

Diffúzió- és konvekció-szabályozott mintázatképződés *

*A kutatási eredmények részletes ismertetése
a T046010 számú OTKA pályázat zárójelentéséhez*

1. Eredmények

1.1. Diffúzióvezérelt mintázatképződés

Konvekciómentes közegben a diffúziósebesség különbségének meghatározó szerepe van térbeli koncentrációeloszlások, azaz mintázatok kialakulásánál. Izoterm autokatalitikus reakciók három térbeli dimenzióra való kiterjesztése időben állandó térbeli alakzatok létrejöttét eredményezi. Ezen instabil szerkezetek az autokatalizátor különböző mértékű elvonásával stabilizálhatók. Ha az autokatalizátor diffúziója jóval lassabb a reaktánséhoz képest, a szimmetrikus gömbalakzat elveszítheti stabilitását és p- illetve d-pályához hasonló alakzat jöhet létre anguláris perturbáció hatására. Elméleti munkánkban az egyes alakzatok stabilitásvesztésének pontos helyét is megadtuk.⁸

1.2. Migrációvezérelt mintázatképződés

A front haladási irányával párhuzamosan kialakított elektromos erőterben lejátszódó autokatalitikus ionreakciókban a migráció is mintázatvezérlő erővé válik, ha a reakció során a reaktáns és az autokatalizátor termék töltése vagy fajlagos vezetése különbözik. A stabilitásvesztés hajtóerejét jellemző kritikus áramsűrűséget (j_{kr}) köbös autokatalízis esetén a **B** autokatalizátor és az **A** reaktáns töltéseinek különbsége, valamint a termék- és a reaktánsanyag fajlagos vezetéseinek aránya határozza meg az alábbi egyenlet szerint^{2,14,15}

$$j_{kr} \approx \frac{0,9 \pm 0,1}{(z_B - z_A) \kappa_{\text{termék}} / \kappa_{\text{reaktáns}}} . \quad (1)$$

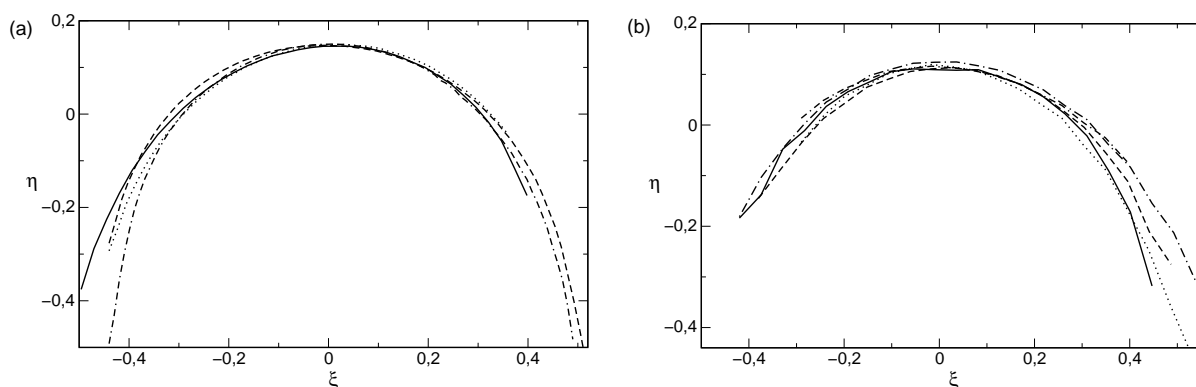
A savkatalizált klorit-tetrionát reakció lejátszódásakor nagy mennyiségű iont tartalmazó termékegyes keletkezik, melyet a reakció során bekövetkező vezetésváltozás is jelez. Így kísérletileg ebben a reakcióban mutattuk ki, hogy migrációvezérelt laterális instabilitás indukálható a reaktánsok fluxusát szelektíven növelő, galvanosztatisztikus körülmények között kialakuló elektromos erőter kizárólagos hatása révén.^{5,9} Mindezek arra a felismerésre vezettek, hogy ionos reakciókban külső elektromos erőter hiányában is felépülő, a reaktáns és az autokatalizátor töltésének és diffúziójának viszonya által meghatározott lokális elektromos erőter is megváltoztathatja mind a laterális, mind a Turing instabilitás mértékét.¹⁶

*A közleményjegyzék megegyezik a zárójelentéshez elektronikusan csatolt közleményjegyzékkel

1.3. Konvekcióvezérelt mintázatképződés

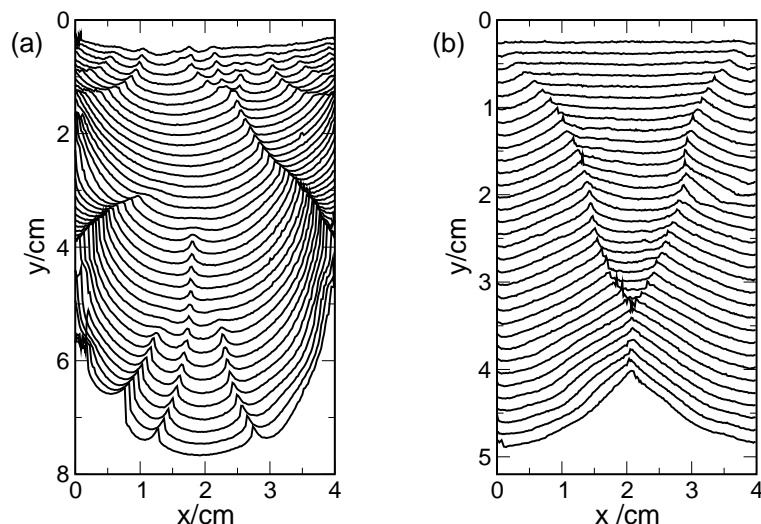
A diffúzió mellett a konvekciónak is van mintázatképző szerepe,² hiszen a reakciók során gyakran változik a sűrűség, illetve az oldathőmérséklet is. A közegmozgás a kezdeti síkfrontok stabilitásvesztésével cellás szerkezetek kialakulását eredményezik. A mintázatok kezdeti és hosszútávú viselkedését különböző hosszúságú széles és vékony Hele-Shaw reakcióedényekben vizsgáltuk.

A frontamplitúdó és az átlagos hullámszám meghatározásán keresztül követtük nyomon az egyszerű konvekció kiváltotta mintázatképződés hosszútávú alakulását különböző reaktánskoncentráció és edényszélesség mellett.⁶ Kimutattuk, hogy kis kiindulási koncentrációk esetén az 1,0–3,0 cm edényszélesség-tartományban a kezdeti cellaszám-növekedés után a cellaszám monoton csökken egy időben állandó egycellás frontalakot eredményezve az 1. ábrán látható módon.^{1,3} A kialakult egycellák az edény szélességéhez viszonyított dimenziómentes alakja a kísérleti hibákon belül egybeesik az orientációtól és a kémiai paraméterektől függetlenül. Megállapítható tehát, hogy egyenes arányosság van a reakcióedény szélessége és az alakzatot mennyiségileg jellemző keveredési hossz között. Növekvő reaktánskoncentrációknál ezzel szemben azt tapasztaltuk, hogy a kezdeti cellaszám-növekedést követően a fronton folytonosan megjelenő befűződéseknek köszönhetően egyre kevésbé alakulnak ki az egy cellából álló frontszerkezetek.



1. ábra. Normalizált frontprofilok 1 cm — 2,5 cm szélességeknél (a). Egy centiméter széles edényben kialakuló frontprofilok normalizált alakja különböző orientációknál (b).

Szobahőmérsékletű mérések során az összetétel-változás, illetve a hőmérséklet-növekedés okozta sűrűségváltozás egymással szorosan összefügg, így a hőmérséklet-változás miatt létrejövő szerkezetbeli változások nem vizsgálhatók elkülönülten. Vizes oldatokban 4 °C-on a legnagyobb a víz hőmérséklete, mely hőmérséklet körül az oldatsűrűség olyan kis mértékben változik, hogy a hőmérséklet-növekedés okozta sűrűség-növekedés elhanyagolható. Ezen a hőmérsékleten végzett kísérletekkel megállapítottuk, hogy a kis hullámszámú komponensek stabilizálása, valamint a mintázatokban állandó hullámhosszú és sebességű cellák kialakulása (ld. a 2. ábrát) a hőmérséklet stabilizáló hatásának eredménye.¹²



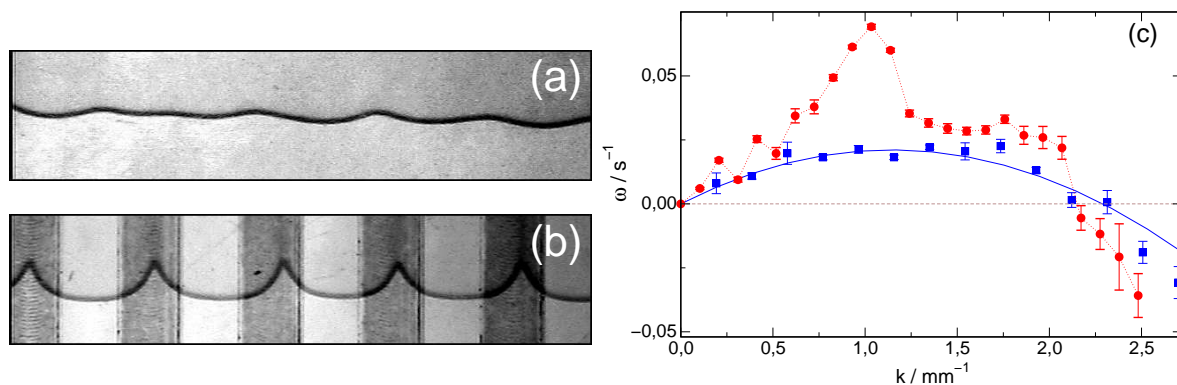
2. ábra. Frontprofilok időbeli változása 3 °C-on (a) és 25 °C-on (b).

Vékony Hele-Shaw edényekben az oldat viszkozitásának inert poliakrilamid-oldat adagolásával történő növelésével előidézett közegmozgás lassulása szintén a rendszer konvektív instabilitásának általános csökkenését eredményezi. A nagy viszkozitás kedvez a nagyobb méretű konvekciós gyűrűk kialakulásának, ezért a kezdeti kialakuló mintázattal ellentétben, hosszabb távon alig változik a megfigyelhető viselkedés a viszkozitás négyszeres emelésével.⁴

Pórusos rendszerek egyszerű analógjainak tekinthető, különböző szélességben és mélységben periodikus barázdákat tartalmazó Hele-Shaw edényben a kémiai frontok terjedésének sebességében nagymértékű gyorsulást tapasztaltunk a homogén, azonos résvastagságú rendszerekhez képest.⁷ A mintázatképződést az alkalmazott heterogenitás vezérli olyan esetekben, ahol a heterogenitás hullámhossza a homogén rendszerben leggyorsabban kialakuló front hullámhosszával közelítőleg megegyezik (ld. 3. ábra (a) és (b) részét). Ezen hullámhosszhoz tartozó növekedési együttható jelentős mértékű növekedését tapasztaltuk különböző összetételű rendszerekben. A rezonanciaerősítés akkor maximális, ha a két rendszer hullámszáma megegyezik; ha a homogén rendszer maximális növekedési együtthatójához tartozó hullámszám az inhomogenitás hullámszámának fele (a hullámhossz a kétszerese), akkor a felhangok is megjelennek, mely csak kisebb mértékű erősítést von maga után.

A kémiai frontok segítségével előállítható rezonanciaerősítő tervezésekor úgy kell eljárni, hogy a reaktánsok összetételét addig változtatjuk, amíg a mintázat maximális növekedési együtthatóhoz tartozó hullámszámból számított hullámhossza megegyezik a periodikus heterogenitás hullámhosszával, mint ahogy a 3. ábra (c) részén is látható. Fordított esetben, amikor is adott reaktánsösszetételhez tartozó leginstabilabb hullámhosszt ismerjük, az alkalmazandó heterogenitás hullámhosszát tudjuk meghatározni.

A térbeli hullámhossz, a résvastagság, valamint a kémiai összetétel változtatása során



3. ábra. A lefelé haladó frontok képe sík falú (a) és $\lambda = 6$ mm hullámhosszú térbeli heterogenitást tartalmazó (b) Hele-Shaw edényekben, valamint a diszperziós görbék sík falú (■) és $\lambda = 6$ mm hullámhosszú térbeli heterogenitást tartalmazó (●) Hele-Shaw edényekben (c).

három különböző mintázat alakulhat ki,¹³ melyben a periodikus heterogenitás a vezérlőerő: a rezonanciaerősítéskor kialakuló, a heterogenitás periodicitásának megfelelő hullámhosszú mintázat mellett, a felhangnak megfelelő, feleakkora hullámhosszú cellás szerkezet is kialakul. A harmadik típusú mintázat során a vékonyabb barázdákban nincs cella, míg a vastagabbakban két cella is megjelenik. A mintázatok kialakulását a diszperziós görbék, változását pedig az autokorrelációs függvények segítségével jellemeztük.

A közegmozgás mellett az ozmózisnyomás közti különbség is jelentős mintázatképző erővé válik, ha a reakció nem autokatalitikus reakció, hanem csapadékképződésen alapul.¹¹ Ha nátrium-foszfát különböző koncentrációjú oldataiba réz-szulfát adott koncentrációjú oldatait különböző sebességgel áramoltatjuk be, akkor a kísérleti körülményektől függően nemcsak a "szokványos szilikátnövények" analógjait tapasztalhatjuk, hanem vízszintesen növekvő mintázatok sokaságát is. Megállapítottuk az instabilitás helyét és mennyiségileg is jellemeztük a mintázatok növekedését.

1.4. Diffúzióállandók meghatározása PFGSE-NMR módszerrel

Az egyes diffúzióállandók minél pontosabb értékének ismerete alapvető fontosságú a térbeli szerkezetek kialakulásának mennyiségi leírásához, ezért ezek meghatározására az impulzus-gradiens-spin-echo-NMR, azaz a PFGSE-NMR módszert alkalmaztuk, mely révén hidrogén- és széntartalmú anyagok diffúzióállandóját lehet ^1H - és ^{13}C -NMR mérésekkel kísérletileg, in situ meghatározni.¹⁰

Az azonos molekulára különböző NMR-aktív magok segítségével meghatározott diffúzióállandók jó egyezést mutatnak, csak a ^{13}C -NMR mérések eredményei a rosszabb jel-zaj viszony miatt nagyobb hibával terheltek. Különböző mennyiségű poliakrilamidot tartalmazó közegben is meghatároztuk az ismert diffúzióállandójú szacharóz molekula diffúzióállandójának az oldat viszkozitásától való függését. Megállapítottuk, hogy míg a poliak-

rilamid koncentrációjának növekedésével az oldat viszkozitása jelentős mértékben nőtt, a cukor diffúziósebessége csak kis mértékben csökkent, azaz a Stokes-Einstein-egyenlet nem alkalmazható.

A savkatalizált reakciók ionjainak meghatározásához tett első lépésünk a teljesen disszociáló nátrium-acetátban az acetácion öndiffúziós együtthatójának meghatározása volt. A kapott eredmény jó egyezést mutatott a moláris fajlagos vezetésből számolt effektív diffúziós állandó értékével. A szegedi NMR készülék meghibásodása, valamint az NMR laborban fellépő személyi problémák miatt, azonban ezen mérések továbbvitele az általunk elvártnál lassabban alakult, így ezen méréseket csak a későbbiekben tudjuk elvégezni.

2. Költségtervtől való eltérés

A beruházásoktól a KO-9601/2007 számú levélben engedélyezettek szerint tértünk el, azaz a korábban más forrásból beszerzett színes kamera helyett egy mobil képfeldolgozó rendszer alapjául szolgáló hordozható számítógépet szereztünk be. A beruházási költségek a tervezettnél kisebbek, mert a számítástechnikai eszközök ára csökkent, illetve mert a tervezett eszközt más forrásból, a tervezettnél korábban be tudtuk szerezni.

A külföldi utazás kiadásai rovatában kezdetben kevesebbet költöttünk, mert regisztrációs díj nélküli konferencián vettünk részt és a diákunk részvételének költségeit a konferenciaszervezők biztosították. Az utolsó évben így lehetőség nyílt két konferencián is előadás tartására.

A pályázat során a készletbeszerzéseknél a vegyszerek, NMR-csövek beszerzésére került sor. Az egyéb költségek rovatban pedig a kísérletek követésére szolgáló számítógépek bővítésére, az adatok tárolásához, illetve a nyomtatáshoz (tónér) szükséges eszközök beszerzésére került sor. Szolgáltatás keretében az előre be nem tervezhető sűrűségmérések és az üvegtechnikai eszközök (speciális plexi edények) készítésének árát kellett kifizetnünk.

3. Az eredmények lehetséges hasznosítása

A zárójelentésben bemutatott munkák alapkutatások eredményei, így gyakorlati alkalmazásukat nehéz előre megjósolni.

A közegmozgás azonban a körülöttünk levő világban nagyon sok helyen előfordul; elég ha a légkör forgására, az óceánáramlatokra, a talaj- és egyéb szennyeződések terjedésére, vagy a tektonikus mozgásokra gondolunk. A konvekció általunk vizsgált frontokra gyakorolt hatásának megértése, majd jellemzése nemcsak elősegítheti az egyéb hidrodinamikai jelenségek megértését, hanem bővítheti is a tanulmányok során alkalmazott eszköztárat.

Kísérleteink nem utolsósorban használhatóak elméleti munkákkal történő összevetésre és azok megfelelő módosítására. Ugyanakkor az elméleti munkák jóslásait csak alaposan

megtervezett és kellő pontossággal végrehajtott kísérletekkel lehet igazolni, és így elmélet és kísérlet kéz a kézben együttthaladva jelentősebb szerepet játszhat a jelenség teljes megértésében és leírásában.

4. A zárójelentés közleményjegyzéke

1. T. Bánsági Jr., D. Horváth, Á. Tóth
Nonlinear interaction in the density fingering of an acidity front
J. Chem. Phys. **121**, 11912 (2004). (IF:2,95)
2. D. Horváth, Á. Tóth: *Nonlinear chemical dynamics in Szeged*, Workshop 5 of ESF REACTOR Programme (előadás), 2004.
3. Bánsági T.: *Konvektív instabilitás a klorit-tetrationsát rendszerben*, PhD értekezés, 2005.
4. T. Rica, D. Horváth, Á. Tóth
Density fingering in acidity fronts: Effect of viscosity
Chem. Phys. Lett. **408**, 422 (2005). (IF:2,44)
5. Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth
Lateral instability induced by an inhomogeneous electric field
Chem. Phys. Lett. **401**, 575 (2005). (IF:2,44)
6. Harmath B.: *A mintázatképződés nemlineáris tartományának vizsgálata*, diplomamunka, 2006.
7. D. Horváth, Sz. Tóth, Á. Tóth
Periodic heterogeneity-driven resonance amplification in density fingering
Phys. Rev. Lett. **97**, 194501 (2006). (IF:7,07)
8. Á. Tóth, P. Kevei, D. Horváth
Lateral instability of stationary spherical reaction balls
Phys. Rev. E **74**, 036214 (2006). (IF:2,44)
9. Zs. Virányi, D. Horváth, Á. Tóth
Migration-driven instability in the chlorite - tetrathionate reaction
J. Phys. Chem. A **110**, 3614 (2006). (IF:3,05)
10. Kropok Zs.: *Diffúzióállandó meghatározása PFGSE-NMR spektroszkópiával*, diplomamunka, 2006.

11. Á. Tóth, D. Horváth, R. Smith, J.R. McMahan, J. Maselko
Phase Diagram of Precipitation Morphologies in the $\text{Cu}^{2+} - \text{PO}_4^{3-}$ System
J. Phys. Chem. C **111**, 14762-14767 (2007). (IF:4,11) [†]
12. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth
Thermal effects in the density fingering of the chlorite-tetrathionate reaction
Chem. Phys. Lett. **442**, 289 (2007). (IF:2,46)
13. T. Tóth, D. Horváth, Á. Tóth
Density fingering in spatially modulated Hele-Shaw cells
J. Chem. Phys. **127**, 234506 (2007). (IF:3,17)
14. Virányi Zs.: *Migráció- és diffúzióvezérelt instabilitás autokatalitikus ionreakciókban*,
PhD értekezés, 2007.
15. Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth
Modeling study of migration-driven lateral instability in autocatalytic systems
J. Eng. Math. **59**, 229 (2007). (IF:0,89)
16. Zs. Virányi, Á. Tóth, D. Horváth
Diffusion-driven pattern formation in ionic chemical solutions
Phys. Rev. Lett. elfogadva (2008). (IF:7,07)

[†]A folyóirat hatástényezője (IF) az előd folyóirat (J. Phys. Chem. B) 2006-os IF értéke