

DIE BELOUSOV-ZHABOTINSKY-REAKTION :  
MESSUNG UND SIMULATIONSMODELLE

Jan Krieger

8. April 2001

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZR)</b>	<b>2</b>
2.1	Grundmodell der oszillierenden Reaktionen . . . . .	2
2.2	Reaktionsmechanismus der BZR . . . . .	3
2.3	Versuche: „zeitliche“ Oszillation . . . . .	4
2.3.1	Versuchsaufbau . . . . .	4
2.3.2	Ergebnisse . . . . .	5
2.4	Versuche: „räumliche“ Oszillation . . . . .	6
2.4.1	Durchführung . . . . .	6
2.4.2	Ergebnisse . . . . .	7
2.4.3	Deutung . . . . .	7
<b>3</b>	<b>Mathematische Modelle und Simulation</b>	<b>8</b>
3.1	Grundüberlegungen . . . . .	8
3.2	Rechenmodelle für die zeitliche Reaktion . . . . .	9
3.2.1	Der „Brüsselator“ . . . . .	9
3.2.2	Ein eigenes Modell . . . . .	10
3.2.3	Vergleich zwischen den Simulationsmodellen und den Messergebnissen . . . . .	12
3.3	Simulation der räumlichen Reaktion . . . . .	13
3.3.1	Grundüberlegungen . . . . .	13
3.3.2	Die Theorie zellulärer Automaten . . . . .	14
3.3.3	Anwendung auf den Brüsselator . . . . .	14
3.3.4	Vergleich zwischen Simulation und Experiment . . . . .	16
<b>A</b>	<b>Quellen und weiterführende Literatur</b>	<b>17</b>

# 1 Einleitung

Diese Arbeit für den Wettbewerb „Jugend forscht“ geht aus meiner Facharbeit in Chemie hervor. Ich bin vor etwa einem Jahr eher zufällig auf das Thema oszillierende Reaktionen gestoßen und habe es zu meinem Facharbeitsthema gemacht. Nachdem ich mir die passende Literatur besorgt habe, habe ich zuerst Experimente durchgeführt um verschiedene Aspekte von oszillierenden Reaktionen am Beispiel der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZR) zu untersuchen. Dazu habe ich einen Versuchsaufbau entworfen und gebaut, der in 2.3 beschrieben wird. Ich habe dann verschiedene mathematische Simulationsmodelle für oszillierende Reaktionen untersucht und implementiert, um schließlich ein eigenes Modell entwickeln zu können. Diesen Teil der Arbeit beschreibt Abschnitt 3.

Um 1950 entdeckte der russische Chemiker BORIS PAVLOVICH BELOUSOV die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion eher zufällig. Er konnte bei der Oxidation von Zitronensäure mit schwefelsaurer Bromatlösung und Cer-Ionen als Katalysator einen periodisch auftretenden Farbwechsel zwischen gelb und farblos beobachten [Belousov 1959]. Später wurde der ebenfalls russische Chemiker A. M. ZHABOTINSKY mit der Untersuchung dieses Phänomens beauftragt. Er studierte die Phänomenologie der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion genauer und entdeckte z.B. chemische Wellen.

1977 erhielt dann ILYA PRIGOGINE (geb. 1917 in Moskau, belgischer Physikochemiker) den Nobelpreis für Chemie für seine Forschungen auf dem Gebiet der Thermodynamik. Er untersuchte weit vom Gleichgewicht entfernte Systeme (sog. dissipative Strukturen) zu denen auch die BZR gehört.

## 2 Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZR)

### 2.1 Grundmodell der oszillierenden Reaktionen

Homogene chemische Oszillatoren, wie die BZR basieren auf autokatalytischen Reaktionssystemen, die aus mehreren gekoppelten Reaktionsschritten bestehen, wobei sich alle Teilnehmer im selben Aggregatzustand befinden. Die Teilreaktionen sind derart gekoppelt, dass die Produkte einer Reaktion eine andere hemmen oder erst ermöglichen. Somit enthalten die Systeme positive und/oder negative Rückkopplungen.

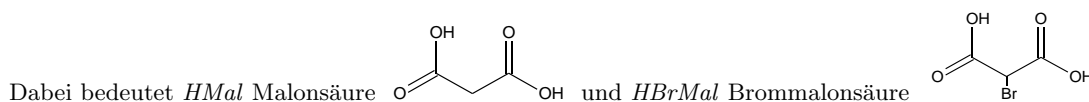
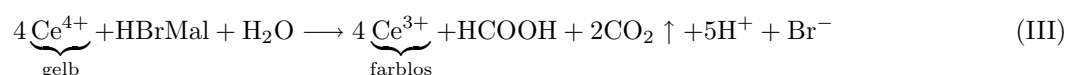
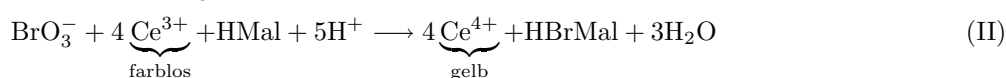
Damit sich eine Oszillation ergibt, muss das System fern vom Gleichgewicht gehalten werden, da sich dieses sonst rasch einstellen würde. Meist handelt es sich hier um einfache RedOx-Gleichgewichte. Um nun diesen gleichgewichtsfernen Zustand zu erreichen, kann man entweder ein Fließgleichgewicht herstellen oder die Edukte in einer Konzentration bereitstellen, die weit über die eigentlich benötigte hinausgeht. Das letztere Verfahren wird bei den späteren Versuchen angewandt, weil es bei der Betrachtung von kurzen Zeiträumen (einige Minuten) eine gute Näherung an ein Fließgleichgewicht bietet, aber wesentlich leichter als dieses herzustellen ist. Über einen längeren Zeitraum nähert sich dieses Systems dem Gleichgewichtszustand und erreicht ihn schließlich. Dann hören die Oszillationen auf.

Man kann bei der BZR zwei verschiedene Phänomene in unterschiedlichen Versuchen beobachten.

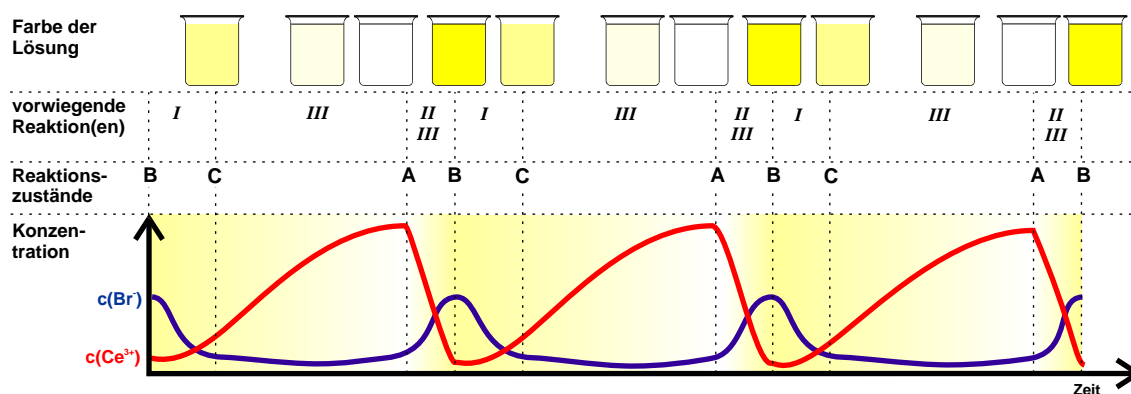
Zum einen erkennt man in einem gerührten System, einen periodischen Farbwechsel der gesamten Flüssigkeit. Zum anderen kann man chemische Wellenstrukturen (Spiralwellen, oder konzentrische Kreiswellen) beobachten, wenn man eine dünne, sich in Ruhe befindliche Schicht des Reaktionsansatzes untersucht.

## 2.2 Reaktionsmechanismus der BZR

Im Jahre 1950 bromierte BELOUSOV Citronensäure in Gegenwart von Cer-Ionen. Man hat seitdem verschiedene Möglichkeiten gefunden, sowohl die Citronensäure als auch das Cer zu ersetzen. Darum werde ich im folgenden die BZR mit der einfacheren Malonsäure statt mit Citronensäure darstellen [Field u.a. 1972, Field 1973]:



Nach einer Induktionsperiode erreicht das System Zustand A (siehe Abb. 1) mit maximaler  $\text{Ce}^{3+}$ - und fast minimaler  $\text{Br}^-$ -Konzentration. Die Lösung ist farblos. Nun laufen zuerst Reaktion (II) und (III) ab (Phase AB). Reaktion (I) kann nicht ablaufen, weil kein Bromid vorhanden ist. Mit steigender  $\text{Br}^-$ -Konzentration (durch Ablaufen von Reaktion (III)) wird nun Reaktion (II) gehemmt und kommt zum Erliegen. Reaktion (III) läuft langsamer ab als Reaktion (II) und verbraucht so weniger  $\text{Ce}^{4+}$ , als von (II) gebildet wird. Darum färbt sich die Lösung gelb (Zustand B). Nun kann Reaktion (I) einsetzen und die  $\text{Br}^-$ -Ionen aufbrauchen (Phase BC). Danach (Zustand C) wird Reaktion (III) überwiegend und beginnt das  $\text{Ce}^{3+}$  wieder aufzubauen (Phase CA). Reaktion (II) kann mangels  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen nicht ablaufen. Reaktion (I) läuft jetzt in sehr geringem Maße ab und hält die  $\text{Br}^-$ -Konzentration in etwa



**Abb. 1:** Reaktionsmechanismus der BZR. Die Abbildung zeigt idealisierte Konzentrationskurven und basiert auf meinen Versuchen und auf [Field 1973]

konstant. Wenn alles  $\text{Ce}^{4+}$  wieder zu  $\text{Ce}^{3+}$  umgewandelt wurde, ist der Ausgangszustand A wieder erreicht und die Lösung hat sich wieder entfärbt. Neben Brommalonsäure in (I) und (II) entstehen in (III) noch Ameisensäure ( $\text{HCOOH}$ ) und Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ). Gleichung (IV) ist die Summengleichung der BZR. Man sieht, dass das System  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  aus den Gleichungen herausfällt und also als Katalysator interpretiert werden kann. Malonsäure wirkt hier als Reduktionsmittel und das System  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  als Elektronenüberträger der RedOx-Reaktion (IV). Beide können durch andere Substanzen ersetzt werden, ohne den Mechanismus zu ändern.

## 2.3 Versuche: „zeitliche“ Oszillation

### 2.3.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau zur Messung des Reaktionsablaufes in einem gerührten System ist relativ kompliziert. Da sich eine Oszillationsperiode in einer Zeit von 10 s bis zu 1 min abspielt, habe ich ein PC-gestütztes Messsystem entwickelt, das die Vorgänge mit einer zeitlichen Auflösung von max. 10 ms aufzeichnen kann. Dazu habe ich sowohl die Elektronik, als auch die nötige Software entwickelt

Ich habe zwei Parameter der Reaktion ausgewählt, die ich messen wollte: Das markanteste Phänomen ist sicher der Farbwechsel des Elektronenüberträgersystems. Bei Verwendung von Ferroin/Ferriin<sup>1</sup> kann ein klarer Wechsel zwischen rot und blau beobachtet werden. Diese starke Farbänderung kann man sehr leicht aufzeichnen, indem man den Ansatz mit dem einfarbigen Licht einer Leuchtdiode (LED) durchstrahlt und die Transmission<sup>2</sup>, mit einem Phototransistor misst. Man erhält dann eine von der Transmission linear abhängige Spannung.

Eine zweite Größe, die man gut aufnehmen kann, die aber nicht auf die Konzentration einer bestimmten Ionensorte spezifisch sein muss, ist die Spannungsdifferenz zwischen zwei unterschiedlichen Elektroden. Da ich zu Anfang keine (sehr teure) Ionen-selektive Elektrode zur Verfügung hatte, konnte ich zunächst nur die Spannungsdifferenz zwischen einer Platin- und einer Kupferelektrode aufnehmen.

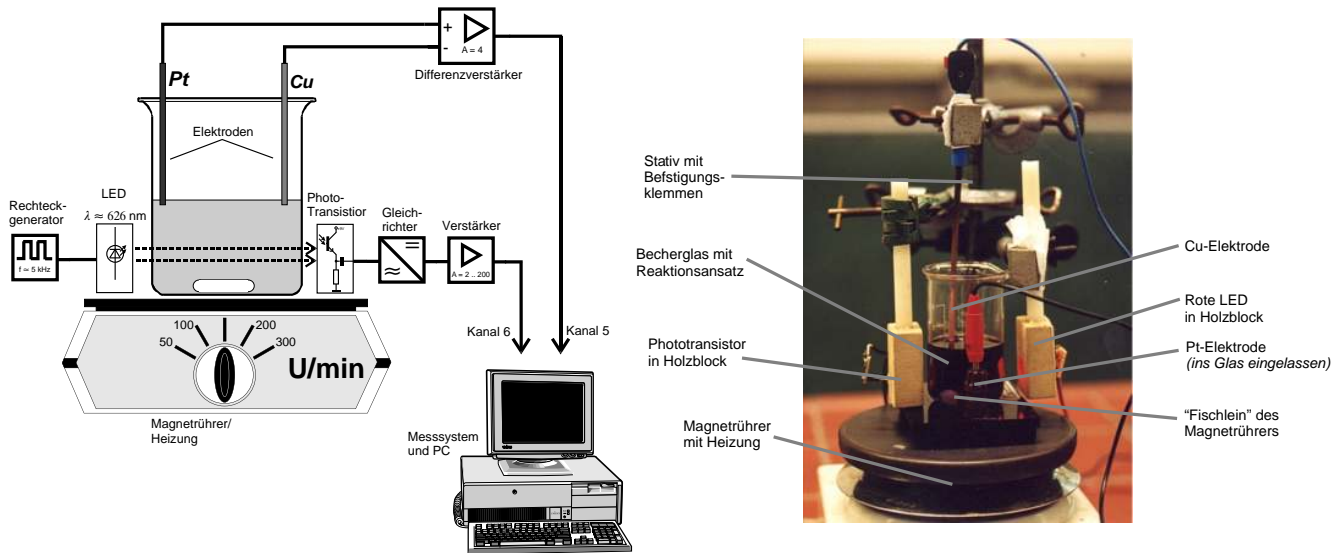
Die Pt (+) und die Cu (-) Elektrode werden an die Beiden Eingänge eines Differenzverstärkers angeschlossen. Die dabei gemessene Spannung wird etwa 4-fach verstärkt an den A/D-Wandler weitergeleitet.

Die Anordnung zur Messung der Transmission ist wesentlich komplizierter. Hier ist das Hauptproblem, den Einfluss des Umgebungslichts auszuschließen. Dies geschieht, indem die Lichtintensität der LED mit ca. 5 kHz moduliert wird und der Empfänger nur die modulierte Photospannung herausfiltert. Danach wird über einen Messgleichrichter und einen Anpassverstärker diese Wechselspannung in eine der Transmission proportionale Gleichspannung verwandelt und ebenfalls vom PC aufgezeichnet. Das Licht wird von einer roten ( $\lambda = 626 \text{ nm}$ ) „superhellen“ LED erzeugt.

Für den Ansatz habe ich das vielzitierte Rezept benutzt, das RICHARD J. FIELD in [Field 1973] angibt: 8 ml  $\text{KBrO}_3$  (0,5 M), 10 ml HMal (1,5 M), 10 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 M), 7 ml dest. Wasser, 4 ml KBr

<sup>1</sup>Ferroin/Ferriin = 2-/3-fach geladenes Tri-1,10-Phenanthrolin-Eisen-Ion

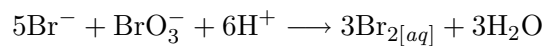
<sup>2</sup>Die Apparatur wird jeweils mit einer Wasserfüllung auf 100% geeicht.



**Abb. 2:** Versuchsaufbau zu BZR als gerührtes System. links: Schemazeichnung des Aufbaus, rechts: eine Fotografie des Aufbaus

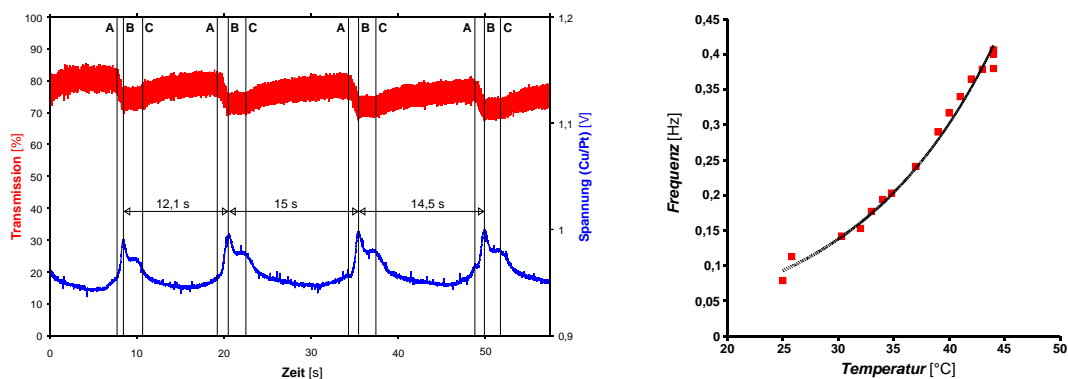
(0,3 M) und 1 ml Ferroin-Lösung (0,01 M).

Man fügt die Lösungen einfach in der angegebenen Reihenfolge zusammen. Nach der Zugabe der  $\text{Br}^-$ -Lösung wechselt die Farbe nach gelb-braun, weil elementares Brom nach folgender Gleichung entsteht [Belousov 1981]:



Das Brom löst sich nach 1-2 Minuten wieder auf, während denen man das Glas verschlossen halten sollte. Erst jetzt gibt man das Elektronenüberträger-System hinzu, in diesem Fall Ferroin-Lösung.

### 2.3.2 Ergebnisse



**Abb. 3:** links: Messkurve des Standardansatzes, Transmissionskurve bei  $\lambda = 626 \text{ nm}$  (rot) und Spannungsdifferenz; Messintervall: 10ms; Temperatur:  $23 \text{ }^\circ\text{C}$ ; rechts: Oszillationsfrequenz als Funktion der Temperatur

Abbildung 3 (links) zeigt Messkurven von vier Schwingungen eines Standardansatzes, bei dem die Menge des Ferroins von 1 ml auf 0,5 ml halbiert wurde. Die untere (blaue) Kurve stellt die Schwankungen der Spannungsdifferenz (rechte Achse) zwischen der Cu- und der Pt-Elektrode dar. Die linke Achse gehört zur oberen (roten) Kurve und gibt die Transmission bei  $\lambda = 626 \text{ nm}$  an. Die gemittelte Periodendauer beträgt hier 13,9 s. Aus mehreren anderen Messreihen hat sich ergeben, dass die Abweichungen der Periodendauer vom jeweils errechneten Mittelwert bis zu 8 % beträgt. Die durchschnittliche Abweichung liegt zwischen 2 % und 3 %.

Vergleicht man die Kurve der Spannungsdifferenz mit Kurven, die für die Bromidkonzentration in der Literatur [Field, Schneider 1988, Kondepudi, Prigogine 1998] angegeben werden und mit Messungen mit Hilfe einer  $\text{Br}^-$ -selektiven Elektrode<sup>3</sup>, so erkennt man, dass sich diese weitgehend entsprechen. Die gemessene Spannungsdifferenz ist also ein Maß für die Bromidkonzentration. Es haben zwar auch die anderen Ionen einen Einfluss auf diesen Wert, er scheint aber nicht sehr gravierend zu sein.

Schnelle Schwankungen der Lichtkurve (rot) um den Mittelwert machen diese zu einem breiten Band ( $\pm 5\%$ ). Diese Abweichungen werden zum einen durch die  $\text{CO}_2$ -Gasbläschen, die während der Reaktion im Gefäß aufsteigen und das „Fischlein“ des Magnetührers (Strudel) verursacht. Durch beide Phänomene wird das eingestrahlte Licht gestreut, was die Intensität des Lichtes, das den Phototransistor erreicht, ändert. Die Transmissionskurve muss der Konzentration der farbgebenden roten Ferroin-Ionen proportional sein, da diese die Transmission im roten Spektralbereich der LED „steuern“.

Ich habe weitere Experimente durchgeführt, deren Ergebnisse ich hier nur kurz beschreiben werde. Bei diesen Experimenten habe ich verschiedene Parameter der Reaktion verändert. So hat sich ergeben, dass die Frequenz der Schwingungen bei einer Temperaturerhöhung von  $10\text{ }^\circ\text{C}$  verdoppelt wird (siehe Abb. 3 rechts). Dies entspricht der Arrheniusgleichung für die Abhängigkeit von Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  [Mortimer 1987], wenn man die Oszillationsfrequenz als proportional zur Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k$  ansieht.

Eine weitere Möglichkeit, die Oszillationsfrequenz zu beeinflussen, fand sich im pH-Wert: erhöht man diesen, so erhöht sich auch die Oszillationsfrequenz. Die Frequenz lässt sich z.B. bei Zugabe von 6 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu 30 ml BZR-Lösung fast verfünffachen.

Auch die Konzentration des Elektrionenüberträgersystems beeinflusst die RG. So konnte ich mit einer Verdopplung der Ferroin-Konzentration die Periodendauer fast halbieren. Man kann auch das Überträgersystem austauschen. Ich habe die Reaktion also auch mit  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  und  $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$  durchgeführt, was beides ebenfalls zu Oszillationen führte.

## 2.4 Versuche: „räumliche“ Oszillation

### 2.4.1 Durchführung

Um die Wellenmuster, die sich in einer dünnen Schicht der BZR bilden, beobachten zu können, habe ich das folgende Experiment durchgeführt. Ein leicht abgewandelter Ansatz wird etwa 0,5 - 2 mm hoch in eine saubere Petrischale gegossen. Man achtet dabei darauf, dass sich die Lösung gleichmäßig über den Boden der Schale verteilt. Danach lässt man das Ganze einfach stehen und fotografiert die sich bildenden Wellenmuster. Die dabei gemessene Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellen beträgt zwischen 10 und 20 mm/min.

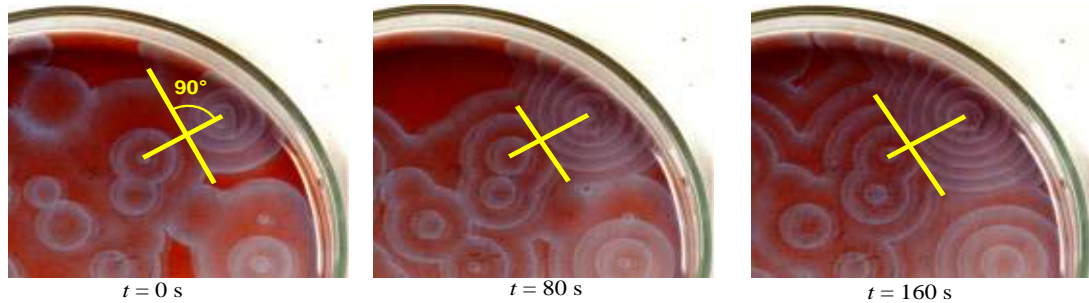
Als Rezept habe ich wieder die Anleitung aus [Field 1973] benutzt: 15 ml  $\text{KBrO}_3$  (0,5 M), 3 ml  $\text{HMal}$  (1,5 M), 2 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (5 M), 5 ml  $\text{KBr}$  (0,3 M) und 5 ml Ferroin-Lösung (0,01 M).

---

<sup>3</sup>Die Elektrode wurde mir Ende März 2001 von der Firma WTW Weilheim leihweise zur Verfügung gestellt.

### 2.4.2 Ergebnisse

Die folgende Abbildung zeigt einige Bilder aus einer der Photoserien. Die Aufnahmen entstanden durch direktes Abphotografieren der Schale.



**Abb. 4:** Musterbildung in der BZR (eigener Versuch). Zeitintervall zwischen den Aufnahmen: 80 s. Der Durchmesser der Schale ist 10 cm.

### 2.4.3 Deutung

Im Prinzip läuft bei räumlicher Reaktionsführung die gleiche Reaktion ab, wie bei einem gerührten System. Der einzige Unterschied besteht darin, dass sich die Reaktion nicht nur über die Zeit, sondern auch über den Raum ausbreitet. Am Anfang ist die gesamte Schicht im reduzierten Zustand der BZR. Danach bilden sich an einigen Stellen Zentren, von denen die sichtbaren chemischen Wellen konzentrisch, oder spiralförmig ausgehen. Dies beruht darauf, dass die Reaktion von einer Raumeinheit auf eine benachbarte übergreift, indem die Substanzen zwischen den Raumeinheiten diffundieren [Walker 1980].

Die Störzentren können durch Eintauchen einer heißen Nadel erzeugt werden. Man verändert dabei durch Verdampfen die Konzentrationen. Aber auch  $\text{CO}_2$ -Bläschen, Kratzer im Glas oder Staubkörner können als Störzentren dienen.

Anhand von Abb. 4 kann man einige Aussagen über die Natur von chemischen Wellen machen. Sie unterscheiden sich nämlich in einigen wichtigen Punkten von anderen Wellenerscheinungen, wie etwa dem Schall. Zum einen werden chemische Wellen von Hindernissen nicht reflektiert. Dies sieht man daran, dass etwa die Wellen, die rechts oben in den vier Aufnahmen auf die Gefäßwand treffen, nicht wieder zurücklaufen, sondern einfach verschwinden. Ein weiterer Unterschied besteht in der Interaktion von verschiedenen Wellenfronten: Schallwellen können sich durchdringen und interferieren, chemische Wellen löschen sich grundsätzlich aus [Walker 1980]. Dies sieht man an den Stellen, die in Abb. 4 mit einem gelben Strich markiert sind. Hier treffen jeweils zwei Wellenfronten aufeinander und löschen sich aus. Dabei bildet sich ein gedachte Linie, an der die Auslöschung stattfindet, die sich immer in Richtung des Auslöschungszentrums mit der niedrigeren Frequenz bewegt.



### 3 Mathematische Modelle und Simulation

#### 3.1 Grundüberlegungen

Um chemische Reaktionen simulieren zu können ist es notwendig, sie mathematisch in Modelle zu fassen. Über diesen Weg kann man einerseits überprüfen, ob die Vorstellungen, die man von einem Reaktionsablauf hat, zutreffen. Andererseits kann man manche Details mit Simulationen erforschen, die im Versuch nur schwer zu erfassen sind. Dies betrifft vor allem die Bildung von chemischen Wellen (siehe 2.4), die aufgrund ihrer kleinen Abmessungen schwierig zu untersuchen sind.

Der folgende Teil dieser Arbeit soll verschiedene Rechenmodelle vorstellen und ihre Anwendung zur Simulation verschiedener Versuchsergebnisse beschreiben. Zunächst werden Rechenmodelle für ein einfaches gerührtes, gewissermaßen 0-dimensionales System (Punkt) beschrieben. Danach wird ein Modell auf einen 1-dimensionalen (Linie) und schließlich auf einen 2-dimensionalen Raum (Fläche) übertragen.

Die erste Frage, die sich stellt, ist, wie ein mathematisches Modell für die BZR aussieht. Zuerst wird ein Reaktionsmodell aus verschiedenen einfachen „Reaktionsgleichungen“ entworfen. Aus diesem Modell gewinnt man dann ein mehr oder weniger einfaches Differenzgleichungssystem (DGS). Es handelt sich bei diesen Gleichungen um Ratengleichungen der Form

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = f(X, Y, \dots); \quad \frac{\Delta Y}{\Delta t} = g(X, Y, \dots); \quad \dots$$

Dabei sind  $X$  und  $Y$  Stoffmengen. Die Gleichungen geben den Stoffumsatz  $\Delta X$  bzw.  $\Delta Y$  in einem bestimmten Zeitintervall  $\Delta t$  an. Löst man dieses Gleichungssystem numerisch, indem man von Startwerten  $(x_0, y_0, \dots)$  aus iteriert, und trägt das aktuelle  $X_t$  bzw.  $Y_t$  gegen die Zeit  $t$  auf, so erhält man eine Kurve, die den Reaktionsverlauf widerspiegelt. Daraus ergibt sich folgende Formulierung für die iterative Lösung des Systems:

$$X_{t+1} = X_t + f(X_t, Y_t, \dots); \quad Y_{t+1} = Y_t + g(X_t, Y_t, \dots); \quad \dots$$

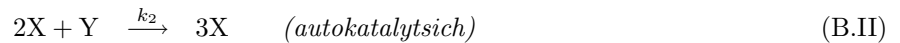
Damit man einen oszillierenden Zustand erreichen kann, müssen folgende Bedingungen erfüllt sein [Franck 1978]:

1. Die Startwerte  $x_0, y_0, \dots$  müssen unabhängig voneinander vorgebbar sein. D. h. es existiert kein funktionaler Zusammenhang der Form  $Y_t = h(X_t)$  zwischen den Parametern. Sie beeinflussen sich nur in ihren Änderungsgeschwindigkeiten, wie es das oben angegebene DGS angibt.
2. Die kinetischen Zusammenhänge müssen nichtlinear sein und autokatalytische, oder autoinhibitorische Schritte enthalten.

## 3.2 Rechenmodelle für die zeitliche Reaktion

### 3.2.1 Der „Brüsselator“

Der sog. Brüsselator<sup>4</sup> ist ein recht einfaches Modell für oszillierende Systeme, das zwei oszillierende Variablen enthält. Er ist nicht direkt auf die BZR übertragbar, liefert aber ähnliche Ergebnisse. Das Modell basiert auf den folgenden „Reaktionsgleichungen“:



Hierbei sind  $k_1 \dots k_4$  Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen (B.I)...(B.IV). Aus diesen Gleichungen ergibt sich die Summengleichung:  $A + B \xrightarrow{[X][Y]} D + E$

Dieses Modell wurde schon bei seiner Vorstellung 1967 [Prigogine, Lefever 1968] als physikalisch unrealistisch bezeichnet, weil der trimolekulare Schritt (B.II) in der Natur nicht denkbar ist. Man kann aus der Summengleichung leicht ersehen, dass X und Y hier als Katalysatoren fungieren, da sie in der Bilanz herausfallen.

Aus diesem Modell erhält man die kinetischen Gleichungen für die Stoffumsätze von X und Y:

$$\frac{\Delta X}{\Delta t} = k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X \quad (\text{B.V})$$

$$\frac{\Delta Y}{\Delta t} = k_3 B X - k_2 X^2 Y \quad (\text{B.VI})$$

Dies bedeutet für  $\frac{\Delta X}{\Delta t}$ , dass mit der Geschwindigkeit  $k_1 A$  und  $k_2 X^2 Y$  je ein X gebildet, aber auch mit  $k_3 B$  und  $k_4 X$  je eines verbraucht wird. Das Zustandekommen von  $\frac{\Delta Y}{\Delta t}$  lässt sich analog erklären. Es handelt sich hier um ein Fließgleichgewicht, weil während der Berechnung die Stoffmengen von A und B konstant gehalten werden und die Produkte keine Rückwirkung auf das System haben [Prigogine, Lefever 1968, Franck 1978, Kondepudi, Prigogine 1998].

Dieses DGS habe ich in ein Computerprogramm umgesetzt. Hierbei verwende ich die Lösungsmethode, die ich in 3.1 angedeutet habe. Das Programm hat folgenden Aufbau (abgefasst in einer algorithmische Pseudosprache, wie sie in einigen Spektrum der Wissenschaft-Artikeln verwendet wird):

```

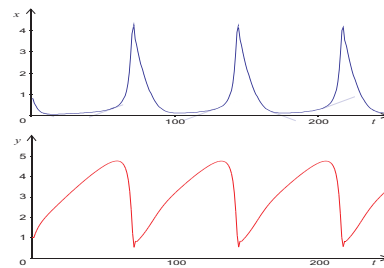
1   X ← X0
2   Y ← Y0
3   A ← A0
4   B ← B0
5   wiederhole
6       nx ← k1A + k2X2Y - k3BX - k4X
7       ny ← k3BX - k2X2Y
8       X ← X + nx · Δt
9       Y ← Y + ny · Δt
10      Zeichne X und Y
11  Ende wiederhole
```

---

<sup>4</sup>Der Brüsselator wurde von I. PRIGOGINE und R. LEFEVER an der *Université Libre de Bruxelles* in Belgien entwickelt, daher der Name.

In den Zeilen 1-4 werden den Variablen die Startbedingungen zugewiesen. Danach beginnt die Iteration durch eine Schleife (Z. 5-11), die laufend wiederholt wird: zuerst werden die Stoffmengenänderungen  $n_X = \frac{\Delta X}{\Delta t}$  und  $n_Y = \frac{\Delta Y}{\Delta t}$  mit den oben genannten Formeln (B.V) und (B.VI) berechnet (Z. 6, 7). Danach werden diese Änderungen mit dem Zeitintervall  $\Delta t$  multipliziert, um die Zeit aus dem Nenner zu kürzen. Es bleiben dann nur die reinen Stoffmengenänderungen  $\Delta X$  und  $\Delta Y$  stehen, die zu den alten  $X$ - und  $Y$ -Werten addiert werden können (Z. 8, 9). Je nachdem, ob  $n_X$  bzw.  $n_Y$  positiv oder negativ sind, erniedrigt oder erhöht sich die Stoffmenge von  $X$  und  $Y$ . Danach werden die Werte auf dem Bildschirm ausgegeben (Z. 10). Wenn die Schleife das nächste Mal durchlaufen wird, sind die eben berechneten Werte die alten und werden in die Rechnung eingesetzt.

Ich habe das gerade beschriebene Programm in der Programmiersprache Delphi (Objekt-Pascal für Windows) umgesetzt. Es gibt die in Abb. 5 dargestellten Graphen für den Brüsselator aus.



**Abb. 5:** Funktionsgraphen des Brüsselator-Modells mit den Parametern:  $A_0 = 1$ ;  $B_0 = 3$ ;  $X_0 = 1$ ;  $Y_0 = 1$ ;  $k_{1..4} = 1$  und  $\Delta t = 0,01$ . Blaue Kurve:  $X$ ; Rote Kurve:  $Y$ . Zeitachse in Rechenschritten.

### 3.2.2 Ein eigenes Modell

Der folgende Teil beschreibt ein Modell, das ich selber entwickelt habe. Es simuliert einen etwas anderen Aspekt der BZR. Der Brüsselator bildet ein thermodynamisch offenes Fließgleichgewichtssystem nach. Im Idealversuch wird die BZR auch so durchgeführt. Wegen des großen apparativen Aufwands, der zur Herstellung eines Fließgleichgewichtes erforderlich wäre (Durchflussreaktor ...) habe ich sie allerdings in einem geschlossenen System (Becherglas) angesetzt. Indem man die Konzentrationen der Edukte im Vergleich zu der des Katalysators  $Ce^{3+}$  sehr hoch ansetzt, nähert man sich hier an ein Fließgleichgewicht an. Dabei werden durch die geringe Konzentration des Katalysators immer nur sehr kleine Stoffportionen umgesetzt. Nun war die Frage interessant, ob man auch ein Modell entwickeln könnte, das ein solches geschlossenes System simuliert. Meine ersten Versuche, bei denen ich den Brüsselator einfach um Gleichungen für die Änderung der Edukt- und Produktkonzentrationen erweitert habe, hatten keinen Erfolg. Die Systeme näherten sich dann immer ohne Oszillation dem Gleichgewichtszustand an.

Ich habe dann einen ganz anderen Ansatz zur Simulation verwendet. Wie im ersten Teil der Arbeit beschrieben, kann man die BZR so erklären, dass mehrere Reaktionen gleichzeitig ablaufen (Reaktionsgleichungen I-III, Seite 3). Von diesen wird Reaktion (II) durch Bromid-Ionen inhibiert, die in Reaktion (I) abgebaut und in Reaktion (III) rückgebildet werden. Dieses Konzept habe ich nun in ein Simulationsmodell umgewandelt. Dazu habe ich um den oben beschriebenen Mechanismus für die

BZR einen sog. Automaten aufgebaut. Ein Automat ist ein theoretisches Gebilde der Informatik. Er ist eine Art Black-Box, die eine Reihe von Eingangszuständen in eine Reihe von Ausgangszuständen wandelt. Dabei besitzt ein Automat einen inneren Zustand, der angibt, wie die Eingangszustände zu verarbeiten sind. Am Ende jeder Verarbeitung geht dann der Automat in einen neuen inneren Zustand über, oder bleibt im aktuellen [Mittelbach 1997].

Der Automat, den ich verwende, hat die Stoffmengen zur Zeit  $t$  als Eingangszustände und gibt die neuen Stoffmengen zur Zeit  $t + 1$  aus. Sein innerer Zustand gibt jeweils an, ob Reaktion (I), (II) oder (III) gerade abläuft. Es sind auch Kombinationen der Reaktionen möglich. Der Automat ersetzt also im in 3.2.1 beschriebenen Grundprogramm für den Brüsselator das DGS.

Die Bedingungen, die der Automat für das Ablaufen der einzelnen Reaktionen überprüft sind im einzelnen:

- Reaktion (I) läuft immer ab, wenn die Ausgangssubstanzen in genügender Konzentration vorliegen:  $n(\text{Br}^-) > 0$ ;  $n(\text{HMal}) > 0$ ;  $n(\text{BrO}_3^-) > 0$ ; und  $n(\text{H}^+) > 0$ ;
- Reaktion (II) läuft immer ab, wenn die Ausgangssubstanzen in genügender Konzentration vorliegen und (fast) kein Bromid vorhanden ist:  $n(\text{BrO}_3^-) > 0$ ;  $n(\text{HMal}) > 0$ ;  $n(\text{Ce}^{3+}) > 0$ ;  $n(\text{HMal}) > 0$ ;  $n(\text{H}^+) > 0$ ; und  $n(\text{Br}^-) \rightarrow 0$ ;
- Reaktion (III) läuft immer ab, wenn die Ausgangssubstanzen in genügender Konzentration vorliegen:  $n(\text{HBrMal}) > 0$ ; und  $n(\text{Ce}^{4+}) > 0$ ;

Reaktion (II) wird durch Bromidionen inhibiert. Sie läuft also nur ab, wenn keine Bromid-Ionen vorhanden sind, darum gilt die Bedingung  $n(\text{Br}^-) \rightarrow 0$ . Um festzustellen, ob eine Konzentration gegen null geht, wird sie mit einer vorher festgelegten Grenze verglichen. Liegt sie darunter, so wertet der Automat diese Konzentration als gegen null gehend. Der Grenzwert wird in Prozent der Ausgangskonzentration angegeben (*Grenzstoffmenge*).

Für die drei möglichen Reaktionen erhält man folgende Ablaufgeschwindigkeiten:

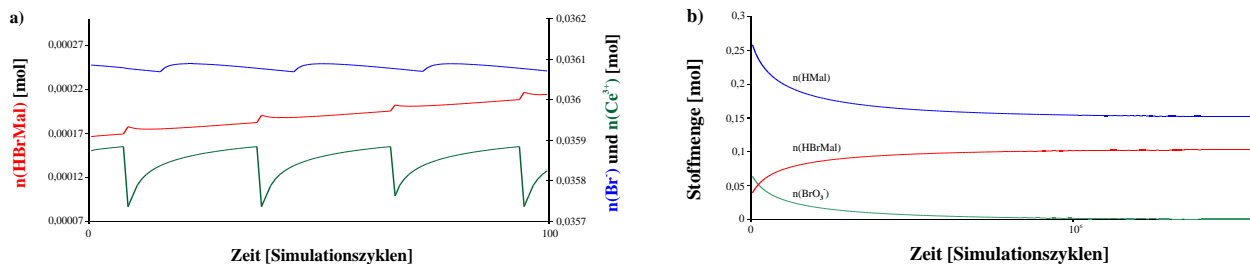
$$v_1 = k_1 \cdot c(\text{Br}^-)^2 \cdot c(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{HMal})^3 \cdot c(\text{H}^+)^3$$

$$v_2 = k_2 \cdot c(\text{BrO}_3^-) \cdot c(\text{Ce}^{3+})^4 \cdot c(\text{HMal}) \cdot c(\text{H}^+)^5$$

$$v_3 = k_3 \cdot c(\text{HBrMal}) \cdot c(\text{Ce}^{4+})^4$$

Daraus ergeben sich folgende Konzentrationsänderungen:

	Reaktion I	Reaktion II	Reaktion III
$\frac{\Delta c(\text{Br}^-)}{\Delta t}$	$-2 \cdot v_1$	0	$v_3$
$\frac{\Delta c(\text{Ce}^{3+})}{\Delta t}$	0	$-4 \cdot v_2$	$4 \cdot v_3$
$\frac{\Delta c(\text{Ce}^{4+})}{\Delta t}$	0	$4 \cdot v_2$	$-4 \cdot v_3$
$\frac{\Delta c(\text{BrO}_3^-)}{\Delta t}$	$-v_1$	$-v_2$	0
$\frac{\Delta c(\text{HMal})}{\Delta t}$	$-3 \cdot v_1$	$-v_2$	0
$\frac{\Delta c(\text{H}^+)}{\Delta t}$	$-3 \cdot v_1$	$-5 \cdot v_2$	$5 \cdot v_3$
$\frac{\Delta c(\text{HBrMal})}{\Delta t}$	$3 \cdot v_1$	$v_2$	$-v_3$



**Abb. 6:** Funktionsgraphen meines eigenen Modells. Startwerte (entsprechen den Bedingungen der Experimente aus 2.3):  $k_1 = 5 \cdot 10^3$ ;  $k_2 = 2 \cdot 10^{12}$ ;  $k_3 = 8 \cdot 10^{11}$ ;  $n(\text{Br}^-) = 0,024\text{mol}$ ;  $n(\text{BrO}_3^-) = 0,08\text{mol}$ ;  $n(\text{Ce}^{3+}) = 0,0002\text{mol}$ ;  $n(\text{Ce}^{4+}) = 0$ ;  $n(\text{HMal}) = 0,3\text{mol}$ ;  $n(\text{HBrMal}) = 0$ ;  $n(\text{H}^+) = 1\text{mol}$ ; Grenzkonzentration:  $1\% \cdot c_0$ ; **a)** Rechenschritte/Punkt = 1; **b)** Rechenschritte/Punkt = 10000;

Das Simulationsprogramm, das im Grunde demjenigen für den Brüsselator entspricht, wird in der Haupt-Schleife also folgendes tun: Zuerst werden die Geschwindigkeiten  $v_1 \dots v_3$  für die Reaktionen (I) ..(III) ausgerechnet. Danach wird überprüft, ob Reaktion (I) ablaufen könnte. Falls ja, läuft sie ab. Danach wird dasselbe für Reaktion (II) und (III) wiederholt. Zum Schluss werden die Änderungen auf dem Bildschirm ausgegeben.

Auch dieses Programm habe ich in Delphi umgesetzt. Es gibt die Kurven in Abb. 6 als Ergebnis aus. Graph **a)** zeigt den Verlauf von drei Oszillationsperioden. Es sind die Stoffmengen von Bromid (blau), Brommalonsäure (rot) und  $\text{Ce}^{3+}$  (grün) gegen die Anzahl der Reaktionszyklen ( $\hat{=}$  Zeit) aufgetragen. Graph **b)** zeigt den Verlauf einer Simulation bis zur Einstellung der Oszillation ( $\approx 1,5 \cdot 10^6$  Zyklen). Hier sind die Stoffmengen der Edukte Bromat (grün) und Malonsäure (blau) und des Produktes Brommalonsäure (rot) gegen die Zeit aufgetragen.

Aus den Graphen ergeben sich einige Erkenntnisse über das verwendete Modell: Zum einen sieht man vor allem in Diagramm **a)**, dass die Produktion der Brommalonsäure (jeweils die rote Kurve) in kleinsten Schüben vor sich geht. Insgesamt nähert sich die Konzentration der Brommalonsäure immer langsamer einem bestimmten Grenzwert an, der von der Ausgangskonzentration an Malonsäure und der Menge der gebildeten organischen Produkte ( $\text{HCOOH}$  und  $\text{CO}_2$ ) abhängt. Der Einbruch bei der Brommalonsäure rührt daher, dass diese in Reaktion (III) wieder verbraucht wird. Die Oszillation kommt im gezeigten Durchlauf zum Erliegen, weil sich die Bromat-Konzentration gegen Null bewegt. Das gesamte System enthält vier oszillierende Variablen. Diese sind die gezeigte Bromid- (blau) und  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration (grün). Dazu kommt die der  $\text{Ce}^{3+}$ -Konzentration spiegelverkehrt verlaufende  $\text{Ce}^{4+}$ -Konzentration. Außerdem oszilliert der pH-Wert, weil in Reaktion (I) und (II)  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht und in (III) wieder gebildet werden. Betrachtet man aber die Bilanz, so nimmt der pH-Wert leicht ab, weil mehr  $\text{H}^+$ -Ionen verbraucht, als gebildet werden (siehe Summengleichung (IV)).

### 3.2.3 Vergleich zwischen den Simulationsmodellen und den Messergebnissen

**Brüsselator:** Auf den ersten Blick erzeugt der Brüsselator Kurven, die denen der Messungen recht nahe kommen. So ist der Konzentrationsverlauf von X der gemessenen Potentialdifferenz, also der Bromidkonzentration sehr ähnlich. Beide Kurven weisen einen großen Stoffmengenpeak in jeder Periode auf. Die Kurve der Substanz Y entspricht in ihrem Verlauf in etwa derjenigen der Transmission,

also der Ferroinkonzentration. Auch die zeitliche Koordination der Kurven stimmt in etwa, weil der Peak der X-Kurve mit dem plötzlichen Abfall in der Y-Kurve zusammenfällt. Somit ist der Brusselator ein Modell, das sich zwar nicht am Mechanismus der BZR festmachen lässt, aber trotzdem ähnliche Ergebnisse liefert.

**Eigenes Modell:** Mein eigenes Modell gibt, wie ich finde, den Reaktionsverlauf recht gut wieder. Eine Unstimmigkeit existiert nur beim Bromid. Hier scheint die Kurve zu flach zu sein, aber der schnelle Anstieg bis zum Höhepunkt und der folgende langsame Abfall sind trotzdem gut zu erkennen. Außerdem ist die Synchronisation dieser Kurve und der  $\text{Ce}^{3+}$ -Kurve nicht richtig. Dafür zeigt dieses Modell, den langsamen Anstieg der Produkt- und den langsamen Abfall der Eduktkonzentrationen. Damit ist das Modell offensichtlich dazu geeignet die Vorgänge in einem geschlossenen System darzustellen. Ein weiterer Schwachpunkt meines Modells ist das abrupte Einsetzen der Reaktion (II). Dies ist mit der Wirklichkeit nicht zu vereinen, weil hier der Übergang zwischen den Reaktionen fließend ist. Diese Simplifizierung des Inhibitionsmechanismus schien mir aber die einzige Möglichkeit, ein geschlossenes System zu simulieren. An dem „richtigen“ Kurvenverlauf sieht man außerdem, dass das chemische Modell, das ich in 2.2 beschrieben habe, zur Beschreibung der BZR geeignet ist.

**Übertragung der Umgebungsparameter:** Die Übertragung der veränderten Umgebungsparameter (Temperatur und pH-Wert) auf die Simulationsmodelle erfolgt, indem man die Geschwindigkeitskonstanten  $k_n$  der Reaktionen ändert.

### 3.3 Simulation der räumlichen Reaktion

#### 3.3.1 Grundüberlegungen

Dieser Teil der Arbeit befasst sich damit, eines der eben beschriebenen Modelle auf mehrdimensionale Systeme (Linie, Fläche, Raum) zu übertragen. Dabei bildet man sog. Reaktions-Diffusions-Systeme mit den oben beschriebenen Modellen. Dies bedeutet, dass nicht nur die chemischen Reaktionen die Stoffmengen an einem bestimmten Punkt  $r$  des Raumes beeinflussen, sondern auch die Diffusion, also der Stoffaustausch, mit dem Nachbarraum (Ausgleich von Konzentrationsunterschieden auf einen Mittelwert). Physikalisch wird die Diffusion durch die Diffusionsgleichung (2. Ficksches Gesetz) beschrieben. Es lautet nach [Gerthsen 1960]:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dr^2} \quad (\text{RD.1})$$

Die Konzentrationsänderung  $\frac{dc}{dt}$  ist also der zweiten Ableitung der Stoffkonzentration  $c$  nach dem Raum  $r$  proportional (Proportionalitätsfaktor  $D = \text{Diffusionskonstante}$ ). Vereinfacht man dies für einen eindimensionalen Raum (Linie), und für diskrete Zeiteinheiten, wie es in [Weimar 1997] und [Meinhardt 1995] angegeben wird, so erhält man:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = D \cdot [(c_{r-1} - c_r) + (c_{r+1} - c_r)] \quad (\text{RD.2})$$

Dabei bedeutet  $c_r$  die Stoffkonzentration an einem bestimmten Raumpunkt  $r$ . Also entspricht die Konzentrationsänderung durch die Diffusion  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  dem Mittelwert der Konzentrationsunterschiede zu den benachbarten Raumpunkten. Der Faktor  $\frac{1}{2}$  ist in  $D$  enthalten.

### 3.3.2 Die Theorie zellulärer Automaten

Zur Lösung des eben angegebenen DGS wird wieder ein iteratives Verfahren verwendet. Allerdings spielt sich die Simulation in einem sog. zellulären Automaten (ZA) ab. Ein ZA ist im Grunde ein Automat, der als Eingangszustand ein Feld von Zellen (1,2,3,...n-dimensional) in unterschiedlichen Zuständen hat und ein ebensolches ausgibt. Jede Zelle entspricht dabei einem Raumpunkt. Man kann sich z.B. ein solches zweidimensionales Feld wie ein Schachbrett vorstellen. Jedes Quadrat dieses Schachbrettes enthält die dortigen Konzentrationen der beteiligten Stoffe und wird über seine zwei „Koordinaten“ angesprochen. Der Automat ändert nun diese Konzentrationen, indem er das Reaktions-Diffusions-System auf jedes Feld anwendet. Pro Zeitintervall ändern sich also die Konzentrationen jedes Feldes genau einmal (durch Diffusion und Reaktion). Wurden alle Zellen bearbeitet, so wird das nun erzeugte neue Feld wieder als Eingangszustand dem Automaten zugeführt (Iteration). Als Startzustand ( $t = 0$ ) wird eine zufällige Konzentrationsverteilung auf dem Feld eingesetzt [Weimar 1997].

### 3.3.3 Anwendung auf den Brüsselator

Das Modell, das ich auf einen zellulären Automaten übertragen habe, ist der Brüsselator. Dies erfolgte nach dem Prinzip, das ich in den letzten beiden Abschnitten beschrieben habe. Ich habe ihn zuerst für einen eindimensionalen Raum (Linie) implementiert. Das Programm dazu sieht wie folgt aus:

```

1   A ← A0; B ← B0
2   Xt[0] = Xt[Länge] = X0; Yt[0] = Yt[Länge] = Y0;
3   wiederhole für r = 1 bis r = Länge - 1
4       Xt[r] ← X0 + Zufallsabweichung
5       Yt[r] ← Y0 + Zufallsabweichung
6   Ende wiederhole

7   wiederhole
8       wiederhole für r = 1 bis r = Länge - 1
9           Xt+1[r] ← Xt[r] + Dx · {(Xt[r - 1] - Xt[r]) + (Xt[r + 1] - Xt[r])} · Δt
10          Yt+1[r] ← Yt[r] + Dy · {(Yt[r - 1] - Yt[r]) + (Yt[r + 1] - Yt[r])} · Δt
11      Ende wiederhole

12      wiederhole für r = 1 bis r = Länge - 1
13          nX ← k1 · A + k2 · Xt[r]2 · Yt[r] - k3 · B · Xt[r] - k4 · Xt[r]
14          nY ← k3 · B · Xt[r] - k2 · Xt[r]2 · Yt[r]
15          Xt+1[r] ← Xt[r] + nX · Δt
16          Yt+1[r] ← Yt[r] + nY · Δt
17      Ende wiederhole

18      Zeichne Xt[r] und Yt[r] für alle r als Linie
19  Ende wiederhole

```

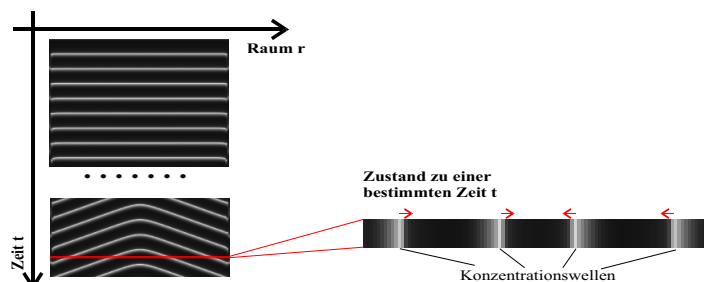
Hierbei bedeutet  $X_t[r]$  (bzw.  $Y_t[r]$ ) die Stoffmenge von  $X$  (bzw.  $Y$ ) am Raumpunkt  $r \in \{0..Länge\}$  zur Zeit  $t$ . In den Zeilen 1-6 des Programmes werden die Zellen des Raumes (Feldes) mit den Ausgangs-

werten  $X_0$  und  $Y_0$  plus einer zufälligen Abweichung (pos./neg.) gesetzt.  $A$  und  $B$  bleiben wieder an allen Raumpunkten gleich, um ein Fließgleichgewicht zu erreichen. Danach beginnt die Hauptschleife (Z. 7-19). In ihr wird zuerst die Diffusionsformel (RD.2) (Z. 8-11) und danach die Reaktionsformeln (Z. 12-17) für den Brusselator (siehe 3.2.1) auf jede Zelle (jeden Raumpunkt) angewendet. Das bedeutet, dass zu den Werten des Eingangsfeldes zuerst die Diffusion und dann die Konzentrationsänderung durch die Reaktion addiert wird, also [Meinhardt 1995]:

$$X_{t+\Delta t}[r] = X_t[r] + D_X \frac{\Delta^2 X_t[r]}{\Delta r^2} + f(X_t[r], Y_t[r]); \quad \dots$$

Interessant ist die Betrachtung der sog. Randbedingungen des ZA. Diese beschreiben das Verhalten der Randzellen der Linie, da diese ja auf einer Seite eine nicht existente, also auch in Bezug auf  $X[r]$  und  $Y[r]$  undefinierte „Zelle“ haben, die aber in die Formeln eingeht. Im Falle meiner Implementierung agieren diese Randzellen so, als hätten sie die Startkonzentrationen  $X_0$  und  $Y_0$  (im Programm siehe Z. 2).

Das eben beschriebene Programm habe ich wieder in Delphi umgesetzt. Es gibt das in Abb. 7 dargestellte Ergebnis aus. Entlang der Zeit-Achse (nach unten) werden einfach die Zustände der Zellen aufgetragen (Raumachse nach rechts). Wie man sieht, bilden sich ineinander verschachtelte Dreiecke.



**Abb. 7:** Brusselator als Reaktions-Diffusions-System auf einem eindimensionalen Raum (Linie). Parameter wie in 3.2.1, nur  $\Delta t = 0,1$ ;  $D_x = 0,1$ ;  $D_y = 0,01$ ; Abweichung =  $\pm 1\%$ ; Länge = 100 Pixel; Farben: schwarz  $\hat{=}$   $X[r] = 0$ ; weiß  $\hat{=}$   $X[r] = 5$ ; eine Reihe zeigt den Stand nach jeweils 4 Rechenschritten

Dieses Bild bedeutet, dass Konzentrationswellen vom Rand (Störstelle) aus nach innen laufen und sich dort auslöschten. Dies ist ein Ergebnis, das schon ZHABOTINSKY im Experiment beschrieben hat. Er führt die BZR in einer dünnen Kanüle durch [Zaikin, Zhabotinsky 1970].

Nun habe ich den Brusselator auf einen zweidimensionalen Raum (Fläche) übertragen. Dies bedeutet, dass nun jeder Raumpunkt  $r$  zwei Koordinaten hat, nämlich  $r_x$  und  $r_y$ . Damit ist  $r$  formal der Vektor  $\vec{r} = \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \end{pmatrix}$ . Somit stelle ich die Konzentration von  $X$  an der Stelle  $\vec{r}$  zur Zeit  $t$  als  $X_t[\vec{r}] = X_t[r_x, r_y]$  dar. Da ein Punkt auf einer Fläche mehr als nur zwei Nachbarn (wie bei der Linie) hat, muss man die Diffusionsformel entsprechend erweitern. Auf die Reaktionsformel hat die Änderung der Dimension keinen Einfluss, da sie sich ja nur auf eine Zelle bezieht. Wie ich bereits anfangs beschrieben habe, wird die Diffusion in meinem Programm implementiert, indem man den Mittelwert der Konzentrationsänderungen zu den Nachbarzellen zur Konzentration der betrachteten Zelle addiert. Bei der Fläche stellt sich nun die Frage, welche Zellen man als Nachbarn ansieht. Ich verwende die sog. von-Neumann-Nachbarschaft, die die 4 Zellen, die an die Kanten der betrachteten Zelle anschließen als benachbart betrachtet. Daraus ergibt sich folgende Formel für die Konzentrationsänderung  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  durch

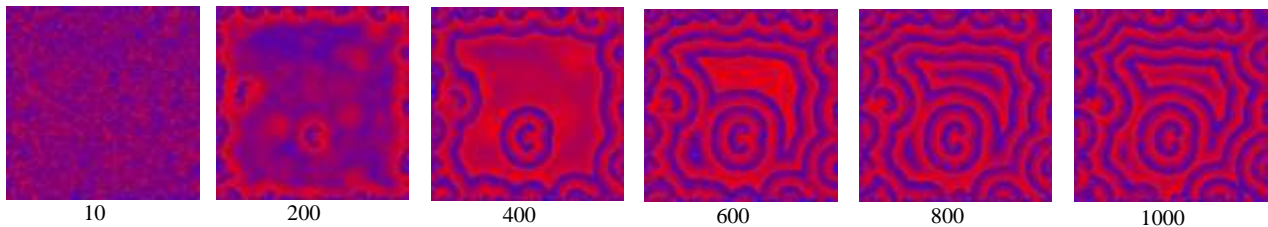


die Diffusion:

$$\frac{\Delta c}{\Delta t} = D \cdot \left( \frac{c_t[r_x + 1, r_y] + c_t[r_x - 1, r_y] + c_t[r_x, r_y + 1] + c_t[r_x, r_y - 1]}{4} - c_t[r_x, r_y] \right) \quad (\text{RD.3})$$

Um ein Programm zu schreiben, das obige Anforderungen erfüllt, kann man das Gerüst des Brüsselators auf der Linie verwenden. Man muss nur zwei Dinge ändern: 1. Die Diffusionsformel für die Linie muss durch Formel (RD.3) ersetzt werden. 2. Die Schleifen, die bisher die Linie anhand von  $r$  durchlaufen haben, müssen jetzt die Fläche anhand von  $\vec{r}$  durchlaufen. Es muss also je eine zweite verschachtelte Schleife eingefügt werden, damit  $r_x$  und  $r_y$  durchlaufen werden.

Diesmal sind die Randbedingungen so gewählt, dass den Randzellen auf gleiche Weise wie den normalen Zellen zufällig schwankende  $X$ - und  $Y$ -Konzentrationen zugewiesen werden, die aber während der gesamten Simulation (wie  $A$  und  $B$ ) konstant bleiben. Die Umsetzung des obigen Programmes in Delphi ergibt die Ausgabe in Abb. 8. Unter den Bildern sind jeweils die verstrichenen Rechenschritte (Generationen) angegeben.



**Abb. 8:** Der Brüsselator als Reaktions-Diffusions-System im zweidimensionalen ZA. Aufgetragen ist die Konzentration von  $X$ . Parameter wie in 3.2.1, nur  $\Delta t = 0,2$ ;  $D_X = 0,2$ ;  $D_Y = 0,02$ ; Abweichung =  $\pm 1000\%$ ; Breite = 100 Pixel; Farben: blau  $\hat{=}$   $X[\vec{r}] = 0$ ; rot  $\hat{=}$   $X[\vec{r}] = 5$ .

### 3.3.4 Vergleich zwischen Simulation und Experiment

Die vom Brüsselator erzeugten Wellen (sowohl im ein-, als auch im zweidimensionalen Raum) gleichen in ihren Eigenschaften den chemischen Wellen, die ich im Experiment beobachtet habe. Zum einen bilden beide Spiral- und Kreiswellen aus. Leider konnte ich die Spiralwellen im Experiment nicht erzeugen, ich muss mich hier also auf die Literatur verlassen [Kauffman 1996]). Man erkennt in Simulation und Experiment die gleichen Spiralmuster. Viel wichtiger ist aber die Interaktion zwischen den Wellen. Alle in 2.4.3 angegebenen Eigenschaften für die im Versuch erzeugten chemischen Wellen treffen ebenfalls auf die aus der Simulation hervorgegangenen Wellen zu. Der Brüsselator eignet sich also trotz seiner Einfachheit dazu, verschiedenste (sehr komplexe) Phänomene der BZR zu erklären.

Die Umsetzung meines eigenen Modells schlug bisher fehl. Es zeigte keine sich ausbreitenden Wellenstrukturen. Somit ist es wohl eher dazu geeignet, gerührte Systeme zu simulieren.

## A Quellen und weiterführende Literatur

- [Belousov 1959] Belousov, B. P.: "Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus." in: Kuhnert, Lothar (Hrsg.), Niedersen, Uwe (Hrsg.), Selbstorganisation chemischer Strukturen, Verlag Harri Klein, Frankfurt/ Main , 2. Auflage 1959, S. 71/72
- [Belousov 1981] Belousov, B. P.: "Eine periodische Reaktion und ihr Mechanismus." in: Kuhnert, Lothar (Hrsg.), Niedersen, Uwe (Hrsg.), Selbstorganisation chemischer Strukturen, Verlag Harri Klein, Frankfurt/ Main , 2. Auflage 1981, S. 73-82
- [Brockhaus 1993] Brockhaus, F. A. (Hrsg.): "Der Brockhaus in fünf Bänden.", F.A. Brockhaus, Mannheim Leipzig 8. Auflage 1993
- [Dewdney 1992] Dewdney, A. K.: "Wellen aus der Computer-Retorte. Die Mischmasch-Maschine schlägt Wellen: Wie sich in einem zellulären Automaten oszillierende Reaktionen simulieren lassen." in: Computer-Kurzweil 2, Spektrum der Wissenschaft Verlagsgesellschaft mbH, Heidelberg 1992, S. 40 - 43
- [Dolnik u.a. 1996] Dolnik, M., Zhabotinsky, A. M., Epstein, I. R.: "Modulated Standing Waves in a Short Reaction-Diffusion System." in: "J. Phys. Chem." 100, S. 6604-6607
- [Epstein u.a. 1983] Epstein, I. P., Kustin, K., De Kepper, P., Orbán, M.: "Oszillierende chemische Reaktionen." in: "Spektrum der Wissenschaft" Mai/1983, S. 98-107 + 138
- [Field u.a. 1972] Field, R., Körös, E., Noyes, R.: "Oscillations in Chemical System II. Through Analysis of Temporal Oscillations in the Bromate-cerium-Malonic Acid System." in: "J. Am. Chem. Soc." 94, S. 8649-8664
- [Field 1973] Field, R. J.: "Eine oszillierende Reaktion." in: "Chemie in unserer Zeit" 6/7, S. 1 - 16
- [Field, Burger 1985] Field, R. J. (Hrsg.), Burger, M. (Hrsg.): "Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems." Wiley, New York 1985
- [Field, Schneider 1988] Field, R. J., Schneider, F. W.: "Oszillierende chemische Reaktionen und nichtlineare Dynamik." in: "Chemie in unserer Zeit" 1/22, S. 17 - 29
- [Franck 1978] Franck, U. F.: "Chemische Oszillationen." in: "Angewandte Chemie" 1/90, S. 1 - 16
- [Gerthsen 1960] Gerthsen, C.: "Physik. Ein Lehrbuch zum Gebrauch neben Vorlesungen.", Springer Verlag, Berlin Göttingen Heidelberg 6. Auflage 1960
- [Kauffman 1996] Kauffman, S.: "Der Öltropfen im Wasser. Chaos, Komplexität, Selbstorganisation in Natur und Gesellschaft.", Piper Verlag, München 1996
- [Kondepudi, Prigogine 1998] Kondepudi, D., Prigogine, I.: "Modern Thermodynamics. From Heat Engines to Dissipative Structures.", John Wiley & Sons, New York Weinheim 1998
- [Meinhardt 1995] Meinhardt, H.: "The Virtual Laboratory: The Algorithmic Beauty of Sea Shells.", Springer Verlag, Berlin Heidelberg New York 1995
- [Mittelbach 1997] Mittelbach, H.: "Turbo-Pascal in Beispielen.", B. G. Teubner, Stuttgart 1997
- [Mortimer 1987] Mortimer, C. E.: "Chemie. Das Basiswissen der Chemie.", Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York 1987
- [Prigogine, Lefever 1968] Prigogine, I., Lefever, R.: "Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems. II." in: "The Journal of Chemical Physics" 4/48, S. 1695-1700
- [Walker 1980] Walker, J.: "Oszillierende chemische Reaktionen." in: "Spektrum der Wissenschaft" Mai/1980, S. 131 - 137
- [Weimar 1997] Weimar, J. R.: "Simulation with Cellular Automata.", Logos-Verlag, Berlin 1997
- [Zaikin, Zhabotinsky 1970] Zaikin, A. N., Zhabotinsky, A. M.: "Ausbreitung von Konzentrationswellen in einem zweidimensionalen selbstoszillierenden Medium in flüssiger Phase." in: Kuhnert, Lothar (Hrsg.), Niedersen, Uwe (Hrsg.), Selbstorganisation chemischer Strukturen, Verlag Harri Klein, Frankfurt/ Main , 2. Auflage 1970, S. 83 - 89
- [Zhabotinsky 1964] Zhabotinsky, A. M.: "Eine periodische Oxydationsreaktion in flüssiger Phase." in: Kuhnert, Lothar (Hrsg.), Niedersen, Uwe (Hrsg.), Selbstorganisation chemischer Strukturen, Verlag Harri Klein, Frankfurt/ Main , 2. Auflage 1964, S. 83 - 89
- [Zhabotinsky u.a. 1993] Zhabotinsky, A. M., Buchholtz, F., Kiyatkin, A. B., Epstein, I.: "Oscillations and Waves in Metal-Ion-catalyzed Bromate Oscillating Reactions in Highly Oxidized States." in: "J. Phys. Chem." 97, S. 7578 - 84

\*\*\*\*\*

Eine Liste mit Links ins Internet zu oszillierenden Reaktionen findet sich auf meiner Homepage unter:

<http://www.jkrieger.de/links/chemie.htm>

Außerdem werde ich demnächst eine Internetseite zu meiner Facharbeit (also auch dieser Arbeit) einrichten:

<http://www.jkrieger.de/bzr/>