

ZUSAMMENFASSUNG

Durch elektrische Felder induzierte Instabilitäten von Erregungsfronten

von M. Sc. (Phys. Chem.) Methasit Pornprompanya

Chemische Wellen sind ein faszinierendes Phänomen, das in reagierenden Systemen auftreten kann, die sich weit entfernt vom Gleichgewicht entwickeln. Beispiele hierfür sind Pulswellen, die sich in sogenannten erregbaren Medien ausbreiten. In solchen Medien stehen die nichtlinearen Reaktionen lokal miteinander in Kontakt durch den Transport ihrer Reaktionen, z.B. durch Diffusion. Nach der Erregung werden diese Elemente unempfindlich für Reize, solange bis sie allmählich wieder in den erregbaren Zustand zurückkehren.

Belousov-Zhabotinsky Wellen (BZ Wellen) sind ein bekanntes Beispiel für Reaktions-Diffusionswellen, die in räumlich verteilten chemischen Systemen mit autokatalytischen Reaktionen auftreten können. Ebenso ist bekannt, dass die Einwirkung von elektrischen Feldern, durch die Elektromigration der ionischen Reaktionspartner sowohl die Wellenform als auch die Ausbreitungsgeschwindigkeit wesentlich beeinflussen kann. BZ-Wellen breiten sich schneller gegen einen Gradienten des elektrischen Potentials aus und langsamer in Richtung des Gradienten. Bei der Ausbreitung in einem Gradienten des elektrischen Potentials von überkritischer Größe treten bei BZ-Wellen Phänomene auf, die durch das globale elektrische Feld induziert werden. Darunter fallen (i) die Abspaltung neuer Wellen von der Rückseite der existierenden Welle, (ii) die Umkehrung der Richtung der Wellenausbreitung und (iii) Auslöschung von Wellen.

Das Malonsäure-Ferriin-Schwefelsäure-Bromat-System (oder das klassische BZ-System) ist das verbreitetste System für Untersuchungen der Effekte von elektrischen Feldern auf chemische Wellen und Musterbildung. Ein wichtiger Nachteil dieses Systems ist jedoch die Bildung von Kohlendioxid bei der Reaktion, was die Bildung von Blasen und damit eine Störung der Reaktionsdiffusionsmuster zur Folge hat. Dadurch ist es unmöglich, das System über eine längere Zeitdauer zu untersuchen. Daher lohnt es sich, Malonsäure durch ein anderes Substrat, nämlich 1,2,3-Trihydroxybenzol (Pyrogallol, PG), zu ersetzen und damit die Blasenbildung zu vermeiden. Außerdem

gehört das System ohne Ferroin zur Klasse der unkatalysierten Bromatoszillatoren (UBO), die auch Schwingungen in gut durchmischten Systemen und Wellenausbreitung in ungerührten Systemen aufweisen. Denn Pyrogallol ist neben seiner Funktion als Substrat auch - genau wie Ferroin - an der Erzeugung von HBrO_2 beteiligt. Durch Zugabe von Ferroin (oder eines Metallionen-Katalysators) zum Pyrogallolsystem wird eine interne Kopplung zwischen zwei Katalysatoren hergestellt, so dass neue dynamische Phänomene erwartet können, die verschieden von denen im klassischen, katalysierten BZ-System sind. Daher wurde in dieser Arbeit eine genaue experimentelle Untersuchung des Wellenverhaltens in diesem System unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes durchgeführt, die helfen soll, den chemischen Mechanismus dieses komplizierten Systems besser zu verstehen. Damit wäre ein neues Reaktionsdiffusionssystem verfügbar, das gut geeignet für Untersuchungen von chemischen Schwingungen und Wellen ist.

Die Versuche werden im Kapillarreaktor, der in einem Bad auf $15\text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert wird, durchgeführt. Der Reaktor ist mit einer Lösung gefüllt, die Schwefelsäure, Natriumbromat, Pyrogallol und Ferroin enthält. Die Ausbreitung der Pulswellen durch die Kuvette mit und ohne elektrisches Feld wurde durch Ausnutzung der unterschiedlichen Absorption des sichtbaren Lichts durch Ferroin (den reduzierten Partner) und Ferriin (den oxidierten Partner) verfolgt. Die Untersuchungen erfolgten durch einen optischen Glasfilter bei einer Wellenlänge von 490 nm und wurden durch eine CCD (Charge Coupled Device) Kamera mit einer Auflösung von ca. $27\text{ }\mu\text{m}/\text{Pixel}$ aufgenommen. Die aufgenommenen Bilder wurden durch eine Bildaufnahmekarte (Data Translation, DT 3155) verbunden mit der LabVIEW Bilderfassungssoftware digitalisiert und weiter verarbeitet. Die Analyse erfolgte mit in IDL (Interactive Data Language) geschriebenen Programmen.

Dies ist das erste Mal, dass über Untersuchungen zum Einfluss des elektrischen Feldes auf pseudo-eindimensionale Pulswellen im BZ-System mit Pyrogallol als Substrat und Ferroin als Katalysator berichtet wird. Die globalen Tendenzen der untersuchten elektrischen Feldeffekte, die für Beschleunigung, Verlangsamung, Auslöschung und Umkehr von Wellen verantwortlich sind, entsprechen denen, die bei der klassischen BZ-Reaktion mit Malonsäure als Substrat gefunden wurden. Ihr Auftreten hängt von der Intensität des Feldes und dem Verhältnis zwischen Pyrogallol und Ferroinkonzentration

ab. Im Gegensatz zur klassischen BZ-Reaktion wurde hier jedoch eine Sättigung der Ausbreitungsgeschwindigkeit in Bezug auf die Stärke des elektrischen Feldes gefunden.

Die Wellen durchlaufen auch mehrfache Umkehrungen bei Umschaltung der Polarität des elektrischen Feldes. Während dieser mehrfachen Umkehrungen treten Asymmetrien auf in (i) den Ausbreitungsgeschwindigkeiten der umgekehrten Wellen, (ii) den Ferroinkonzentrationen an der Front der umgekehrten Wellen kurz vor dem Umschalten der Polarität des elektrischen Feldes und (iii) an der Stelle, an der im Gebiet der ursprünglichen eine neue Welle entsteht. Die mehrfachen Umkehrungen treten in einem begrenzten Bereich der Steuerparameter auf und hängen von der Pyrogallolkonzentration ab.
