

Belousov-Zhabotinskii Oszillierende Reaktionen

Aline Brost



08. Januar 2013

- 1 Die Belousov-Reaktion und das Field-Körös-Noyes-Modell
 - Entdeckung und Allgemeines
 - Reaktionsverlauf
 - Das Field-Körös-Noyes-Modell
- 2 Lineare Stabilitätsanalyse und die Existenz von Grenzzykluslösungen
 - Bezug zum Field-Körös-Noyes-Modell
 - Grenzzykluslösungen
- 3 Nichtlokale Stabilität des FKN Modell
- 4 Relaxationsoszillatoren
 - Der Van der Pol Oszillator
 - Annäherung an die BZ-Reaktion
- 5 Fazit

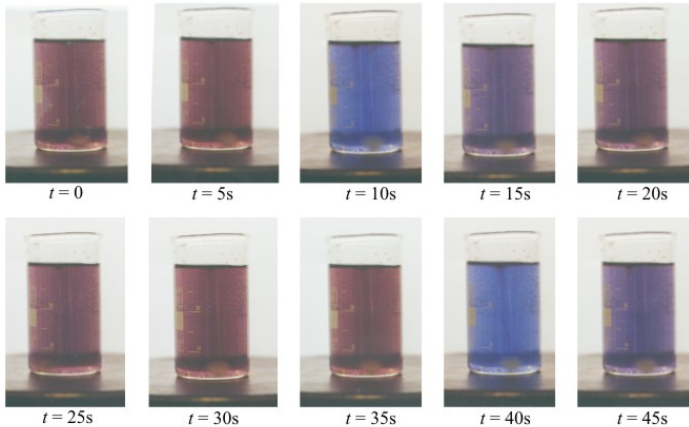
- Vor 1950: keine homogenen oszillierenden Systeme in der Chemie bekannt
- **Belousov-Zhabotinskii-Reaktion:**
wichtige oszillierende Reaktion, die vom russischen Biochemiker Boris Belousov 1951 entdeckt wurde.
- Zunächst hielt man die Reaktion für einen Messfehler, da sie gegen den 2. Hauptsatz der Thermodynamik verstößt.
- 1964: Bestätigung durch Anatoli Zhabotinskii

- Der Begriff Belousov-Zhabotinskii bezieht sich mittlerweile eher allgemein auf oszillierende Reaktionen
 - vor allem solche, bei denen eine organische Substanz durch Brom oder ein Metall (Cerium, Ferroin) oxidiert wird
- Veranschaulichung von Techniken aus der Analysis, die sich in vielen Bereichen anwenden lassen.
- Die BZ-Reaktion ist wahrscheinlich die theoretisch und experimentell am meisten erforschte oszillierende Reaktion.

Die Belousov-Reaktion (1951):

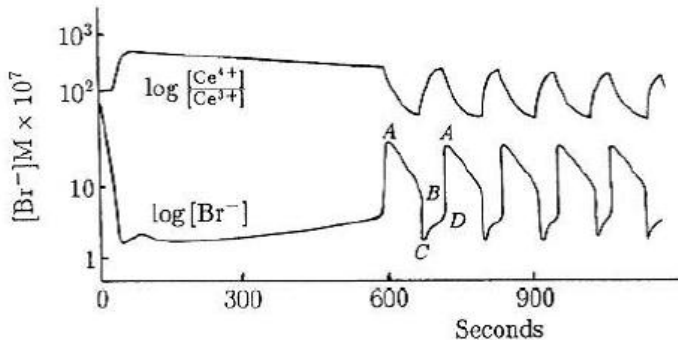
- Oxidierung von Malonsäure in eine Säure mit Hilfe von Brom-Ionen BrO_3^-
- Der Vorgang wird katalysiert durch Cerium, das zwei Zustände hat, nämlich Ce^{3+} (farblos) und Ce^{4+} (gelb)

Die Belousov-Zhabotinskii-Reaktion mit Ferroin: Farbwechsel von rot nach blau



Die BZ-Reaktion kann man in zwei Phasen unterteilen:

→ die Brom-Konzentration $[\text{Br}^-]$ entscheidet darüber, welche Phase vorliegt



Reaktionsbeschreibung:

- **Phase I:**

wenn $[\text{Br}^-]$ hoch ist \rightarrow **vgl. A**

- Cerium Ion hauptsächlich als Ce^{3+} \rightarrow **vgl. AB**

- sobald $[\text{Br}^-]$ weniger wird und B überschritten hat, fällt $[\text{Br}^-]$ sehr schnell ab \rightarrow **vgl. C**

- **Phase II:**

Ce^{3+} reagiert zu Ce^{4+} , jedoch reagiert Ce^{4+} wieder, um Br^- zu produzieren während es zum Ce^{3+} -Zustand zurückkehrt

- $[\text{Br}^-]$ steigt an \rightarrow **vgl. CDA**
- sobald diese Konzentration wieder hoch genug ist, ist wieder Phase I vorherrschend

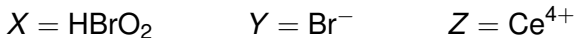
Field-Körös-Noyes-Modell (Oregonator):

- Modell zur Beschreibung oszillierender Reaktionen
- 1972: Richard Field, Endre Körös und Richard Noyes
→ Beschreibung der BZ-Reaktion

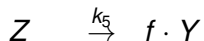
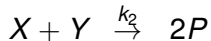
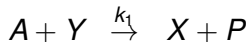
5 Haupt-Reaktionen:

dargestellt in einem System von 3 Chemikalien, bei dem die Geschwindigkeitskonstante relativ gut bestimmt werden kann

5 chemische Elemente:



Die Reaktionen können angenähert werden durch:



- Geschwindigkeitskonstanten k_1, \dots, k_5 bekannt
- stöchiometrischer Faktor f meistens 0.5

Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ay - k_2 xy + k_3 ax - k_4 x^2$$

$$\frac{dy}{dt} = -k_1 ay - k_2 xy + k_5 z$$

$$\frac{dz}{dt} = 2k_3 ax - k_5 z$$

⇒ Nur in einer **dimensionslosen Form** lässt sich dieses System sinnvoll untersuchen: Tyson (1985):

$$x^* = \frac{x}{x_0}, \quad y^* = \frac{y}{y_0}, \quad z^* = \frac{z}{z_0}, \quad t^* = \frac{t}{t_0},$$

$$x_0 = \frac{k_3 a}{k_4} \approx 1.2 \times 10^{-7} M, \quad y_0 = \frac{k_3 a}{k_2} \approx 6 \times 10^{-7} M,$$

$$z_0 = \frac{2(k_3 a)^2}{k_4 k_5} \approx 5 \times 10^{-3} M, \quad t_0 = \frac{1}{k_5} \approx 2 \times 50 \text{s},$$

$$\varepsilon = \frac{k_5}{k_3 a} \approx 5 \times 10^{-5}, \quad \delta = \frac{k_4 k_5}{k_2 k_3 a} \approx 2 \times 10^{-4},$$

$$q = \frac{k_1 k_4}{k_2 k_3} \approx 8 \times 10^{-4}, \quad (f \approx 0.5)$$

Für unsere Zwecke müssen ε , δ und q nur klein sein:

→ Dimensionsloses System:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1 - x)$$

$$\delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z$$

Vektorschreibweise:

Mit $\mathbf{r} = (x, y, z)^T$ ergibt sich:

$$\frac{d\mathbf{r}}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{r}; \varepsilon, \delta, q, f) = \begin{pmatrix} \varepsilon^{-1}(qy - xy + x - x^2) \\ \delta^{-1}(-qy - xy + 2fz) \\ x - z \end{pmatrix}$$

Lineare Stabilitätsanalyse des FKN Modells und die Existenz von Grenzzykluslösungen

Lineare Stabilitätsanalyse:

- 1 positive stationäre Zustände finden
- 2 Eigenwerte der linearen Stabilitätsmatrix bestimmen
- 3 beschränkte Menge suchen, d.h. eine endliche abgeschlossene Fläche S finden, die den stationären Zustand enthält, sodass jede Lösung zum Zeitpunkt t_0 immer in S liegt für $t > t_0$

⇒ Murray: Field-Körös-Noyes Gleichungssystem

Die nichtnegativen stationären Zustände (x_s, y_s, z_s) erhält man, indem man die linke Seite des dimensionslosen Systems gleich Null setzt und das resultierende algebraische Gleichungssystem löst.

Daraus ergeben sich folgende beiden Lösungen:

$$(0, 0, 0)$$

oder:

$$z_s = x_s$$

$$y_s = \frac{2fx_s}{q + x_s}$$

$$x_s = \frac{1}{2} \left\{ (1 - 2f - q) + [(1 - 2f - q)^2 + 4q(1 + 2f)]^{1/2} \right\}$$

Der andere stationäre Zustand ungleich Null ist negativ.

Durch Linearisieren um $(0, 0, 0)$ erhält man die Stabilitätsmatrix A mit Eigenwerten λ :

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} \varepsilon^{-1} - \lambda & q\varepsilon^{-1} & 0 \\ 0 & -q\delta^{-1} - \lambda & 2f\delta^{-1} \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$
$$\Leftrightarrow \lambda^3 + \lambda^2(1 + q\delta^{-1} - \varepsilon^{-1}) - \lambda \cdot [\varepsilon^{-1}(1 + q\delta^{-1}) - q\delta^{-1}] - \frac{q(1 + 2f)}{\varepsilon\delta} = 0$$

\Rightarrow Der stationäre Zustand $(0, 0, 0)$ ist somit immer linear instabil.

Durch Linearisieren um den positiven stationären Zustand (x_s, y_s, z_s) sind die Eigenwerte λ der Stabilitätsmatrix gegeben durch:

$$|A - \lambda I| = \begin{vmatrix} \frac{1-2x_s-y_s}{\varepsilon} - \lambda & \frac{q-x_s}{\varepsilon} & 0 \\ \frac{-y}{\delta} & -\frac{x_s+q}{\delta} - \lambda & \frac{2f}{\delta} \\ 1 & 0 & -1 - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

$$\Rightarrow \lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0$$

$$A = 1 + \frac{q + x_s}{\delta} + \frac{E}{\varepsilon} > 0$$

$$E = 2x_s + y_s - 1 = \frac{x_s^2 + q(x_s + 2f)}{q + x_s} > 0$$

$$B = \frac{q + x_s}{\delta} + \frac{E}{\varepsilon} + \frac{(q + x_s)E + y_s(q - x_s)}{\varepsilon\delta}$$

$$C = \frac{(q + x_s)E - 2f(q - x_s) + y_s(q - x_s)}{\varepsilon\delta} = \frac{x_s^2 + q(2f + 1)}{\varepsilon\delta} > 0$$

⇒ Mindestens ein Eigenwert λ ist reell und negativ.

Die verbleibende notwendige und hinreichende Bedingung, dass alle Eigenwerte λ negative Realteile haben, folgt durch Routh-Hurwitz:

$$AB - C = \phi(\delta, f, \varepsilon) = \frac{N\delta^2 + M\delta + L}{\delta^2} > 0$$

$$L = L(x_s, f, q, \varepsilon)$$

$$M = M(x_s, f, q, \varepsilon)$$

$$N = N(x_s, f, q, \varepsilon) > 0$$

- Der stationäre Zustand ist linear instabil, wenn δ , f und ε in einem Gebiet im (δ, f, ε) -Raum liegen, mit $\phi(\delta, f, \varepsilon) < 0$.
- Die Grenze bzw. die Bifurkationsfläche im (δ, f, ε) -Raum ist gegeben durch $\phi(\delta, f, \varepsilon) = 0$.

Asymptotische Lösungen liefern Hinweis auf das Eigenwert-Verhalten:

- $B \gg 1$: $\lambda \sim -\frac{C}{B}, \quad -\frac{A}{2} \pm i\sqrt{|B|}$

- $B < 0$ und $|B| \gg 1$: $\lambda \sim \frac{C}{|B|}, \quad \pm\sqrt{|B|}$

\Rightarrow für große positive B : stationärer Zustand ist linear stabil

\Rightarrow für große negative B : stationärer Zustand ist instabil

In der Nähe von $\phi(\delta, f, \varepsilon) = 0$ gibt es eine Grenzykluslösung mit kleiner Amplitude (Schwingungsweite) und folgender Schwingungszeit:

$$T = \frac{2\pi}{\left(\frac{C}{A}\right)^{1/2}}$$

⇒ Die Stabilitäts-Bifurkations-Kurve von $\delta \rightarrow f$ für alle ε ist gegeben durch:

$$\delta = \frac{1}{2N} \left\{ -M + \left[M^2 - 4LN \right]^{1/2} \right\}$$

Zusammenfassend lässt sich sagen:

Für alle ε gilt:

- Der positive Zustand ist linear instabil, wenn δ und f in einer angemessenem Gebiet liegen.
- Wenn (δ, f) in einem instabilen Gebiet liegt, müssen wir globale Stabilität betrachten.

$$\mathbf{n} \cdot \frac{d\mathbf{r}}{dt} > 0$$

- beschränkte Menge S
- \mathbf{n} = äußerer Einheitsnormalenvektor von S
- \mathbf{r} aus S
- $\frac{d\mathbf{r}}{dt}$ gegeben

→ Das FKN-Modell besitzt mindestens einen Grenzyklus mit periodischer Lösung.

Die einfachste Fläche, die den stationäre Zustand (x_s, y_s, z_s) enthält ist die Oberfläche eines Quaders, der definiert wird durch die Seitenflächen:

$$x = x_1 \quad \text{und} \quad x = x_2$$

$$y = y_1 \quad \text{und} \quad y = y_2$$

$$z = z_1 \quad \text{und} \quad z = z_2$$

Fall 1:

Ebene $x = x_1$ und $x = x_2$, wobei $0 < x_1 < x_2$

- i, j, k Einheitsnormalenvektoren in positiver x -, y -, z -Richtung
- Für $x = x_1$ und $\mathbf{n} = -\mathbf{i}$ gilt:

$$-\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_1} = - \left. \frac{dx}{dt} \right]_{x=x_1} < 0$$

$$\Rightarrow \left. qy - xy + x - x^2 \right]_{x=x_1} > 0$$

Also ist $x_1 = q$ eine natürliche Schranke für $x < x_s$.

Für $x = x_1 = q$ gilt:

$$-\mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_1=q} = \frac{-q(1-q)}{\varepsilon} < 0$$

wenn $q < 1$.

Für $x = x_2$ und $\mathbf{n} = \mathbf{i}$ gilt:

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_2} &= - \left. \frac{dx}{dt} \right]_{x=x_2} < 0 \\ \Rightarrow y(q - x) + x - x^2 \Big|_{x=x_2} &< 0 \end{aligned}$$

Wähle $x_2 = 1$. Dann gilt für $q < 1$ und für alle y :

$$\begin{aligned} \mathbf{i} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{x=x_2} &= \varepsilon^{-1} y(q - 1) < 0 \\ \Rightarrow q = x_1 &< x_2 < 1 \end{aligned}$$

Fall 2:

Ebene $z = z_1$ und $z = z_2$, wobei $z_1 < z_s < z_2$

Für $z = z_1$ und $\mathbf{n} = -\mathbf{k}$ gilt:

$$-\mathbf{k} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{z=z_1} = - \left. \frac{dz}{dt} \right]_{z=z_1} = -(x - z)]_{z=z_1} < 0$$

⇒ Also ist $z = z_1 = q$ eine natürliche untere Schranke für z .

Für $z = z_2$ und $\mathbf{n} = \mathbf{k}$ gilt:

$$\mathbf{k} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{z=z_2} < 0$$

$$\Rightarrow (x - z)]_{z=z_2} < 0$$

Also ist $z = z_2 = 1$ eine obere Schranke, weil $x \leq 1$.

Fall 3:

Ebene $y = y_1$ und $y = y_2$, wobei $y_1 < y_s < y_2$

Für $y = y_1$ und $\mathbf{n} = -\mathbf{j}$ gilt:

$$-\mathbf{j} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{y=y_1} = [y(q+x) - 2fz]_{y=y_1} < 0$$

Nach einigem Rechnen ergibt sich, dass $y_1 = \frac{2fq}{q+1}$ eine untere Schranke für y ist.

Für $y = y_2$ und $\mathbf{n} = \mathbf{j}$ gilt:

$$\mathbf{j} \cdot \left. \frac{d\mathbf{r}}{dt} \right]_{y=y_2} < 0$$

$$\Rightarrow 2fz - y(q + x)]_{y=y_2} < 0$$

Somit ergibt sich nach einigem Rechnen $y_2 = \frac{f}{q}$ als weitere Schranke.

Folglich ist S gegeben durch:

$$\begin{array}{lll} x = q & y = \frac{2fz}{q+1} & z = q \\ x = 1 & y = \frac{f}{q} & z = 1 \end{array}$$

- Der stationäre Zustand liegt in dieser beschriebenen Fläche, wenn f und q gewisse Ungleichungen erfüllen.
- Bei der BZ-Reaktion ist dies der Fall.
- Weil die endgültigen Lösungen des Grenzyklus numerisch oder asymptotisch gefunden werden müssen, reicht es zu zeigen, dass eine solche beschränkte Menge existiert.

- Wenn Phasen eines Grenzyklus schneller abgehandelt werden als andere Phasen, spricht man von einem **Relaxationsoszillator**.
- Bezug zu Differentialgleichungen:
Ein kleiner Parameter muss im DGL-System an einem wichtigen Punkt enthalten sein, um diese schnelle Änderung der Lösung zu verursachen.

Ein einfacher Relaxationsoszillator:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = y - f(x)$$

$$\frac{dy}{dt} = -x$$

wobei $0 < \varepsilon \ll 1$ und $f(x)$ eine stetige Funktion ist, sodass $f(x) \rightarrow \pm\infty$ für $x \rightarrow \pm\infty$.

Van der Pol-Oszillator

klassisches Beispiel: $f(x) = \frac{1}{3}x^3 - x$

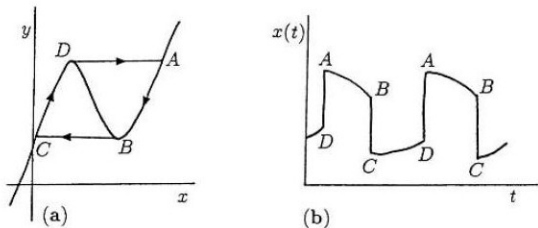


Figure 8.3. (a) Typical limit cycle phase trajectory $ABCD$ A for a relaxation oscillator. The two horizontal parts of the trajectory are traversed very quickly. (b) The solution $x(t)$ corresponding to the limit cycle trajectory in (a).

- Entlang DA und BC ändert sich $x(t)$ sehr schnell, falls $y \neq f(x)$.
- Anstatt t als unabhängige Variable ist $\tau = \frac{t}{\varepsilon}$ die bessere Wahl, weil es sich um ein typisches Störungsproblem handelt, d.h. ε wird mit der Ableitung multipliziert.
- Somit ergibt sich für $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$\frac{dy}{d\tau} = -\varepsilon x \Rightarrow y \approx \text{konstant}$$

- Bei AB und CD , also entlang der Isokline $y = f(x)$, ergibt sich:

$$f'(x) \frac{dx}{dt} \approx -x$$

Für den Van der Pol-Oszillator mit $f(x) = \frac{1}{3}x^3 - x$ erhält man:

$$A = \left(2, \frac{2}{3}\right)$$

$$B = \left(1, -\frac{2}{3}\right)$$

Periode T des Grenzyklus:

$$\int_2^1 \left(x - \frac{1}{2}\right) dx = - \int_0^{T/2} dt \Rightarrow T = 3 - 2 \ln(2)$$

- Brom-Konzentration $[\text{Br}^-]$ als Funktion, die von der Zeit abhängt
- Grenzzykluslösung (auch abhängig von der Zeit)

⇒ Relaxionsoszillator ist eine gute Annäherung an die BZ-Reaktion.

Tyson: dimensionsloses Field-Körös-Noyes Modell:

$$\varepsilon \frac{dx}{dt} = qy - xy + x(1 - x)$$

$$\delta \frac{dy}{dt} = -qy - xy + 2fz$$

$$\frac{dz}{dt} = x - z$$

Annäherung an die BZ-Reaktion

Sei $\varepsilon \ll \delta$. Setze $\varepsilon \frac{dx}{dt} \approx 0$. Somit ergibt sich:

$$0 = qy - xy + x(1 - y)$$

$$\Rightarrow x = x(y) = \frac{1}{2} \left\{ (1 - y) + [(1 - y)^2 + 4qy]^{\frac{1}{2}} \right\}$$

Damit erhält man für y und z ein DGLen-System 2. Ordnung:

$$\delta \frac{dy}{dt} = 2fz - y[x(y) + q]$$

$$\frac{dz}{dt} = x(y) - z$$

Dies kann ganz in der (y, z) -Ebene analysiert werden, d.h. stationäre Zustände finden, lineare Stabilitätsanalyse durchführen und zeigen, dass eine begrenzte Menge existiert und somit auch eine Grenzzykluslösung.

- Die BZ-Reaktion ist eine sehr wichtige Reaktion, die bei Experimenten genutzt wird, um theoretische Ergebnisse zu überprüfen.
- Das FKN-Modell kann 3 positive stationäre Zustände haben, wovon 2 stabil sind.
- Die BZ-Reaktion kann gut durch einen Relaxationsoszillator angenähert werden.