I_2] = \sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b$ folgt:

$$\begin{aligned}
(\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2])\sigma\frac{\partial u}{\partial \tau} &= (\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2])a - (\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2])u \\
&\quad - 4b(\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2])\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b}\right)v\frac{(\sqrt{\alpha}u)}{\alpha + (\sqrt{\alpha}u)^2} \\
&\quad + D_{I^-}\left(\frac{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)\Delta_{\mathbf{r}}u \\
&\quad - D_{I^-}z_{I^-}\frac{FE}{RT}\sqrt{\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)}\frac{\partial u}{\partial x} \\
(k_2[ClO_2])\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b}\right)\frac{\partial v}{\partial \tau} &= k_2[ClO_2]\sqrt{\alpha}u \\
&\quad - (\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b)\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b}v\right)\frac{(\sqrt{\alpha}u)}{\alpha + (\sqrt{\alpha}u)^2} \\
&\quad + D_{ClO_2^-}\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b}\right)\Delta_{\mathbf{r}}v \\
&\quad - D_{ClO_2^-}z_{ClO_2^-}\frac{FE}{RT}\sqrt{\left(\frac{k_2[ClO_2]}{D_{I^-}}\right)}\left(\frac{\alpha k_2[ClO_2]}{\sqrt{\alpha}k_2[ClO_2]b}\right)\frac{\partial v}{\partial x}.
\end{aligned} \tag{1.68}$$

daraus folgt durch weiteres Vereinfachen und multiplizieren des letzten Terms mit D_{I^-}/D_{I^-}:

$$\begin{aligned}
\sigma\frac{\partial u}{\partial \tau} &= a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta_{\mathbf{r}}u - \sqrt{\frac{D_{I^-}}{k_2[ClO_2]}}z_{I^-}\frac{FE}{RT}\frac{\partial u}{\partial x} \\
\frac{\partial v}{\partial \tau} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \frac{D_{ClO_2^-}}{D_{I^-}}\Delta_{\mathbf{r}}v - \frac{D_{ClO_2^-}}{D_{I^-}}z_{ClO_2^-}\sqrt{\frac{D_{I^-}}{k_2[ClO_2]}}\frac{FE}{RT}\frac{\partial v}{\partial x}.
\end{aligned} \tag{1.69}$$

Führt man noch $\delta = D_{ClO_2^-}/D_{I^-}$ und als die dimensionslose Feldstärke $\phi = (FE/RT)\sqrt{D_{I^-}/k_2[ClO_2]}$ ein und setzt die Ladungen $z_{I^-} = \alpha$ sowie $z_{ClO_2^-} = \beta$, so folgt bei Unterdrückung des Index des Laplace-Operators die entgültige Form der im Weiteren zu betrachtenden Gleichung:

$$\begin{aligned}
\sigma\frac{\partial u}{\partial \tau} &= a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u - \alpha\phi\frac{\partial u}{\partial x} \\
\frac{\partial v}{\partial \tau} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \delta\Delta v - \delta\beta\phi\frac{\partial v}{\partial x}.
\end{aligned} \tag{1.70}$$

Transformation in ein bewegtes Koordinatensystem

Hier wird Form von (1.70) in einem Koordinatensystem hergeleitet, welches sich mit der Driftgeschwindigkeit der Variable u in Richtung der positiven x-Achse bewegt

[Far93]. Dadurch wird der Advektionsterm in der ersten Gleichung von 1.70 eliminiert und das System einfacher zugänglich für eventuelle weitere Untersuchungen. Es seien die neuen räumlichen und zeitlichen Variablen ξ und t und die Abkürzung $\kappa = \alpha\phi/\sigma$ eingeführt. Für die Koordinaten gilt:

$$\begin{aligned} \xi &= x - \kappa\tau \\ t &= \tau \end{aligned} \tag{1.71}$$

Die Anwendung der Kettenregel ergibt dann folgende Beziehungen für die partiellen Ableitungen von $u(\xi, t)$ bzw. $v(\xi, t)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial \tau} + \frac{\partial u}{\partial t}\frac{\partial t}{\partial \tau} = -\kappa\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial t} \\ \frac{\partial u}{\partial x} &= \frac{\partial u}{\partial \xi}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial u}{\partial \xi} \\ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{\partial}{\partial x}(\frac{\partial u}{\partial \xi}) = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}\frac{\partial \xi}{\partial x} = \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2}. \end{aligned} \tag{1.72}$$

Setzt man dies in Gleichung (1.70) ein und unterdrückt die explizite Bezeichnung der neuen Koordinaten beim Laplace-Operator, so erhält man:

$$\begin{aligned} \sigma\left(-\kappa\frac{\partial u}{\partial \xi} + \frac{\partial u}{\partial t}\right) &= a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u - \alpha\phi\frac{\partial u}{\partial \xi} \\ -\kappa\frac{\partial v}{\partial \xi} + \frac{\partial v}{\partial t} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \delta\Delta v - \delta\beta\phi\frac{\partial v}{\partial \xi}. \end{aligned} \tag{1.73}$$

was sich weiter vereinfachen läßt zu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\sigma}\left(a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u\right) \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \delta\Delta v - \phi\left(\delta\beta - \frac{\alpha}{\sigma}\right)\frac{\partial v}{\partial \xi} \end{aligned} \tag{1.74}$$

wobei auch t wieder durch τ ersetzt wurde. Die Form ist vor allem für analytische Untersuchungen, wie Stabilitätsanalysen geeignet, da sich z.B. die Wellenlängen wegen:

$$\lambda_\xi = |\xi_1 - \xi_2| = |(x_1 - \kappa\tau) - (x_2 - \kappa\tau)| = |x_1 - x_2| = \lambda_x \tag{1.75}$$

durch die Transformation nicht ändern und das transformierte System nur einen Driftterm enthält.

1.2.4 Stabilitätsanalyse

Hier soll untersucht werden, wie sich das System (1.74) bei kleinen Störungen des Fixpunktes (u_s, v_s) des homogenen Systems verhält. Es gilt:

$$(u_s, v_s) = (u_s, 1 + u_s^2) = \left(\frac{a}{5}, 1 + \frac{a^2}{25}\right) \tag{1.76}$$

Die Untersuchung wird analog [DLK94] für das räumlich zweidimensionale System durchgeführt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\sigma}\left(a - u - 4\frac{uv}{1+u^2}\right) + \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \delta\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) - \eta\frac{\partial v}{\partial \xi}\end{aligned} \tag{1.77}$$

Die Abkürzung $\eta = \phi(\delta\beta - \frac{\alpha}{\sigma})$ steht für die Geschwindigkeit. Im folgenden sei ein räumlich unbegrenztes System vorausgesetzt. Zunächst werden die Gleichungen linearisiert wobei $f(u,v)$ und $g(u,v)$ die kinetischen Gleichungen bezeichnen:

$$\begin{aligned}f(u,v) &= \frac{1}{\sigma}\left(a - u - 4\frac{uv}{1+u^2}\right) \\ g(u,v) &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right)\end{aligned} \tag{1.78}$$

Für die partiellen Ableitungen am Fixpunkt (u_s, v_s) gilt:

$$\begin{aligned}\frac{\partial f}{\partial u} &= -\frac{1}{\sigma}\left(1 + 4v\frac{1-u^2}{(1+u^2)^2}\right) = \frac{3a^2 - 125}{\sigma(25+a^2)} \\ \frac{\partial f}{\partial v} &= -\frac{1}{\sigma}\left(4\frac{u}{1+u^2}\right) = -\frac{20a}{\sigma(25+a^2)} \\ \frac{\partial g}{\partial u} &= b\left(1 - v\frac{1-u^2}{(1+u^2)^2}\right) = \frac{2ba^2}{25+a^2} \\ \frac{\partial g}{\partial v} &= -b\frac{u}{1+u^2} = -\frac{5ab}{25+a^2}\end{aligned} \tag{1.79}$$

Setzt man eine Störung der Form

$$u(\mathbf{x},\tau) = u_s + \gamma e^{\lambda\tau} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} = u_s + u^* \tag{1.80}$$

$$v(\mathbf{x},\tau) = v_s + \epsilon e^{\lambda\tau} e^{i\mathbf{q}\mathbf{x}} = v_s + v^* \tag{1.81}$$

an mit dem Ortsvektor $\mathbf{x} = (\xi, y)$ und dem Wellenvektor $\mathbf{q} = (q_\xi, q_y)$, so lauten die Gleichungen für das am Fixpunkt linearisierte System:

$$\frac{\partial u}{\partial \tau} = f(u_s,v_s) + \frac{\partial f}{\partial u}(u-u_s) + \frac{\partial f}{\partial v}(v-v_s) + \cdots + \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2}\right) \tag{1.82}$$

$$\frac{\partial v}{\partial \tau} = g(u_s,v_s) + \frac{\partial g}{\partial u}(u-u_s) + \frac{\partial g}{\partial v}(v-v_s) + \ldots \tag{1.83}$$

$$+ \delta\left(\frac{\partial^2 v}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2}\right) - \eta\frac{\partial v}{\partial \xi} \tag{1.84}$$

$$\tag{1.85}$$

und somit für die Entwicklung der Störungen:

$$\frac{\partial u^*}{\partial \tau} = \frac{\partial f}{\partial u}u^* + \frac{\partial f}{\partial v}v^* + \frac{1}{\sigma}\left(\frac{\partial^2 u^*}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 u^*}{\partial y^2}\right) \tag{1.86}$$

$$\frac{\partial v^*}{\partial \tau} = \frac{\partial g}{\partial u}u^* + \frac{\partial g}{\partial v}v^* + \delta\left(\frac{\partial^2 v^*}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 v^*}{\partial y^2}\right) - \eta\frac{\partial v^*}{\partial \xi} \tag{1.87}$$

daraus folgt:

$$\frac{\partial u^*}{\partial \tau} = \left(\frac{\partial f}{\partial u} - \frac{1}{\sigma}(q_\xi^2 + q_y^2)\right)u^* + \frac{\partial f}{\partial v}v^* \tag{1.88}$$

$$\frac{\partial v^*}{\partial \tau} = \frac{\partial g}{\partial u}u^* + \left(\frac{\partial g}{\partial v} - \delta(q_\xi^2 + q_y^2) - iq_\xi\eta\right)v^* \tag{1.89}$$

Es sind also die Eigenwerte der Matrix $\mathbf{a}$ mit den Einträgen:

$$\begin{aligned} a_{11} &= \frac{1}{\sigma}\left(\frac{3a^2 - 125}{25 + a^2} - (q_\xi^2 + q_y^2)\right) \\ a_{12} &= -\frac{20a}{\sigma(25 + a^2)} \\ a_{21} &= \frac{2ba^2}{25 + a^2} \\ a_{22} &= -\frac{5ab}{25 + a^2} - \delta(q_\xi^2 + q_y^2) - iq_\xi\eta \end{aligned} \tag{1.90}$$

zu untersuchen. Für den Realteil μ und den Imaginärteil ν der Eigenwerte dieser Matrix gilt dann:

$$\begin{aligned} \mu_\pm &= \frac{1}{2\sqrt{2}}[\sqrt{2}\mathrm{tr}(\mathbf{b}) \pm (Q - (\eta q_\xi)^2 + \{[Q - (\eta q_\xi)^2]^2 + 4(b_{11} - b_{22})^2(\eta q_\xi)^2\}^{1/2})^{1/2}] \\ \nu_\pm &= \frac{1}{2\sqrt{2}}[-\sqrt{2}\eta q_\xi \pm ((\eta q_\xi)^2 - Q + \{[Q - (\eta q_\xi)^2]^2 + 4(b_{11} - b_{22})^2(\eta q_\xi)^2\}^{1/2})^{1/2}] \end{aligned} \tag{1.91}$$

mit $\mathrm{tr}(\mathbf{b}) = b_{11} + b_{22}$, $Q = \mathrm{tr}(\mathbf{b})^2 - 4\det(\mathbf{b})$ und $\det(\mathbf{b}) = b_{11}b_{22} - b_{12}b_{21}$. Die Einträge der Matrix $\mathbf{b}$ sind $b_{11} = a_{11}$, $b_{12} = a_{12}$, $b_{22} = a_{22} + i\eta q_\xi$ und $b_{21} = a_{21}$.

Die Bedeutung der Eigenwerte $\mu_\pm$ und $\nu_\pm$ für die Stabilität der Moden und der Abhängigkeit von η läßt sich am einfachsten durch eine graphische Darstellung der Real- und Imaginärteile erkennen. Dazu werden die positiven Eigenwerte μ_+ und ν_+ als Funktionen von (q_x, q_y) aufgetragen. Als Parameter dient die dimensionslose Geschwindigkeit η. Die Entwicklung der Eigenwerte ist in Abbildung 1.8 dargestellt. Hier ist es ausreichend für μ das Verhalten im ersten Quadranten zu betrachten, da $\mu_\pm = \mu_\pm(q_x^2, q_y^2)$. Für ν_+ hingegen muß man die obere oder untere Halbebene betrachten, da die Funktion von q_x und q_y^2 abhängt. In der linken Spalte sind der Abbildung ist μ_+ für zunehmendes η aufgetragen. Alle Werte von μ kleiner Null sind in den Graphen auf Null gesetzt, da visualisiert werden soll, welche Moden instabil werden. Man entnimmt der Abbildung, daß $\mu = \mu(|\mathbf{q}|)$ für $\eta = 0$, d.h. rotationssymmetrisch bezüglich des Ursprungs ist und für einen Bereich zwischen $|\mathbf{q}|_{min}$ und $|\mathbf{q}|_{max}$ wachsende Moden existieren. Mit zunehmendem η entsteht ein weiterer Bereich instabiler Moden in einer Umgebung des Ursprungs, gleichzeitig dehnt sich der bisher instabile Bereich entlang q_x nach innen aus und die Bereiche verbinden sich bei größeren η. Das Gebiet instabiler Moden enthält zwei stabile Inseln oberhalb und unterhalb des Ursprungs. Es findet nur eine geringe Vergrößerung des Instabilitätsbereichs nach außen statt. Das starke Anwachsen von

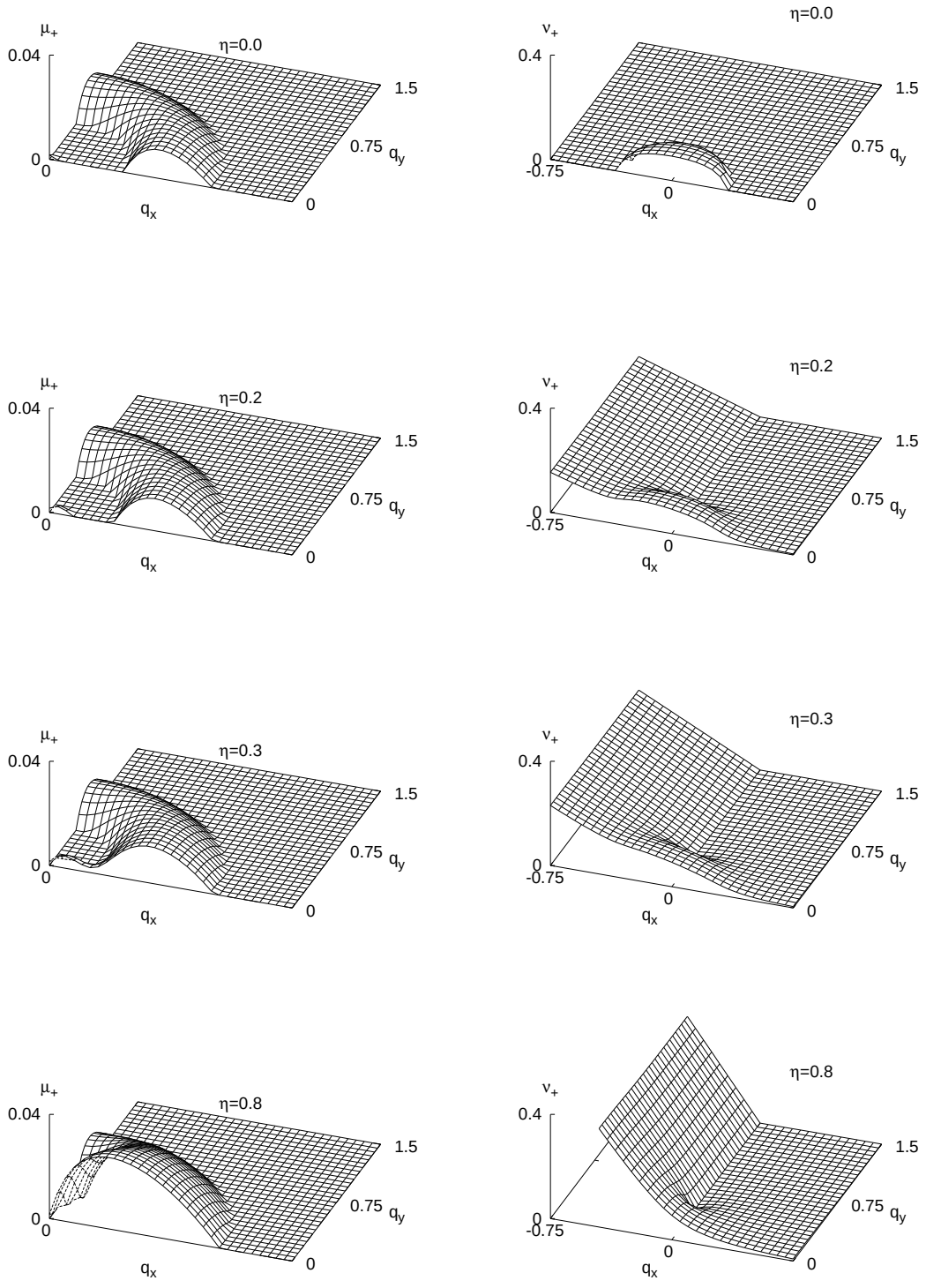


Abbildung 1.8: Die linke Spalte zeigt den Realteil des Eigenwertes μ_+ für verschiedene η zwischen 0 und 0.8. In der rechten ist jeweils der korrespondierende Imaginärteil ν_+ dargestellt. Parameter: $a = 9.50$, $b = 0.11$, $\delta = 1.07$ und $\sigma = 26$.

μ_+ mit zunehmendem η vor allem nahe der Achse $q_y = 0$ und die Lage des Maximums, also der instabilsten Mode, genau auf Achse läßt ein Muster aus zur x-Achse senkrechten Streifen erwarten. Die Tatsache, daß für $\eta \neq 0$ stets $\nu_{+/-} > 0$ gilt, deutet darüberhinaus darauf hin, daß die Streifen nicht stationär sind, sondern entlang der x-Achse driften. Über die entgültigen Muster kann die hier durchgeführte Analyse aufgrund der Beschränkung auf lineare Eigenschaften des Systems allerdings keine Auskunft geben. Das Verhalten des kompletten Systems wird in den numerischen Simulationen untersucht, deren Ergebnisse in Abschnitt 3.3 ab Seite 59 beschrieben werden.

Kapitel 2

Experimente

In diesem Kapitel werden die Experimente beschrieben. Zunächst wird der Versuchsaufbau mit dem Reaktor als wesentlichen Bestandteil dargestellt. Danach folgt die Beschreibung der Durchführung der Experimente und der Auswertung der Meßdaten. Hierbei wird auf die verwendeten Methoden der Bildverarbeitung eingegangen und die zur Auswertung herangezogenen Algorithmen werden erklärt. Im Anschluß folgen die Ergebnisse in deren Mittelpunkt die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von der Stromstärke stehen. Den Abschluß des Kapitels bildet eine Diskussion möglicher Fehlerquellen bei der Durchführung und Auswertung der Experimente.

2.1 Reaktor und Aufbau

2.1.1 Reaktor

Der in der Experimenten eingesetzte Reaktor (Abbildung 2.1) ist ein *Continious Flow Unstirred Reactor* (CFUR), ein Reaktortyp welcher für die Untersuchung der Musterbildung in mehreren Reaktions-Diffusions-Systemen (z.B. CIMA-Reaktion, Belousov-Zhabotinskii Reaktion und Ferrozyanid-Iodat-Sulfit (FIS) Reaktion [QS95, GS90]) in verschiedenen Varianten schon seit längerem zum Einsatz kommt. Der wesentliche Bestandteil des Reaktors ist eine Scheibe aus Agargel mit einer Dicke von 0.3 mm und einem Durchmesser von 26 mm. Diese befindet sich in Kontakt mit einem *Continous Flow Stirred Tank Reactor* (CSTR) [Ari99], welcher die Zufuhr von Reaktionspartnern und ein Entfernen der Produkte ermöglicht. Die Musterbildung findet im wesentlichen in der Ebene des Gels statt. Gelscheibe und Reservoir sind durch eine Membran getrennt, um sowohl den Einfluß von Hydrodynamik zu minimieren als auch eine Entkopplung von der chemischen Dynamik im Tank zu erreichen. Die Membran dient darüberhinaus auch der Stabilisierung des Gels. Der Reaktor für die Experimente mit externer Beeinflussung durch elektrische Felder ist eine Weiterentwicklung des in [Rud95] verwendeten Modells. Er wurde modifiziert, um den Fluß einen elektrischen Strom in der Ebene des Gels zu ermöglichen. Hierzu wurde die Rückwand des Reaktors mit zwei halboffene Kanälen versehen, welche mit dem Gel in Kontakt sind (siehe Abbildung 2.2). In die Kanäle sind zwei Platindrähte eingebracht, welche als Elektroden dienen. Es wird ständig Reaktion-

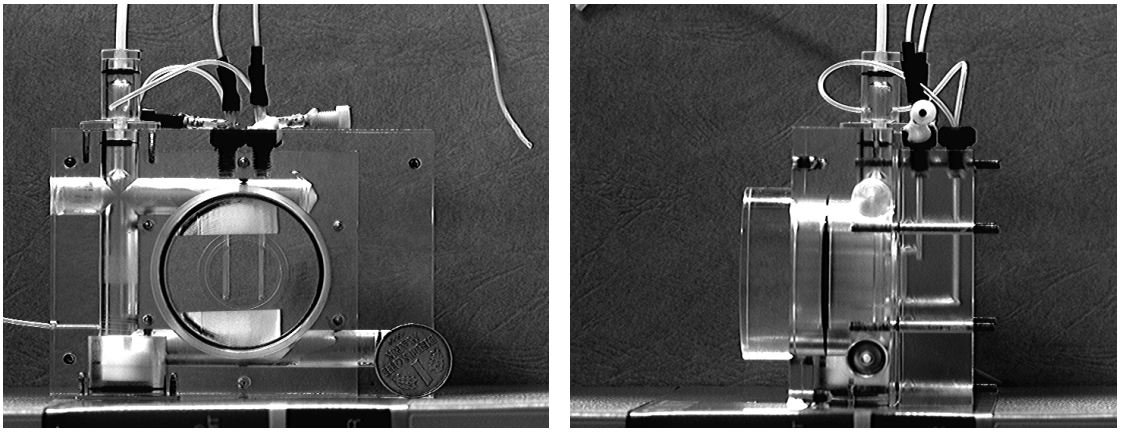


Abbildung 2.1: Fontal- und Seitenansicht des in den Experimenten verwendeten Reaktors. Die Zufuhr von I_2,ClO_2 und Malonsäure erfolgt durch den Schlauch unten links. Der Magnetrührer direkt neben dem Einlaß sorgt für die Durchmischung und den Transport. In der Mitte des Reaktors wird befindet sich eine Gelscheibe, dahinter sind die beiden Kanäle mit den Elektroden sichtbar. In der Seitenansicht sind die Kanäle mit den Elektroden deutlich zuerkennen. Ein Teil der Reaktionslösung fließt durch die Teflonschläuche vom Auslaß durch die hinteren Kanäle und wird durch die beiden oberen Schläuche abgepumpt. Zeichnungen des Reaktors finden sich im Anhang ab Seite 91

slösung aus dem Reaktor durch die Kanäle gepumpt, um erstens den Einfluß etwaiger Reaktionsprodukte zu minimieren und zweitens eine gleichbleibende Ankopplung des elektrischen Feldes sicherzustellen, da die durch Elektrolyse entstehenden Gasblasen entfernt werden. Im Innern des Reaktors befindet sich ein Magnetrührer, welcher die Durchmischung und Zirkulation der Reaktionslösung gewährleistet. Dadurch sind räumlich weitgehend homogene und zeitlich konstante Konzentrationen der zugeführten Chemikalien gegeben.

2.1.2 Versuchsaufbau

Die Versuche wurden mit einem Standardaufbau für zweidimensionale Photospektroskopie durchgeführt wie in Abbildung 2.3 dargestellt. Zentraler Bestandteil des Aufbaus ist der oben beschriebene Reaktor. Dieser befindet sich in einem Wasserbad und wird auf eine Temperatur von 4 ± 0.5 °C gekühlt. Er ist so orientiert, daß das Gel vertikal ist und von hinten mit einem Diaprojektor homogen beleuchtet wird. Die Beobachtung der Muster erfolgt im Durchlicht mit einer CCD-Kamera (Hamamatsu C3077), welche mit einem Kontrastverstärker (Hamamatsu C2004) verbunden ist. Als Gleichstromquelle wird ein Labornetzgerät eingesetzt, zur Überprüfung der Stromstärke und der Spannung dient ein Multimeter (Voltcraft 7910 Multimeter). Der Ausgang des Kontrastverstärkers ist zur Aufzeichnung der Daten mit einem Videorecorder und einem PC, der mit einem Framegrabber (Matrox-Pulsar) und in der Arbeitsgruppe entwickelter Bildaufnahmesoftware WinPic ausgestattet ist, verbunden. Die Zufuhr der Reaktionslösungen erfolgt durch drei Peristaltik Pumpen (MS-Reglo Sigamtec). Die ClO_2-Lösung befindet sich in einer verschlosse-

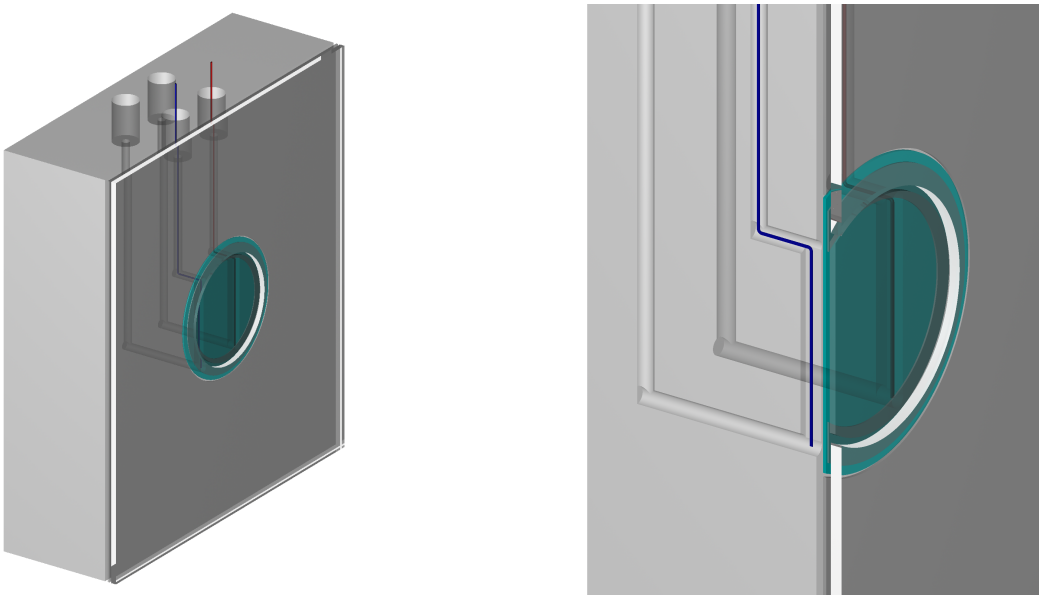


Abbildung 2.2: Die linke Abbildung zeigt die Rückwand des Reaktors mit den Kanälen und den Elektroden, davor befindet sich das Gel mit der Anopore Membran, die Teflonscheibe als Abstandshalter und eine Polycarbonatscheibe zur Fixierung. Rechts ist ein Schnitt auf der Höhe der linken Elektrode zu sehen.

nen Flasche, welche sich ihrerseits in einem mit Eis gefüllten Behälter aus Styropor befindet. Die Kühlung ist notwendig, da ClO_2 bei Zimmertemperatur nicht stabil ist.

2.2 Versuchsdurchführung

2.2.1 Präparation

Gel

Kern des Reaktors ist eine kreisförmige Scheibe aus gelierter Agarose (Fluka 05070), in ihr laufen die Reaktionen ab und hier erfolgt auch die Musterbildung. Zur Herstellung des Gels wird eine Lösung mit 2% Agarose und einer definierten Konzentration von Polyvinyl-Alkohol (SIGMA MW 9000) in einem Wasserbad erhitzt bis sie aufklart. Ein Teil der Lösung wird auf auf eine vorgewärmte Glasscheibe gegeben und mit einer zweiten Glasscheibe bedeckt. Zwischen den beiden Glasscheiben befinden sich Abstandshalter aus Teflon, mit einer Dicke von 0.3 mm. Nach dem Erstarren des Gels werden die Glasscheiben durch vorsichtiges seitwärts Verschieben getrennt. Mit einem speziellen Werkzeug wird eine kreisförmige Scheibe mit einem Durchmesser von 26 mm ausgestanzt. Die nicht verwendete Lösung ist gekühlt mehrere Wochen haltbar und kann für die Präparation weiterer Gel-Scheiben verwendet werden.

Membran

Die Membran (Anopore Watman 0.2 µm) besteht aus Al_2O_3 und ist im wesentlichen eine Scheibe aus parallelen, zur Oberfläche senkrechten Kanälen mit einem Durch-

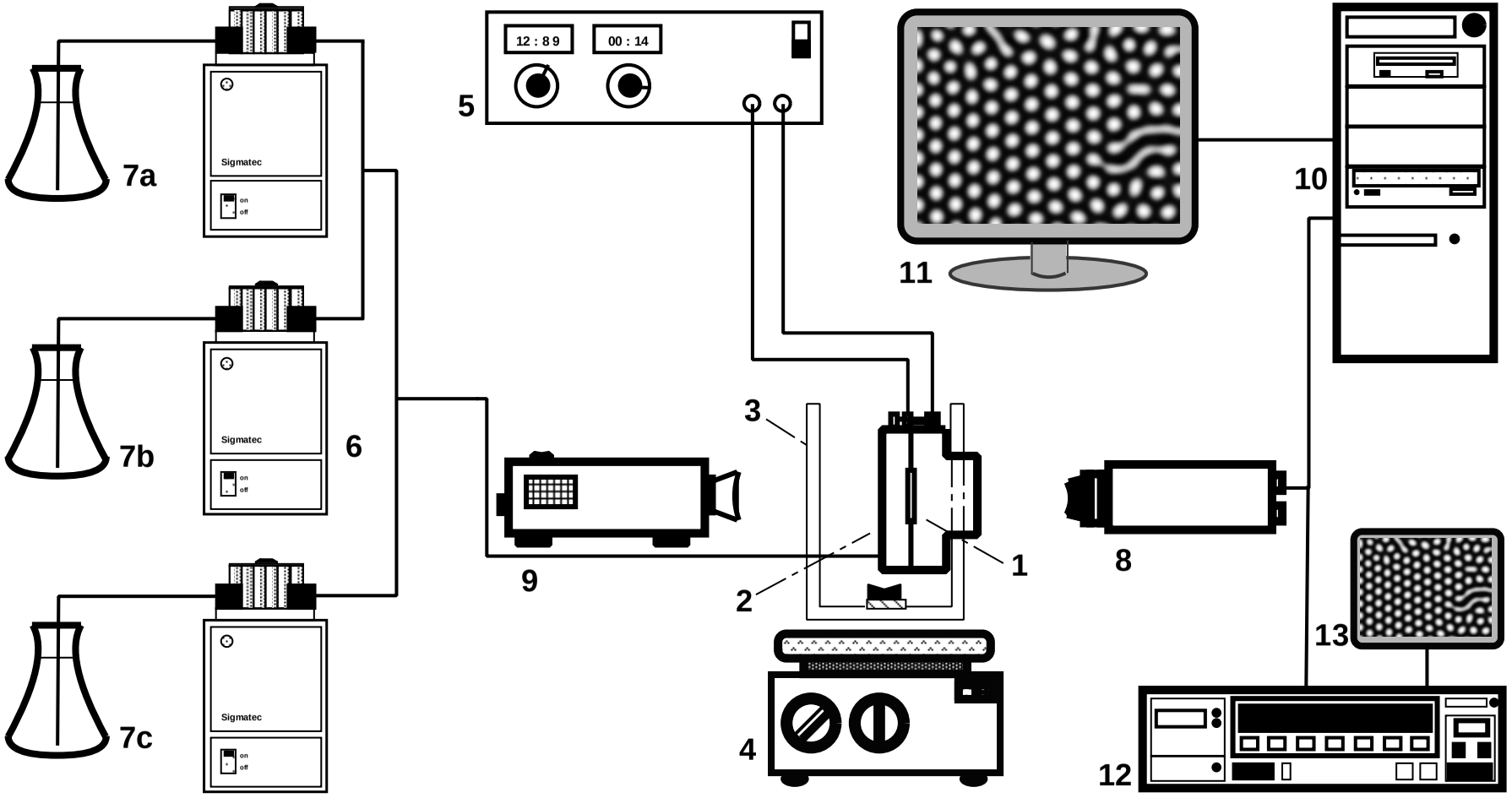


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus. **1** *Gel* **2** *Reaktor* **3** *Wasserbad* **4** *Magnetrührer* **5** *Stromquelle* **6** *Peristalticpumpen* **7a-c** *Vorratsgefäße mit Reaktionlösungen (a-I_2,b-ClO_2, c-Malonsäure)* **8** *CCD-Kamera* **9** *Diaprojektor* **10** *Computer mit Framegrabber* **11** *Computermonitor* **12** *Videorecorder* **13** *Videomonitor*

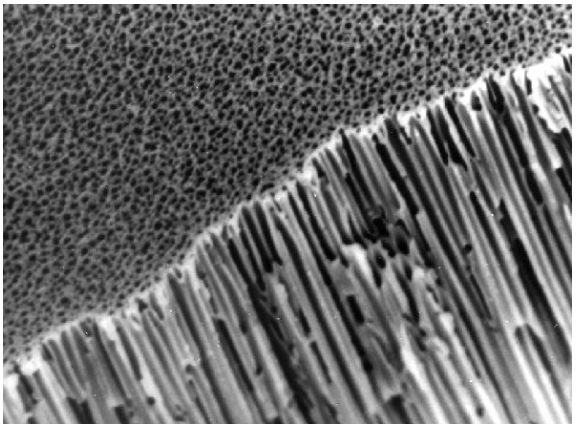


Abbildung 2.4: STM Aufnahme einer Anopore Membran (entnommen aus [HMPS04, S. 304])

.

messer von 0.2 µm (siehe Abbildung 2.4). Sie wird vor Gebrauch mit Agar (8%) imprägniert. Dadurch werden die mechanischen Eigenschaften der ansonsten extrem spröden und leicht brüchigen Membran verbessert und auch die Kopplung an das Gel erhöht. Zur Imprägnierung wird die Membran zunächst in ein Gefäß mir Ethanol gegeben. Dieses kann durch die im Vergleich zu Wasser geringere Oberflächenspannung leichter in die Kapillaren der Membran eindringen und verhindert, daß sich Luftblasen bilden. Danach wird die Membran in einem Becherglas mit destilliertem Wasser geschwenkt, um das Ethanol durch Wasser zu ersetzen. In der Zwischenzeit wird ein Kolben mit dem schon vorher vorbereiten Agar in einem Wasserbad erhitzt, um es zu verflüssigen. Sobald das Gel aufgeklart ist, wird die Membran auf eine in einem Wasserbad vorgewärmte Glasscheibe gelegt und überfüssiges Wasser mit einem Papiertaschentuch entfernt. Dann wird ein Tropfen Agargel auf die Membran gegeben und diese mit einer mit einem Gewicht beschwerten Glasplatte bedeckt. Nach dem Abkühlen des Gels wird die imprägnierte Membran entnommen und überstehendes Gel wird entfernt.

Reaktionslösungen

Es werden drei Lösungen angesetzt:

Iodlösung (gesättigt) mit H_2SO_4 (10^{-2}mol/L)

Malonsäure 2.0 (bzw. 3.0) 10^{-3}mol/L mit H_2SO_4 (10^{-2}mol/L)

ClO_2-Lösung (2.28×10^{-3} mol/L) mit H_2SO_4 (10^{-2}mol/L)

Die Herstellung der gesättigten I_2-Lösung erfolgt durch Auflösen von sublimierten Iod (Riedel-de Haën) in Schwefelsäure (10^{-2}mol/L). Hierzu werden ca. 0.5 g Iod in einen Kolben mit einem Liter Schwefelsäure (10^{-2}mol/L) gegeben und von einem Magnetrührer ca. zwölf Stunden lang gerührt. Die Malonsäurelösung wird durch Auflösen von kristalliner Malonsäure (Riedel-de Haën) hergestellt. Die ClO_2-Lösung

wird aus einer ClO_2-Stammlösung hergestellt. Da die Herstellung der ClO_2-Ausgangslösung im Vergleich zu den anderen Lösungen recht anspruchsvoll ist, wird sie im Anhang beschrieben. Die Konzentration der Ausgangslösung sollte regelmäßig bestimmt werden, da sich ClO_2 entsprechend

$$2ClO_2 + 2OH^- \rightarrow ClO_2^- + ClO_3^- + H_2O \tag{2.1}$$

allmählich zersetzt [HW85] und dadurch die Konzentration der Lösung im Laufe der Zeit abnimmt. Nimmt die Lösung eine gelbliche Färbung an, so sollte sie nicht weiter verwendet werden, da die Umwandlung zu weit fortgeschritten ist. In dieser Arbeit wurde die Konzentration unmittelbar vor jedem Ansetzen mit einem Spektrophotometer (HP 8543) bestimmt ($\epsilon = 1265$ cm^{-1}mol^{-1}, $\lambda = 360$ nm) [Che67].

2.2.2 Messung und Bildaufnahme

Nach Beginn des Experimentes dauert es etwa 30 Minuten, bis sich die Muster ausbilden. In dem gewählten Konzentrationsbereich handelt es sich hierbei um Muster heller kreisförmiger Gebiete in einer hexagonalen Anordnung. Diese Muster stabilisieren sich nach einiger Zeit und es ist keine weitere Veränderung erkennbar. Nachdem sich die Muster stabilisiert hatten wurde der Strom eingeschaltet. Die Dauer einer Messung betrug ca. zehn Stunden während dieser Zeit wurden Spannung und Stromstärke nicht verändert. Es erfolgte eine Aufzeichnung der Dynamik der Muster. Hierzu wurden Bilder mit einem zeitlichen Abstand von zwei Minuten digitalisiert und auf Festplatte gespeichert. Zusätzlich wurde eine Aufzeichnung mit einem Videorecorder vorgenommen. Die digitalisierten Bilder wurden in einem speziellen Format gespeichert und unmittelbar nach Abschluß der Messung zur Archivierung auf eine CD gebrannt.

2.3 Auswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte mittels selbstgeschriebener Software, in C [KR88, Ste92], AWK [AKW88] und UNIX Shellscripten [KW95] welche eine automatische Bestimmung des Geschwindigkeitsfeldes und eine Verfolgung einzelner Strukturen ermöglicht. Die einzelnen Schritte des Programmablaufes sollen im Folgenden skizziert werden. Die Daten wurden zunächst mit einem Medianfilter [Jäh97, Rus94] der Größe 11×11 geglättet, um das Rauschen zu reduzieren, welches eine Folge der geringen Intensität der Muster ist. Danach wird ein adaptives Verfahren [YAL+95] eingesetzt, um ein binäres Bild Graustufen (0 und 255) zu erhalten. Dieses Verfahren hat den Vorteil sehr robust zu sein und Inhomogenitäten in der Beleuchtung und im Hintergrund zu kompensieren. Eine Trennung von Gebieten, welche nur ein oder zwei Pixel gemeinsam haben, wurde durch die Anwendung der morphologischen Operation der Erosion erreicht. In diesen so vorbereiteten Daten wurden nun in jedem Bild die Schwerpunkte aller hellen Gebiete bestimmt und in eine Hashtable [CLR90] eingetragen. Mittels einer Nächsten-Nachbar-Suche wurden daraufhin die Bahnen der einzelnen Gebiete verfolgt. Die so ermittelten Bahnen bildeten die Grundlage für die Bestimmung der Driftgeschwindigkeiten einzelner Gebiete im elektrischen Feld

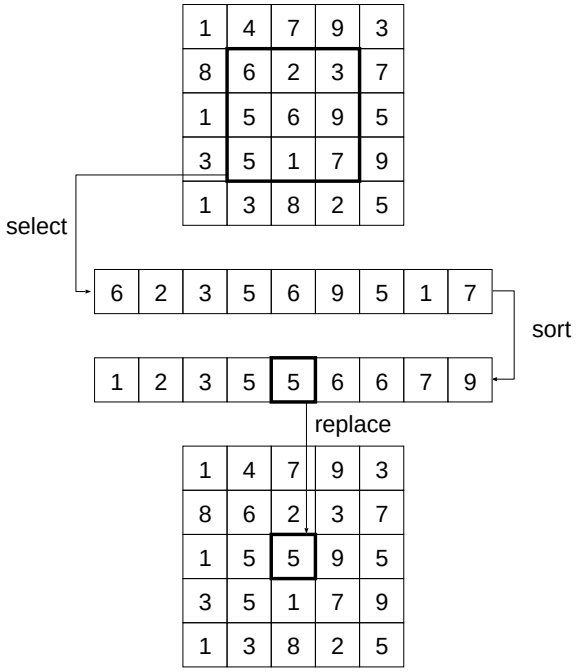


Abbildung 2.5: Prinzip des Median Filters: Es wird ein 3x3 Feld selektiert, sortiert und der zentrale Wert des 3x3 Feldes durch den Median ersetzt.

und der Berechnung der Geschwindigkeitsfelder. Dabei wurde die Geschwindigkeit durch lineare Regression [Ham86] aus den Bahnen ermittelt.

2.3.1 Bildverarbeitung

Ziel der Bildverarbeitung in der vorliegenden Arbeit ist die Analyse der Dynamik von Strukturen, wie sie sich typischerweise in der CDIMA Reaktion ausbilden. Dies sind wie oben beschrieben im wesentlichen klar von einander abgegrenzte Gebiete stationärer oder langsam wandernder Konzentrationsverteilungen. Dazu sind verschiedene Schritte notwendig, die im Folgenden diskutiert und deren wesentliche Algorithmen angegeben werden sollen.

Glättung

Ein grundsätzliches Problem bei der Auswertung experimenteller Daten ist das durch die Videoaufnahmetechnik bedingte Pixelrauschen. Dieses kann durch einen Medianfilter reduziert werden. Der Medianfilter ist ein Rangordungsfilter, der alle Grauwerte welche innerhalb der Pixelmaske liegen in eine sortierte Liste einträgt und den Wert der mittleren Position in das Pixel, welches sich im Zentrum der Maske befindet zurückschreibt. Dies ist in Abbildung 2.5 illustriert, welche das Prinzip anhand eines Beispiels mit einer 3x3 Maske verdeutlicht.

Adaptive Schwellwertbildung

Für den hier beschrittenen Weg zur Detektion von einzelnen Strukturen ist es notwendig, das digitalisierte Bild zunächst in ein binäres Bild umzuwandeln. Hierzu

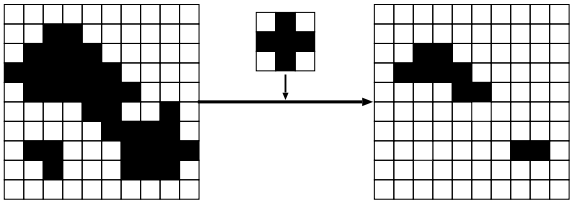


Abbildung 2.6: Prinzip der morphologischen Operation Erosion: Es wird eine 3×3 Maske über das Bild bewegt, liegen alle schwarzen Felder der Maske über schwarzen Feldern des Bildes so bleibt das Feld des Bildes unter dem Zentrum der Maske schwarz.

bietet es sich an einen Grauwert als Schwellwert zu definieren und allen Pixeln deren Grauwert oberhalb dieses Wertes liegt den Wert 255 und allen deren Grauwert unterhalb liegt den Wert 0 zuzuweisen. Dieses einfache Verfahren stellt allerdings hohe Anforderungen an die Homogenität der Ausleuchtung des Beobachtungsgebietes und hat sich als nicht geeignet erwiesen. Es kam daher ein adaptives Verfahren zum Einsatz, welches einen lokalen Schwellwert $T(i,j)$ für jedes Pixel (i,j) in Abhängigkeit der Grauwerte W_U seiner Nachbarn nach der folgenden Formel [YAL+95] berechnet.

$$\begin{aligned} T(i,j) &= 0.65\big[max(W_{ij}) - min(W_{ij})\big] \\ W_{ij} &= \{W(k,l) | (i - D/2 < k < i + D/2) \wedge (j - D/2 < l < j + D/2)\} \end{aligned} \tag{2.2}$$

Hier ist D die Seitenlänge des Fensters aus welchem die Werte zu Ermittlung des Schwellenwertes genommen werden. Dieser Schwellwert wurde dann für die Bestimmung des dem Pixel zuzuweisenden Wertes herangezogen. Der Faktor 0.65 wurde empirisch ermittelt und für alle Auswertungen beibehalten.

Morphologische Operationen

Nach der Schwellenwertbildung gibt es manchmal noch immer isolierte Pixel, die keinem bestimmten Gebiet zuzuordnen sind, und eventuell Brücken zwischen eigentlich separaten Gebieten. Die morphologische Operation der Erosion läßt sich dazu verwenden, sowohl einzelne isolierte Pixel auf den Grauwert der Umgebung zu setzen, als auch schmale Verbindungen zwischen verschiedenen Gebieten zu entfernen. Hierzu bewegt man eine Maske einer bestimmten Größe (z.B. 3×3) über das Bild und setzt den Wert des Pixels, über welchem sich das Zentrum der Maske befindet auf 255 falls sich alle Felder der Maske, welche einen Wert von eins besitzen, über Pixeln mit einem Wert von 255 befinden. Dies ist in Abbildung 2.6 anhand eines Beispiels dargestellt.

Bestimmung der Gebiete

Zur Bestimmung der Gebiete werden zusammenhängende Gebiete eines bestimmen Wertes (hier 255) markiert, der Schwerpunkt definiert die Lage des Gebietes. Der Algorithmus arbeitet auf einer Kopie der vorher erzeugten binären Matrix. Diese Kopie besitzt den Datentyp *int*, da der Bereich von *unsigned char* (0-255) zu klein ist, um

die zu erwartende Anzahl an verschiedenen Gebieten eindeutig zu markieren. Der Algorithmus ist rekursiv. Für jedes Feld der Matrix wird eine Funktion aufgerufen, welche überprüft, ob das Feld schon markiert ist und in diesem Falle abbricht. Ist das Feld noch nicht markiert, so wird eine neue Zahl hineingeschrieben und die Funktion ruft sich selbst für alle senkrechten Nachbarn auf. Bei der vollständigen Markierung eines Gebietes werden auch gleichzeitig dessen Schwerpunktkoordinaten durch Mittelung über die Koordinaten der markierten Felder bestimmt. Dazu werden während der Markierung Summen über die Indizes j und i geführt und anschließend durch die jeweilige Anzahl der gefundenen Pixel dividiert.

Funktion 1: MarkBlob: Allen Pixel mit dem Wert v eines zusammenhängenden Gebietes den Wert m zuweisen

```
proc MarkBlob (b, i, j, m)
if b[i,j] ≠ v then
  return
end if
b[i,j] ← m
if i < M-1 then
  MarkBlob(b,i+1,j, m)
end if
if i > 0 then
  MarkBlob(b,i-1,j, m)
end if
if j < N-1 then
  MarkBlob(b,i,j+1, m)
end if
if j > 0 then
  MarkBlob(b,i,j-1, m)
end if
return
```

Suche nächster Nachbarn

Die Verfolgung der Bahn einzelner Gebiete erfolgte mittels der Suche des nächsten Nachbarn eines Gebietes in einem der darauffolgenden Bilder. Der zeitliche Abstand der Bilder kann so gewählt werden, daß die gefundenen Koordinaten mit der neuen Position des Gebietes übereinstimmen. Da eine naïve Implementierung der Suche der nächsten Nachbarn in einer Laufzeit der Ordnung $\mathcal{O}(N^2)$ (N ist die Anzahl der Gebiete) resultiert, wurde unter Ausnutzung der gleichmäßigen Verteilung der Gebiete folgender Algorithmus eingesetzt: Das Bild wurde zunächst in gleichgroße Rechtecke eingeteilt, deren Seitenlängen (l_x, l_y) eine Funktion der Anzahl der Gebiete sind:

$$l_x = \frac{L_x}{\sqrt{N}}, \qquad l_y = \frac{L_y}{\sqrt{N}} \tag{2.3}$$

Anhand der Koordinaten des Schwerpunktes wurden die Gebiete in ein zweidimensionales Feld mit Listen der Gebiete eingetragen:

$$x = \frac{x_s}{l_x}, \qquad y = \frac{y_s}{l_y} \tag{2.4}$$

Für die eigentliche Suche des nächsten Nachbarn eines Gebietes **A**, werden für diesen nun nach obiger Formel das korrespondierende Paar (i, j) zugeordnet. Die Liste der Gebiete in diesem und in den benachbarten Einträgen werden spriralförmig nach außen laufend durchsucht. Es wird sich dabei das Gebiet gemerkt, welches den geringsten Abstand zu Gebiet **A** hat. Die Suche wird abgebrochen, sobald die minimale Distanz zum neu zu durchsuchenden Rechteck größer ist, als der Abstand zum aktuellen nächten Nachbarn oder alle Listen des Feldes durchsucht sind, bzw. wenn eine vorgegebene maximale Distanz erreicht ist. Diese maximale Distanz wurde eingeführt, da es ansonsten zu Fehldetektionen aufgrund mangelnder Qualität der Daten kommen kann. Die maximale Distanz ergibt sich aus der Wellenlänge der Muster und sollte typischerweise weniger als die halbe minimale Wellenlänge betragen. In diesem Falle wurde die alte Position des Gebietes übernommen.

2.4 Ergebnisse

2.4.1 Stationäre Muster ohne elektrisches Feld

Ohne elektrisches Feld bildet sich bei den gewählten Konzentrationen der Chemikalien ein Muster heller nahezu kreisförmiger Gebiete mit hexagonaler Symmetrie aus. Diese Gebiete korrespondieren mit lokalen Minima in der Konzentration des Triiodid-PVA Komplexes. Die Wellenlänge der Muster (typischer Abstand zwischen zwei Punkten) beträgt 0.4 ± 0.02 mm. Diese Muster sind stationär und es konnte ohne elektrisches Feld im Verlauf von zehn Stunden keine Veränderung festgestellt werden. Ein Ausschnitt des Musters ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Das erste Teilbild zeigt den Ausschnitt vor der Bildverarbeitung und das zweite denselben nach der Glättung. Die letzten beiden Teilbilder zeigen den Ausschnitt nach der Bildung des adaptiven Schwellwertes und der Bestimmung der Schwerpunktkoordinaten der Gebiete.

2.4.2 Zeitabhängige Muster

Die Dynamik des Systems erfährt eine qualitative Änderung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes. Sobald das Feld eingeschaltet wird, erfolgt ein Übergang von dem stationären Muster zu einem zeitabhängigen. Die Gebiete beginnen parallel zum angelegen Feld in Richtung Kathode zu driften. Die Geschwindigkeit der Drift hängt von der Amplitude des angelegten Feldes ab.

2.4.3 Driftgeschwindigkeit als Funktion der Stromstärke

Um eine genauere Charakterisierung der beobachteten Drift der hellen Gebiete zu ermöglichen wurde die Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der angelegten

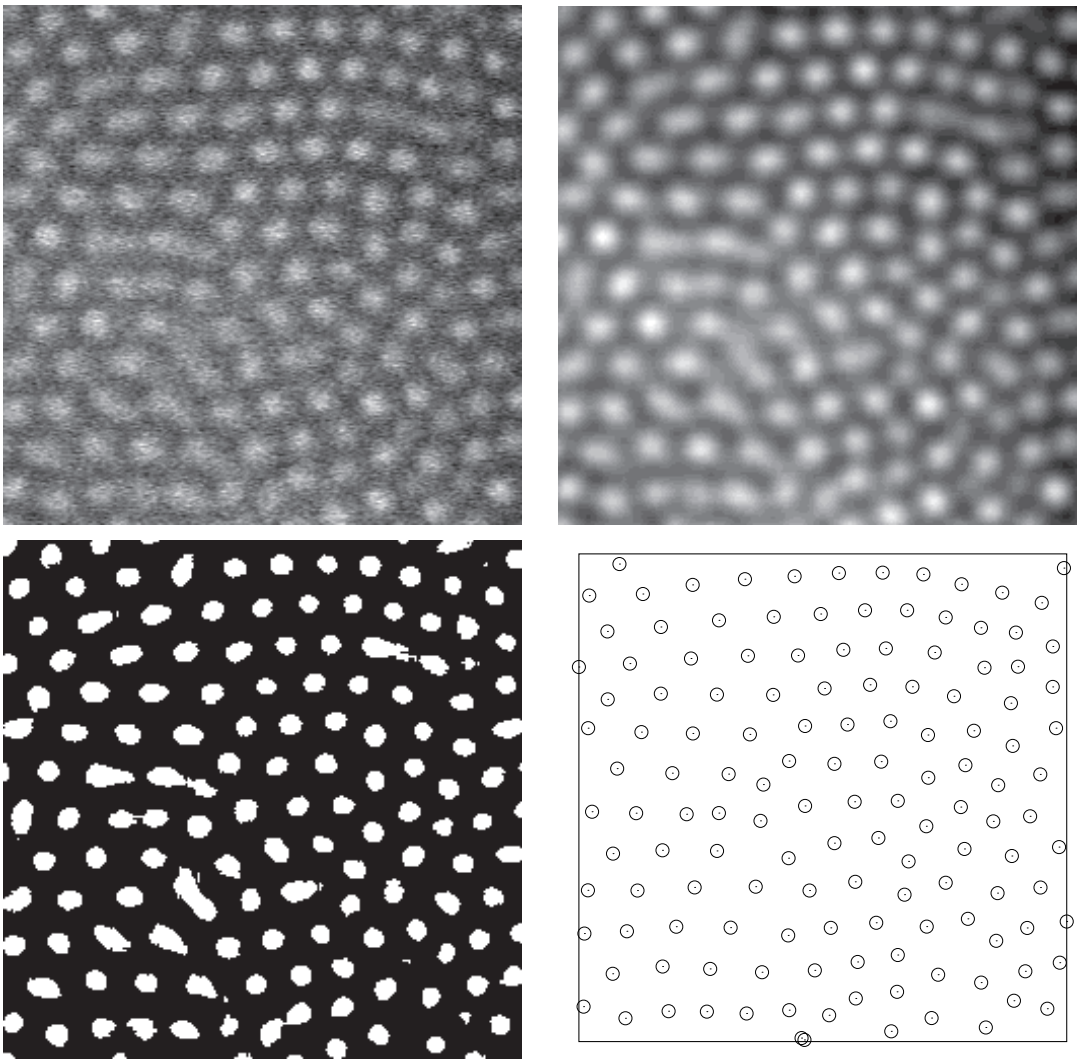


Abbildung 2.7: Die vollständig entwickelten Muster erscheinen als helle Gebiete in nahezu hexagonaler Anordnung mit einer Wellenlänge von 0.4 ± 0.02 mm. Zur Verfolgung der Drift der einzelnen hellen Gebiete wurde zuächst ein Median Filter angewendet (rechts oben). Danach wurde das Bild mittels einer adaptiven Schwellwertbildung in ein binäres Bild umgewandelt (links unten). In der letzten Teilabbildung sind die Schwerpunkte der Gebiete, die wie weiter vorne beschrieben bestimmt wurden, durch Kreise gekennzeichnet.

Spannung bzw. der Stromstärke bestimmt. Hierzu wurden Spannungen zwischen 0 und 20 V angelegt, resultierend in gemessenen Stromstärken von 0 bis 17.5 mA. Aufgrund der Gasentwicklung infolge von Elektrolyse an den Elektroden, war es nicht möglich Messungen mit höheren Stromstärken durchzuführen, da bei höheren Stromstärken, die Gasblasen unter das Gel gelangen und die Musterbildung beeinflussen, so daß ein kontrolliertes Experiment nicht mehr möglich ist und die Messung abgebrochen werden muß. Im Folgenden werden stets die gemessene Stromstärke oder das angelegte Potential als Kontrollparameter angegeben, Messungen der Potentialverteilung im Gel konnten aufgrund der durch die Reaktorgeometrie bedingte Unzugänglichkeit des Gels nicht durchgeführt werden.

Bestimmung der Geschwindigkeit

Die Driftgeschwindigkeit wurde aus den Bahnen der Schwerpunkte der Gebiete bestimmt. Hierzu wurden Gebiete aus dem mittleren Bereich des Beobachtungsfeldes ($180 \leq x \leq 400$ und $12 \leq y \leq 300$) gewählt um Randeffekte zu minimieren. Dabei wurden nur Gebiete zur Auswertung herangezogen, deren Bahn sich für mindestens 700 Bilder im Beobachtungsfeld befand. Für diese wurden die zeitliche Entwicklung der x und y-Positionen ermittelt. Mittels linearer Regression durch diese wurden die x und y-Komponenten der Geschwindigkeit berechnet. Es zeigte sich, daß die y-Komponente im wesentlichen konstant und somit für die Bestimmung der Geschwindigkeit vernachlässigbar ist. Normalerweise erhält man auf diese Art eine Verteilung der Geschwindigkeit mit einem ausgeprägten Peak. Die Driftgeschwindigkeit wurde definiert, als die Lage des Maximums der Verteilung. Dieses wurde durch anfitten von folgender Gaußkurve bestimmt:

$$f(x) = ae^{-(\frac{x-b}{\sigma})^2}. \tag{2.5}$$

In Abbildung 2.8 ist das Verfahren exemplarisch dargestellt.

Ergebnisse

Die Messungen der Geschwindigkeit wurden für zwei verschiedene Konzentrationen der Malonsäure durchgeführt und verschiedene Richtungen des elektrischen Feldes (Vertauschen von Anode und Kathode). Es konnte eine leichte Abhängigkeit von der Konzentration der Malonsäure festgestellt werden. Die Geschwindigkeiten sind nicht meßbar abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes. Es konnten auch keinerlei Hystereseeffekte beim Wechsel der Feldrichtung festgestellt werden. In allen Experimenten wurde eine konstante Stromstärke für ca. zwölf Stunden angelegt und danach das System für weitere zwölf Stunden ungestört gelassen. Die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit ist monoton steigend mit dem angelegten Feld und in der Größenordung einiger µm/min wie in 2.9 dargestellt.

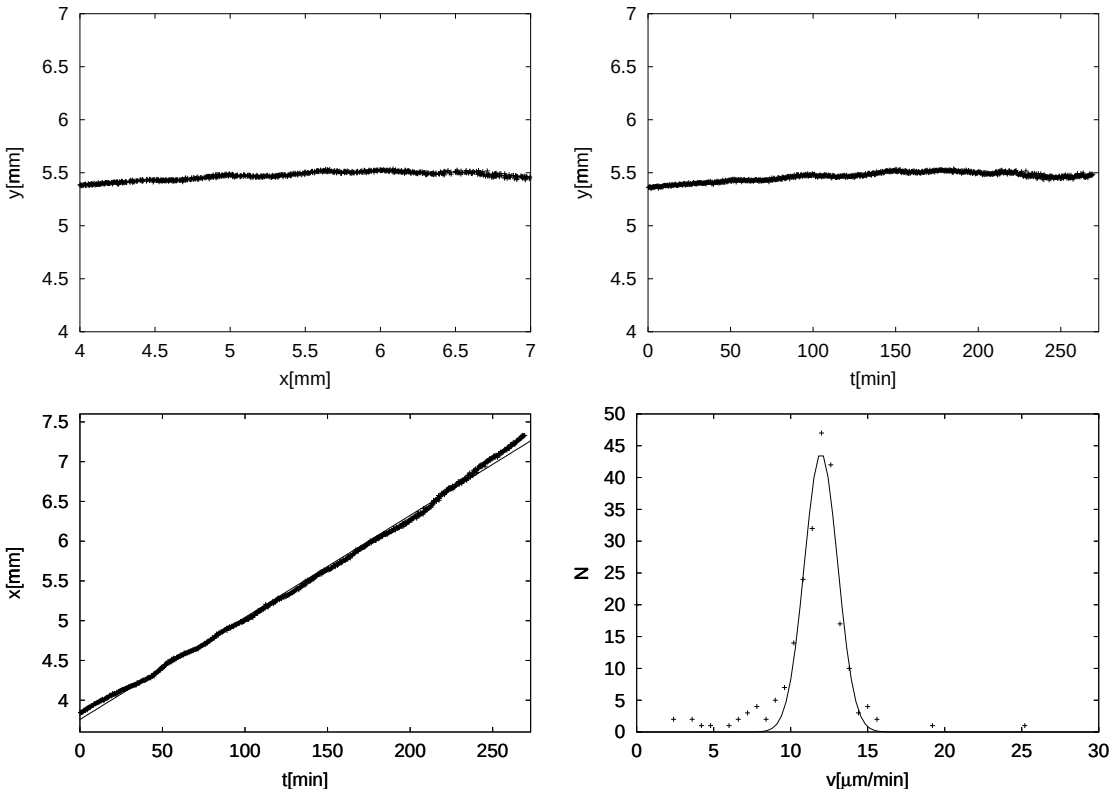


Abbildung 2.8: Darstellung der Bestimmung der Driftgeschwindigkeit. Die erste Abbildung zeigt die Bahn auf welcher sich ein Spot zwischen den Elektroden bewegt. Die Komponente der Bewegung senkrecht zum Feld ist in der zweiten Abbildung dargestellt und wesentlich kleiner als die in der dritten Abbildung gezeigte Komponente parallel zum Feld. An die parallele Komponente wurde eine Gerade angefittet (links unten). In der letzten Abbildung sieht man die Geschwindigkeitsverteilung für die Auswertung mehrerer Bahnen, überlagert mit der angefitten Gaußkurve. Die Ähnlichkeit der ersten beiden Kurven leuchtet unmittelbar ein, wenn man sich klar macht, daß bei im wesentlich konstanter Driftgeschwindigkei, der Übergang von $x(t)$ nach t eine lineare Transformation (Skalierung mit der Geschwindigkeit) darstellt.

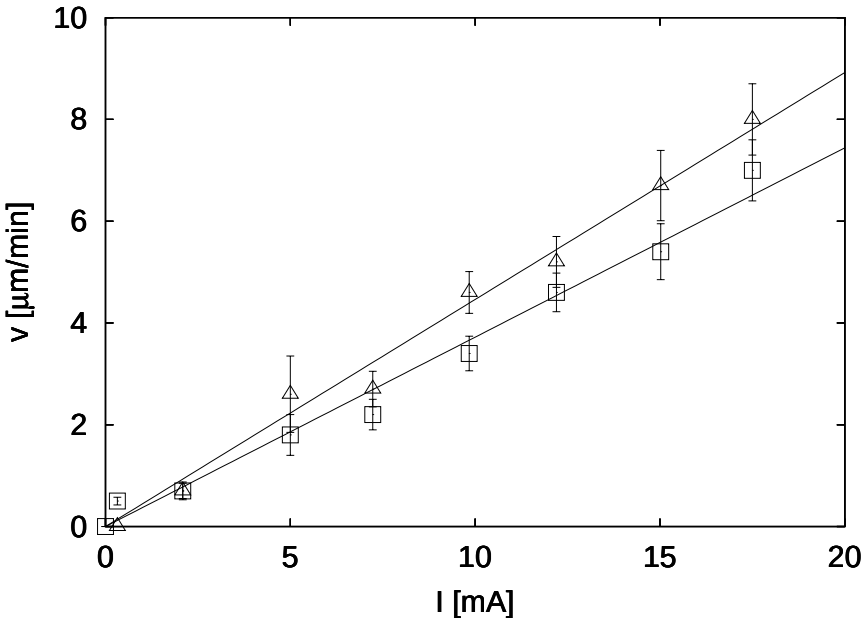


Abbildung 2.9: Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit v von der Stromstärke I. Die Geschwindigkeit der Drift ist monoton steigend mit der Amplitude der Stromstärke. Die Berechnung der Geschwindigkeiten erfolgte aus zeitlich aufeinanderfolgenden Positionen der hellen Gebiete. Malonsäurekonzentration: 1.0 mmol (△) und 0.66 mmol (□).

Die Werte entsprechen jeweils der Lage des Maximums der Verteilung der Driftgeschwindigkeiten. Die Geschwindigkeiten einzelner Gebiete hängen auch geringfügig von der Nähe zu den Elektroden ab, wo ständig neue Gebiete entstehen (Anode) und ausgelöscht werden (Kathode).

2.4.4 Orts- und Zeitabhängigkeit der Driftgeschwindigkeit

In diesem Abschnitt wird untersucht ob die Driftgeschwindigkeit vom Ort im Beobachtungsfeld abhängt oder sich mit der Dauer des Experimentes ändert. Die Untersuchungen der räumlichen Abhängigkeit dient dazu den Einfluß der Randbedingungen auf die Dynamik abzuschätzen. Zur Visualisierung wurden Geschwindigkeitsfelder erstellt, wie sie aus der Strömungsphysik bekannt sind. Diese zeigen die Abhängigkeit der Beträge und Richtung der Geschwindigkeit von der Position der Gebiete zu einem festen Zeitpunkt. Zur Erstellung des Flußfeldes wurden zuächst die Pfade aller Gebiete verfolgt, welche zu Beginn des Experimentes vorhanden waren. An jedem dieser Pfade wurde zu einem bestimmten Zeitpunkt die Geschwindigkeit ermittelt. Ein typisches Ergebnis des Verfahrens ist in Abbildung 2.10 zu sehen. Es wurde nur für hohe Stromstärken eine leichte Zunahme der Geschwindigkeit nahe der Kathode festgestellt. Mit der Untersuchung der zeitlichen Abhängigkeit soll festgestellt werden, ob eine signifikante Verschmutzung des Gels oder CSTR durch die Akkumulation von Produkten der elektrochemischen Reaktionen an den Elektroden auftritt und somit eine zeitliche Veränderung der Systemparameter vorliegt. Es konnte keine zeitliche Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung festgestellt werden,

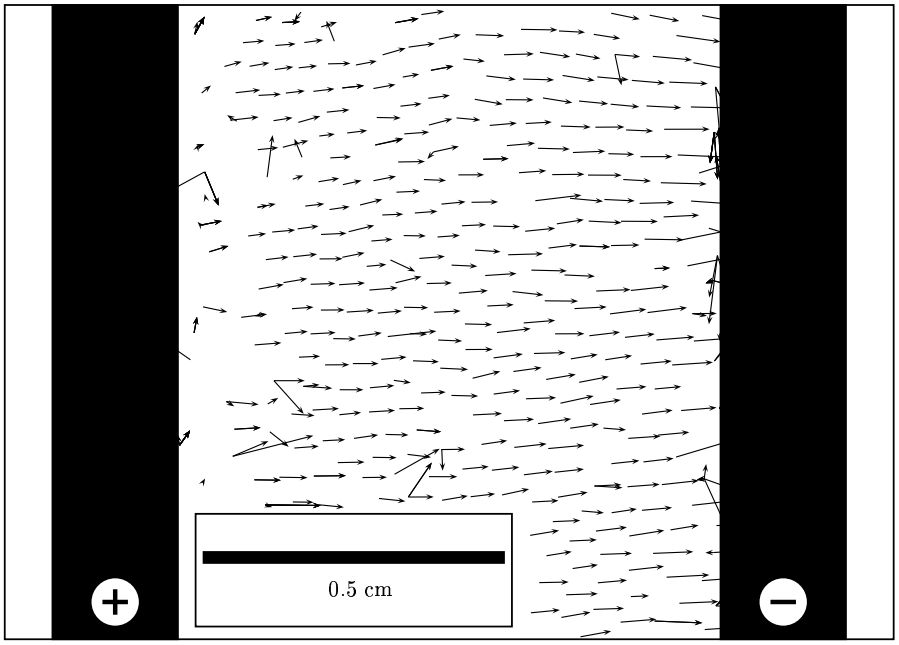


Abbildung 2.10: Geschwindigkeitsfeld der Gebiete. Betrag und Richtung der Geschwindigkeit entsprechen Länge und Richtung der Pfeile. Die Stromstärke beträgt 17.5 mA. Die Kanäle mit den Elektroden sind durch die schwarzen Balken gekennzeichnet. Die niedrigere Dichte der Pfeile nahe der Anode beruht auf der Art der Erstellung der Abbildung und entspricht keiner geringeren Dichte der Gebiete.

was darauf hinweist, daß sich die Bedingungen während der Dauer des Experiments nicht oder nur gering ändern.

2.4.5 Voronoianalyse

Methode und Durchführung

Voronoidiagramme wurden schon 1850 von Dirichlet untersucht und spielen in einer überraschenden Vielzahl von Gebieten eine Rolle, wie z.B. der Suche nächster Nachbarn, Charakterisierung von Ordnungszuständen [Rap95], oder auch dem Zusammenbruch von Ordnung [SN00]. Voronoidiagramm und Delaunay Triangulierung sind wie folgt definiert [Ski98]: Eine *Delaunay-Triangulierung* einer Menge von Punkten ist eine Triangulierung, deren Knoten zu der Menge selbst gehören und die Eigenschaft haben, daß kein Punkt der Menge in das Innere des Umkreises eines Dreiecks der Triangulierung fällt. Ein *Voronoi-Diagramm* einer Menge von Punkten in der Ebene ist eine Unterteilung der Ebene in nicht notwendigerweise endliche polygonale Gebiete, wobei jedes Gebiet die Punkte der Ebene enthält, welche näher an einem gegebenen Punkt der Menge sind als an einem beliebigen anderen Punkt der Menge. Voronoidiagramm und Delaunay Triangulierung sind geometrisch dual zueinander. In Abbildung 2.11 sind Beispiele für Voronoidiagramme und Triangulierungen für verschiedene Punktmengen dargestellt. Die Berechnung

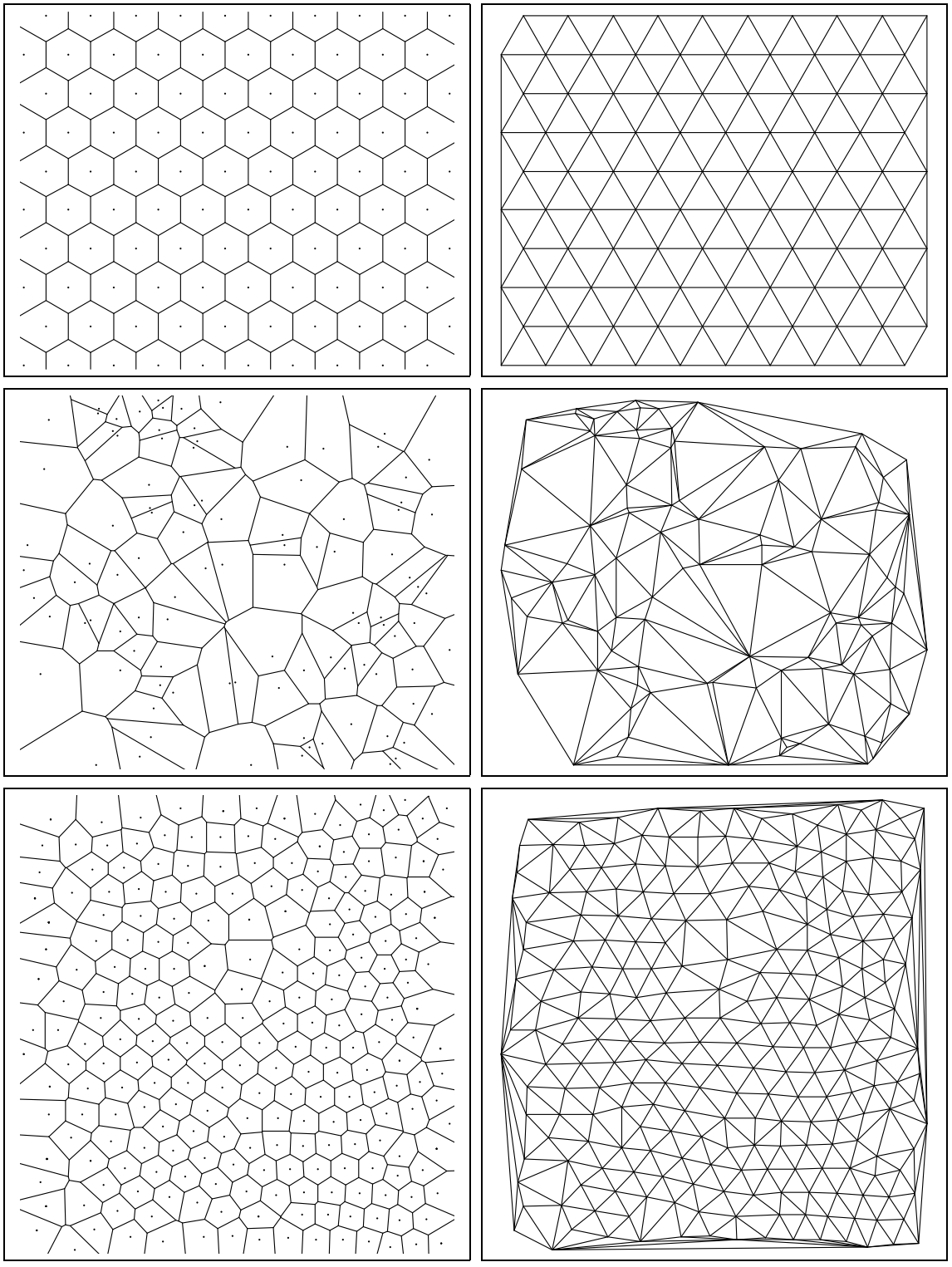


Abbildung 2.11: Es sind links Voronoidiagramme und rechts die zugehörige Triangulierungen dargestellt. Oben für ein hexagonales Muster, in der Mitte für eine Zufallsverteilung und unten für typische experimentelle Daten. Unterschiede in den Voronoidiagrammen erlauben quantitative Aussagen über den Ordnungsgrad der Muster.

der Voronoidiagramme für die Abbildungen und die Auswertungen erfolgte unter Verwendung des frei erhältlichen Pakets *Triangle*[1].

Hier soll nun untersucht werden, ob und wie sich charakteristische Größen der Voronoidiagramme bei Anlegen einer Spannung ändern. Die erste zu betrachtende Göße ist die relative Häufigkeit von Polygonen mit sechs Seiten bzw. Punkten mit sechs Kanten in der Delaunay Triangulierung.

$$H_6 = N_6/N \tag{2.6}$$

wobei N_6 die Anzahl der Polygone mit genau sechs Seiten und N die Gesamtzahl der Polygone bzw. Punkte ist. Der Anteil H_6 ist eine Kenngröße für den Ordnungsgrad des Systems und die Defekthäufigkeit. In einem perfekten hexagonalen Muster gilt $H_6 = 1$ und die durchschnittliche Anzahl von Seiten einer Voronoizelle ist genau sechs. Entstehen Defekte, so ist zu erwarten, daß die durchschnittliche Anzahl von Seiten zunächst im wesentlichen unverändert bleibt, der Prozentsatz der Zellen mit genau sechs Seiten jedoch abnimmt. In dem hier betrachteten System ist vor allem interessant, ob eine Abhängigkeit von H_6 von der Stromstärke und Dauer des Experiments besteht. Zur Berechnung von H_6 wird die Anzahl der Kanten pro Punkt in der Delaunay Triangulierung bestimmt und die Anzahl der Punkte mit sechs Kanten durch die Gesamtzahl der Punkte geteilt. Es werden nur innere Punkte berücksichtigt, um Randeffekte zu vermeiden. Hierzu wird die konvexe Hülle der Punktmenge bestimmt und für jeden zu betrachtenden Punkt der minimale Abstand zur Hülle berechnet. Dieser ist definiert, als das Minimum der Abstände zu den einzelnen Kanten der Hülle. Ein innerer Punkt ist ein Punkt dessen minimaler Abstand zur Hülle größer als der mittlere Abstand zwischen den Punkten (ca. 0.4 mm) ist. Dieses Vorgehen ist sinnvoll, da die Punktmengen im wesentlichen konvex sind, d.h. keine Löcher oder signifikante Einbuchtungen enthalten, insbesondere ähnelt die Hülle hier einem Rechteck.

Ergebnisse der Voronoianalyse

Die erste Kenngröße, welche mittels der Voronoianalyse ermittelt wurde, ist die relative Häufigkeit der Polygone mit genau sechs Seiten H_6. In Abbildung 2.12 sind typische Ergebnisse für verschiedene Spannungen zwischen 0 V und 20 V und zwei Malonsäurekonzentrationen (2 mmol und 3 mmol) dargestellt. Jeder Punkt wurde aus der Analyse eines Voronoidiagramms mit ca. 700 Punkten ermittelt. Es ist keine signifikante Anhängigkeit von H_6 von der Dauer des Experiments erkennbar. Der Wert der relativen Häufigkeit bewegt sich zwischen einem Maximum von 0.7 und sinkt ab bis auf 0.45, was auf eine Abnahme des Ordnungsgrades durch eine Zunahme der Häufigkeit von Penta-Hepta Defekten hinweist. In den oberen Graphen der Abbildung 2.14 ist die Abhängigkeit von H_6 von der Spannung für die beiden untersuchten Malonsäurekonzentrationen dargestellt. Die Punkte sind jeweils zeitliche Mittelwerte über die Dauer eines einzelnen Experiments, wie in 2.12 dargestellt. Der Wert von H_6 nimmt für die Malonsäurekonzentration von 2 mmol mit steigender Spannung von 0.69 auf 0.56 ab und bei einer Konzentration von 3 mmol von 0.69 auf 0.53.

[1] http://www.netlib.org/voronoi/triangle.zip

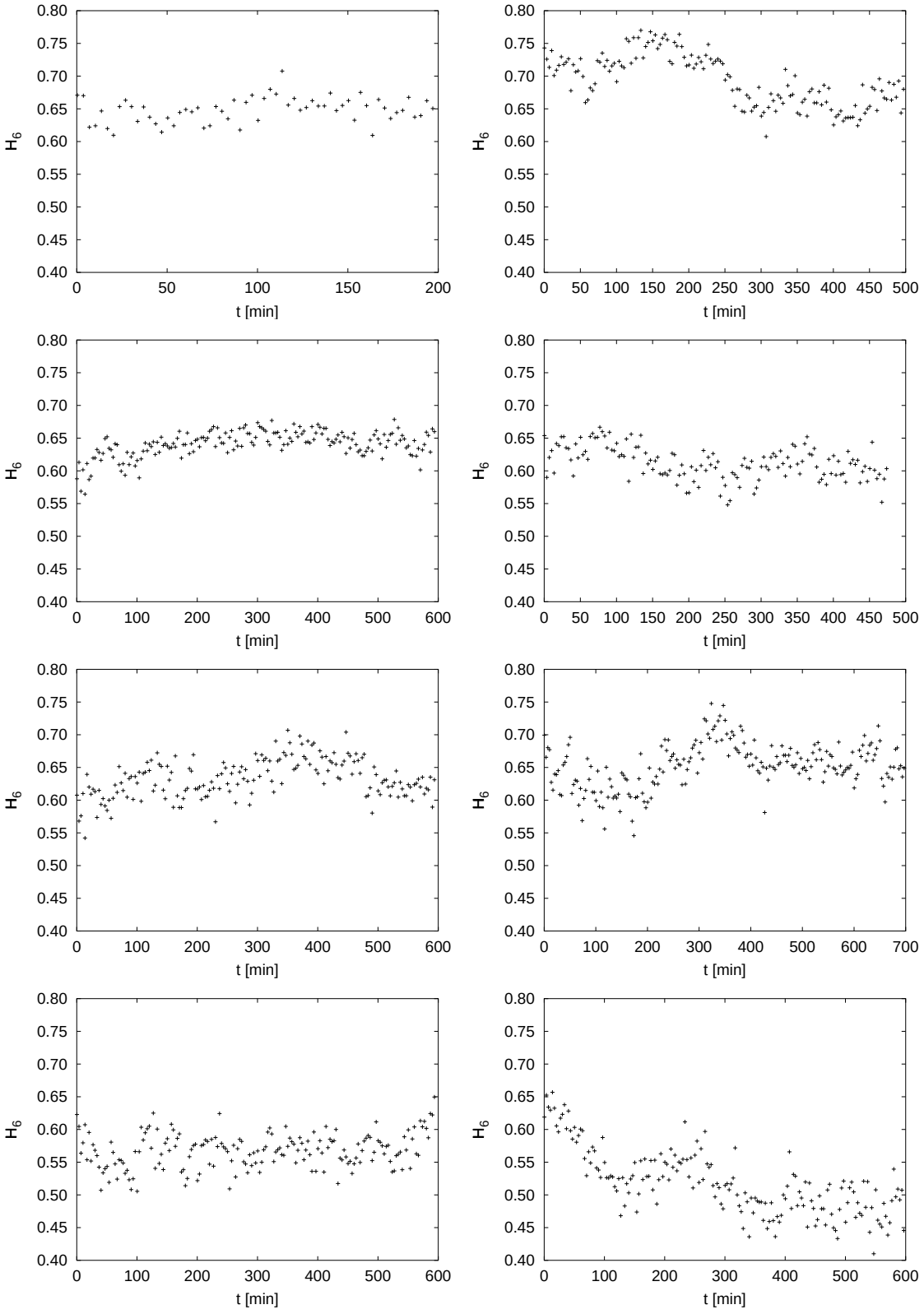


Abbildung 2.12: Es ist der zeitliche Verlauf des Anteils der Voronoizellen mit genau sechs Seiten H_6 für verschiedene Spannungen abgebildet. In der linken Spalte sind Ergebnisse bei einer Malonsäurekonzentration von $2mM$ in der rechten für eine Konzentration von $3mM$ dargestellt. Die Spannungen betrugen von oben nach unten jeweils 7.5 V, 10 V, 12.5 V und 20 V.

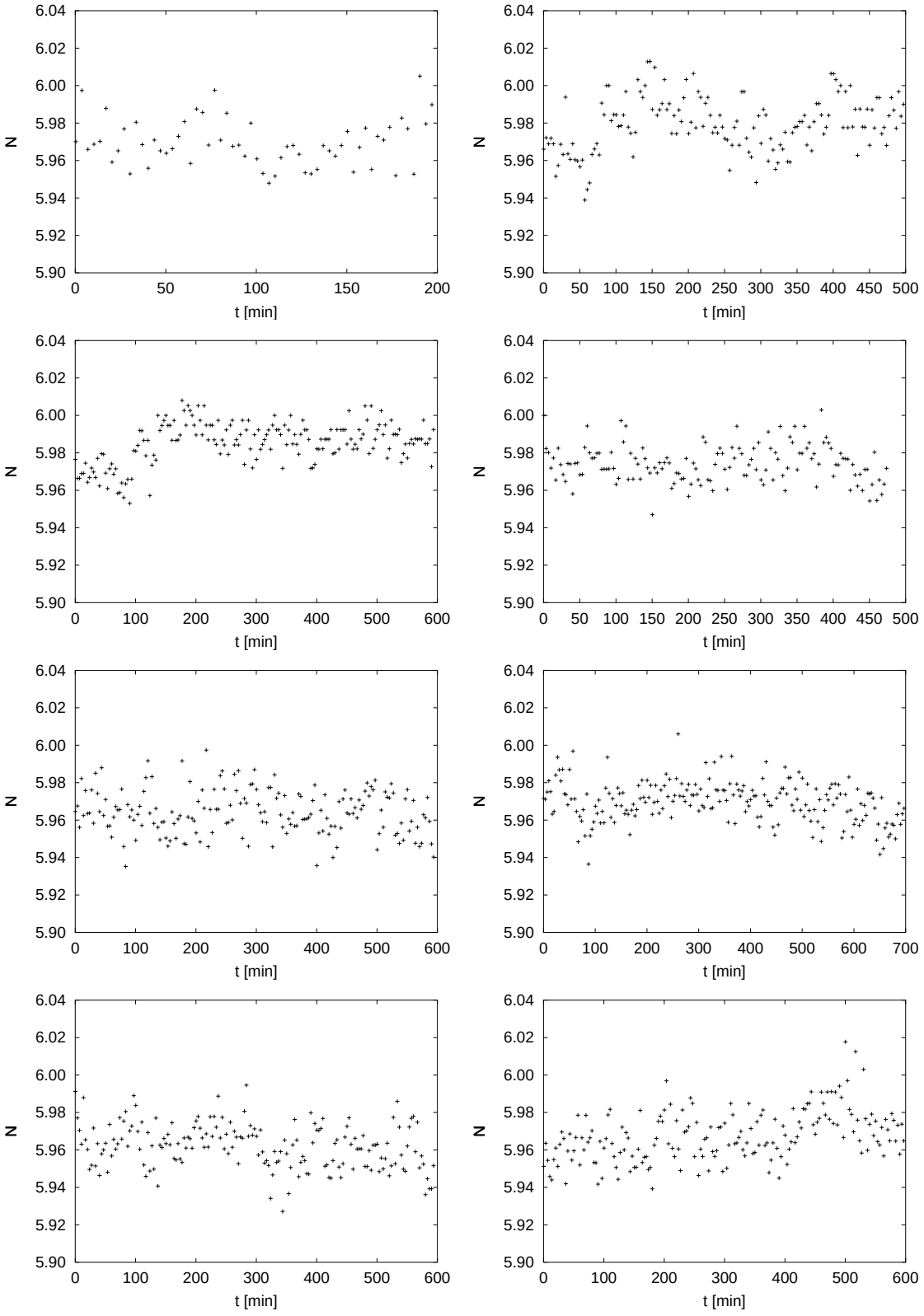


Abbildung 2.13: Die Abbildung zeigt den zeitlichen Verlauf der durchschnittlichen Seitenanzahl der Voronoizellen für verschiedene Spannungen. In der linken Spalte sind Ergebnisse bei einer Malonsäurerkonzentration von 2 mmol in der rechten für eine Konzentration von $3mM$ dargestellt. Die Spannungen betrugen von oben nach unten links und rechts jeweils 7.5 V, 10 V, 12.5 V und 20 V.

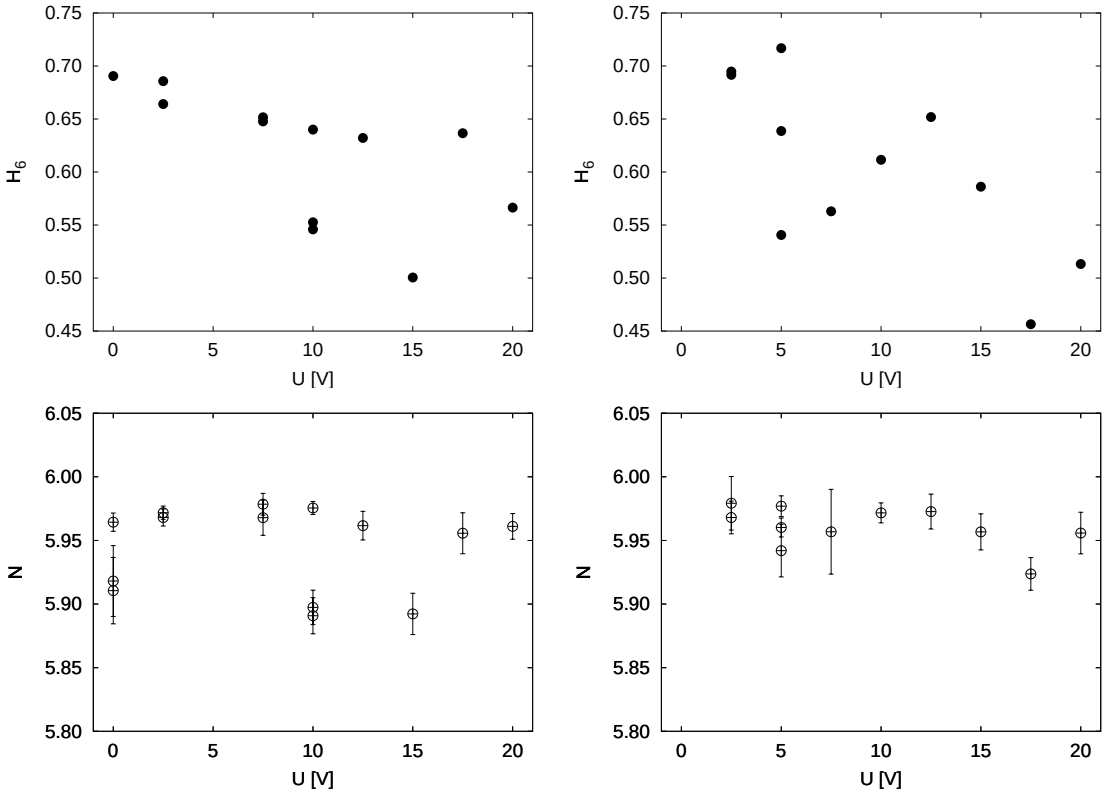


Abbildung 2.14: Der obere Teil der Abbildung zeigt den Anteil H_6 der Voronoizellen mit genau sechs Seiten an der Gesamtzahl aller Voronoizellen in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U. Die unteren beiden Abbildungen zeigen, die aus Histogrammen über die Anzahl der Seiten der Voronoizellen mittels Gaußfits erhaltenen durchschnittlichen Seitenanzahlen N in Abhängigkeit von der angelegten Spannung U. Die Malonsäurekonzentrationen betragen auf der linken Seite $2mM$ und auf der rechten $3mM$.

Es sind allerdings starke Schwankungen mit Ausreißern nach oben und unten zu erkennen, welche vermutlich auf Irregularitäten in den Pumpraten zurückzuführen sind. Neben der relativen Häufigkeit H_6 wurde die durchschnittliche Seitenzahl N der Polygone bestimmt. In Abbildung 2.13 ist der zeitliche Verlauf $N(t)$ bei konstanter Spannung für die zwei untersuchten Malonsäurekonzentrationen zu sehen. Der Wert bleibt im Verlauf des Experiments bis auf statistische Schwankungen konstant bei 5.98 und es sind keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit von der Konzentration der Malonsäure zu erkennen. Die unteren Graphen von Abbildung 2.14 zeigen die Abhängigkeit von N von der angelegten Spannung. Auch hier zeigt N keine Veränderung mit zunehmender Spannung. Dies weist daraufhin, daß es keinen kompletten Zusammenbruch des hexagonalen Grundmusters gibt. Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß der Ordnungsgrad der Muster im Verlauf der Experimente durch eine Zunahme von Defekten leicht abnimmt. Allerdings ist die Aussagekraft der Voronoianalyse durch die starke Streuung der Ergebnisse beschränkt und das elektrische Feld verursacht im wesentlichen eine Drift des hexagonalen Musters.

2.4.6 Fehlerquellen

Es gibt verschiedene Fehlerquellen, welche die Ergebnisse der Experimente beeinflußen können. Die Fehler betreffen sowohl die Durchführung der Versuche, als auch die Auswertung der Daten und sollen im Folgenden besprochen werden. Bei der Durchführung sind Ungenauigkeiten in der Präparation und Zuführung der Reaktionslösungen zum Reaktor ein wesentlicher Störfaktor. Die CDIMA-Reaktion ist in dem für die Experimente betrachteten Parameterbereich zwar relativ unempfindlich gegenüber geringen Schwankungen in den Konzentrationen von PVA und Iod, allerdings sind die Konzentrationen von Malonsäure und der Chlordioxid-Lösung wesentliche Bifurkationsparameter. Schon kleine Änderungen können hier einen signifikanten Einfluß auf die Dynamik haben. Fehler in der Konzentration der Malonsäurelösung können durch Ungenauigkeiten beim Einwiegen und Pipettieren entstehen. Die Chlordioxid-Stammlösung ist nicht stabil und unterliegt auch bei Lagerung bei tiefen Temperaturen somit einer ständigen Konzentrationsveränderung, daher wurde die Konzentration der Stammlösung unmittelbar vor dem Ansetzen neuer Lösungen spektrophotometrisch bestimmt. Die Lösung befand sich während des Experiments in einem mit Eis gefüllten Styroporbehälter, wodurch die Konzentration während der Dauer des Experiments weitgehend konstant ist. Schlechter zu kontrollieren sind jedoch die Fehler, welche durch die Verwendung von Peristaltik-Pumpen entstehen, da die Schläuche der Pumpen durch Iod und Chlordioxid angegriffen werden und eine Drift in der Pumpleistung von einigen Prozent pro Tag auftreten kann. Dieser Effekt kann durch nachregulieren der Andruckstärke und der Rotationsgeschwindigkeit nur ungenügend ausgeglichen werden. Ein zusätzliches Problem entsteht bei der Zuführung der Chlordioxid-Lösung durch einen geringen Verlust durch die Schläuche, welche aus Silikon bestehen und somit nicht völlig gasundurchlässig sind. Effekte, welche empfindlich von der Pumprate abhängen, wie z.B. die quantitative Bestimmung von Bifurkationspunkten, können mit einem solchen Aufbau daher nicht zuverlässig durchgeführt werden.

Schwankungen in der Temperatur beeinflussen sowohl die Ratenkonstanten, also die Kinetik der Reaktion, als auch den Diffusionskoeffizienten und können dadurch einen signifikanten Einfluß auf die Dynamik des Systems haben. Die Schwankungen der Temperatur (4 °C) wurden durch Kühlung des Reaktors in einem Wasserbad auf ± 0.5 °C begrenzt. Schwankungen dieser Größe haben keinen signifikanten Einfluß auf das Verhalten des Systems.

Bei der Bildaufnahme und Digitalisierung entstehen zusätzliche Fehler. Die Muster sind sehr kontrastarm, wodurch ein hohes Grundrauschen in den Daten vorhanden ist. Dieses kann teilweise durch die verwendeten Mittelungsverfahren kompensiert werden. Gleiches gilt für die nicht perfekt homogene Ausleuchtung, welche durch das adaptive Threshholding ausgeglichen werden kann. Da die Daten nicht in quantitative Konzentrationsverteilungen umgerechnet werden, sind die Fehlerquellen, die im Zusammenhang mit der Bildverarbeitung auftreten, für die Interpretation der Ergebnisse nicht wesentlich.

Kapitel 3

Modellrechnungen

Gegenstand des Kapitels ist die numerische Lösung des erweiterten Lengyel-Epstein Modells in einer und zwei räumlichen Dimensionen. Hierzu werden zunächst die Gleichungen des Modells wiederholt. Danach folgt eine Erläuterung und Diskussion der zur Lösung verwendeten numerischen Methoden. Im Anschluß werden die Auswertemethoden vorgestellt und die Ergebnisse der Rechnungen aufgeführt. Diese umfassen im eindimensionalen Fall Wachstum und Drift der Muster in Abhängigkeit von Feldstärke ϕ und der fiktiven Ladung α. Im zweidimensionalen Fall wird der Einfluß der beiden Parameter auf vollständig entwickelte Muster untersucht.

3.1 Modellsystem

Wie in Abschnitt 1.2 ab Seite 21 schon ausführlich erläutert, ist die Chemie der CDIMA Reaktion im wesentlichen gut verstanden und es existiert ein Modell, welches von Lengyel und Epstein etwa 1990 entwickelt wurde. Dieses Modell kann zu einem System von zwei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen vereinfacht werden:

$$\sigma \frac{\partial u}{\partial t} = a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = b\left(u - \frac{uv}{1+u^2}\right) + \delta \Delta v \tag{3.2}$$

Hierbei bezeichnen u und v die dimensionslosen Konzentrationen von I^- und ClO_2^-. a, b und σ sind dimensionslose Parameter, welche die Dynamik des Systems bestimmen. $\sigma = 1 + K[I_2][S]_0$, wobei K mit der Bindungskonstante des PVA-Triiodid-Komplexes korrespondiert und $[S]_0$ die Konzentration der Bindungsstellen pro Masseneinheit des Polymeres ist. Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von Chlordioxid und Iodid ist $\delta = D_{ClO_2^-}/D_{I^-}$. Der experimentelle Wert von $\delta = 1.07$ wurde in allen Rechnungen verwendet. Die Werte von $a = 9.50$, $b = 0.11$ und $\sigma = 26$ wurden durch numerische Lösung des kompletten Lengyel-Rabái-Epstein Modells (1.53) für den im Experiment verwendeten Reaktor (CSTR-Teil) unter Verwendung der entsprechenden Ausgangskonzentrationen und Flußraten bestimmt. Ergebnisse, die durch numerische Lösung dieses Systems erhalten wurden, zeigen eine gute qualitative und in gewissen Grenzen auch quantitative Übereinstimmung mit den Ex-

perimenten [RBD+99]. Zur numerischen Simulation des Einflusses von elektrischen Feldern wurden die beiden Gleichungen wie beschrieben erweitert:

$$\begin{aligned} \sigma\frac{\partial u}{\partial \tau} &= a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u - \alpha\phi\frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= b\left(u - \frac{vu}{1+u^2}\right) + \delta\Delta v - \delta\beta\phi\frac{\partial v}{\partial x} \end{aligned} \tag{3.3}$$

Hier sind ϕ das dimensionslose elektrische Feld, α und β die Ladungszahlen. Die Variablen α und β wurden eingeführt, um eine Möglichkeit zu haben den Einfluß verschiedener Werte des differentiellen Flusses von u (ClO_2^-) und v (I^-) zu studieren, die beide die Ladungszahl -1 besitzen.

3.2 Numerische Integration

3.2.1 Linienmethode

Die numerische Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichungen, welche das Verhalten des Systems beschreiben, spielt eine Schlüsselrolle zum Verständnis der Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen und zur Weiterentwicklung des Modells. Das zu betrachtende Modell besteht aus einem System nichtlinearer gekoppelter partieller Differentialgleichungen. Zur numerischen Lösung der Gleichungen wurde die sogenannte *Linienmethode* [Sch91, HV03, GR94] eingesetzt. Kern der Methode ist die Transformation der partiellen Differentialgleichungen in ein (großes) System gewöhnlicher gekoppelter Differentialgleichungen. Hierzu nimmt man eine Diskretisierung der Diffusions- und Advektionsterme auf einem endlichen Gitter vor, behält jedoch die zeitliche Ableitung bei. Das so erhaltene Gleichungssystem kann man dann unter Verwendung eines Programmpakets zur Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen numerisch integrieren. In dieser Arbeit wurde das frei verfügbare Paket CVODE [1] [CH94] verwendet.

Räumliche Diskretisierung

Der erste Schritt bei der Anwendung der Linienmethode für partielle Differentialgleichungen ist die Diskretisierung der räumlichen Operatoren. Hierzu schreibt man die Modellgleichungen als:

$$\partial_t \mathbf{c} = \mathcal{F}(\mathbf{c}) + \mathcal{L}\mathbf{c} \tag{3.4}$$

Hier ist $\mathbf{c} = \mathbf{c}(x, y, t)$ der Vektor der dynamischen Variablen $(u, v)^T$ und $\mathcal{F}$ ist:

$$\mathcal{F}(\mathbf{c}) = \left[\frac{1}{\sigma}(a - u - 4\frac{uv}{1+u^2}), b(u - \frac{uv}{1+u^2})\right]^T \tag{3.5}$$

$\mathcal{L}$ bezeichnet die Matrix der Ableitungen:

$$\mathcal{L} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sigma}(\Delta - \alpha\phi\frac{\partial}{\partial x}) & 0 \\ 0 & \delta(\Delta - \beta\phi\frac{\partial}{\partial x}) \end{pmatrix} \tag{3.6}$$

[1] http://www.netlib.org/ode/cvode.tar.gz

wobei Δ den eindimensionalen bzw. zweidimensionalen Laplace-Operator bezeichnet. Für die Funktion $\mathcal{F}$ werden ihre Werte auf einem Stützgitter (x_i, y_i) berechnet.

Laplace-Operator

Der Laplace-Operator kann im zweidimensionalen Fall durch eine Fünfpunkteform

$$\Delta \mathbf{c} \approx \frac{1}{h^2}(c_{ij+1} + c_{ij-1} + c_{i+1j} + c_{i-1j} - 4c_{ij}) \tag{3.7}$$

oder auch Neunpunkteform

$$\Delta \mathbf{c} \approx \frac{1}{6h^2}(c_{i+1j+1}+c_{i-1j-1}+c_{i+1j+1}+c_{i-1j-1}+c_{ij+1}+c_{ij-1}+c_{i+1j}+c_{i-1j}-20c_{ij}) \tag{3.8}$$

approximiert werden [HV03]. Wobei hier $\Delta x = \Delta y = h$ vorausgesetzt wird und somit $c_{ij} = c(ih, jh)$ gilt. Die letzte Approximation hat durch die Diagonalelemente eine grössere Invarianz und verringert den Einfluß der Symmetrie des Gitters im Vergleich zur Fünfpunkteform. Die Fehlerterme sind für die Fünfpunkteform durch:

$$\sigma_h^{[5]} = \frac{1}{12}h^2(c_{xxxx} + c_{yyyy}) + \mathcal{O}(h^4) \tag{3.9}$$

und die Neunpunkteform durch:

$$\sigma_h^{[9]} = \frac{1}{12}h^2(c_{xxxx} + 2c_{xxyy} + c_{yyyy}) + \mathcal{O}(h^4) \tag{3.10}$$

gegeben [HV03]. Mit $c_{x\ldots xy\ldots y}$ sind die entsprechenden partiellen Ableitungen bezeichnet. Auch hier zeigen sich die besseren Invarianzeigenschaften der Neunpunkteform in der Rotationsinvarianz des Fehlerterms. Bei genügend kleiner räumlicher Schrittweite ist der Unterschied jedoch vernachlässigbar. Für die Simulationen des räumlich zweidimensionalen Systems wurden im Inneren und am Rand des Gitters die Neunpunkteform verwendet und an den Eckpunkten die Fünfpunkteform.

Gradient

Der Effekt des elektrischen Feldes wird im zweidimensionalen Fall durch Terme der Form

$$\boldsymbol{\phi} \cdot \nabla c_k = \phi_x \frac{\partial c_k}{\partial x} + \phi_y \frac{\partial c_k}{\partial y} \qquad\qquad k = 1, \ldots, n \tag{3.11}$$

beschrieben. Da das elektrische Feld stets parallel zur x-Achse gewählt wurde, muß also nur die partielle Ableitung

$$\frac{\partial c}{\partial x} \tag{3.12}$$

diskretisiert werden. Vergißt man für einen Augenblick den Reaktions und Diffusionsterm, so erhält man eine *hyperbolische* partielle Differtialgleichung, welche üblicherweise in der Form:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \eta \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \tag{3.13}$$

geschrieben wird, wobei η die Geschwindigkeit des Flusses bezeichnet. Zur Diskretisierung des Gradiententerms bieten sich prinzipiell eine symmetrische Mittelpunktsform oder die *first order upwind* Form an [Sch91, HV03]. Bei der symmetrischen Form erhält man ausgehend von

$$\frac{1}{2h}\Big(c(x-h)-c(x+h)\Big) = -c_x - \frac{1}{6}h^2 c_{xxx} + \mathcal{O}(h^4) \tag{3.14}$$

für die diskretisierte Form

$$\frac{\partial c_{ij}}{\partial x} \approx \frac{c(i+1,j)-c(i-1,j)}{2h} \tag{3.15}$$

Bei der *first order upwind* Form geht man aus von der Entwicklung

$$\frac{1}{h}\Big(c(x-h)-c(x)\Big) = -c_x - \frac{1}{2}h c_{xx} + \mathcal{O}(h^2) \tag{3.16}$$

und erhält

$$\frac{\partial c_{ij}}{\partial x} \approx \frac{c(i+1,j)-c(i,j)}{h} \tag{3.17}$$

Beide Approximationen haben ihre speziellen Probleme, was man an den modifizierten Gleichungen sehen kann. So führt die *upwind* Approximation zu *numerischer Diffusion*

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \eta\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{2}\eta h c_{xx} \tag{3.18}$$

und bei der symmetrischen Approximation erhält man

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \eta\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{1}{6}\eta h^2 c_{xxx} \tag{3.19}$$

was zu einer Abhängigkeit der Phasengeschwindigkeit von der Wellenzahl führt, also zu Dispersion und somit zu Oszillationen in der Lösung. Diese Probleme treten vor allem bei Lösungen auf, welche nicht ausreichend glatt sind, wie z.B. Schockwellen. In Abbildung 3.1 sind die Ergebnisse der beiden Methoden bei der Integration eines einfachen Advektionsproblems mit der Anfangsbedingung $sin^{10}(2\pi(x-16)/30)$ zu sehen. Auf der linken Seite ist der Effekt der numerischen Diffusion und auf der rechten das Einsetzen zusätzlicher Oszillationen zu erkennen. Die Geschwindigkeit der Drift ist in beiden Fällen gleich. Bei den hier betrachteten periodischen Wellenmustern sind die Effekte vernachlässigbar. Für die Simulationen in der vorliegenden Arbeit wurde die *first-order-upwind* Diskretisierung gewählt. Da es sich bei dem zu lösenden Problem ohnehin um ein Reaktions-Diffusionsproblem handelt, entspricht die numerische Diffusion einer geringen zusätzlichen Ungenauigkeit im Diffusionskoeffizienten. Einzelne Simulationen mit dem kompletten System zum Vergleich mit der symmetrischen Diskretisierung lieferten identische Ergebnisse.

Randbedingungen

Als Randbedingungen kommen vor allem periodische und Neumann (No-Flux) in Betracht. Für den speziellen Fall, des hier betrachteten experimentellen Systems,

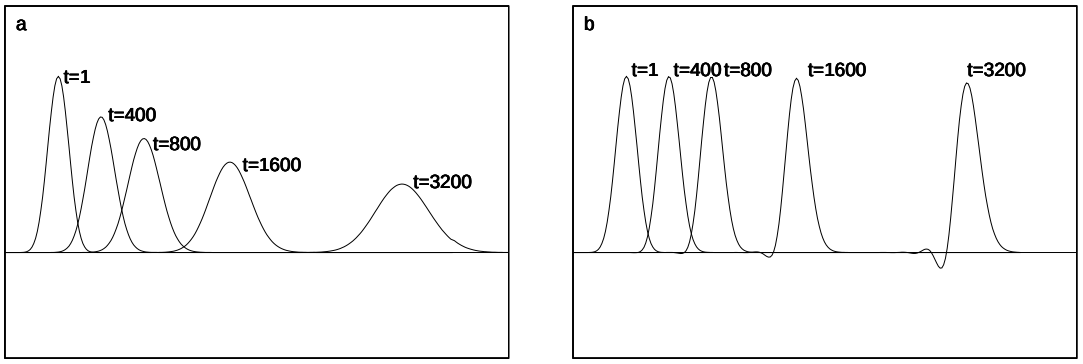


Abbildung 3.1: Links ist der Effekt der numerischen Diffusion bei dem *first-order-upwind* Verfahren und rechts das Entstehen zusätzlicher Oszillationen bei *symmetrischer* Diskretisierung des Gradiententerms dargestellt. Gezeigt ist die Entwicklung einer Anfangsbedingung der Form $sin^{10}(2\pi(x-16)/30)$ zu verschiedenen Zeitpunkten zwischen $t = 1$ und $t = 3200$.

mit einem elektrischen Feld parallel zur x-Achse wäre es jedoch auch physikalisch sinnvoll, links und rechts Dirichlet und oben und unten von Neumann Randbedingungen zu verwenden, da die Konzentrationen links und rechts durch die Kanäle mit den Elektroden als konstant angenommen werden können, oben und unten ist das System hingegen von impermeablen Wänden begrenzt. Im Allgemeinen ist der Einfluß der Randbedingungen bei der Lösung von partiellen Differentialgleichungen, welche Reaktions-Diffusions-Systeme beschreiben jedoch gering, vorausgesetzt, daß die charakteristische Wellenlänge der Muster klein ist gegen die Dimensionen des Systems. In dieser Arbeit wurden denn auch parallel zum Feld periodische und senkrecht No-Flux Randbedingungen verwendet. Setzt man ein quadratisches Gitter mit der Größe $L \times L$ und $h = L/N$ voraus, so erhält man dann für die periodischen Randbedingungen in x-Richtung:

$$\mathbf{c}(L, y, t) = \mathbf{c}(0, y, t) \tag{3.20}$$

Die No-Flux Bedingungen in der y-Richtung lassen sich durch Spiegeln erreichen, mit

$$\begin{aligned} \mathbf{c}(x, L, t) &= \mathbf{c}(L - 2h, y, t) \\ \mathbf{c}(x, 0, t) &= \mathbf{c}(2h, y, t) \end{aligned} \tag{3.21}$$

Es ergibt sich somit ein System gekoppelter gewöhnlicher Differentialgleichungen der allgemeinen Form:

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, \mathbf{x}, t) \tag{3.22}$$

Dieses kann nun zusammen mit den geeigneten Anfangs- und Randbedingungen mit dem oben genannten Paket zur numerischen Integration gewöhnlicher Differentialgleichungen gelöst werden.

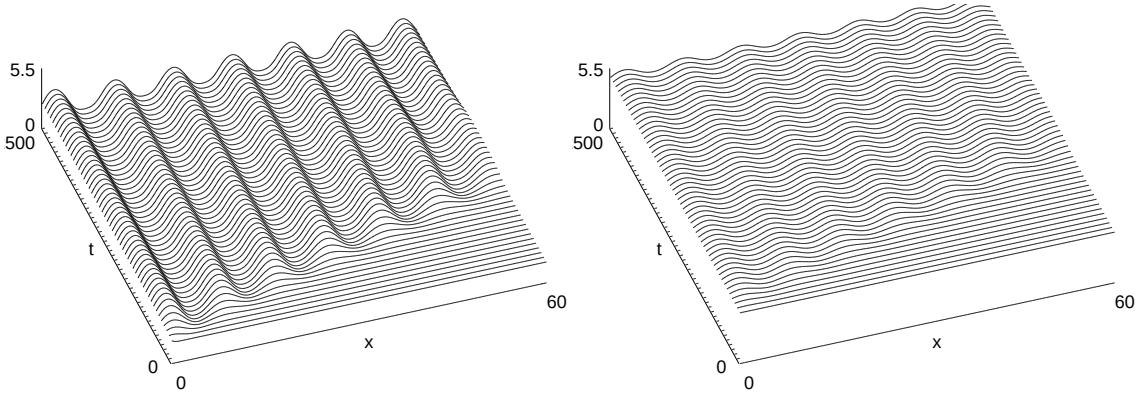


Abbildung 3.2: Die Abbildungen zeigen die zeitliche Entwicklung der Profile der Variablen u (links) und v (rechts) aus einer Störung am linken Rand. Die Ausbreitung des Musters erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit. Es entsteht ein stationäres räumlich periodisches Muster.

Dynamic Regridding

Zur Lösung des Systems in einem bewegten Gitter ist eine zeitliche Anpassung des Gitters notwendig. Da die Flußterme im wesentlichen einer Translation entsprechen, bietet sich an die Gleichungen in der Langrangeform [wou01] zu schreiben. Die Gitterpunkte sind dabei zeitabhängig und gegeben durch:

$$x_R = x_1 < x_2(t) < \cdots < x_i(t) < \cdots < x_N = x_R \tag{3.23}$$

Dadurch ergibt sich für die totale zeitliche Ableitung:

$$\dot{\mathbf{c}} = \frac{\partial \mathbf{c}}{\partial t} + \dot{x}\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, x, t) + \dot{x}\frac{\partial \mathbf{c}}{\partial x} \tag{3.24}$$

Die Geschwindigkeit des Gitters kann nun mittels einer gewöhnlichen Differentialgleichung $\dot{x} = g(t)$ vorgegeben werden. Für das hier betrachtete Problem ist die Geschwindigkeit mit der sich der Aktivator bewegt $\dot{x} = \alpha\phi/\sigma$ eine physikalisch sinnvolle Wahl. Der zusätzliche Gradiententerm wird wie oben beschrieben diskretisiert. Die Lösungen im bewegten System werden ausschließlich in der Diskussion betrachtet.

3.3 Eindimensionales System

Für Turingstrukturen im eindimensionalen System werden der Einfluß elektrischer Felder auf die Ausbreitung entstehender Muster (Abbildung 3.2) und auf voll ausgebildete Strukturen untersucht. Es zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Ausbreitung eines Musters von der Amplitude und Richtung des Feldes ϕ abhängt. Bei voll ausgebildeten Mustern erzwingt das Feld eine Drift der Muster. Die Richtung und Geschwindigkeit der Drift hängt von Feldstärke ϕ und Ladungszahl α ab.

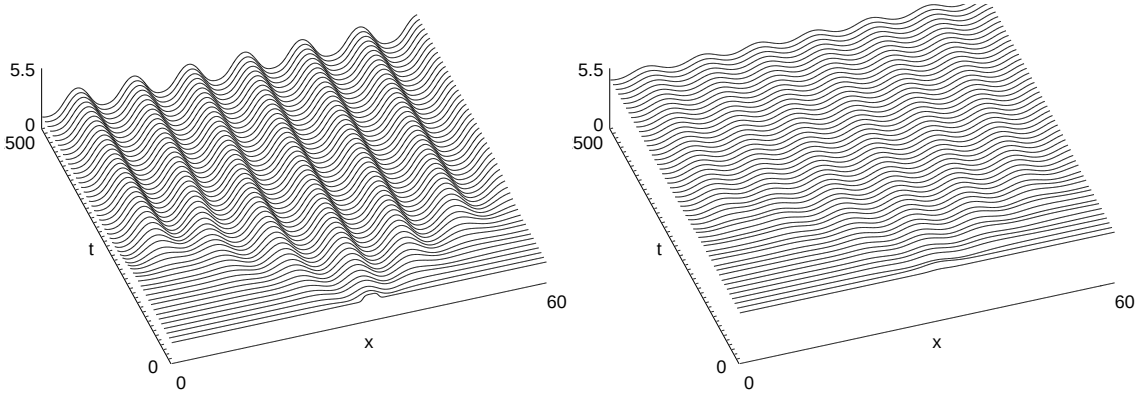


Abbildung 3.3: Die Abbildungen zeigen die zeitliche Entwicklung der Profile der Variablen u (links) und v (rechts) bei $\phi = 0.1$ und $\alpha = 1$ aus einer Störung von u in der Mitte. Die Ausbreitung ist in Richtung der positiven x-Achse beschleunigt.

3.3.1 Wachstumsgeschwindigkeit als Funktion von ϕ

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit entstehender eindimensionaler Turingmuster von der Amplitude des elektrischen Feldes und der fiktiven Ladung α des Aktivators u untersucht. Hierzu wurde ϕ für Werte von $\alpha \in [1.0, 2.0]$ zwischen -0.1 und 0.1 in Schritten von $\delta\phi = 0.01$ variiert.

Bestimmung der Ausbreitungsgeschwindigkeit

Für jedes Paar (ϕ, α) wurde die Geschwindigkeit mit welcher sich die Störung ausbreitet mit folgender Methode berechnet: Zunächst wurde die Einhüllende der Maxima des sich ausbreitenden Musters bestimmt. Dazu wurde an die Maxima, welche mit Hilfe eines C-Programms detektiert wurden, ein Tangenshyperbolicus mittels der *Marquardt-Methode* [BR03] angefittet:

$$f(x) = a(\tanh(c(b - x)) + 1) + d \tag{3.25}$$

Die Position der Front eines in die positive Richtung wachsenden Musters zu einem gegebenen Zeitpunkt wurde definiert als der Schnittpunkt der Tangente im Wendepunkt von $f(x)$ mit:

$$\lim_{x \to \infty} a(\tanh(c(b - x)) + 1) + d \tag{3.26}$$

und berechnet sich zu:

$$x_{front} = \frac{1}{c} + b \tag{3.27}$$

Aus den aufeinander folgenden Positionen der Front wurde die Geschwindigkeit mittels linearer Regression bestimmt. Die einzelnen Schritte sind in Abbildung 3.4 anhand eines typischen Beispiels verdeutlicht. Der Vorgang wurde durch *Shell-* und *AWK*-Scripte weitgehend automatisiert.

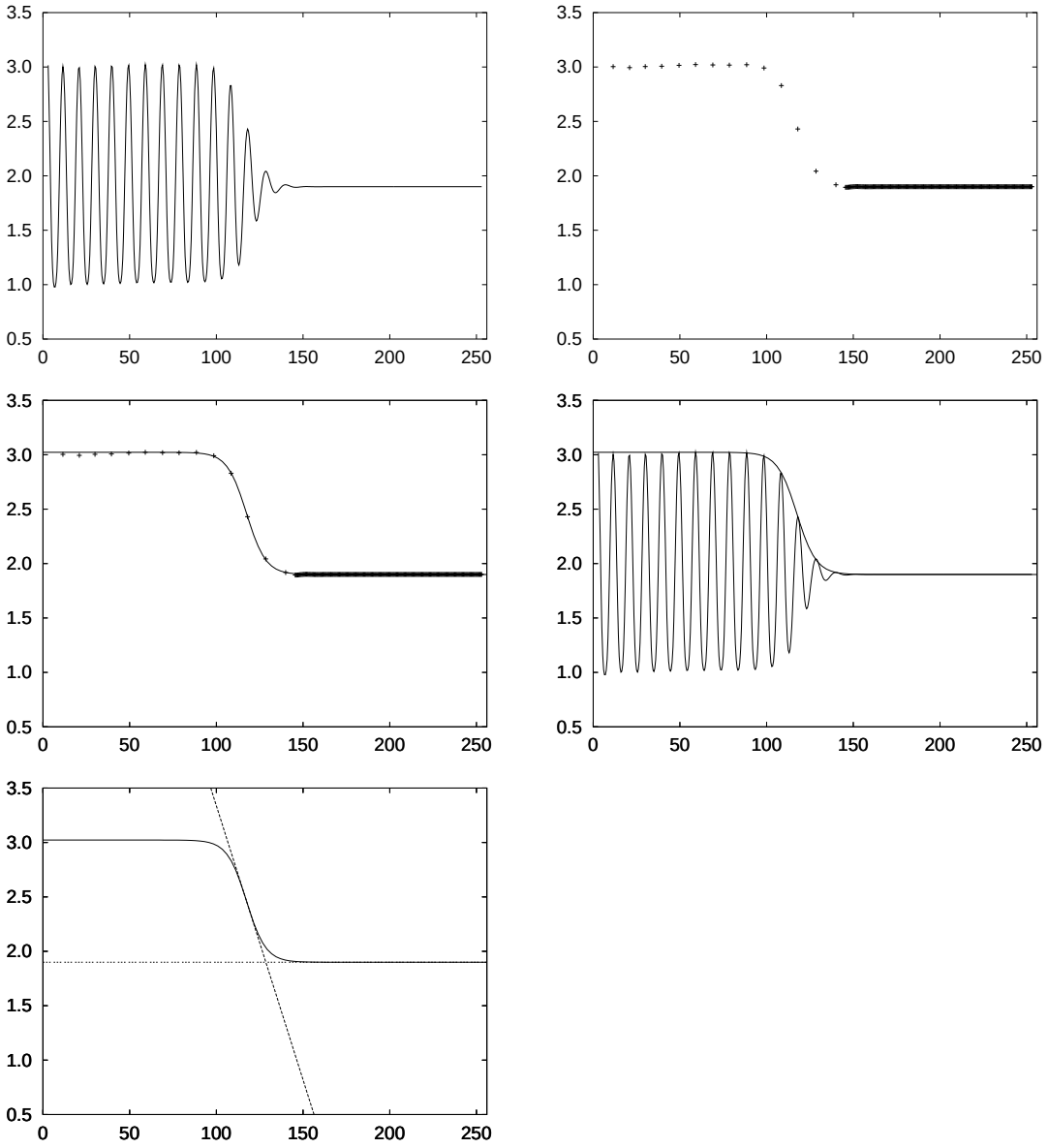


Abbildung 3.4: Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit. Zunächst werden die Maxima bestimmt, danach an diese $f(x) = a(\tanh(c(b-x))+1)+d$ gefittet. Dadurch erhält man die Einhüllende. Die Position der Front ist definiert als Schnittpunkt der Tangente im Wendepunkt mit $\lim_{x\to\infty} f(x)$.

Ergebnisse

Die Gleichungen wurden wie oben schon erwähnt für Werte der Ladung α des Aktivators u zwischen $\alpha = 1.0$ und $\alpha = 2.0$ für Amplituden des Feldes ϕ zwischen $\phi = -0.10$ und $\phi = 0.10$ gelöst. Der Bereich der Amplituden wurde so gewählt, daß der zusätzliche Fluß der Ionen nur eine Störung der Diffusion darstellt und nicht die Dynamik des Systems dominiert.

Es zeigt sich, daß das qualitative Verhalten des Systems im betrachteten Bereich unabhängig von der fiktiven Ladung α ist. Falls der induzierte Fluß und die Wachstumsgeschwindigkeit parallel sind, so ist die Geschwindigkeit des Wachstums

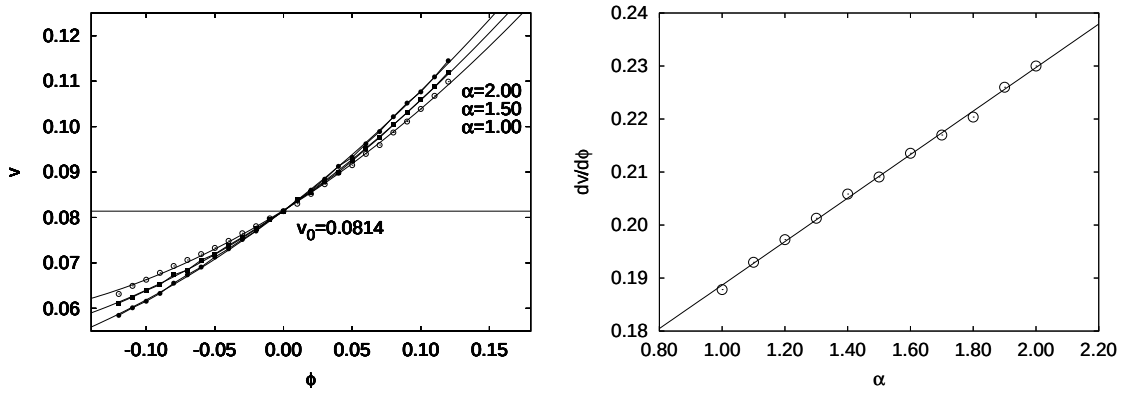


Abbildung 3.5: Links ist die Wachstumsgeschwindigkeit der Musters nach einer Initialisierung am Rand in Abhängigkeit von ϕ für verschiedene α aufgetragen. Dabei wurde ϕ in Schritten von $\Delta\phi = 0.01$ verändert. Die angefitteten Parabeln schneiden sich bei $\phi = 0$ in $v \approx 0.0814$. Rechts ist die Ableitung der Geschwindigkeit für $\phi = 0$ für verschiedene $\alpha \in [1.0, 2.0]$ dargestellt.

in Abhängigkeit von der Amplitude des Feldes grösser, falls Fluß und Richtung des Wachstums antiparallel sind, so wächst das Muster langsamer als ohne Feld, wie in Abbildung 3.3 dargestellt. Es ergibt sich ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Amplitude des Feldes und Geschwindigkeit der Ausbreitung des Musters. Der Wert von α hat nur einen geringen quantitativen Einfluß auf die Dynamik, wie der linke Teil der Abbildung 3.5 zeigt. Um den Einfluß von α auf die Wachstumsgeschwindigkeit des Musters besser zu quantifizieren wurde die Änderung von $v(\phi)$ bei $\phi = 0$ bestimmt. Dazu wurde zunächst an die einzelnen Kurven ein Polynom zweiter Ordnung gefittet:

$$v(\phi) = a(\phi - b)^2 + c \tag{3.28}$$

und die Ableitung im Nullpunkt berechnet:

$$v'(0) = -2ab \tag{3.29}$$

Es zeigt sich, daß ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Änderung der Geschwindigkeit und der fiktiven Ladung des Aktivators besteht, wie im rechten Teil der Abbildung 3.5 dargestellt.

3.3.2 Drift als Funktion von ϕ und α

In diesem Abschnitt wird der Einfluß des elektrischen Feldes auf vollständig ausgebildete Muster untersucht. Es wird die Abhängigkeit der vom Feld induzierten Drift des Musters von der Amplitude des elektrischen Feldes für verschiedene Werte der fiktiven Ladung α des Aktivators u bestimmt.

Bestimmung der Driftgeschwindigkeit

Die Driftgeschwindigkeit wird aus der zeitlichen Entwicklung der Profile folgendermaßen bestimmt: Zunächst werden die Gitterpunkte mit den lokalen Maxima der

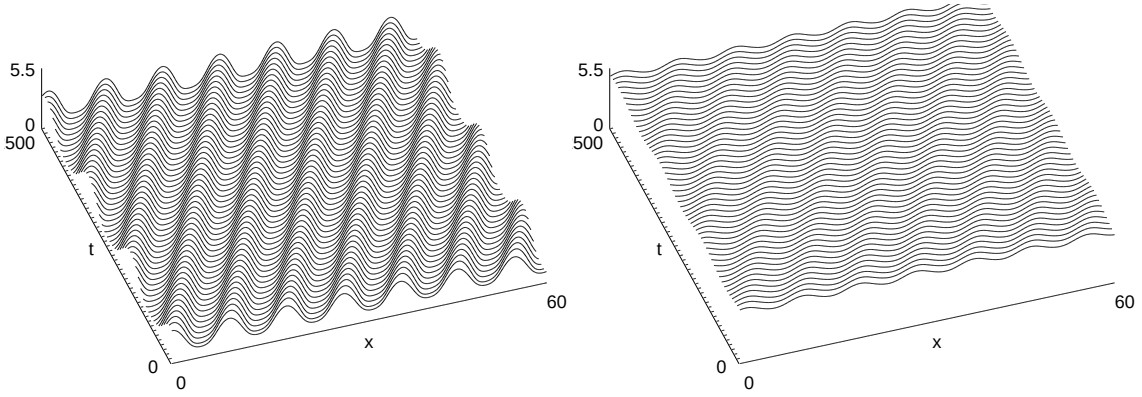


Abbildung 3.6: Die Abbildungen zeigen die zeitliche Entwicklung der Profile der Variablen u (links) und v (rechts) bei $\phi = 0.6$ und $\alpha = 1$. Das Muster driftet mit konstanter Geschwindigkeit nach rechts.

Variablen u bestimmt. Die wahre Lage des Maximums muß jedoch nicht genau mit einem der Gitterpunkte übereinstimmen. Daher wird wird das Maximum mittels *Lagrange Interpolation* [DeV94] ermittelt. Hierzu wird ein Polynom zweiter Ordnung durch die Werte $u(x_0)$, $u(x_1)$ und $u(x_2)$ gelegt, wobei x_1 ein Gitterpunkt mit einem lokalen Maximum von u ist und x_0 und x_2 dessen linker und rechter Nachbar sind.

$$p(x) = a(x - x_2)^2 + b(x - x_2) + c \tag{3.30}$$

a,b und c ergeben sich aus:

$$\begin{aligned} c &= f(x_2) \\ b &= \frac{(x_0 - x_2)^2[f(x_1) - f(x_2)] - (x_1 - x_2)^2[f(x_0) - f(x_2)]}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)(x_1 - x_2)} \\ a &= \frac{(x_1 - x_2)[f(x_0) - f(x_2)] - (x_0 - x_2)[f(x_1) - f(x_2)]}{(x_0 - x_1)(x_0 - x_2)(x_1 - x_2)} \end{aligned} \tag{3.31}$$

Danach berechnet sich mit $\frac{d}{dx}p = 0$ die Lage des Maximums x_{max} zu:

$$x_{max} = x_2 - \frac{b}{2a} \tag{3.32}$$

Die Maxima werden für jede Zeile des Time-Space-Plots bestimmt und verfolgt. Dadurch erhält man die Bahn der einzelnen Maxima. Die Geschwindigkeit der Drift ergibt sich aus der Steigung der angefitteten Geraden.

Ergebnisse

Anfangsbedingung war in allen Simulationen ein vorher berechnetes räumlich periodisches Muster. Dieses Muster besitzt eine Wellenlänge von $\lambda \approx 9.24$ und ist bei $\phi = 0$ stationär. Bei Werten von $\phi > 0$ gibt es einen Übergang zu einem zeitabhängigen Muster. Die Muster driften mit einer von ϕ abhängigen konstanten

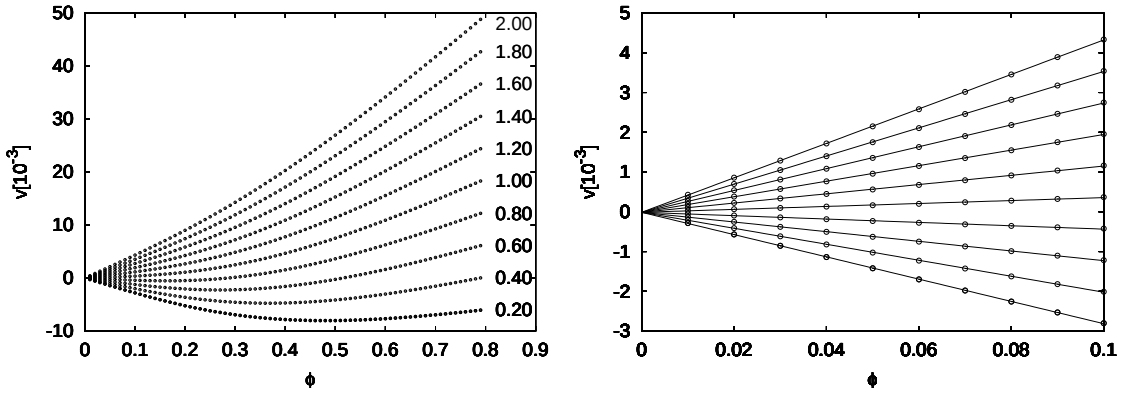


Abbildung 3.7: Die Abbildungen zeigen eine Zusammenstellung der Driftgeschwindigkeiten v in Abhängigkeit vom Parameter ϕ für verschiedene $\alpha \in [0.2, 2.0]$. Hierbei wurde ϕ in Schritten von $\Delta\phi = 0.01$ verändert. Der rechte Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt aus der linken mit angefitteten Geraden.

Geschwindigkeit. Für kleine Werte von ϕ ist die Driftgeschwindigkeit v eine lineare Funktion, wie in der rechten Teilabbildung von Abbildung 3.7 ersichtlich. Dies ist in Übereinstimmung mit Beobachtungen in anderen Systemen [MR95], wie z.B. dem Puschinatormodel [RZ84] der Belousov-Zhabotinsky Reaktion. Aus der linken Teilabbildung von 3.7 geht hervor, daß der Anstieg der Geschwindigkeit für größere Werte von ϕ nicht mehr linear ist, sondern stärker wächst. Es ist darüberhinaus ersichtlich, daß der genaue Verlauf der Kurven v(ϕ) von der Ladungszahl α abhängt. In Abbildung 3.8 sind die Profile von Aktivator und Inhibitor für verschiedene ϕ aufgetragen, dabei ist das Profil des Inhibitors nach unten verschoben, um den visuellen Vergleich der beiden Kurven zu vereinfachen. Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß eine Verschiebung der beiden Profile gegeneinander eintritt, welche mit steigender Amplitude von ϕ zunimmt. Gleichzeitig verändert sich das Profil von einem nahezu sinusförmigen symmetrischen Profil zu einem asymmetrisch mit klar unterscheidbaren Wellenrücken und Wellenfront. Es ist also eine Entkopplung von Aktivator und Inhibitor durch den differentiellen Fluß eingetreten. Dies wird auch in der Auftragung 3.9 deutlich. Hier sind jeweils die Konzentrationen von $u(x)$ und $v(x)$ für ein Profil in Abhängigkeit von ϕ gegeneinander aufgetragen. Es ergibt sich eine Art Phasenraumdarstellung, in welcher der Übergang von einem symmetrischen Wellenprofil, bei dem ein Wert von u genau einem Wert von v entspricht, zu einem asymmetrischen, bei welchem einem Wert von u verschiedene Werte in Wellenfront und Wellenrücken zugeordnet sind, dargestellt ist. Aus den Abbildungen kann man schließen, daß die Drift der Muster eine Folge der Entkopplung von Aktivator und Inhibitor durch die eingeführten Driftterme ist. Wobei es wesentlich ist, daß die Geschwindigkeit der Drift für die beiden Spezies verschieden ist, da ansonsten die Gleichungen nur einer Transformation in ein bewegtes Bezugssystem entsprechen würden [Far93], bei welcher allerdings keine Asymmetrien in den Profilen auftreten und auch keine echte Änderung der Dynamik zu erwarten ist [KMDB97, KM00, BKMS00].

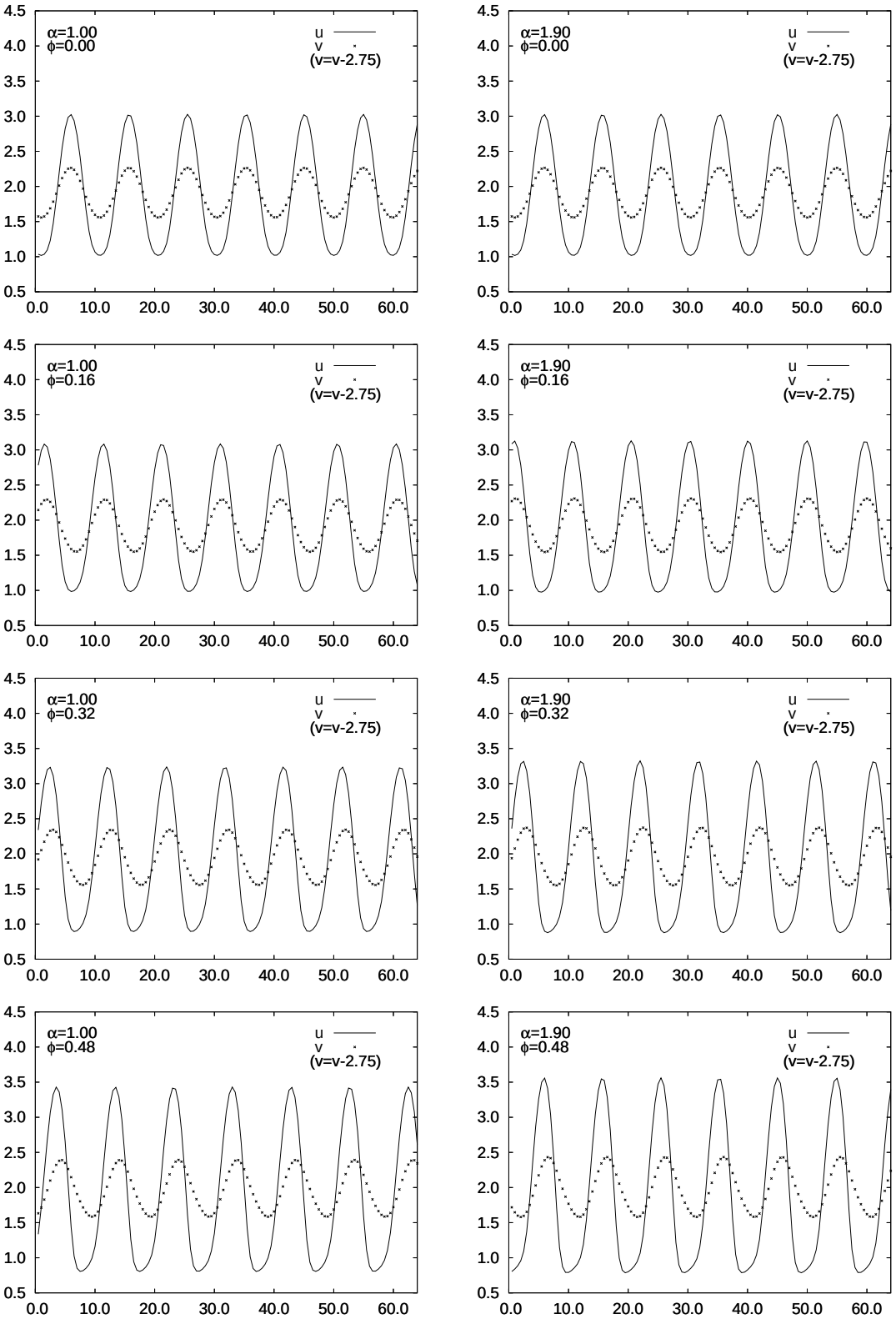


Abbildung 3.8: Profile von u und v für verschiedene Werte von $\phi \in [0, 0.48]$, bei $\alpha = 1.00$ (links) und $\alpha = 1.90$ (rechts). Mit steigendem ϕ zeigt sich eine Phasenverschiebung und zunehmende Asymmetrie der Profile. Die v-Kurven wurden um 2.75 Einheiten nach unten verschoben, um den visuellen Vergleich der Phasenlage zu erleichtern.

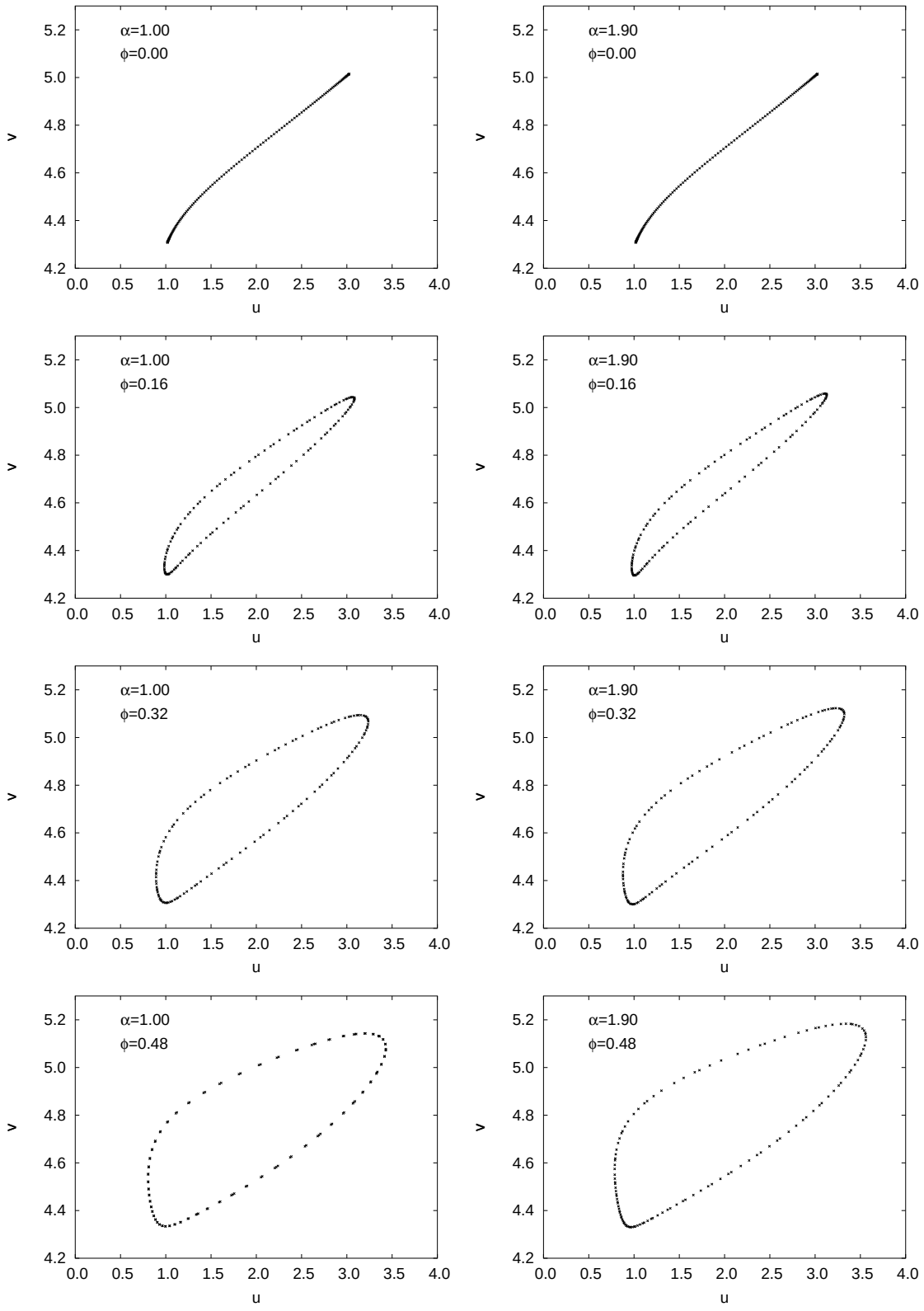


Abbildung 3.9: Auftragung von v gegen u für verschiedene Werte von $\phi \in [0, 0.48]$, bei $\alpha = 1.00$ (links) und $\alpha = 1.90$ (rechts). Mit steigendem ϕ entwickelt sich eine Phasenverschiebung von u und v.

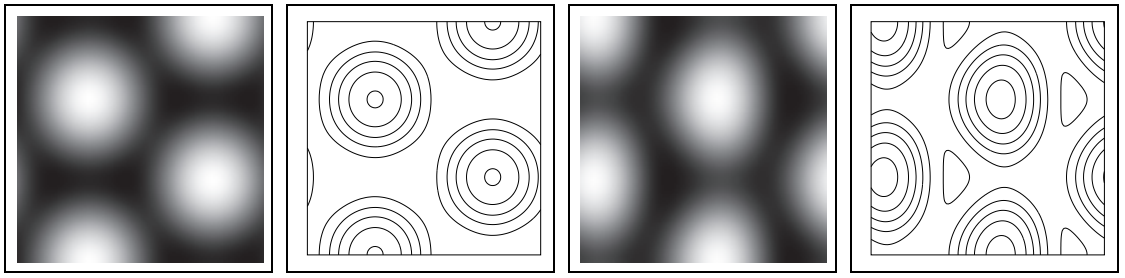


Abbildung 3.10: Links ist die Ausgangsbedingung des Aktivators für die räumlich zweidimensionalen Simulationen gezeigt. Sie besteht in einem regelmäßigen Muster kreisförmiger Gebiete. Die Grauwerte sind proportional des Wertes der Variablen u. Rechts ist die Entwicklung nach $\tau = 3600$ bei $\phi = 0.50$ und $\alpha = 1.0$ gezeigt. Hier sind die Gebiete von links nach rechts, also in Flußrichtung gedriftet ($\alpha\phi = 0.50 > 0$). Die Deformation der Bereiche ist klar zu erkennen. Die Parameter für die Simulationen waren: Seitenlänge des Gitters $L = 16$, Anzahl Gitterpunkte $N = 128$ und $\phi = 0$ bzw. $\phi = 0.50$ und $\alpha = 1.0$. Die Randbedingungen in horizontaler Richtung sind periodisch und in vertikaler No-Flux. Die Kontourlevel sind links: 1.5, 2.0 2.5, 3.0 und 3.5 rechts: zusätzlich 1.0.

3.4 Zweidimensionales System

Bei der Simulation des räumlich eindimensionalen Systems stand die Entwicklung der Muster unter Einfluß des elektrischen Feldes und die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von α und der Amplitude des Feldes ϕ im Mittelpunkt. Bei den Rechnungen zu dem zweidimensionalen System wird der Einfluß des Feldes auf ein vollständig entwickeltes Muster untersucht, um einen Vergleich mit den im experimentellen Teil vorgestellten Ergebnissen zu ermöglichen. Dazu wird zunächst das Muster des experimentellen Systems reproduziert und als Anfangsbedingung für die Rechnungen mit verschiedenen Werten der Parameter α und ϕ gewählt. Die Anfangsbedingungen sind in Abbildung 3.10 links in Form einer skalierten Grauwertverteilung und als Konturplot der Variablen u zu sehen. Zur Berechnung der Anfangsbedingungen erfolgte eine Initialisierung eines 128×128 großen Feldes der Seitenlänge $L = 16$ mit einer Zufallsverteilung um den Fixpunkt (u_{ss}, v_{ss}) des homogenen Systems:

$$(u_s, v_s) = (u_s, 1 + u_s^2) = \left(\frac{a}{5}, 1 + \frac{a^2}{25}\right) \tag{3.33}$$

Aus der Initialisierung entwickelt sich ein im wesentlichen hexagonales Muster aus kreisförmigen Gebieten mit einer Wellenlänge $\lambda \approx 9.39$, was reskaliert einer Wellenlänge von $\lambda \approx 0.39$ mm entspricht. Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Untersuchungen der Abhängigkeit der Richtung und Geschwindigkeit der Drift von ϕ und α vorgestellt. Danach wird die Amplitude der Muster als Funktion von ϕ und α untersucht und in diesem Zusammenhang der Übergang von einem hexagonalen Muster zu einem Streifenmuster dargestellt.

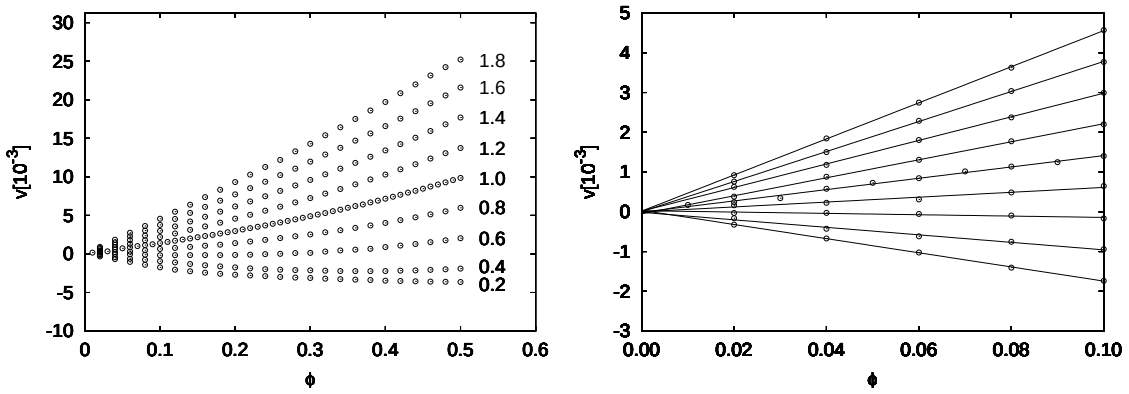


Abbildung 3.11: Die Abbildungen zeigen eine Zusammenstellung der Driftgeschwindigkeiten v für das räumlich zweidimensionale System in Abhängigkeit vom Parameter ϕ für verschiedene $\alpha \in [0.2, 1.8]$. Hierbei wurde ϕ in Schritten von $\Delta\phi = 0.02$ (bzw. 0.01 bei $\alpha = 1.0$) verändert. Der rechte Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt aus der linken mit angefitteten Geraden.

3.4.1 Drift als Funktion von ϕ und α

Hier wird die Abhängigkeit der Drift von der Amplitude des Feldes ϕ für verschiedene α untersucht. Dazu wurde das Gleichungssystem 3.3 mit denselben Parametern wie im eindimensionalen Fall auf einem Feld mit der Seitenlängen $L = 16$ für Zeiten τ bis zu $\tau = 3600$ integriert. Im Verlauf der Simulation wurden in Abständen von $\Delta\tau = 10$ die Werte der Variablen u und v als Funktion des Ortes in ein File geschrieben. Die Auswertung der Geschwindigkeit erfolgte auf der Grundlage dieser Daten und wurde mit demselben Verfahren durchgeführt, mit welchem die experimentellen Daten ausgewertet wurden. Aufgrund der kleinen Ausdehnung des Feldes und der damit verbundenen geringen Anzahl an Gebieten, wurde hier auf die Voronoianalyse und das Erstellen eines Geschwindigkeitsfeldes verzichtet. Abbildung 3.11 zeigt die Geschwindigkeit, mit welcher die Gebiete driften, als Funktion von ϕ für verschiedene α. Die Abhängigkeit des Betrags der Geschwindigkeit ist für kleine Werte von ϕ nahezu linear, wie aus dem rechten Teil der Abbildung 3.11 deutlich hervorgeht. Die Richtung der Geschwindigkeit ist sowohl von α als auch von ϕ abhängig. Der Wert von $\alpha \approx 0.6$ stellt hierbei eine Grenze dar oberhalb derer die Drift der Gebiete mit dem Fluß von u und v übereinstimmt. Für Werte $\alpha \leq 0.6$ erfolgt die Drift hingegen für kleine ϕ stets gegen den Fluß, wobei der Betrag der Geschwindigkeit zunächst mit wachsendem ϕ ansteigt um dann wieder abzunehmen. Der Maximalwert von ϕ wurde bei der Auswertung der Geschwindigkeit auf $\phi = 0.5$ beschränkt, da bei höheren Werten in Abhängigkeit von α ein Übergang zu einem Streifenmuster erfolgt und die verwendete Definition der Geschwindigkeit nicht mehr gültig ist.

3.4.2 Übergang von Punktmuster zu Streifen

In den Simulationen zeigte sich, daß das Punktmuster bei höheren Werten von ϕ seine Stabilität verliert und in ein Muster aus zum Fluß senkrechten Streifen übergeht. Um

diesen Übergang näher zu charakterisieren wurde die zeitliche Entwicklung der Amplitude der Muster für gegebenes ϕ untersucht. Zusätzlich wurde die Abhängigkeit der Amplitude von ϕ für ein $\tau = 3600$ (Ende der Simulation) betrachtet.

In Abbildung 3.12 sind die Amplituden von u und v zum Zeitpunkt $\tau = 3600$ als Funktion von ϕ für vier verschiedene Werte von α dargestellt. Die Amplitude von u steigt für kleine ϕ zunächst nur leicht an und ändert sich bei $\phi \approx 0.60$ sprunghaft auf einen wesentlich höheren Wert. Der genaue Verlauf des Übergangs hängt hierbei von α ab. Bei kleinem α erfolgt ein steiler Anstieg zu höheren Amplituden wohingegen bei größeren Werten zunächst ein Absinken der Amplitude zu verzeichnen ist. Die Ursache für diesen Verlauf ist einerseits in der begrenzten Dauer der Simulation begründet und läßt sich aus der zeitlichen Entwicklung der Amplitude der Mustern in Abbildung 3.13 ablesen. Andererseits unterscheidet sich die Phänomenologie der Übergänge bei kleinen und großen α, wie in den Abbildungen 3.14 und 3.15 gezeigt ist. In Abbildung 3.14 ist der zeitliche Verlauf des Zusammenbruchs des Punktmusters für $\alpha = 0.20$ und $\phi = 0.78$ dargestellt. Die Punkte beginnen zunächst entgegen der Richtung des Flußes von u und v zu driften. Dabei verändern die kreisförmigen Gebiete ihre Form zu Ellipsen deren kleine Halbachse parallel zum Fluß ist. Schließlich verbinden sich die Gebiete zu einem vertikalen Streifen, der ebenfalls entgegen der Richtung des Fluß driftet. Die Wellenlänge des entgültigen Musters ist wesentlich größer als die des ursprünglichen Punktmusters. Die zeitliche Dauer der abgebildeten Sequenz erstreckt sich bis $\tau = 3000$. Vergleicht man hiermit den in Abbildung 3.15 dargestellten Übergang bei $\alpha = 1.40$ und $\phi = 0.78$, so fällt zunächst auf, daß die Punkte jetzt in Richtung des Fluß driften. Auch hier verändern die Gebiete ihre Form wie oben. Allerdings ist der Übergang selbst weniger dramatisch, die Punkte verbinden sich zu einem Streifenmuster welches eine vergleichbare Wellenlänge wie das ursprüngliche Muster hat. Hier erstreckt sich die abgebildete Sequenz nur bis $\tau = 2100$, der Übergang zu Streifen ist also schneller abgeschlossen, allerdings dauert es länger bis sich die Amplitude stabilisiert. Die in 3.13 abgebildeten Beispiele zeigen, daß die Veränderung der Amplitude von u für eine gegebenes ϕ nicht monoton steigend verläuft, sondern beim Übergang zu ihrem entgültigen Wert zunächst absinkt und diesen über Oszillationen erreicht. Wird die Simulation beendet bevor der stabile Wert erreicht wird, so erhält man einen zu niedrigen Wert. Dieser Effekt ist bei größeren α stärker ausgeprägt als bei kleinen, da der Übergang bei diesen früher erfolgt und die Oszillationen kleiner sind.

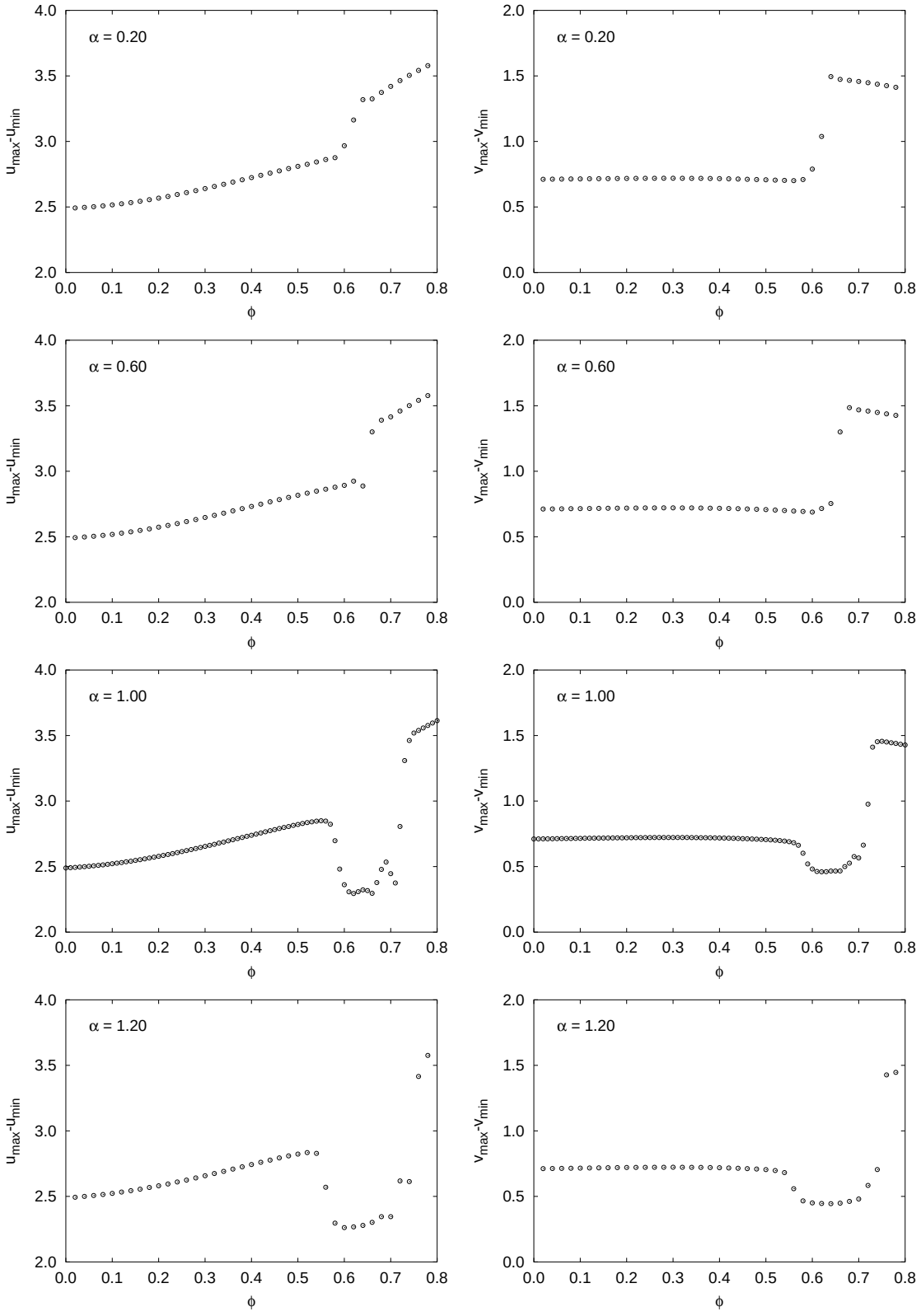


Abbildung 3.12: Dargestellt ist die Abhängigkeit der Amplituden von u (links) und v (rechts) für $\tau = 3600$ von ϕ und verschiedene α zwischen 0.20 und 1.20.

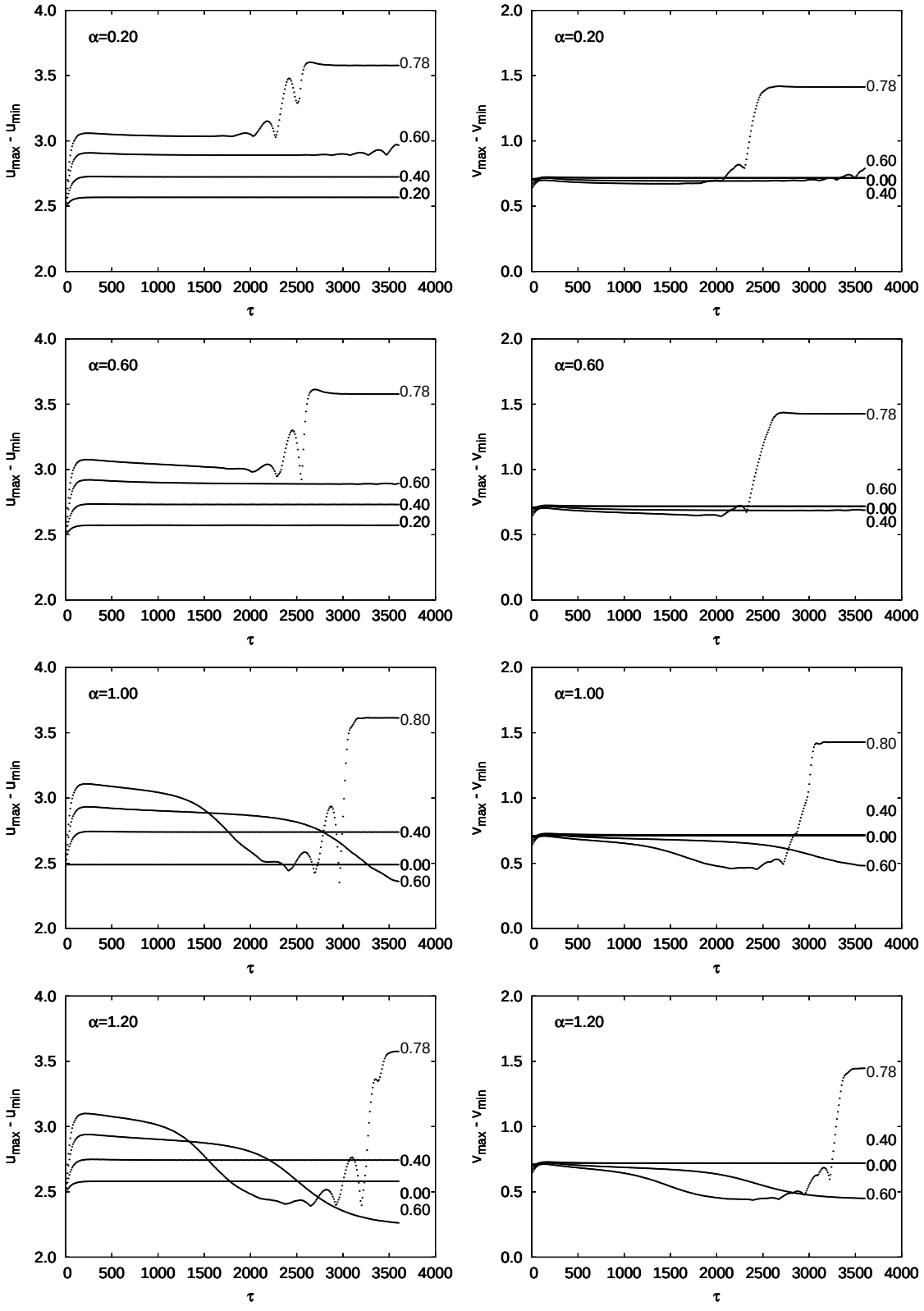


Abbildung 3.13: Dargestellt ist die Zeitabhängigkeit der Amplitude von u (links) und v (rechts) für verschiedene ϕ und α zwischen 0.20 und 1.20.

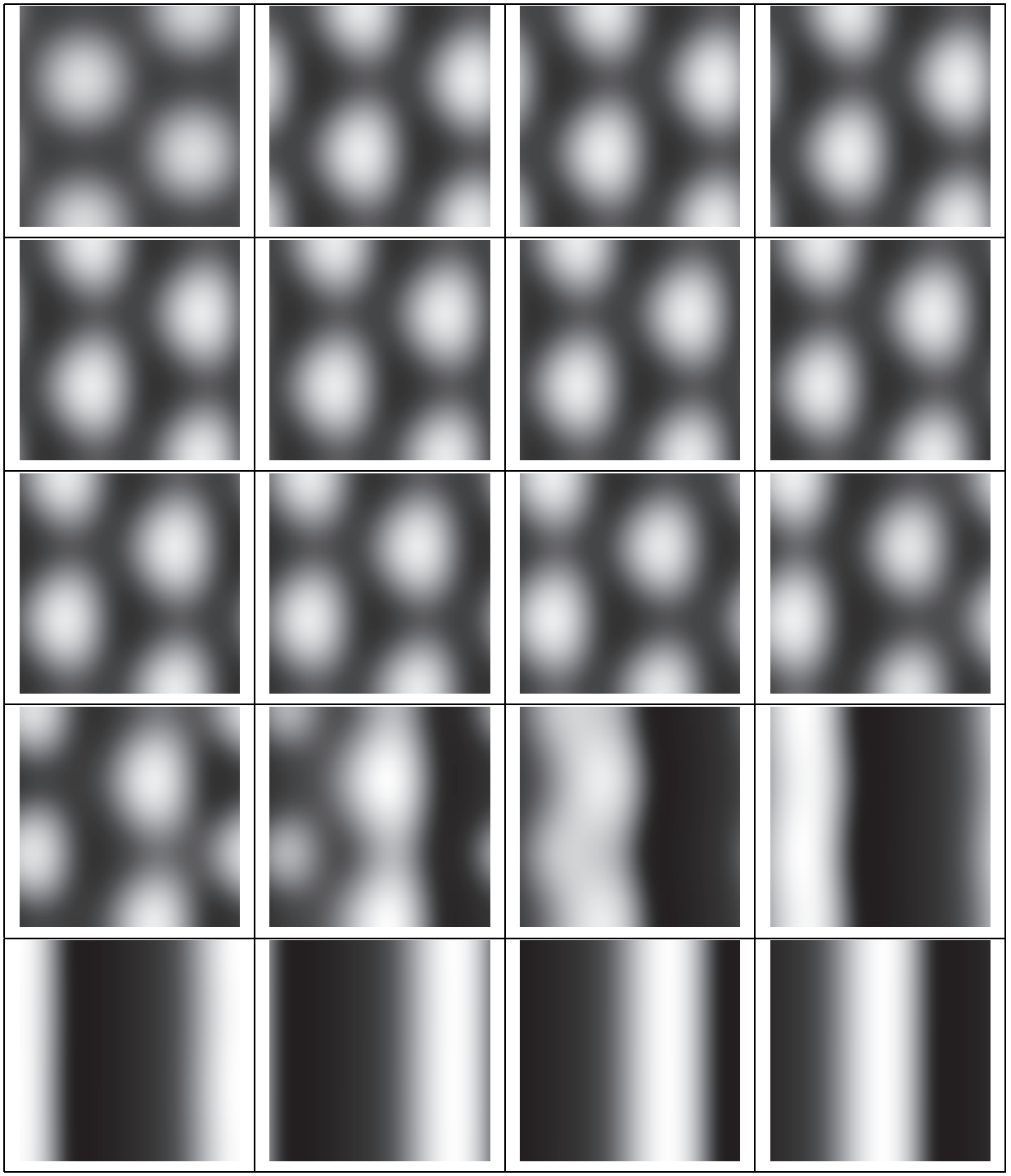


Abbildung 3.14: Zeitliche Entwicklung der normierten Verteilung der Variablen u für $\alpha = 0.2$ und $\phi = 0.78$ Es erfolgt ein Übergang von kreisförmigen Gebieten zu Streifen, welche senkrecht zur Drift orientiert sind. Die erste Abbildung zeigt den Zustand für $\tau = 10$. Der zeitliche Abstand $\Delta\tau$ der nachfolgenden Abbildungen beträgt $\Delta\tau = 100$, beginnend mit $\tau_1 = 1200$ für die zweite Abbildung. Sowohl die Punkte als auch die Streifen driften entgegen der Flußrichtung nach links.

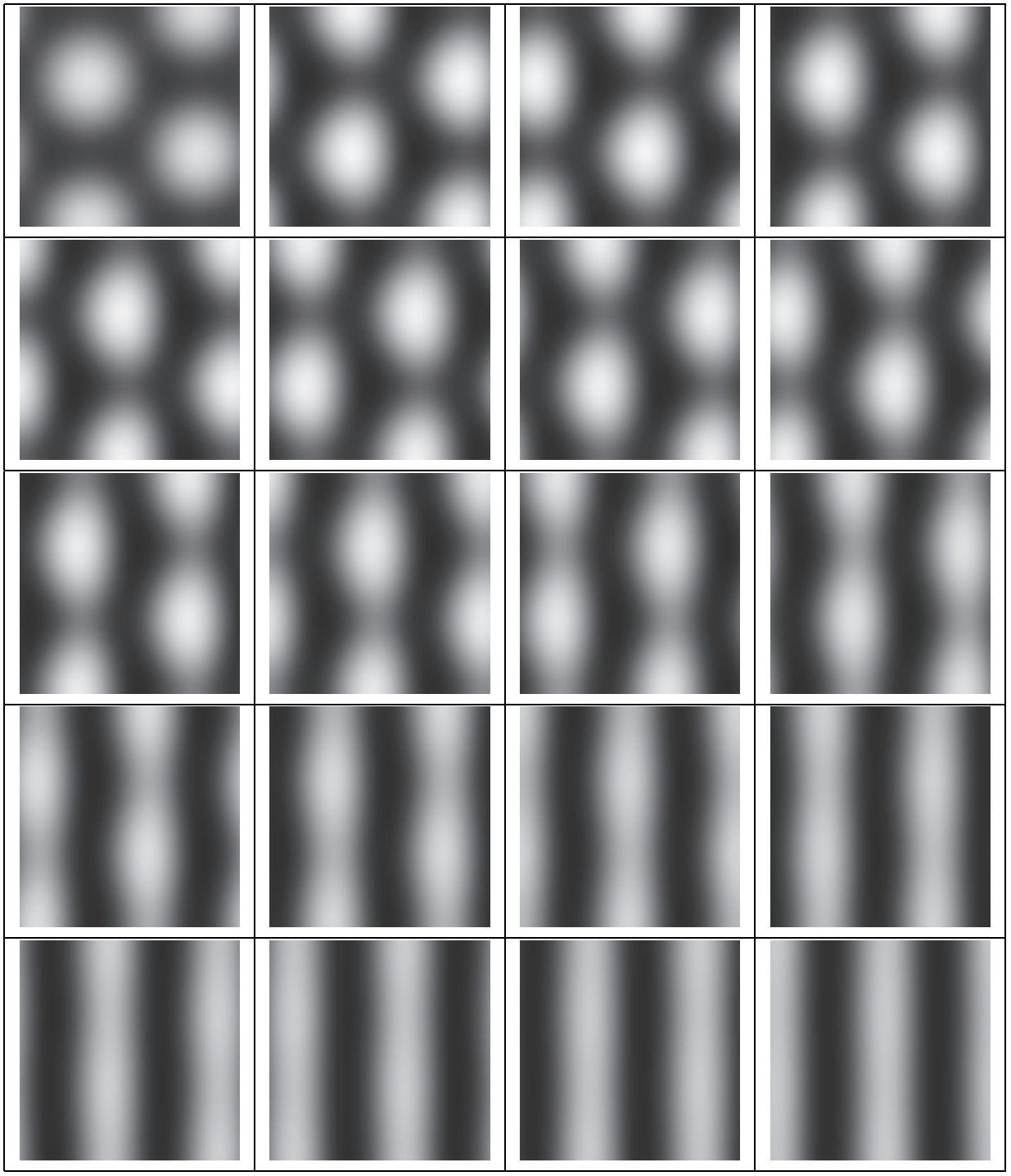


Abbildung 3.15: Zeitliche Entwicklung der Muster und Übergang von kreisförmigen Gebieten zu Streifen bei $\alpha = 1.4$ und $\phi = 0.78$. Die erste Abbildung zeigt den Zustand für $\tau = 10$. Der zeitliche Abstand $\Delta\tau$ der nachfolgenden Abbildungen beträgt $\Delta\tau = 100$, beginnend mit $\tau_1 = 300$ für die zweite Abbildung. Sowohl die Punkte als auch die Streifen driften in der Flußrichtung nach rechts.

Kapitel 4

Diskussion

Hier sollen die Ergebnisse, der in den vorherigen Abschnitten vorgestellten Experimente und Simulationen, besprochen werden. Es erfolgt zunächst eine Betrachtung der Möglichkeiten und Grenzen des Reaktors. An diese schließt sich eine Gegenüberstellung der numerischen und experimentellen Ergebnisse an. Hiervon ausgehend erfolgt eine Beurteilung des Modells. Den Abschluß bildet ein Ausblick, in welchem die Arbeit in den Rahmen der aktuellen Forschung gestellt wird und mögliche Richtungen zur Fortsetzung der Untersuchungen und offene Fragen aufgezeigt werden.

4.1 Reaktor

In musterbildenden chemischen Reaktionen, welche wie die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, die Methylenblau-Reaktion oder die hier untersuchte CDIMA-Reaktion in wässriger Lösung ablaufen, spielen Ionen eine Schlüsselrolle für die Dynamik des Systems. Diese Ionen - und somit die Musterbildung im System - sind durch elektrische Felder, wie sie mit Hilfe des in dieser Arbeit verwendeten offenen Reaktors angelegt werden können, beeinflußbar. Die Vorteile des Reaktors zeigen sich bei einem Vergleich mit den vorher verwendeten Versuchsaufbauten zur Beeinflussung stationärer Strukturen mittels externer elektrischer Felder. Diese waren ausnahmslos abgeschlossene Systeme und erlaubten somit nur Experimente mit einer eng begrenzten zeitlichen Dauer. Weiterhin wurden die vorherigen Experimente ausschließlich in der Methylenblau-Reaktion durchgeführt, in welcher der genaue Mechanismus der Musterbildung (auch ohne elektrisches Feld) noch in der Diskussion steht [KCOZE98, KCOZE99, OKCZE99, SKM99]. Im Gegensatz dazu ist der hier verwendete Reaktor ein offener Reaktor und die Dauer der Experimente ist nicht durch den Verbrauch der Edukte beschränkt. Ein weiteres Problem stellt in abgeschlossenen Systemen die Kontamination mit Produkten der Reaktion oder der Elektrolyse an den Elektroden dar. In Experimenten mit der Belousov-Zhabotinsky Reaktion wurde daher der direkte Kontakt zwischen Elektroden und der Reaktionslösung z.B. durch einen mit K_2SO_4-Lösung getränkten Streifen aus Filterpapier vermieden [SSM92b]. In dieser Arbeit wurde der Eintrag von Produkten der Elektrodenreaktionen durch das sofortige Abpumpen aus den Kanälen mit den Elektroden minimiert. Es waren selbst bei Experimenten mit einer Dauer von mehreren Stunden keine

Effekte erkennbar, die auf eine Störung des Reaktionsablaufes durch die Produkte hingewiesen hätten. Allerdings stellte die Verwendung von Peristaltik-Pumpen zur Zuführung der Chemikalien eine wesentliche Einschränkung bei der quantitativen Auswertung der experimentellen Daten dar, da sich die Flußraten bedingt durch den Verschleiß der Schläuche während eines Experiments verändern. Dies wird durch die starke Korrosion des Schlauchs, der die Iod-Lösung zuführt, noch verstärkt und kann durch nachregulieren der Andruckstärke nicht ausreichend kompensiert werden. Überraschenderweise war kein Einfluß auf die Driftgeschwindigkeiten im Verlauf eines Experimentes erkennbar, allerdings scheinen die Resultate der Voronoianalyse durch die Schwankungen an Aussagekraft zu verlieren. Insbesondere für Experimente in der Nähe von Bifurkationen sind stabile Flußraten notwendig, da hier schon kleine Schwankungen zu signifikanten Änderungen der Dynamik führen können. Die ungenügende Stabilität der Pumpraten ist jedoch kein prinzipielles Problem des Aufbaus und eine ausreichende Stabilität kann z.B. durch den Einsatz von Kolbenpumpen erreicht werden.

Ein Nachteil mehr prinzipieller Natur ist jedoch die Begrenzung der Stromstärke aufgrund der Bildung von Gasblasen durch die an den Elektroden stattfindende Elektrolyse. In den Experimenten konnten problemlos Werte bis ca. 20 mA verwendet werden. Bei weiterer Erhöhung der Stromstärke können die Gasblasen nicht schnell genug abgeführt werden und werden zwischen Gel und Reaktorrückwand gedrückt, dadurch wird das Gel angehoben und evtl. zerstört, in jedem Fall ist eine sinnvolle Weiterführung der Messung dann nicht mehr möglich. Die Pumprate kann andererseits nicht beliebig gesteigert werden, um die Gasblasen schneller aus dem System zu entfernen, da diese durch die Gesamtpumprate begrenzt ist.

Das elektrische Feld zwischen den Elektroden insbesondere der im Gel vorhandene Anteil konnte nicht bestimmt werden, da die Gelscheibe von außen aufgrund der Reaktorgeometrie nicht zugänglich ist und ein nachträglicher Einbau entsprechender Elektroden nicht möglich war. Die Potentialverteilung im Gel ist somit unbekannt. Eine weitere Komplikation stellt die Flüssigkeitsschicht vor dem Gel dar, da die Verteilung des Stromflusses durch diese und das Gel, also in der Ebene in welcher sich die Muster ausbilden nicht bekannt ist. Dadurch wird eine quantitative Interpretation der Ergebnisse weiter erschwert. Bei einer Fortführung der Experimente und einem damit verbundenen Nachbau des Reaktors sollten entsprechende Elektroden eingebaut werden, um das elektrische Feld im Innern des Reaktors zu bestimmen.

Es wurde auch ein Ausbleichen des Musters kurz nach dem Einschalten des elektrischen Stromes beobachtet. Ursache hierfür könnte eine Beeinflussung der Stabilitäts- oder Absorptionseigenschaften des Iod-PVA Komplexes durch das elektrische Feld sein. Für eine entgültige Klärung dieser Frage sind jedoch weiter Untersuchungen notwendig.

4.2 Modellrechnung und Experiment

Zunächst sollen die numerischen Lösungen von (3.3) betrachtet werden. Hierzu werden die Flußterme der Gleichungen in eine andere Form gebracht:

$$\begin{aligned}\frac{\partial u}{\partial \tau} &= \frac{1}{\sigma}(a - u - 4\frac{uv}{1+u^2} + \Delta u) - \frac{1}{\sigma}\alpha\phi\frac{\partial u}{\partial x} \\ \frac{\partial v}{\partial \tau} &= b(u - \frac{vu}{1+u^2}) + \delta\Delta v - (\delta\beta - \frac{1}{\sigma}\alpha)\phi\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{1}{\sigma}\alpha\phi\frac{\partial v}{\partial x}\end{aligned} \tag{4.1}$$

Dadurch erfolgt eine Zerlegung des Problems in die verschieden Teile: Reaktionskinetik, Diffusion, differentieller Fluß und einen Translationsanteil. Der Translationsanteil ist durch die jeweils letzten Terme $(\alpha\phi/\sigma)\partial_x u$ und $(\alpha\phi/\sigma)\partial_x v$ gegeben und beschreibt einen Fluß mit der Geschwindigkeit $v_T = \alpha\phi/\sigma > 0$ in Richtung der positiven x-Achse. Dies sind auch genau die Terme, welche man hinzufügen würde, wenn man ein Gleichungssystem in einem sich mit der entsprechenden konstanten Geschwindigkeit nach links bewegenden Gitter numerisch lösen möchte [wou01]. Anders ausgedrückt der Anteil, welchen es zu kompensieren gilt, falls man das System in einem sich nach rechts bewegenden System beschreibt, wie in Abschnitt 1.2.3 auf Seite 27 mit Gleichung (1.74) geschehen.

Die Geschwindigkeit des differentiellen Flusses hingegen ist $\eta = (\delta\beta - \alpha/\sigma)\phi > 0$. Dies bedeutet für Werte von $\alpha < \delta\beta\sigma \approx 28$ eine Verschiebung des Inhibitors gegenüber dem Aktivator nach rechts, was im bewegten System stets in einer nach links laufenden Welle resultiert. Deren Geschwindigkeit wird im Weiteren mit v_E bezeichnet. Im Laborsystem sind die Richtung der Translation und der Erregungswelle, welche durch die Entkopplung von Aktivator und Inhibitor entsteht, gegensätzlich. Es kann also Werte für ϕ geben, bei welchen die Muster nach links driften und Werte für welche sie nach rechts driften. Die Translationsgeschwindigkeit $v_T(\phi)$ steigt mit ϕ linear an. Da die Geschwindigkeit der Wellen durch den differentiellen Fluß jedoch begrenzt sein sollte, folgt hieraus der Verlauf der in den numerisches Simulationen beobachteten Geschwindigkeitskurven. So dominiert bei den mit negativen Werten beginnenden Geschwindigkeitskurven zunächst der Anteil der Geschwindigkeit, der durch den differentiellen Fluß verursacht wird, im weiteren Verlauf bestimmt schließlich der Translationsanteil die Dynamik.

In Abbildung 4.1 sind die entsprechenden Geschwindigkeitskurven für die Lösungen des eindimensionalen Systems in einem sich mit der Geschwindigkeit $\alpha\phi/\sigma$ nach rechts bewegenden Gitter gezeigt und in Abbildung 4.2 die korrespondierende zeitliche Entwicklung der Profile für zwei verschiedene Werte von η. Die Auftragung der Geschwindigkeit als Funktion von η ist in ihrem Verlauf nicht abhängig von $\alpha > 0$, welches nur eine Skalierung bewirkt. Die Wertemenge, welche η mit ϕ durchläuft ändert sich dadurch nicht. Mit steigendem η ist also stets ein relativ steiler Anstieg der Geschwindigkeit zu verzeichnen, welche dann im weiteren Verlauf ein Maximum erreicht und schließlich wieder absinkt. Die Abhängigkeit von η von α ist gering, da $\alpha \ll \delta\beta\sigma$ gilt. Dies bedeutet, daß auch die eigentliche Wellengeschwindigkeit nur wenig von α beeinflußt ist. Da der Translationsanteil jedoch linear in α ist, beobachtet man im Laborsystem einen starken Einfluß des Wertes von α auf die Geschwindigkeitskurven. Die Nullstellen der Geschwindigkeitskurven entsprechen den Schnittpunkten der beiden Kurven $|v_T(\phi)|$ und $|v_E(\phi)|$.

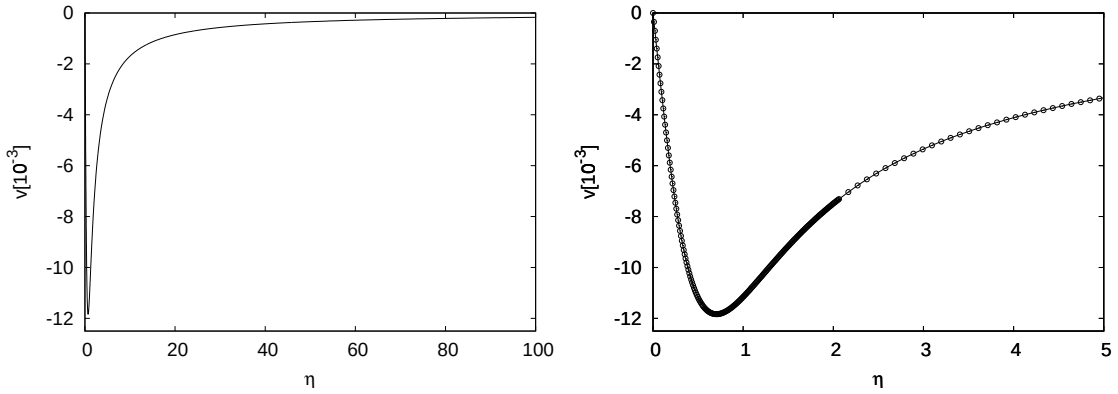


Abbildung 4.1: Die Abbildungen zeigen die Driftgeschwindigkeiten v als Funktion des differentiellen Flusses $\eta = (\delta\beta - \alpha/\sigma)\phi$ für die Lösung des eindimensionalen Systems in einem sich mit $\alpha\phi/\sigma$ nach rechts bewegenden Gitter. Der rechte Teil der Abbildung ist ein Ausschnitt aus der linken, um den Verlauf der Geschwindigkeit für kleine η sichtbar zu machen. Die Punkte in der rechten Teilabbildung kennzeichnen die aus den Simulationen ermittelten Geschwindigkeiten. In der linken Teilabbildung ist aus Übersichtlichkeitsgründen nur die Kurve durch die Punkte gezeigt.

Vergleicht man die Geschwindigkeitskurven für das räumlich eindimensionale (Abb. 3.7) und das zweidimensionale System (Abb. 3.11) miteinander, so fallen geringe systematische Unterschiede in der Abhängigkeit der Geschwindigkeiten von ϕ auf. Die Kurven des zweidimensionalen Systems sind zu positiven Werten hin verschoben. Dies läßt sich unter Verwendung der Eikonalgleichung für Erregungswellen $v = v_o - KD$ [KT86, Zyk80] erklären. Diese beschreibt die Ausbreitungsgeschwindigkeit v in Abhängigkeit von der lokalen Krümmung K der Wellenfront und der Ausbreitungsgeschwindigkeit v_0 einer ebenen Welle. Da im zweidimensionalen Fall kreisförmige oder annähernd kreisförmige Konzentrationsverteilungen mit $K > 0$ betrachtet wurden, ist zu erwarten, daß $|v_E|$ kleiner ist als im eindimensionalen Fall. In beiden Fällen ist jedoch v_T gleich und somit ergibt sich die Verschiebung der Kurven in die positive Richtung. Die Ergebnisse der Simulationen des räumlich zweidimensionalen Systems stehen auch im Einklang mit den Vorhersagen aus der linearen Stabilitätsanalyse, welche eine Drift der Muster parallel zum Fluß und einen Übergang zu einem Streifenmuster mit einer zum Fluß senkrechten Ausrichtung vorhersagt. Sie bestätigen damit auch die Vorhersagen früherer Lattice-Gas Simulationen von Ponce-Dawson et. al [DLK94]. In dem dort untersuchten System sind die Reaktionsterme aus dem Selkov-Modell für die Glykolyse [Sel68, Pea93] abgeleitet und der differentielle Fluß ist hydrodynamisch bedingt.

Es bleibt jetzt noch die numerischen Ergebnisse mit den Resultaten der Experimente zu vergleichen. Wie schon bei der Diskussion der Eigenschaften des Reaktors erläutert sind die Ergebnisse der Voronoianalyse aufgrund der schwankenden Pumpraten von geringer Aussagekraft, daher soll hier nicht weiter auf sie eingegangen werden, sondern im wesentlichen die Drift der Muster betrachtet werden.

Zur Erinnerung hier eine kurze Wiederholung der Resultate: Das elektrische Feld erzwingt eine Drift der Muster mit einer Geschwindigkeit von einigen µm/min.

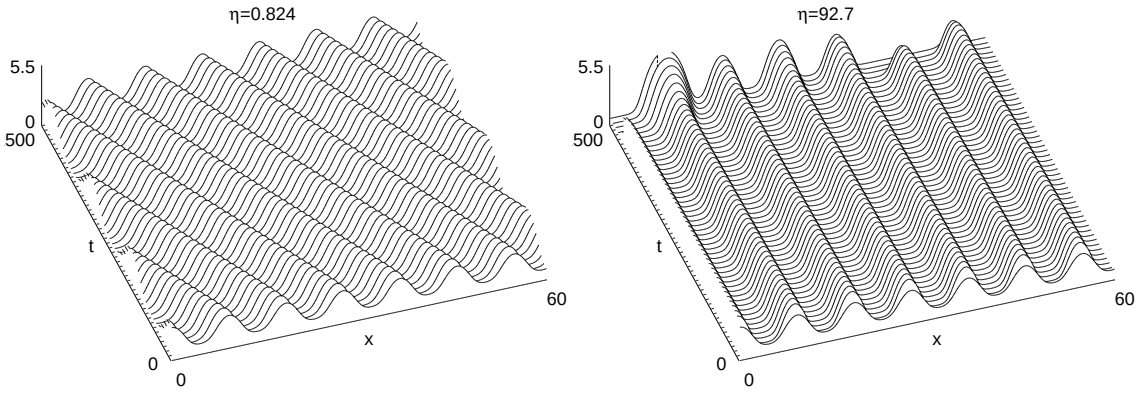


Abbildung 4.2: Die Abbildungen zeigen die zeitliche Entwicklung der Profile der Variablen u für $\eta = 0.825$ (links) und $\eta = 92.7$ (rechts) in einem sich mit $\alpha\phi/\sigma$ nach rechts bewegenden Gitter.

Die Richtung der Drift ist entgegengesetzt zu der Drift der Ionen I^- und ClO_2^-. Die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von der Stromstärke ist für die betrachteten Stromstärken linear steigend, wie in Abbildung 2.9 zu sehen. Für eine gegebene Stromstärke ist die Geschwindigkeit während der mehrstündigen Dauer des Experimentes konstant und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Ort vernachlässigbar.

Bei einem Vergleich der experimentellen Kurven der Driftgeschwindigkeit mit den numerischen fällt auf, daß in den Rechnungen für $\alpha = 1.0$, was der direkt aus der Ladung bestimmte Wert für α ist, nur eine geringe Drift mit positiver Geschwindigkeit auftritt, wohingegen im Experiment die Geschwindigkeit negativ ist. Dies weist darauf hin, daß das Modell eine zu grobe Vereinfachung ist, um die feineren Details der Wirkung des elektrischen Feldes auf die Musterbildung in der CDIMA-Reaktion korrekt zu erfassen. Während es die ungstörten Muster recht gut beschreibt, so ist z.B. die Wellenlänge λ_{sim} der Muster in den numerischen Simulationen mit 0.39 mm nahe an der in den Experimenten gemessene Wellenlänge von $\lambda_{exp} = 0.4$ mm, war es notwendig die effektive Ladung α des Aktivators anzupassen, um zumindest die richtige Richtung der Drift zu erhalten. Da die Drift der Muster in den Experimenten entgegen der Bewegung der Ionen ist, wäre es interessant zu untersuchen, ob sich die Richtung der Drift bei weiterer Erhöhung der Stromstärke umkehrt, wie dies aus den Ergebnissen der Rechnungen zu erwarten ist. Dies wäre auch hinsichtlich des durch die Rechnungen vorhergesagten Übergangs von Punktmustern zu Streifenmustern (Abb. 3.14 und Abb. 3.15) interessant, welche bei größeren Stromstärken auftreten sollten.

4.3 Fazit und Ausblick

Obwohl der genaue Mechanismus durch welchen die in den Experimenten beobachtete Destabilisierung der Muster verursacht wird, noch nicht im Detail verstanden ist, ist es möglich die experimentellen Ergebnisse mit einem semi-quantitativen Modell, das auf dem Mechanismus der CDIMA-Reaktion basiert, zu reproduzieren. Weitere Ver-

feinerungen des Modells, etwa durch die Einbeziehung zusätzlicher geladener Spezies und der Berücksichtigung lokaler Elektroneutralität, werden sehr wahrscheinlich zu einem tieferen Verständnis und einer realistischeren Beschreibung der Effekte elektrischer Felder in der CDIMA-Reaktion und in Reaktions-Diffusions Systemen im Allgemeinen, führen. Doch schon aus den vorliegenden Ergebnissen läßt sich entnehmen, daß der grundlegende Mechanismus der Destabilisierung der differentielle Fluß von Aktivator und Inhibitor ist. Es könnten jedoch auch noch andere Mechanismen eine Rolle spielen, wie eine durch den Strom verursachte verminderte Komplexbildung von PVA und Triiodid. Dies wird durch den starken Abfall des Kontrastes nach dem Einschalten des elektrischen Feldes nahegelegt. So könnte eine verminderte Komplexbildung des Aktivators die Entstehung von zeitabhängigen Strukturen fördern. Andererseits reproduzieren die numerischen Simulationen mit festem Komplexifizierungsfaktor von PVA die experimentellen Ergebnisse relativ gut. Dies läßt darauf schließen, daß die eventuell verminderte Bindungsfähigkeit kein bestimmender Faktor für die Dynamik ist.

Ein Schwerpunkt weiterer Experimente sollte die Untersuchung bei höheren Stromstärken sein, da hier qualitative Änderungen der Muster oder eine Umkehrung der Richtung der Drift zu erwarten sind. Dazu sind allerdings Verbesserungen am Reaktor notwendig, um zu verhindern, daß Gasblasen zwischen Gel und Reaktorwand gelangen. Hierzu könnte man eine Membran zwischen den Kanälen und dem Gel einbringen oder den Druck im Inneren des Reaktors erhöhen und dadurch die Bildung von Gasblasen erschweren. Neben der in dieser Arbeit betrachteten Geschwindigkeit der Muster ist auch deren Wellenlänge ein wichtiger Systemparameter. Aus den Rechnungen ist zu erwarten, daß die Wellenlänge mit zunehmender Stromstärke ansteigt, wie auch Untersuchungen in anderen Systemen nahelegen [MR95]. Als logischer nächster Schritt erscheint jedoch die Untersuchung der Wirkung des elektrischen Feldes auf andere Mustertypen, wie z.B. Streifenmuster. Hierzu ist lediglich eine Änderung der Ausgangskonzentrationen der Chemikalien oder Pumpraten erforderlich. Dies könnte auch einen Ansatzpunkt für weitere numerischen Simulationen mit dem räumlich zweidimensionalen System bilden. Im Rahmen der Simulationen wäre es auch denkbar Erkenntnisse über den Effekt von zeitabhängigen Feldern zu gewinnen, etwa periodische oder stochastische. Dies sollte eine relativ einfache Erweiterung des Modells darstellen und mit dem verwendeten Solver durchführbar sein. Bei dem Solver mag es auch interessant sein, die Schrittweitensteuerung näher zu betrachten, welche für kleine und sehr große Werte von η starke irreguläre Schwankungen aufweist, wie in der Abbildungen C.2 zu sehen ist. Für eine realistischere Beschreibung der CDIMA-Reaktion ist es allerdings notwendig das Modell zu erweitern. Ein Weg hierbei ist die Berücksichtigung lokaler Felder, wobei man analog wie die Autoren von [FSM00] vorgehen könnte. Darüberhinaus wird von dem Modell nicht berücksichtigt, daß das System eigentlich räumlich dreidimensional ist. Einen Einstieg in diese Problematik findet sich in der Doktorarbeit von E. Barillot [Bar96]. Eine weitere Richtung für zusätzliche Untersuchungen bietet die Verfolgung der Bahn einzelner Spots. So könnte man z.B. die Wechselwirkung der hellen Gebiete unter dem Einfluß des Feldes untersuchen.

Zusammenfassung

Turingstrukturen sind nach dem britischen Mathematiker Alan Turing benannt. Sie wurden von ihm 1952 als ein Mechanismus der Strukturbildung in biologischen System vorgeschlagen. Erstmals konnten sie 1990 in Bordeaux von der Arbeitsgruppe um Patrick DeKepper in der *Chlordioxid-Iod-Malonsäure Reaktion* (CDIMA) experimentell nachgewiesen werden. Seither stand vor allem die Untersuchung autonomer Strukturen im Vordergrund. Erst in letzter Zeit sind die Möglichkeiten der externen Beeinflussung der Strukturen in den Mittelpunkt des Interesses gerückt.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es die experimentellen Voraussetzungen zu schaffen, um die Dynamik der Muster unter dem Einfluß von elektrischen Feldern für beliebig lange Zeiträume zu untersuchen. Darüberhinaus sollten durch mathematische Modellierung und numerische Simulationen weitere Einsichten in die Dynamik von Mustern in diesem und vergleichbaren Systemen gewonnen werden.

Es wurde ein Reaktor entwickelt, der es ermöglicht die Entstehung und Dynamik von Mustern in der CDIMA-Reaktion unter dem Einfluß externer elektrischer Felder zu untersuchen. Das elektrische Feld ist parallel zum Gel in welchem sich die Muster entwickeln und bewirkt einen von der Ladung der Spezies abhängigen Fluß der Ionen in der Ebene des Gels. Die Dynamik der Muster verändert sich dadurch und es erfolgt ein Übergang von stationären zu zeitabhängigen Mustern. Ein stationäres hexagonales Muster beginnt bei eingeschaltetem Feld mit einer von der Stromstärke abhängigen Geschwindigkeit von einigen µm/min zu driften. Die Muster bewegen sich in Richtung Kathode also entgegen der Drift der negativ geladenen Ionen I^- und ClO_2^-. Hierbei bleibt die hexagonale Struktur des Musters weitgehend erhalten. Es wurde eine umfangreiche Software entwickelt, welche eine semi-automatische Verfolgung und Geschwindigkeitsanalyse der sich bewegenden Muster erlaubt.

Der zweite Teil der Arbeit befaßt sich mit der mathematischen Modellierung des Einflusses des elektrischen Feldes auf die Muster. Hierzu wurde ein auf der chemischen Kinetik der Reaktion basierendes Modell erweitert. Dabei ergab sich ein Reaktions-Diffusions-Advektions System mit nichtlinearen Reaktionstermen. Das Gleichungssystem wurde für den räumlich ein- und zweidimensionalen Fall numerisch gelöst. Die Muster driften bei nicht verschwindendem Advektionsterm mit einer von Ladungszahl und Feldstäke abhängigen Richtung und Geschwindigkeit. Im zweidimensionalen Fall erfolgt bei höheren Feldstärken ein Übergang von dem ursprünglichen Punktmuster zu einem Streifenmuster.

Literaturverzeichnis

[ADK92] K. Agladze, E. Dulos, and P. De Kepper. Turing patterns in confined and gel-free media. *J. Phys. Chem.*, 96(6):2400–2403, 1992.

[AK98] K. Agladze and P. De Kepper. Influenze of electric field on rotating spiral waves in the BZ-medium. *J. Phys. Chem.*, 96(6):2400–2403, 1998.

[AKW88] A. V. Aho, B. W. Kernighan, and P. J. Weinberger. *The AWK Programming Language*. Addison-Wesley, Reading Mass., 1988.

[AP95] R. R. Aliev and A. V. Panfilov. Multiple responses at the boundaries of the vulnerable window in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Phys. Rev. E*, 52(3):2400–2403, 1995.

[Ari94] R. Aris. *Mathematical Modelling Techniques*. Dover Publications, New York, 1994.

[Ari99] R. Aris. *Elementary Chemical Reactor Analysis*. Dover Publications, New York, 1999.

[Bar96] E. Barillot. *Structures de Turing dans les systémes chlorite-iodure-acide malonique et dioxyde de chlore-iode-acide malonique: études théoriques et modélisation numérique*. PhD thesis, L'Universite Bordeaux, 1996.

[BDK95] J. Boissonade, E. Dulos, and P. De Kepper. Turing patterns: From myth to reality. In Kapral and Showalter [KS95], pages 221–268.

[BDWW95] P. Borckmans, G. Dewel, A. De Witt, and D. Walgraef. Turing bifurcations and pattern selection. In Kapral and Showalter [KS95], pages 323–363.

[BK87] J. Boissonade and P. De Kepper. A comprehensive interpretation of mixing effects on stationary states and dynamical behavoir of the bistable ClO_2^--I reaction in a flow reactor. *J. Chem. Phys.*, 87:210, 1987.

[BKMS00] J. R. Bamforth, S. Kalliadasis, J. H. Merkin, and S. K. Scott. Modelling flow-distributed oscillations in the CDIMA reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2:4013–4021, 2000.

[BR98] J. O. Bockris and A. K. N. Reddy. *Modern Electrochemistry 1 Ionics*. Plenum Press, New York and London, 1998.

[BR03] P. R. Bevington and D. K. Robinson. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill Higher Education, New York, third edition, 2003.

[Car02] J. H. E. Cartwright. Labyrinthine Turing pattern formation in the cerebral cortex. *J. Theor. Biol*, 217:97–103, 2002.

[CDBK90] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, and P. De Kepper. Experimental evidence of a sustained Turing-type nonequilibrium pattern. *Phys. Rev. Lett.*, 64(24):2953–2955, 1990.

[CH94] S. D. Cohen and A. C. Hindmarsh. CVODE User Guide. Technical report, LLNL, October 1994. download: http://www.netlib.org/ode/cvode.tar.gz.

[Cha81] S. Chandrasekhar. *Hydrodynamic and Hydromagnetic Stability*. Dover, New York, 1981.

[Che67] Tung-Ho Chen. Spectrophotometric determination of microquantities of chlorate, chlorite, hypochlorite, and chloride in perchlorate. *Anal. Chem.*, 39(7):804–813, 1967.

[CLR90] T. H. Cormen, C. E. Leiserson, and R.L. Rivest. *Introduction to Algorithms*. MIT Press, 1990.

[Cra75] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, second edition, 1975.

[DBDK98] P. W. Davies, P. Blanchdaeau, E. Dulos, and P. De Kepper. Dividing blobs, chemical flowers, and patterned islands in a reaction-diffusion system. *J. Phys. Chem. A*, 102:8236–8244, 1998.

[DBZE01] M. Dolnik, I. Berenstein, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Spatial periodic forcing of Turing structures. *Phys. Rev. Lett.*, 87(23), 2001.

[DeV94] Paul. L. DeVries. *A First Course in Computational Physics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994.

[DLK94] S. Ponce Dawson, A. Lawiniczak, and R. Kapral. Interaction of Turing and flow-induced chemical instabilities. *J. Chem. Phys.*, 100(7):5211–5217, 1994.

[DZE01] M. Dolnik, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Resonant suppression of Turing patterns by periodic illumination. *Phys. Rev. E*, 63:026101–1–026101–10, 2001.

[ELK+92] I. R. Epstein, I. Lengyel, S. Kádár, M. Kagan, and M. Yokoyama. New systems for pattern formation studies. *Physica A*, 188:26, 1992.

[EP98] Irvin R. Epstein and John A. Pojman. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*. Oxford University Press, 1998.

[Far93] Stanley J. Farlow. *Partial Differential Equations for Scientists and Engineers*. Dover Publications, New York, 1993.

[FSM00] F. Fecher, F. W. Schneider, and A. Münster. Chemical instability induced by an electric field. *J. Phys. Chem. A*, 104:8715–8722, 2000.

[GH02] J. Guckenheimer and P. Holmes. *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*. Springer, New York, seventh edition, 2002.

[GR94] C. Großmann and H. G. Roos. *Numerik partieller Differentialgleichungen*. Teubner, 1994.

[GS90] V. Gáspár and K. Showalter. A simple model for the oscillatory iodate oxidation of sulfite and ferrocyanide. *J. Phys. Chem.*, 94:4973, 1990.

[Ham86] Richard W. Hamming. *Numerical Methods for Scientists and Engineers*. Dover Publications, New York, second edition, 1986.

[HDM+99] A. K. Horváth, M. Dolnik, A. P. Munuzuri, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Control of Turing structures by periodic illumination. *Phys. Rev. Lett.*, 83(15):2950–2952, 1999.

[HMPS04] R. Haberland, D. Michel, A. Pöppl, and R. Stannarius, editors. *Lecture Notes in Physics*, volume 634. Springer, Heidelberg, 2004.

[HU79] J. E. Hopcroft and J. D. Ullman. *Introduction to Automata Theory, Languages, and Computation*. Addison-Wesley, 1979.

[HV03] W. Hundsdorfer and J. Verwer. *Numerical Solution of Time-Dependent Advection-Diffusion-Reaction Equations*. Springer, New York, 2003.

[HW85] A. F. Holleman and E. Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin New York, 91.-100. edition, 1985.

[Jac98] J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York, third edition, 1998.

[Jäh97] B. Jähne. *Digitale Bildverarbeitung*. Springer, Berlin, 1997.

[Jor74] J. Jorné. The effects of ionic migration on oscillations and pattern formation in chemical systems. *J. Theor. Biol.*, 43:375, 1974.

[JS87] D. W. Jordan and P. Smith. *Nonlinear Ordinary Differential Equations*. Oxford University Press, second edition, 1987.

[KA95] S. Kondo and R. Asai. A reaction-diffusion wave on the skin of the marine angelfish pomacanthus. *Nature*, 376:765, 1995.

[KCOZE98] K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. On the nature of pattern formation during polymerization of acrylamide in the presence of methylene blue-sulfide-oxygen oscillating reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 295:70–74, 1998.

[KCOZE99] K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Reply to comments by A. F. Münster: On the nature of patterns arising during polymerization of acrylamide in the presence of methylen blue-sulfide-oxygen oscillating reaction. *Chem. Phys. Lett.*, 311:105, 1999.

[KJJPD94] P. De Kepper, B. Rudovics J. J. Perraud, and E. Dulos. Experimental study of stationary Turing patterns and their interaction with travelling waves in a chemical system. *Int. Journal of Bifurcation and Chaos*, 4(5):1215–1231, 1994.

[KK65] D. M. Kern and C. H. Kim. Iodine catalysis in the chlorite-iodide reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 87:5309, 1965.

[KLE95] S. Kádár, I. Lengyel, and I. R. Epstein. Modeling of transient Turing-type patterns in the closed chlorine dioxide-iodine-malonic acid-starch reaction system. *J. Phys. Chem.*, 99:4054, 1995.

[KM00] M. Kærn and M. Menzinger. Flow-distributed oscillations: Stationary chemical waved in a reacting flow. *Phys. Rev. E*, 60(4), 2000.

[KMDB97] S. P. Kuznetsov, E. Mosekilde, G. D. Dewel, and P. Borckmans. Absolute and convective instabilities in a one-dimensional brusselator flow model. *J. Chem. Phys.*, 106, 1997.

[KR88] B. W. Kernighan and D. M. Ritchie. *The C Programming Language*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., second edition, 1988.

[KS95] R. Kapral and K. Showalter, editors. *Chemical Waves and Patterns*. Kluwer, Dordrecht, 1995.

[KT86] James. P. Keener and John J. Tyson. Spiral waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Physica D*, 21:307–324, 1986.

[KW95] S. G. Kochan and P. H. Wood. *UNIX, Shell Programming*. Hayden Books, 1995.

[LE91] I. Lengyel and I. R. Epstein. Modelling of Turing structures in the chlorite-iodide-malonic acid-starch reaction system. *Science*, 251:650–652, 1991.

[LE95] I. Lengyel and I. R. Epstein. The chemistry behind the first experimental chemical example of Turing patterns. In Kapral and Showalter [KS95], pages 297–322.

[LH76] K. R. Leopold and A. Haim. Equilibrium, kinetics, and mechanism of the malonic acid-iodine reaction. *Int. J. Chem. Kinet.*, 9(1):83–95, 1976.

[LKE93] I. Lengyel, S. Kádár, and I. R. Epstein. Transient Turing structures in a gradient-free closed system. *Science*, 259:493–495, 1993.

[LLKE96] I. Lengyel, J. Li, K. Kustin, and I. R. Epstein. Rate constants for reactions between iodine and chlorine containing species: a detailed mechanism of the chlorine dioxide/chlorite-iodide reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 118:3708, 1996.

[LRE90a] I. Lengyel, G. Rábai, and I. R. Epstein. Batch oszillation in the reaction of chlorine dioxide-iodide open system oscillator. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:4606, 1990.

[LRE90b] I. Lengyel, G. Rábai, and I. R. Epstein. Experimental and modelling study of oscillations in the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:9104, 1990.

[LYLH01] S. S. Liaw, C. C. Yang, R. T. Liu, and J. T. Hong. Turing model for the patterns of lady beetles. *Phys. Rev. E*, 64, 2001.

[MDZE99] A. P. Munuzuri, M. Dolnik, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Control of the chlorine dioxide-iodine-malonic acid oscillating reaction by illumination. *J. Am. Chem. Soc.*, 121:8065–8069, 1999.

[MG74] H. Meinhardt and A. Gierer. Applications of a theory of biological pattern formation based on lateral inhibition. *J. Cell Sci.*, 64, 1974.

[MHSM94] A. F. Münster, P. Hasal, D. Snita, and M. Marek. Charge distribution and electric field effects on spatiotemporal patterns. *Phys. Rev. E*, 50:546–550, 1994.

[MLDB98] E. Mosekilde, F. Larsen, G. Dewel, and P. Borckmans. Re-entrant hexagons and locked Turing-Hopf fronts in the cima reaction. *Int. J. of Bif. and Chaos*, 8(5):1003–1012, 1998.

[MR95] M. Menzinger and A. B. Rovinsky. The differential flow instability. In Kapral and Showalter [KS95], page 366.

[MS66] J. De Meeus and J. Sigalla. Cinétique et Mécanisme de la Reduction du Chlorie par l'Iodure. *J. Chim. Phys.-Chim. Biol.*, 63:453–459, 1966.

[Mün02] A. F. Münster. Simulation of stationary chemical patterns and waves in ionic reactions. *Disc. and Cont. Dynamic. Sys. Ser. B*, 2:1, 2002.

[Mur02] J. D. Murray. *Mathematical Biology, I. An Introduction.* Springer, Berlin Heidelberg, third edition, 2002.

[Mur03] J. D. Murray. *Mathematical Biology, II. Spatial Modells and Biomedical Applications*. Springer, Berlin Heidelberg, third edition, 2003.

[NZL92] McCormick D. W. Noszticius Z., Ouyang Q. and Swinney H. L. Effect of Turing pattern indicators on CIMA oscillators. *J. Phys. Chem.*, 96(15):6302–6307, 1992.

[OKCZE99] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Pattern formation during polymerization of acrylamide in the presence of sulfide ions. *J. Phys. Chem.*, 103:36, 1999.

[Ort87] P. Ortoleva. Chemical wave-electrical field interaction phenomena. *Physika D*, 26:67–84, 1987.

[PADK92] J. J. Perraud, K. Agladze, E. Dulos, and P. De Kepper. Stationary Turing patterns versus time-dependent structures in the chlorite-iodide-malonic acid reaction. *Physica A*, 188:1–16, 1992.

[Pea93] J. E. Pearson. Complex patterns in a simple system. *Science*, 261:189–192, 1993.

[PWD+93] J. J. Perraud, A. De Wit, E. Dulos, P. De Kepper, G. Dewel, and P. Borckmans. One-dimensional spirals: Novel asynchronous chemical wave sources. *Phys. Rev. Lett.*, 71(8):1272–1275, 1993.

[QS95] Q. Quyang and H.L. Swinney. Onset and beyond Turing pattern formation. In Kapral and Showalter [KS95], pages 269–295.

[Rap95] D. C. Rapaport. *The Art of Melcular Dynamics Simulation*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995.

[Ray99] J. W. Rayleigh. *Scientific Papers II.* Cambridge University Press, 1899.

[RBD+99] B. Rudovics, E. Barillot, P. Davies, E. Dulos, J. Boissonade, and P. De Kepper. Experimental sudies and quantitative modelling of Turing patterns in the (chlorine dioxide, iodine, malonic-acid) reaction. *J. Phys. Chem.*, 103:1790–1800, 1999.

[Rem89] Reinhold Remmert. *Funktionentheorie 1.* Springer, Heidelberg, 1989.

[RFC72] I. Ruff, V. J. Friedrich, and K. Csillag. Transfer diffusion. iii. kinetics and mechanism of the triiodide-iodide exchange reaction. *J. Phys. Chem.*, 76:162, 1972.

[RM92] A. B. Rovinsky and M. Menzinger. Chemical instability induced by a differential flow. *Phys. Rev. Lett.*, 69(8):1193–1196, 1992.

[RM93] A. B. Rovinsky and M. Menzinger. Self-organization induced by differential flow of aktivator and inhibitor. *Phys. Rev. Lett.*, 70(6):778–781, 1993.

[RN95] S. Russel and P. Norvig. *Artificial Intelligence: A Modern Approach*. Prentice Hall, New Jersey, 1995.

[Rud95] B. Rudovics. *Structures stationaires de Turing et ondes dans les systémes chlorite-iodure-acide malonique et dioxyde de chlore-iode-acide malonique: motifs et transitions*. PhD thesis, L'Universite de Bordeaux, 1995.

[Rus94] John C. Russ. *The Image Processing Handbook*. CRC Press, second edition, 1994.

[RZ84] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky. *J. Phys. Chem.*, 88:6081, 1984.

[RZE98] A. B. Rovinsky, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein. Stability of planar reactive fronts in external field. *Phys. Rev. E*, 58:5, 1998.

[SC98] S. Setayeshgar and M. C. Cross. Numerical bifurcation diagram for the two-dimensional boundary-fed cdima system. *Phys. Rev. E*, 59:4258–4264, 1998.

[Sch90] F. Scheck. *Mechanik, Von den Newtonschen Gesetzen zum deterministischen Chaos*. Springer, second edition, 1990.

[Sch91] W. E. Schiesser. *The Numerical Method of Lines*. Academic Press Inc., San Diego, California 92101, 1991.

[Sel68] E. E. Selkov. On the mechanism of single-frequency self-oscillations in glycolysis I. A simple kinetic model. *Eur. J. Biochem.*, 4:79, 1968.

[Sip97] M. Sipser. *Introduction to the Theorie of Computation*. PWS Publishing Company, Boston, 1997.

[Ski98] S. S. Skiena. *The Algorithm Design Manual*. Springer, New York, 1998.

[SKM99] O. Steinbock, E. Kasper, and S.C. Müller. Complex pattern formation in the polyacrylamide-methylene blue-oxygen reaction. *J. Phys. Chem. A*, 103:3442–3446, 1999.

[SM83] H. Sevcikova and M. Marek. Chemical waves in electric field. *Physica D*, 9:140, 1983.

[SM86] H. Sevcikova and M. Marek. Chemical waves in electric field - modelling. *Physica D*, 21:61, 1986.

[SM94] D. Snita and M. Marek. Transport and reaction in ionic chemical systems. *Physica D*, 75:531, 1994.

[SM97] B. Schmidt and S. C. Müller. Forced parallel drift of spiral waves in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Phys. Rev. E*, 55:4, 1997.

[SMM92] H. Sevcikova, M. Marek, and S. C. Müller. The reversal and splitting of waves in an excitable medium caused by an electrical field. *Science*, 257:951, 1992.

[SN00] G. Schliecker and R. Neubecker. Voronoi analysis of the breakdown of order in spontaneous optical spot patterns. *Phys. Rev. E*, 61(2):997–1000, 2000.

[SO77] S. Schmidt and P. Ortoleva. A new chemical wave equation for ionic systems. *J. Chem. Phys.*, 67(8):3771–3776, 1977.

[SSM92a] J. Schütze, O. Steinbock, and S. C. Müller. Forced vortex interaction and annihilation in an active medium. *Nature*, 356:5, 1992.

[SSM92b] O. Steinbock, J. Schütze, and S.C. Müller. Electric-field-induced drift and deformation of spiral waves in an excitable medium. *Phys. Rev. Lett.*, 68(2):248–251, 1992.

[Ste92] W. R. Stevens. *Advanced Programming in the UNIX Environment*. Addison-Wesley, Reading Mass., 1992.

[Tay50] G. Taylor. The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A*, 202:192–196, 1950.

[Tur52] A. M. Turing. The chemical basis of morphogenesis. *Phil. Trans. R. Soc. B*, 237:37–72, 1952.

[VAB99] C. Varea, J. L. Aragòn, and R. A. Barrio. Turing patterns on a sphere. *Phys. Rev. E*, 60(4), 1999.

[Win72] A. T. Winfree. Spiral waves of chemical activity. *Science*, 175:634, 1972.

[WNDS99] M. Woo, J. Neider, T. Davies, and D. Shreiner. *OpenGL Programming Guide*. Addison Wesley, New York, third edition, 1999.

[wou01] Adaptive method of lines. In A. Vande Wouwer, Ph. Saucez, and W. E. Schiesser, editors, *Adaptive method of lines*, page 17. Chapman & Hall/CRC, Boca Raton Florida, 2001.

[YAL+95] L. Yang, F. Albregtsen, T. Lonnestad, P. Grottum, J.G. Iversen, J.S. Rotnes, and J.A. Rottingen. Measuring shape and motion of white blood cells from sequences of flourescence microscopy images. In *Selected Papers from 9th Scandinavian Conference on Image Analysis*, volume 9, pages 305–316, 1995.

[Zyk80] V. S. Zykov. Analytical evaluation of the dependence of the speed of an excitation wave in a two-dimensional excitable medium on the curvature of its front. *Biophysics*, 25:906, 1980.

[ZZ70] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky. Concentration wave propagation in a two-dimensional liquid-phase self-oscillation system. *Nature*, 225:535, 1970.

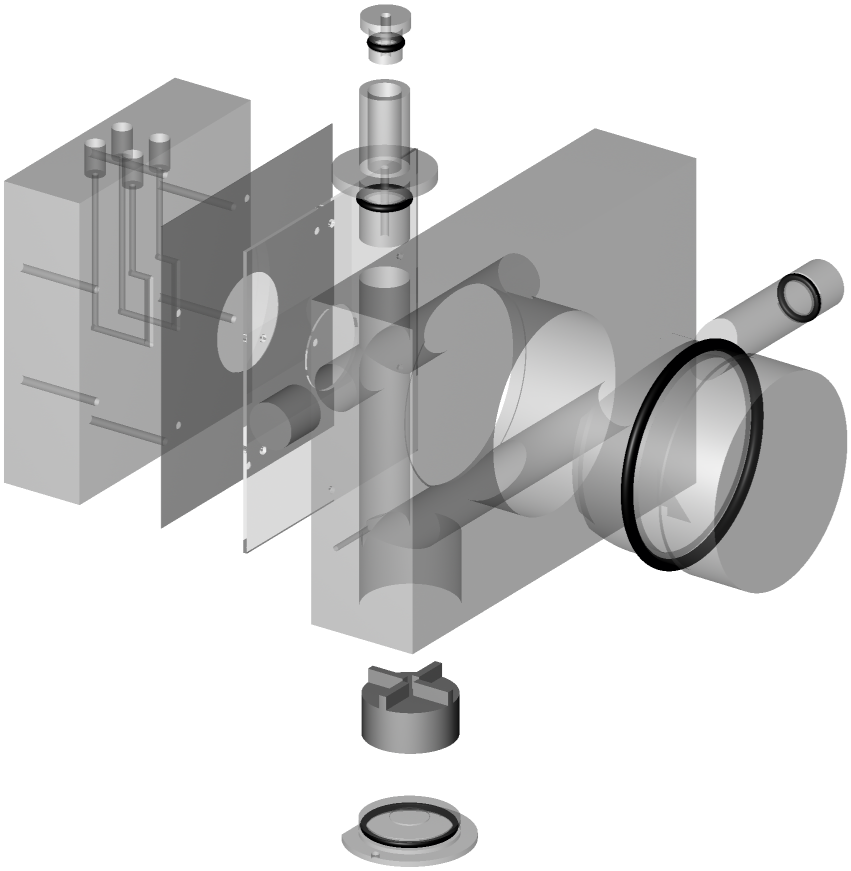
Danksagung

Es ist mir eine Freude an dieser Stelle allen Personen zu danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. An erster Stelle danke ich meinem Betreuer Prof. Dr. Stefan Müller, der mir bei der Auswahl und Bearbeitung des Projektes weitgehend freie Hand gelassen hat. Besonderer Dank gilt jedoch Dr. Patrick DeKepper vom CRPP in Bordeaux ohne seine Unterstützung in experimentellen Fragen, vor allem bei der Modifizierung des Reaktors, wäre es wohl kaum möglich gewesen, die Experimente durchzuführen. Genauso möchte ich hier Dr. Marcus Hauser für die Unterstützung in allen Fragen die Chemie betreffend und für die wiederholte Herstellung von $Cl0_2$-Lösung danken. Dr. Markus und Dr. Yulya Dahlem danke ich für viele interessante abendliche Diskussionen, nicht immer im direkten Zusammenhang mit der Arbeit, aber meist mit einer guten Flasche Rotwein. Ich möchte auch Ramona Bengsch für das Verbreiten guter Laune im Vorzimmer unseres Professors danken. Dr. Wolfgang Jantoß und Katja Guttmann möchte ich für die Unterstützung in allen labortechnischen Fragen danken. Vor allem möchte ich meinen Eltern danken, die mich stets unterstützt haben und nie wirklich die Hoffnung auf ein (erfolgreiches) Ende der Arbeit verloren haben. Weiterhin sei der Universität Magdeburg für die Gewährung eines Stipendiums in der Anfangsphase der Arbeit gedankt.

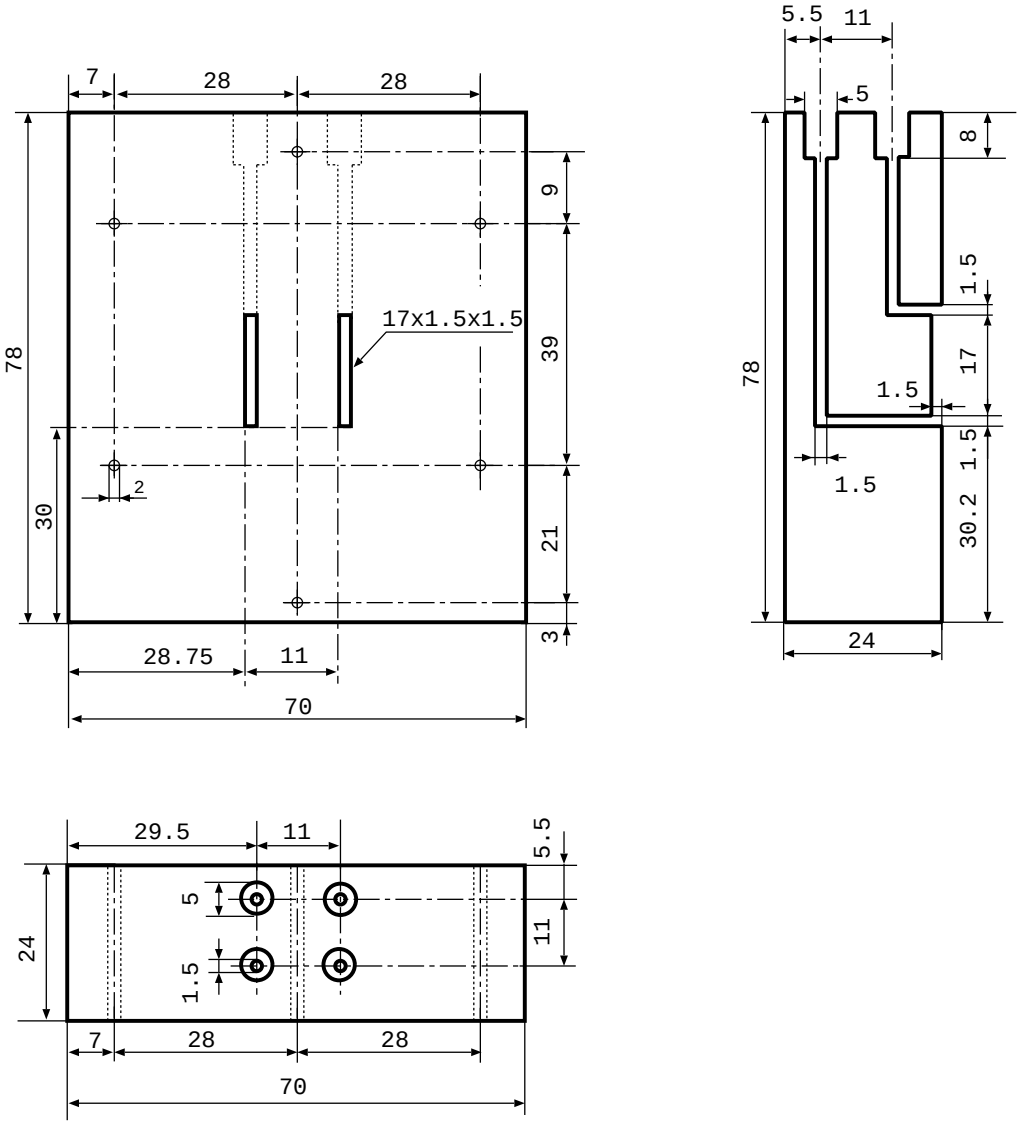
Anhang A

Abbildungen des Reaktors

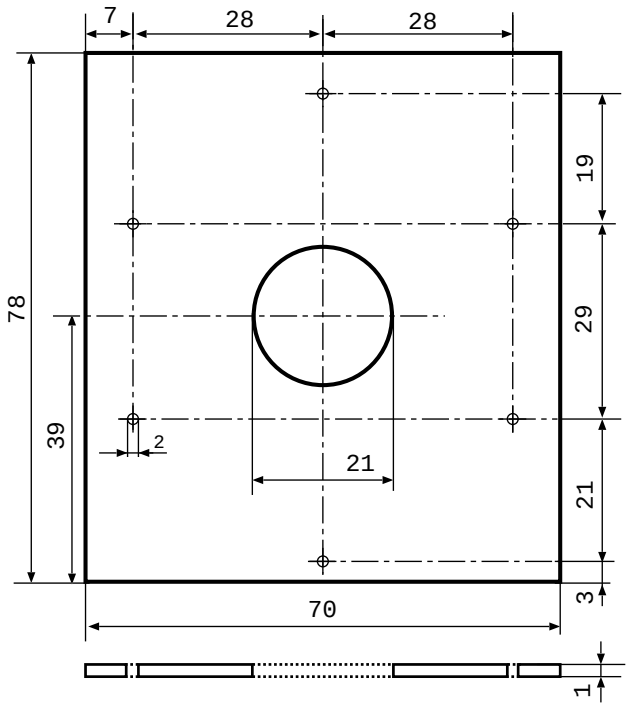
A.1 Übersicht



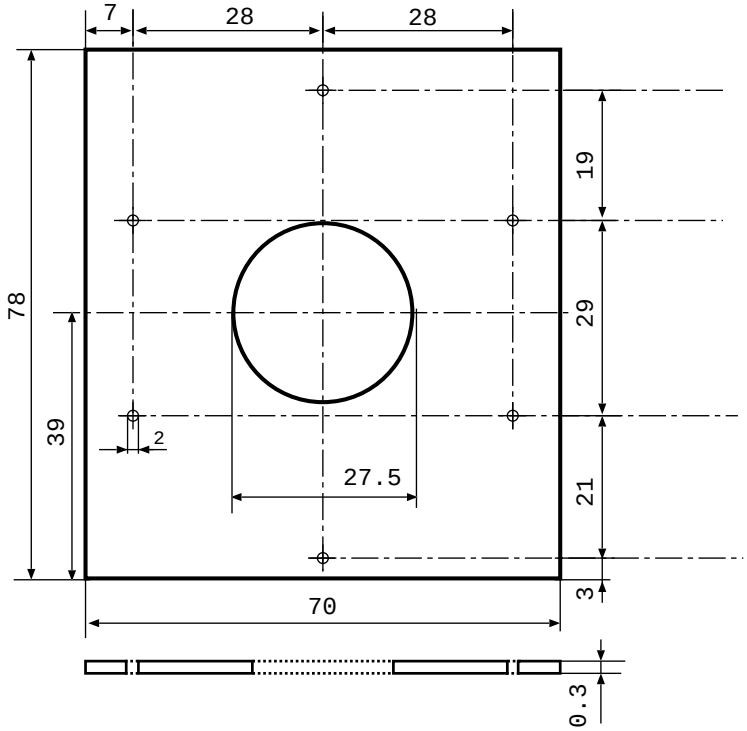
A.2 Rückwand


7
28
28
9
39
21
3
78
30
2
17x1.5x1.5
28.75
11
70
5.5
11
5
8
1.5
17
1.5
1.5
1.5
30.2
78
24
29.5
11
5.5
5
11
1.5
24
7
28
28
70

A.3 Zwischenteile

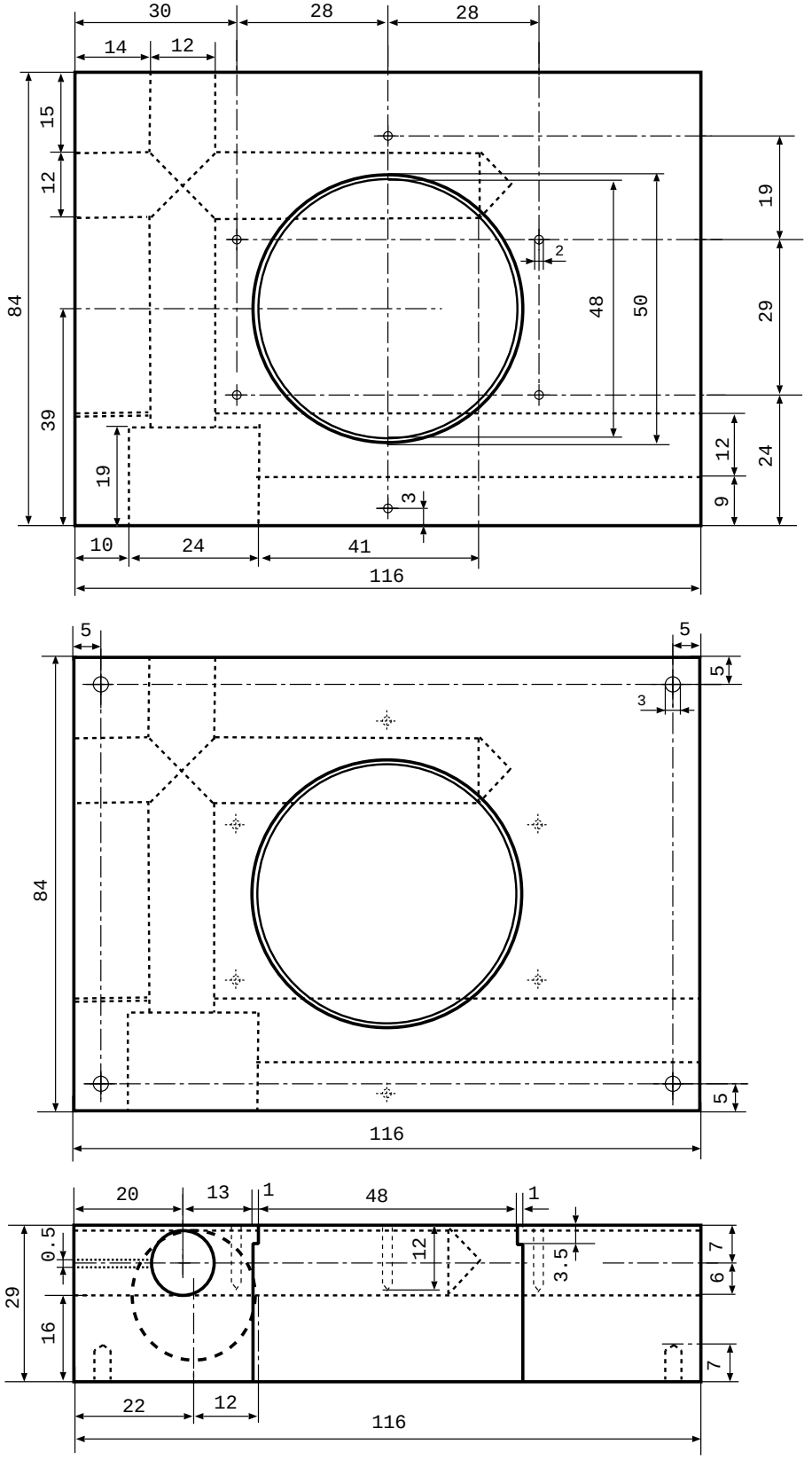


Polycarbonat

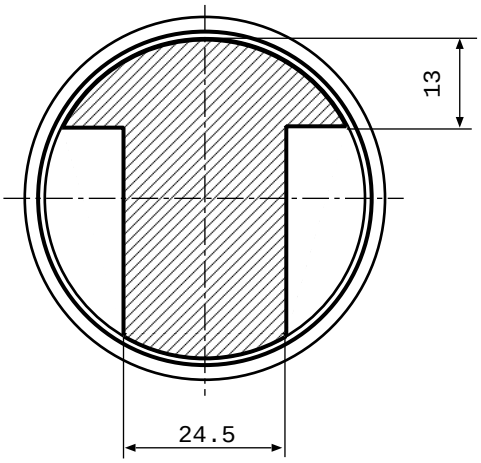


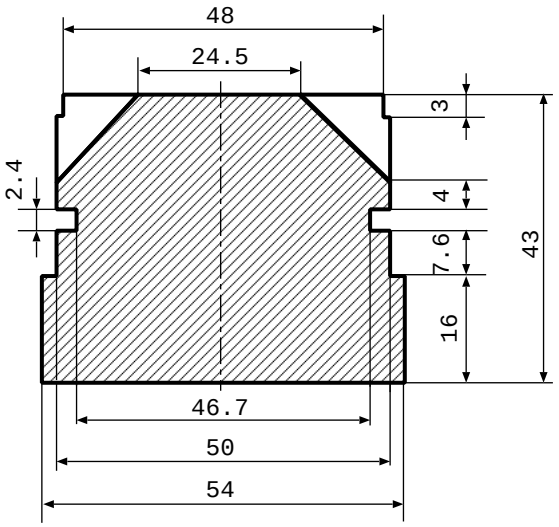
Teflon

A.4 Hauptteil

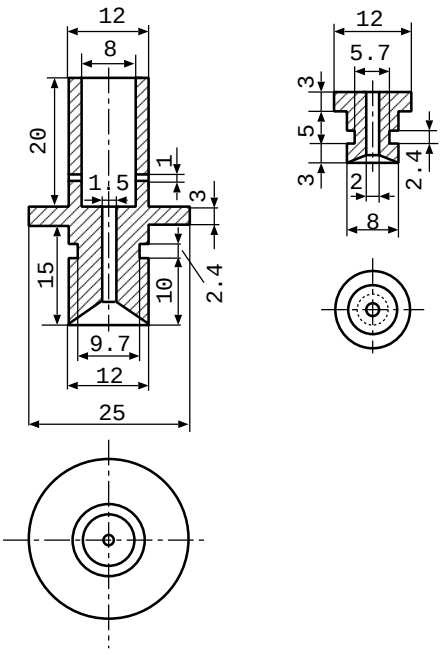


A.5 Vorderteil

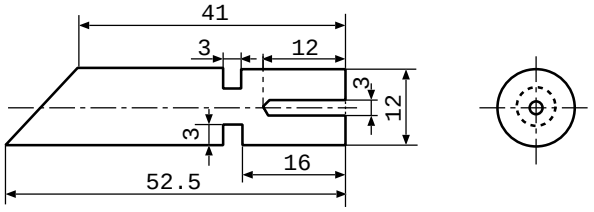




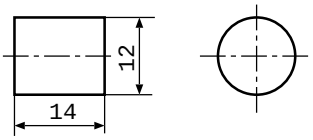
A.6 Kleinteile



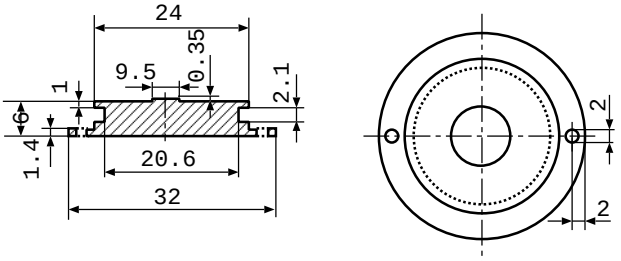
Auslass



Verschluss unten



Verschluss oben



Unterlage für Magnetrührer

Anhang B

Chlordioxid (ClO_2)-Lösung

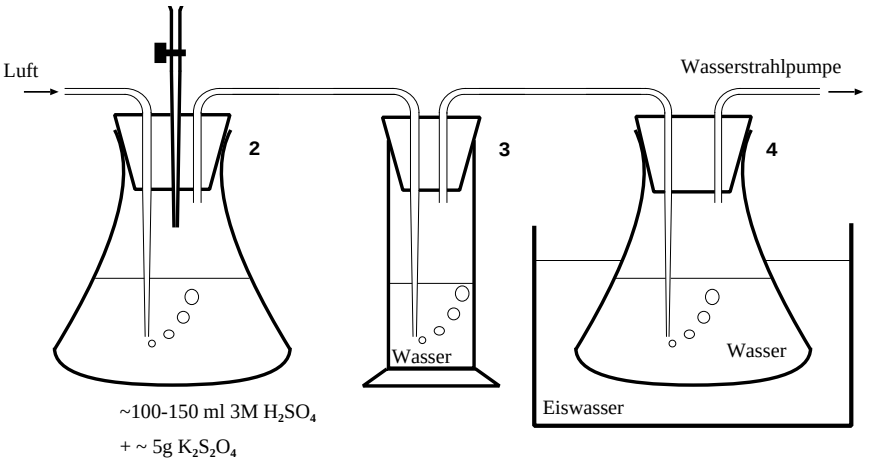


Abbildung B.1: Schematische Darstellung des zur Herstellung der ClO_2-Stammlösung verwendeten Aufbaus (aus [Rud95, Appendix C]).

Der Erlenmeyerkolben **2** enthält $K_2S_2O_4$ in saurer Lösung. In dem Trichter **1** befindet sich $NaClO_2$ Lösung, welche sehr langsam hinzugegeben wird. Die Bildung von Chlordioxid folgt der Reaktionsgleichung:

$$ClO_2^- + \frac{1}{2}S_2O_4^{2-} \rightarrow ClO_2 + SO_4^{2-} \tag{B.1}$$

Das entstehende Gas wird durch die Waschflasche **3** geleitet und in dem mit Eiswasser gekühlten Erlenmeyerkolben **4** in Wasser gelöst.
Anmerkungen:

1. Das ungelöste ClO_2 ist äußerst explosiv [HW85]. Zeigt das Gas in dem Erlenmeyerkolben **2** eine bräunliche Färbung, so besteht **Explosionsgefahr**!

2. Mit der beschriebenen Methode können Lösungen mit Konzentrationen bis etwa 0.05 - 0.1M hergestellt werden.

Anhang C

Modellrechnung

Dieser Anhang beeinhaltet ein Listing des Sourcecodes einer vereinfachten Version des für die numerischen Simulationen dieser Arbeit verwendeten Programms und ergänzende Ergebnisse aus den Rechnungen mit dem eindimensionale System. Der Sourcecode dient als Beispiel für die Verwendung des Solvers und kann als Ausgangspunkt für eigene numerische Simulationen verwendet werden. Um ein unmittelbares Verfolgen des Verlaufs der Rechung zu ermöglichen ist das Programm mit einer einfachen graphischen Ausgabe versehen. Dies ist besonders bei den ersten Simulationen mit einem neuen Gleichungssystem nützlich, wenn man noch keine genaue Vorstellung der geeigneten Parameter besitzt. Für umfangreichere Berechungen empfiehlt es sich jedoch den graphischen Teil durch geeignete Ein- und Ausgaberoutinen zu ersetzten. Dies ist notwendig für eine ausreichende Performance und Grundlage für die weitere Analyse der Ergebnisse. Das Array in welchem die Funktionswerte gespeichert sind beschreibt ein räumlich zweidimensionales System, von welchem in der vorliegenden Form nur eine Dimension verwendet wird. Durch Einführung der entsprechenden vertikalen Komponente der Diffusionskoeffizienten und vergrössern der Anzahl der Gitterpunkte in der Vertikalen läßt sich das Programm mit geringen Aufwand für räumlich zweidimensionale Systeme anpassen. Dies sei jedoch dem geneigten Leser zur Implementation überlassen. Voraussetzung für die Übersetzung des Programms ist eine vorhandene Installation des Paketes CVODE[1][CH94] und von OpenGL [WNDS99]. Ersteres läß sich downloaden und problemlos selbst installieren letzteres sollte normalerweise schon vorhanden sein.

[1] http://www.netlib.org/ode/cvode.tar.gz

```
/*****************************************************************************
* BS 14.03.2005
* 2D LE Modell der CDIMA Reaction mit E-Feld
*
* compile with:
* cc -g -I${CVODE}/include -I${OPENGL}/include -c le2d.c
* cc -g -L${CVODE}/cvode/lib -o le2d le2d.o -lcvode -lGL -lGLU -lglut -lm
*
*****************************************************************************/

#include <stdio.h>
#include <stdlib.h>
#include <math.h>
#include <GL/glut.h> /* evtl. <GLUT/glut.h> */

#include <llnltyps.h>
#include <cvode.h>
#include <iterativ.h>
#include <cvspgmr.h>
#include <dense.h>
#include <vector.h>
#include <llnlmath.h>

/* Problem Constants */
#define NUM_SPECIES  2     /* number of species */

#define UPWIND 1 /* Diskretisierung des Advektionstermes 0 = central differences */

#define T0        0.0     /* initial time */
#define NOUT      256001 /* number of Iterations */
#define TOUT      0.01
#define TPR       1000    /* iout % TPR == 0 ==> print */

#define XMIN      0.0    /* grid boundaries in x  */
#define XMAX      64.0

#define ZMIN      0.0    /* not used: grid boundaries in z  */
#define ZMAX      1.0

#define MX        512  /* MX = number of x mesh points */
#define MZ        1     /* MZ = number of z mesh points */
#define NSMX      (NUM_SPECIES*MX)   /* NSMX = NUM_SPECIES*MX */
#define MM        (MX*MZ)            /* MM = MX*MZ */

/* CVodeMalloc Constants */
#define RTOL    1.0e-10       /* scalar relative tolerance */
#define FLOOR   1.0e-10       /* value of C1 or C2 at which tolerances */
                              /* change from relative to absolute      */
#define ATOL    (RTOL*FLOOR)  /* scalar absolute tolerance */
#define NEQ     (NUM_SPECIES*MM)  /* NEQ = number of equations */

/* Macros zum Arrayzugriff */
#define IJKth(vdata,i,j,k) (vdata[i-1 + (j)*NUM_SPECIES + (k)*NSMX])
#define IJth(a,i,j)        (a[j-1][i-1])

/* Type : UserData contains problem constants */
typedef struct {
  real dx, dz, hdco1, haco1, hdco2, haco2;
  real one_over_sigma, a, b;
} *UserData;

/* forward declarations */
static UserData AllocUserData(void);
static void InitUserData(UserData data, double phi,
   double alpha, double beta, double delta, double one_over_sigma,
   double a, double b);
static void FreeUserData(UserData data);
static void SetInitialProfilesMitteSin(N_Vector y, real dx, real dz, UserData data);
static void func (integer N, real t, N_Vector y, N_Vector ydot, void *f_data);
static int SingleStep() ;
```

```
static void dowork(void) ;
static void reshape (int w, int h);
static void keyboard(unsigned char key, int x, int y);
static void initgl(int argc, char *argv[]) ;
static void doshow(void);
static void mkgrid(double x, double y, int w, double h, int l);

static N_Vector y;
static void *cvode_mem;
static int iout = 1, flag;
static int winit = 1024;
static int hinit = 768;

int main(int argc, char *argv[])
{

    double phi    = 0.1; /* Elektrisches Feld */
    double alpha = 1.0; /* Ladungszahl u */
    double beta   = 1.0; /* Ladungszahl v */
    double delta = 1.07; /* Verhaeltnis Diffusionskeffizienten */
    double one_over_sigma = 1/26.0; /* Komplexifizierung */
        double a = 9.50; /* cdima a */
        double b = 0.11; /* cdima b */
    UserData data = AllocUserData();
    extern char *optarg;
    extern int optind, opterr, optopt;
        char c;

    real abstol, reltol, ropt[OPT_SIZE];
    long int iopt[OPT_SIZE];

    while ((c = getopt(argc, argv, "a:b:p:")) != EOF) {
        switch (c) {
                case 'a': alpha = atof(optarg);
                                                    break;
                case 'b': beta  = atof(optarg);
                                                    break;
                case 'p': phi   = atof(optarg);
                                                    break;
                default: break;
        }
    }

    InitUserData(data, phi, alpha, beta, delta, one_over_sigma, a, b);

    y = N_VNew(NEQ, NULL);

    SetInitialProfilesMitteSin(y, data->dx, data->dz, data);

    abstol=ATOL; reltol=RTOL;

    cvode_mem = CVodeMalloc(NEQ, func, T0, y, BDF, NEWTON, SS, &reltol,
                        &abstol, data, NULL, FALSE, iopt, ropt, NULL);

    if (cvode_mem == NULL) { fprintf(stderr,"CVodeMalloc_failed."); return(1); }

    CVSpgmr(cvode_mem, NONE, MODIFIED_GS, 0, 0.0, NULL, NULL, data);

    /* graphik initalisieren */
    initgl(argc, argv);

    glutMainLoop();

    /* Free memory and print final statistics */
    N_VFree(y);
    FreeUserData(data);
    CVodeFree(cvode_mem);

    exit(0);
}
```

```
static int SingleStep()  {

   static double tout = TOUT, t = 0;

   if( iout % TPR == 0 || iout == 1) {
         /* hier z.B output  */
   }

   flag = CVode(cvode_mem, tout, y, &t, NORMAL);
   if (flag != SUCCESS) {
       fprintf(stderr,"CVode failed, flag=%d.\n", flag);
       return -1;
   }

   tout += TOUT;
   iout++;

   if (iout >= NOUT) return(-1);

   return(0);
}

static void dowork(void) {

   int ret = 0;
   ret = SingleStep();

   if (ret < 0) {
    fprintf(stderr, "Error nach SingleStep\n");
    exit(-1);
   }

   if (iout % 10 == 0) glutPostRedisplay();
}

static void reshape (int w, int h)
{
  glViewport (0, 0, (GLsizei) w, (GLsizei) h);
  glMatrixMode (GL_PROJECTION);
  glLoadIdentity ();
  gluOrtho2D(0.0, (GLdouble) w, 0.0, (GLdouble) h);
}

static void keyboard(unsigned char key, int x, int y)
{
   switch (key) {
     case 27:
     case 'q':
        exit(0);
        break;
  }
}

static void initgl(int argc, char *argv[]) {

  glutInit(&argc, argv);
  glutInitDisplayMode (GLUT_DOUBLE | GLUT_RGBA);
  glutInitWindowSize (winit, hinit);
  glutInitWindowPosition (0, 0);
  glutCreateWindow (argv[0]);
  glClearColor (0.0, 0.0, 0.0, 0.0);
  glClear(GL_COLOR_BUFFER_BIT|GL_DEPTH_BUFFER_BIT);
  glShadeModel(GL_FLAT);

  /*verschiedene Funktionen registrieren */
  glutIdleFunc(dowork);
  glutDisplayFunc(doshow);
  glutReshapeFunc(reshape);
```

```
  glutKeyboardFunc(keyboard);
}


static void mkgrid(double x, double y, int w, double h, int l) {

  if (!l) return ;

  glColor3f(0.0, 1.0, 0.0);

  /* gitter */
  glBegin(GL_LINES);

  glVertex2f(x-w/2, y);
  glVertex2f(x+w/2, y);

  glVertex2f(x, y-h/2);
  glVertex2f(x, y+h/2);

  glEnd();

  l--;
  mkgrid(x+w/4, y+h/4, w/2, h/2, l);
  mkgrid(x-w/4, y+h/4, w/2, h/2, l);
  mkgrid(x-w/4, y-h/4, w/2, h/2, l);
  mkgrid(x+w/4, y-h/4, w/2, h/2, l);

}

/*****************************************************************
*
* Graphische Anzeige, Plot eines Gitters und der jeweils aktuellen
* Werte der Variable u und v
*
*****************************************************************/
static void doshow(void) {

  double width  = glutGet(GLUT_WINDOW_WIDTH);
  double height = glutGet(GLUT_WINDOW_HEIGHT);

  real *ydata;
  double u, v;

  int jx;
  double xscl = width/winit;
  double yscl = height/hinit;
  double scale = 100;

  double uytrans = height/3;
  double vytrans = -height/3;

  /* phasen diagramm */
  double uvxtrans = width*0.6;
  double uvytrans = height*0.2;

  ydata = N_VDATA(y);

  glClear(GL_COLOR_BUFFER_BIT);

  mkgrid(width/4, height/2, width/2, height, 4);
  mkgrid(width/2, height/2, width, height, 1);

  /*  u  */
  glPushMatrix();
  glColor3f(1.0, 0.0, 0.0);
  glTranslatef(0,uytrans,0);
  glScalef(1.0, scale*yscl, 1.0);

  glBegin(GL_LINES);
```

```
  for (jx=2; jx < MX-1; jx++) {

    u = IJKth(ydata,1,jx-1,0);
    glVertex2f((jx-1)*xscl, u);

    u = IJKth(ydata,1,jx,0);
    glVertex2f(jx*xscl, u);
  }

  glEnd();
  glPopMatrix();

  /* v */
  glPushMatrix();
  glTranslatef(0,vytrans,0);
  glScalef(1.0, scale*yscl, 1.0);
  glColor3f(0.0, 0.0, 1.0);
  glBegin(GL_LINES);

  for (jx=2; jx < MX-1; jx++) {

     v = IJKth(ydata,2,jx-1,0);
     glVertex2f((jx-1)*xscl, v);

     v = IJKth(ydata,2,jx,0);
     glVertex2f(jx*xscl, v);
  }

  glEnd();
  glPopMatrix();

  /* u vs. v */
  glPushMatrix();
  glTranslatef(uvxtrans,uvytrans,0);
  glScalef(scale*xscl, scale*yscl, 1.0);
  glColor3f(1.0, 0.0, 1.0);

  glBegin(GL_LINES);
  for (jx=2; jx < MX-1; jx++) {

     u = IJKth(ydata,1,jx-1,0);
     v = IJKth(ydata,2,jx-1,0);
     glVertex2f(u, v);

     u = IJKth(ydata,1,jx,0);
     v = IJKth(ydata,2,jx,0);
     glVertex2f(u, v);
  }
  glEnd();
  glPopMatrix();

  glutSwapBuffers();
}

static UserData AllocUserData(void)
{
  UserData data;
  data = (UserData) malloc(sizeof *data);
  return(data);
}

static void InitUserData(UserData data, double phi,
   double alpha, double beta, double delta, double one_over_sigma,
   double a, double b) {

  data->a = a;
  data->b = b;

  data->one_over_sigma = one_over_sigma;
  data->dx = (XMAX-XMIN)/(MX-1);
```

```
  /* horizontal diffusion coefficient */
  data->hdco1 = 1;
  data->hdco2 = delta;

  /* horizontal advection coefficient */
  data->haco1 = alpha * phi;
  data->haco2 = delta * beta * phi;
}

static void FreeUserData(UserData data) { free(data); }

static void SetInitialProfilesMitteSin(N_Vector y, real dx, real dz, UserData data)
{
  int jx, jz,n=30;
  real *ydata, u_ss, v_ss;
  double ex = 10, scl = M_PI_2, mitte=MX/2, x;

  u_ss = data->a / 5;
  v_ss = 1 + u_ss * u_ss;

  ydata = N_VDATA(y);

  /* Load initial profiles of c1 and c2 into y vector */
  for (jz=0; jz < MZ; jz++) {
    for (jx=0; jx < MX; jx++) {
      IJKth(ydata,1,jx,jz) = u_ss ;
      IJKth(ydata,2,jx,jz) = v_ss ;
    }
  }

  for (jz=0; jz < MZ; jz++) {
    for (jx=MX/2; jx < MX/2 + 2*n; jx++) {
      x = (jx - mitte)*scl/n;
      IJKth(ydata,1,jx,jz) = u_ss + 0.5*pow(sin(x),ex);
      IJKth(ydata,2,jx,jz) = v_ss ;
    }
  }
}


/*********************************************************************
* Berechnung von f(x,t)
*
*********************************************************************/
static void func(integer N, real t, N_Vector y, N_Vector ydot, void *f_data)
{
  real c1, c2,  c1lt, c2lt;
  real c1rt, c2rt,  hord1, hord2, horad1, horad2;
  real rkin1, rkin2;
  real delx, hordco1, horaco1,  hordco2, horaco2;
  real *ydata, *dydata, one_over_sigma, a, b;
  int jx, jz, idn, iup, ileft = -1, iright = 1;
  UserData data;

  data = (UserData) f_data;
  ydata = N_VDATA(y);
  dydata = N_VDATA(ydot);

  delx = data->dx;

  /* cdima */
  a = data->a;
  b = data->b;

  /* diffusion coefficients */
  hordco1  = data->hdco1;
  hordco2  = data->hdco2;

  /* advection coefficients */
```

```
  horaco1  = data->haco1;
  horaco2  = data->haco2;

  /* sigma */
  one_over_sigma = data->one_over_sigma;

  for (jz=0; jz < MZ; jz++) {

    idn = (jz == 0) ? 1 : -1;
    iup = (jz == MZ-1) ? -1 : 1;

    for (jx=1; jx < MX-1; jx++) {

          /* Extract c1 and c2, and set kinetic rate terms. */
          c1 = IJKth(ydata,1,jx,jz);
          c2 = IJKth(ydata,2,jx,jz);

          /* CDIMA kinetic */
          rkin1 = (one_over_sigma)* (a - c1 - 4 *(c1*c2) / (1+c1*c1));
          rkin2 = b * (c1 - (c1*c2) / (1+c1*c1));

                  /* periodic boundary conditions */
          ileft = (jx == 1) ? MX-3 : -1;
          iright = (jx == MX-2) ? 3-MX : 1;

          c1lt = IJKth(ydata,1,jx+ileft,jz);
          c2lt = IJKth(ydata,2,jx+ileft,jz);

          c1rt = IJKth(ydata,1,jx+iright,jz);
          c2rt = IJKth(ydata,2,jx+iright,jz);

          /* diffusion */
          hord1 = (one_over_sigma)*hordco1*(c1rt - 2.0*c1 + c1lt)/(delx*delx);
          hord2 = hordco2*(c2rt - 2.0*c2 + c2lt)/(delx*delx);

          /*  hraco* < 0 => drift nach links */
          if (UPWIND) {
            if ( horaco1 < 0 ) {
                  horad1 = (one_over_sigma)*horaco1*(c1rt - c1)/(delx);
            } else {
                  horad1 = (one_over_sigma)*horaco1*(c1 - c1lt)/(delx);
            }

            if ( horaco2 < 0 ) {
                  horad2 = horaco2*(c2rt - c2)/(delx);
            } else {
                  horad2 = horaco2*(c2 - c2lt)/(delx);
            }
          } else {
              /* advection central differences */
              horad1 = (one_over_sigma)*horaco1*(c1rt - c1lt)/(2.0*delx);
              horad2 = horaco2*(c2rt - c2lt)/(2.0*delx);
          }

          /* Load all terms into ydot. */
          IJKth(dydata, 1, jx, jz) =  hord1 - horad1 + rkin1 ;
          IJKth(dydata, 2, jx, jz) =  hord2 - horad2 + rkin2 ;
    }
  }
}
```

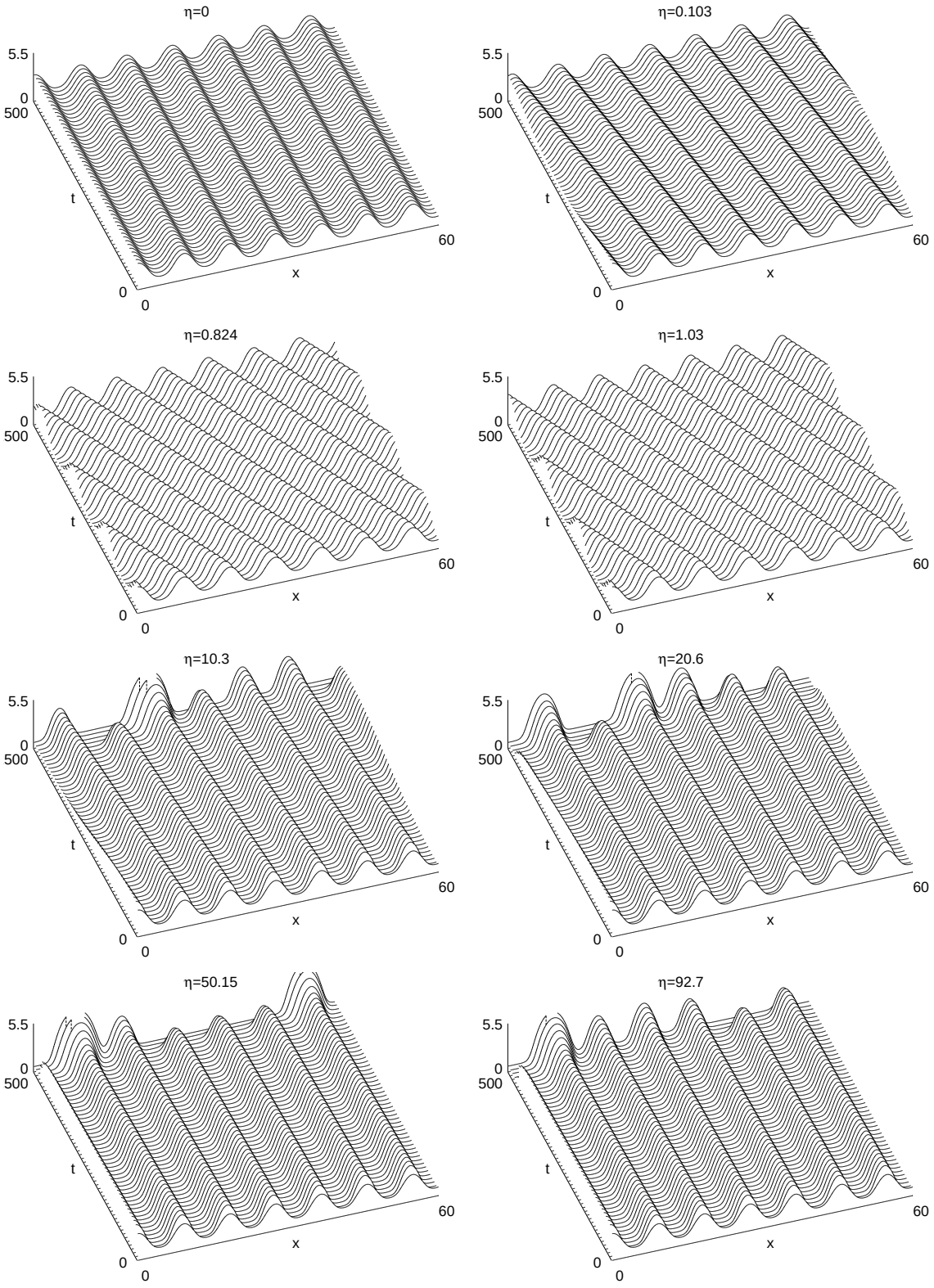


Abbildung C.1: Die zeitliche Entwicklung der Profile von u ist für verschieden Werte von η abgebildet. Es handelt sich um numerische Lösungen der Gleichungen im bewegten System, welche zur Darstellung der Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit von η in Abbildung 4.1 korrespondieren.

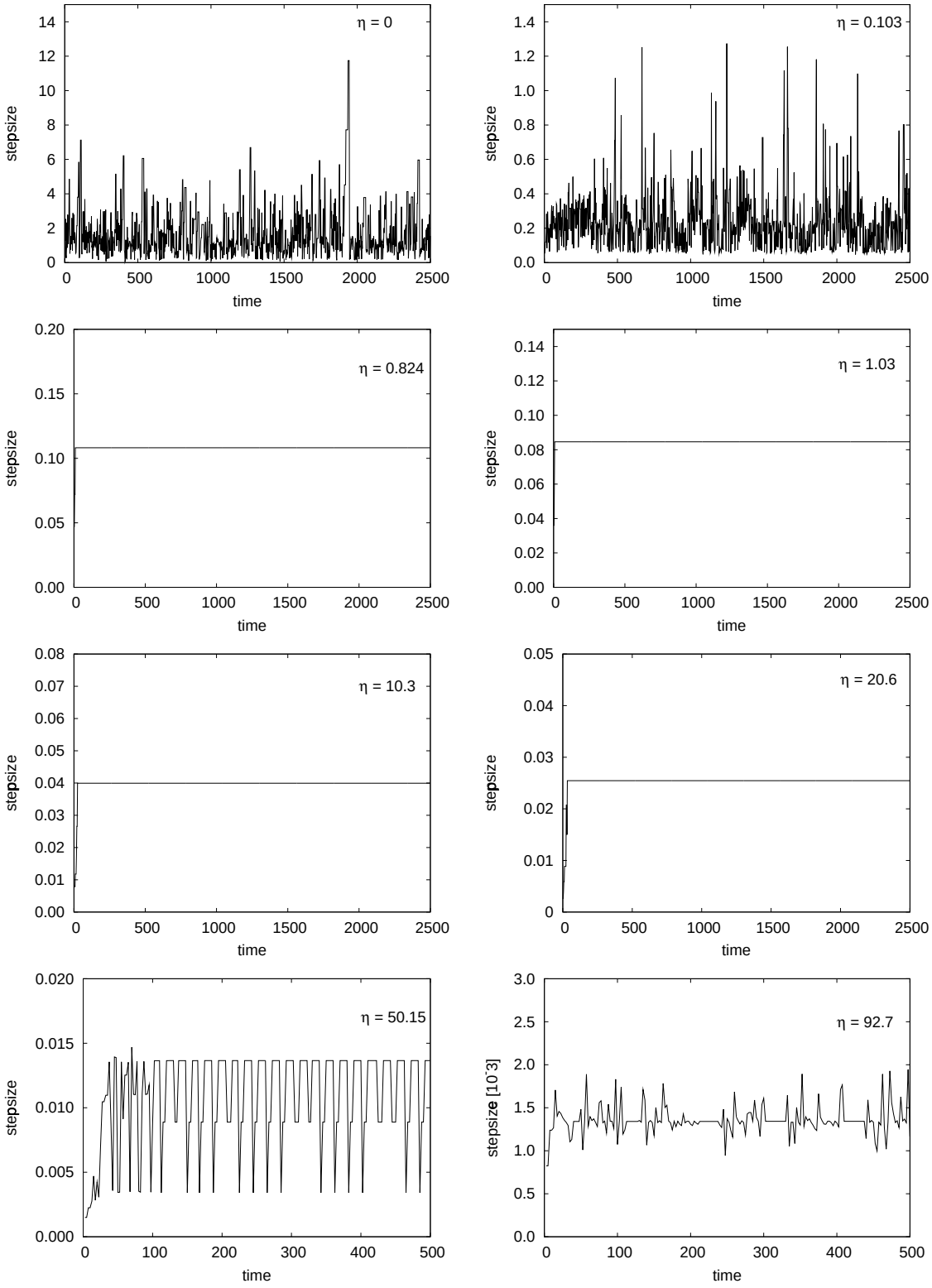


Abbildung C.2: Die Abbildungen zeigen die zeitliche Abhängigkeit der internen Schrittweite des verwendeten Solvers vom Wert des Parameters η.

Lebenslauf

Name:	Bernd Schmidt
Geburtsdatum und Geburtsort:	22. November 1968, Alsfeld, Deutschland
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schule	1975 - 1979	Grundschule Grebenau
	1979 - 1988	Albert-Schweitzer-Schule in Alsfeld Abiturprüfung im Juni 1988
Wehrdienst	1988 - 1989	Neustadt / Hessen
Studium	1989 - 1995	Studium der Physik an der Georg-August-Universität zu Göttingen, Diplomprüfung in Physik im Juni 1995
	1993 - 1995	Durchführung der Diplomarbeit am MPI für molekulare Physiologie in Dortmund
	1995 - 2003	Doktorarbeit bei Prof. S. C. Müller an der Otto-von-Guericke Universität zu Magdeburg
	seit 2003	Mitarbeiter der Dr. Thomas und Partner GmbH, Karlsruhe
Forschungsaufenthalte	1993	Institute for Chemical Technology in Prag, bei Prof. M. Marek
	1995 u. 1998	Centre de Recherche Paul PASCAL in Bordeaux, bei Prof. P. De Kepper
	1996	ELTE Budapest, bei Dr. Z. Nagy-Ungvarai