

Kaos og turbulens i kemiske reaktionssystemer.

Preben Graae Sørensen, Preben Alstrøm, Finn Hynne og Tomas Bohr
Center for Chaos and Turbulence Studies, CATS



Figur 1. a) Spiralbølger i en tidlig dannelsesfase af en cellekoloni af svampen *Dictyostelium discoideum* (af C. Weijer og F. Siegert, München). Mønsteret dannes i en fase af svampens livscyklus hvor cellerne samler sig for at danne et frugtlegete. Bevægelsen af cellerne koordineres ved kemotaksi med en mekanisme, der i sin effekt ligner det kemiske Belousov-Zhabotinsky system. (b) Bunden tilstand af spiralbølger i den komplekse Ginzburg-Landau ligning med parametrene $(\alpha, \beta) = (1.6, 0)$. Farven viser realværdien af A .

Kaos og turbulens er eksempler på komplekse fænomener, som i de senere år er blevet studeret med stort udbytte. Komplexitet forbinder vi nok mest med levende organismer. Men forbavsende nok kan man observere fænomener af næsten biologisk kompleksitet selv i simple fysiske eller kemiske systemer. Et eksempel på noget sådant kan ses på figur 1. Venstre billede viser spiralstrukturer, som er dannet af en cellulær slimsvamp under dens omdannelse fra en amøbe til et sporedannende frugtlegete, medens billedet til højre viser en næsten identisk spiralstruktur fra en simulation af en simpel reaktions-diffusionsligning, den såkaldte *Ginzburg-Landau ligning*. Denne ligning, som spiller en central rolle i det følgende har været anvendt til beskrivelse af fænomener i en lang række helt forskellige systemer fra flydende krystaller og lasere til kemiske reaktioner.

Svingende kemiske reaktioner

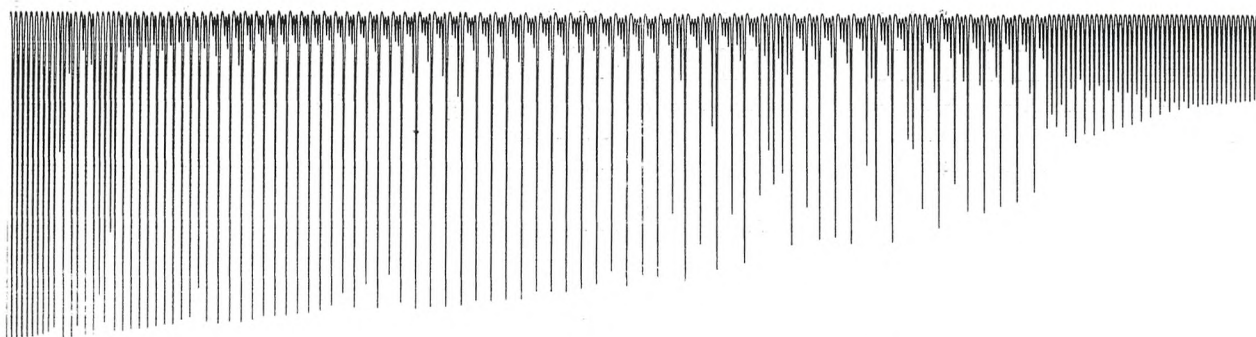
I 1950'erne fandt russeren Belousov ved et tilfælde en kemisk reaktion hvor koncentrationerne af de reagerende stoffer svinger som funktioner af tiden. Dette fænomen var på den tid så overraskende, at hans artikel om opdagelsen blev nægtet optagelse i et tidsskrift med den begrundelse, at iagttagelserne var umulige og måtte skyldes forsøgsfejl: sådan kunne kemiske reaktioner ikke forløbe!

Belousovs arbejde blev aldrig offentliggjort selv om han brugte seks år på omhyggeligt at efterprøve sine resultater og sikre, at svingningerne virkelig skyldes de kemiske reaktioner: hans reviderede manuskript blev forkastet med den begrundelse, at det nu var for langt.

Belousovs opdagelse blev kun publiceret som en kort notits i en obskur konferencerapport om strålingsmedicin, men arbejdet blev videreført af hans landsmand Zhabotinsky, og reaktionen går nu under navnet Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaktionen. Vi skal beskrive nogle resultater for denne reaktion i det følgende.

Ved enhver kemisk reaktion omdannes nogle stoffer til andre, og det tidslige forløb kan beskrives ved at man angiver, hvordan koncentrationerne ændres med tiden. Dette forløb er bestemt ved et sæt differentiaalligninger, de kinetiske ligninger. Et eksempel for den nævnte BZ-reaktion er givet i Boxen "BZ mekanismen".

En kemisk reaktion er fundamentalt set en lokal proces. Hvis den overlades til sig selv, kan molekulære fluktuationer udvikle sig, så koncentrationerne varierer i rummet. Disse variationer vil typisk forblive små, men for visse, såkaldt autokatalytiske, reaktioner kan små rumlige koncentrationsforskelle lokalt forstærkes af den kemiske reaktion, så der udvikles rumlige mønstre. Her spiller også diffusionen af de reagerende stoffer en vigtig rolle og man



Figur 2. Simple og komplekse (kaotiske) svingninger af koncentrationen af Ce^{4+} i den homogene (omrørte) Belousov-Zhabotinsky reaktion i et lukket system. De forskellige typer af svingninger optræder også i åbne systemer, hvor der tilføres reaktanter og fjernes overskydende reaktionsblanding, og her kan de enkelte typer fortsætte i det uendelige. For eksempel kan man i åbne systemer have periodiske svingninger og kaotiske svingninger og man kan have veldefinerede overgange mellem forskellige svingningstyper, bifurkationer. Svingninger i lukkede systemer, som de viste, kan tilnærmelsesvis beskrives ved begreber hentet fra de permanente svingninger af åbne systemer. Således kan man naturligt tale om dæmpede periodiske svingninger (som altså ikke er strengt periodiske), og tidslige overgange mellem forskellige svingningstyper kan forstås som bifurkationer.

kalder dem *reaktions-diffusionssystemer*.

Mønstre i reaktions-diffusionssystemer, som f.eks. langsomt roterende spiraler (Fig.1) kan være stabile over lang tid. Men lukkede systemer vil altid ende i den termodynamiske ligevægtstilstand. Imidlertid ændres svingningerne så langsomt, at systemets dynamik meget vel kan studeres på et lukket system. For eksempel har vi for et homogent system set mere end 1000 svingninger, som varede over 12 timer.

Kemisk kaos

En kemisk reaktionssystem kan holdes homogent ved omrøring. I figur 2 er vist et eksempel på svingninger i Belousov-Zhabotinsky reaktionen i et homogent system. Man ser at svingningsmønstret langsomt ændrer sig fra store regelmæssige svingninger gennem en "periodefordobling" til svingninger med to maksima per periode og videre gennem en tilsvarende svingning med tre maksima per periode til en fase med rent aperiodiske svingninger. Forløbet afsluttes med en omvendt periodefordobling tilbage til små regelmæssige svingninger. Den langsomme ændring af svingningsmønstret sker fordi en af koncentrationerne d (se Boxen "BZ mekanismen") aftager langsomt selv om den er næsten konstant under en enkelt svingning. Eksperimentet kan bedst beskrives som svingninger i v, x, y og z med d som en langsomt aftagende "bifurkationsparameter" og med w, h og b konstante. Fortsættes eksperimentet udover det, der er vist i figur 2, forsvinder de simple oscillationer gennem en (omvendt) såkaldt "Hopf bifurkation", som vi nu vil beskrive.

Kemisk turbulens

En af de mest almindelig forekommende overgange eller *bifurkationer* i reaktions-diffusionssystemer er *Hopf-bifurkation*. Her skifter systemet tidslig karakter - fra et *fikspunkt*, hvor alle koncentrationerne er konstante, til en *grænsecykel*, hvor koncentrationerne oscillerer. Man

kan teoretisk vise, at kemiske systemer, der undergår en Hopf-bifurkation, tæt ved overgangen kan beskrives ved den såkaldte "komplekse Ginzburg-Landau ligning",

$$\dot{A} = \mu A - (1 + i\alpha)|A|^2 A + (1 + i\beta)\nabla^2 A. \quad (1)$$

Det er en ulineær partiel differentialligning for et komplekst felt $A = |A|e^{i\phi}$, en slags rumligt og tidsligt varierende "ordensparameter" *a la* Landau. Vi kigger altså alene efter overgangen fra stilstand til svingning og $A(\vec{r}, t)$ beskriver den lokale amplitude og fase af oscillationen. *Bifurkationsparameteren* μ bestemmer om vi er over ($\mu > 0$) eller under ($\mu < 0$) Hopf-bifurkationen. Parametrene α og β er reelle tal, som har at gøre med hhv. hvordan grænsecyklens frekvens afhænger af de konstante koncentrationer, og de forskellige reaktanters diffusivitet.

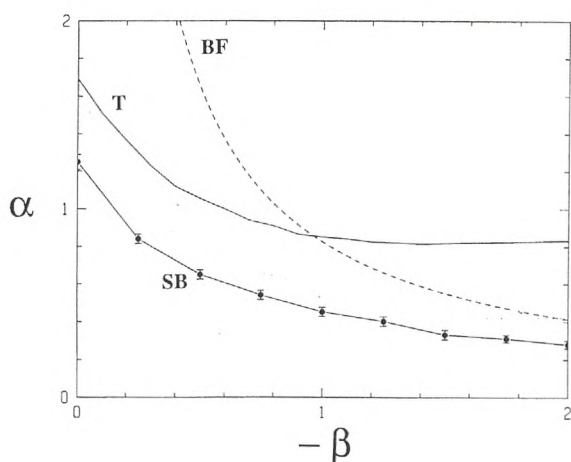
Når det kemiske system omrøres, er A den samme i hele systemet: alle dele følges ad i en kohærent svingning. Løsningerne af (1) har altså ingen rumlig variation, og kan findes ved at se bort fra sidste led ($\nabla^2 A = 0$). Herved får man løsningerne $A = 0$ (stabil for $\mu < 0$) samt $A = \sqrt{\mu}e^{-i\alpha\mu t}$ (stabil for $\mu > 0$).

Hvad nu, hvis vi tillader rumlige variationer - hvis vi stopper omrøringen, mens svingningen er igang (for $\mu > 0$)? Er denne grænsecykel så stadig stabil? Kan de forskellige dele af systemet holde trit? Eller vil systemet miste sin kohærens, så A også varierer rumligt? Figur 3a viser hvad der kan ske når BZ-reaktanter lades urørt i en petriskål; det er tydeligt, at inhomogeniteter kan opstå, og et fascinerende komplekst mønster dannes.

For den komplekse Ginzburg-Landau ligning (1) kan stabiliteten undersøges ved lineær analyse omkring grænsecyklen $A = \sqrt{\mu}e^{-i\alpha\mu t}$, hvori små rumlige og tidslige perturbationer tillades. Derved finder man at den er stabil så længe parametrene α og β opfylder $1 + \alpha\beta > 0$. I modsat fald er den ustabil. Hvad der sker når grænsecyklen bliver ustabil, kan ses på figur 3b, hvor vi har vist realværdien af A . Ud over et generelt virvar ser man tydeligt nogle simple strukturer, nemlig *spiralbølger*,

som vi fortalte om ovenfor. Karakteristisk for dem er, at faseændringen langs en lukket kurve, der indeholder netop ét spiralcentrum, ikke er 0, men $\pm 2\pi$. Spiralbølger optræder dog ikke kun når den homogene grænsecykel er ustabil (dvs. for $1 + \alpha\beta < 0$). Ligninger som (1) har ikke nødvendigvis nogen entydig tilstand for et givet parametervalg - typisk vil der være mange, og langtidsopførslen afhænger derfor af begyndelsestilstanden.

Tilstandene vist i figur 3 ændrer sig hele tiden. Spiralpar annihileres og nye spiralpar opstår spontant, mens de bevæger sig rundt i kompliceret vekselvirkning med de andre. En numerisk beregning viser, at dynamikken er *kaotisk*. Hvis vi nemlig følger den dynamiske udvikling af to kopier af den samme tilstand, der kun afviger fra hinanden ved en lille forskel i A (måske kun på ét sted), opdager vi, at disse to tilstande fjerner sig *eksponentielt* fra hinanden, som tiden går. Med andre ord har systemet (mindst) én positiv *Lyapunov eksponent*. Da de forskellige dele tydeligvis er ude af trit er der faktisk masser af positive Lyapunov eksponenter, et antal, der er proportionalt med systemets areal. Derfor kalder vi sådanne tilstande *turbulente*¹.



Figur 5. Stabilitetsdiagram for Ginzburg-Landau ligningen³. Parameterværdierne $(\alpha, \beta) = (0.3, -1.4)$ er angivet ved et kryds.

Vil denne turbulente dynamik fortsætte i det uendelige? Ikke nødvendigvis. Det blev fornylig vist² at sådanne systemer har mange bundne tilstande og ofte vil dynamikken ende der. Figur 4a-c viser, hvad der kan ske³. Spiralcentrene ses tydeligt som prikker. Efter en lang turbulent udvikling, hvis statistiske egenskaber ikke synes at ændres med tiden, begynder pludselig nogle af spiralerne at vokse på bekostning af de andre. Når en spiral først har fået armene viklet flere gange rundt om sig er det svært for de andre at komme den til livs, da de først må vikle den ud igen. De små spiraler skubbes efterhånden ud og de store deler pladsen mellem sig i det statiske "netværk" vist i figur 4c.

På figur 5 viser vi, hvordan systemet opfører sig for givne parametre α, β . Linien markeret BF er grænsen for

lineær stabilitet for den homogene grænsecykel: $1 + \alpha\beta = 0$. De to andre linier markerer overgangen til turbulens på følgende måde: Over den nederste (markeret som SB) findes kaotiske tilstande, men de er *transiente* og ender før eller siden i indviklede bundne tilstande som den i figur 4c. Når vi nærmer os den øverste linie (markeret som T) bliver transienttiden meget lang og over denne linie er den tilsyneladende uendelig: den turbulente tilstand vil fortsætte i al evighed. Bemærk at denne linie skærer stabilitetslinien BF : overgangen til turbulens kan ske både før og efter at den homogene grænsecykel bliver ustabil.

Eksperimenter

Eksperimentelt kan vi bestemme parametrene α og β ved målinger på et homogent system (hvis diffusionskonstanterne for de reagerende stoffer er kendt). Dette gøres ved at finde specielle perturbationer, som midlertidigt stopper svingningerne. Herved kan vi kortlægge systemets opførsel tæt ved Hopfbifurkationen, hvor svingningen starter⁴. Der er vide muligheder for at variere α og β ved at variere begyndelseskoncentrationerne af de reagerende stoffer (a, b, c, og h i boxen "BZ-mekanismen"). På grund af modellens ufuldkommenhed kan vi dog ikke direkte bestemme α og β fra denne, men er nødt til at prøve os frem. Det er på denne måde lykkedes at finde et system med $(\alpha, \beta) = (0.3, -1.4)$, hvilket, som man kan se på Fig. 5, er ganske tæt ved overgangen til turbulens. De turbulente tilstande, som vi ser i Fig. 3b, er endnu ikke påvist eksperimentelt, men vi nærmer os!

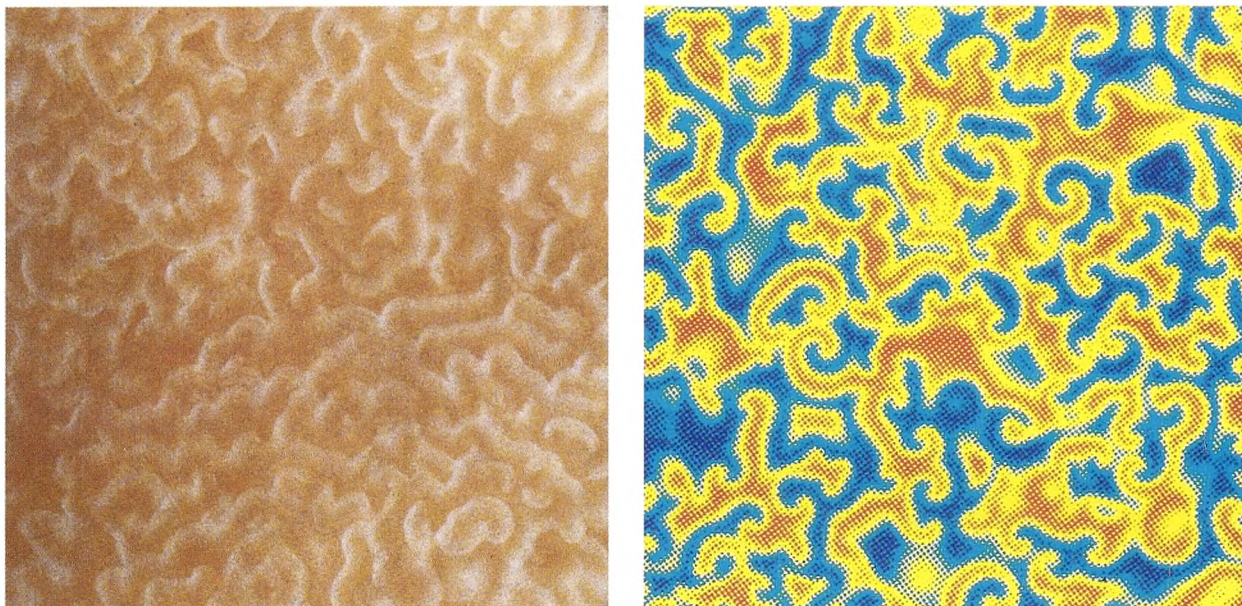
BZ-mekanismen

Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaktionen er en af de mest studerede oscillerende reaktioner. Den udmærker sig ved at være relativt nem at arbejde med og kan fungere ved stuetemperatur.

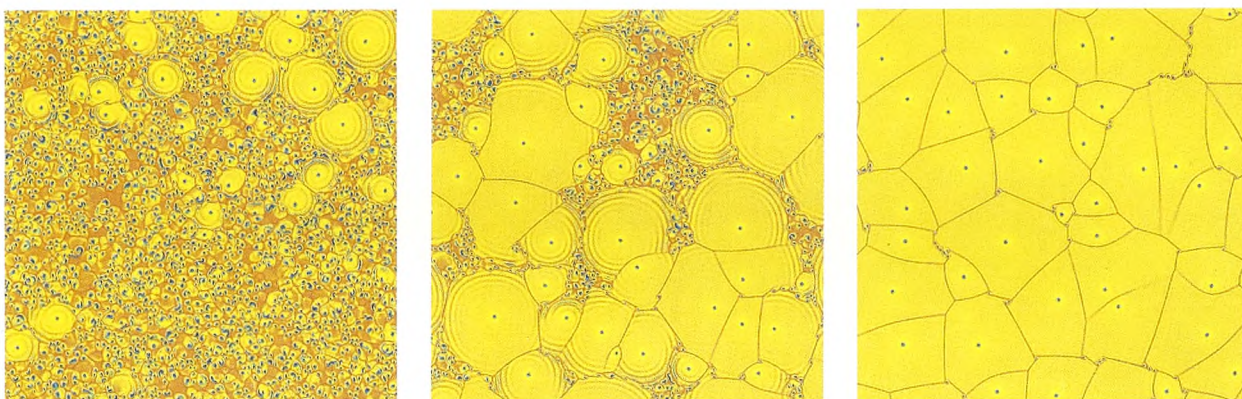
Reaktionsligninger	Hastighedsudtryk
$2H+B+D+Y \rightarrow V+X$	$v_1 = k_1 h^2 b d y$
$H+2B+X+Y \rightarrow 2W+2V$	$v_2 = k_2 h b^2 x y$
$B+2X \rightarrow W+H+D+V$	$v_3 = k_3 b x^2$
$3H+D+2C+X \rightarrow 2Z+2X$	$v_4 = k_4 h^3 d c^2 x$
$V+Z \rightarrow C+Y+prod.$	$v_5 = k_5 v z$
$B+Z \rightarrow prod.$	$v_6 = k_6 b z$
$V \rightarrow prod.$	$v_7 = k_7 v$

Tabel 1. Den forenklede BZ reaktion. Store bogstaver er kemiske specier. Små bogstaver er deres koncentrationer. prod. er diverse oxidationsprodukter som er uden betydning for reaktionsforløbet.

En fuldstændig model indeholder 30 forskellige kemiske stoffer og 97 reaktioner. I tabel 1 viser vi en betydeligt simplificeret model som kvantitativt kan beskrive en del observationer af de simple oscillationer men (ligesom den fuldstændige model) kun kvalitativt kan gøre rede for komplekse fænomener som periodefordoblinger og kaos.



Figur 3. (a) Komplekst inhomogent mønster dannet ved BZ-reaktionen i en petriskål. (b) Kemisk turbulens simuleret ved den komplekse Ginzburg-Landau ligning med $(\alpha, \beta) = (1.9, 0)$. Vist er realværdien af A .



Figur 4. Sekvens, der viser $|A|$ i nukleation fra kemisk turbulens til en bunden tilstand af spiralbølger $(\alpha, \beta) = (0.8, -1)$.

Symbol	Specie	Koncentration med værdi i typisk BZ (mol/l)	
W	H ₂ O	w	55
H	H ⁺	h	1
B	Ma	b	0.44
D	BrO ₃ ⁻	d	0.062
C	Ce ³⁺	c	0.001
V	BrMa	v	0.001
X	HBrO ₂	x	1×10^{-7}
Y	Br ⁻	y	2×10^{-6}
Z	Ce ⁴⁺	z	8×10^{-6}

Tabel 2: Specier og koncentrationer i BZ. Ma er malonsyre og BrMa er brommalonsyre.

Da kemiske reaktioner omsætter omtrent lige mange molekyler af reaktanter og produkter, kan specier der kun

findes i små koncentrationer procentuelt variere voldsomt uden at koncentrationerne af de stoffer der findes i store koncentrationer ændres nævneværdigt. Det ses at x, y og z er betydeligt mindre end koncentrationerne af resten af stofferne, og disse er tilstrækkelige til at beskrive de basale svingninger. For de mere komplekse (f.eks. kaotiske) svingninger må man også tage hensyn til variabelen v . Det synes derfor rimeligt at basere en simplificeret model på at det kun er disse fire koncentrationer der ændres medens koncentrationerne af resten af specierne betragtes som værende konstante. c vil heller ikke ændre sig langt væk fra den angivne værdi da mængden af Ce er bevaret og $c + z$ derfor konstant. Med v, x, y og z som eneste dynamiske variable bliver de tilhørende kinetiske differentialligninger

$$\begin{aligned}
\dot{v} &= h_1 y + 2h_2 xy + h_3 x^2 - h_5 vz - h_7 v \\
\dot{x} &= h_1 y - h_2 xy - 2h_3 x^2 + h_4 x \\
\dot{y} &= -h_1 y - h_2 xy + h_5 vz \\
\dot{z} &= 2h_4 x - h_5 vz - h_6 z
\end{aligned}$$

hvor de konstante parametre $h_1 \dots h_7$ afhænger af hastighedskonstanterne $k_1 \dots k_7$ samt de konstante koncentrationer w, h, b, a og c ved følgende udtryk

$$\begin{aligned}
h_1 &= k_1 h^2 b d & h_2 &= k_2 h b^2 \\
h_3 &= k_3 b & h_4 &= k_4 h^3 d c^2 \\
h_5 &= k_5 & h_6 &= k_6 b \\
h_7 &= k_7
\end{aligned}$$

Numerisk integration af modellen med følgende parametre vil give et reaktionforløb der kvalitativt svarer til det der er vist i figur 2.

$$\begin{aligned}
k_1 &= 4.55 \text{M}^{-4} \text{s}^{-1} & k_2 &= 3 \times 10^7 \text{M}^{-4} \text{s}^{-1} \\
k_3 &= 6.82 \times 10^3 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1} & k_4 &= 4.2 \times 10^3 \text{M}^{-2} \text{s}^{-1} \\
k_5 &= 30 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} & k_6 &= 0.25 \text{s}^{-1} \\
k_7 &= 7.1 \times 10^{-4} \text{s}^{-1} & h &= 1 \text{M} \\
b &= 0.44 \text{M} & d &= 0.115 \text{M} \\
c &= 0.001 \text{M}
\end{aligned}$$

Opskrift på forsøg med kemiske bølger

En række eksperimenter med spiraler beskrevet i en artikel af A.T. Winfree⁵.

Den følgende reaktion hører til klassen af BZ reaktioner, selvom den ikke indeholder cerium. Istedet bruges et jernkompleks som katalysator og indikator for oxidations-tilstanden.

Der fremstilles tre stamopløsninger.

A: 10g Kaliumbromat opløses i 134ml vand hvorefter der langsomt og forsigtigt tilsættes 4ml koncentreret svovlsyre. Brug beskyttelsesbriller da der sker en kraftig varmeudvikling ved tilsætning af svovlsyren med risiko for syrestenk.

B: 2g Kaliumbromid opløses i 20ml vand.

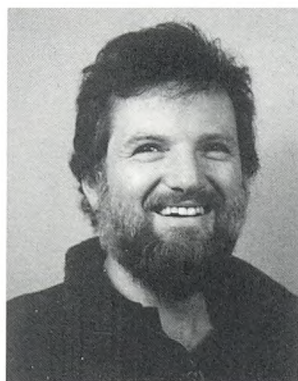
C: 2g Malonsyre opløses i 20ml vand.

Som katalysator/indikator bruges en opløsning af Ferriin for eksempel 1,10 phenanthroline ferrous sulphate-complex solution 0.025M fra BDH (produktnummer 21056).

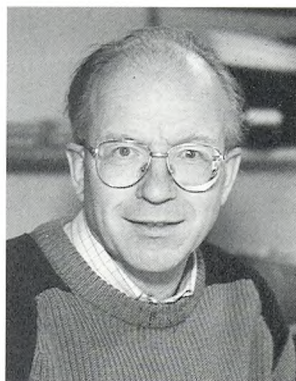
Disse tre opløsninger er næsten ubegrænset holdbare. Umiddelbart før forsøgets udførelse blandes i en kolbe 12 dele A med 1 del B. Væsken farves brun af brom og der tilsættes hurtigt 2 dele C. Kolben forsynes med prop for at undgå udslip af brom og man venter til den brune farve er helt forsvundet. Denne reaktionsblanding er holdbar i nogle timer. Til et forsøg med bølger hældes reaktionsblanding i en petriskål så lagtykkelsen bliver 1-2mm og der tilsættes katalysator svarende til 1/20 af rumfanget af reaktionsblandingen. Regelmæssige svingninger kan ses i et bægerglas under omrøring ved at tilsætte katalysator svarende til 1/100 af reaktionsblandingen rumfang. Reaktionsbetingelserne kan ændres ved at variere blandingsforholdene lidt. Transient kaos som vist i figur 2 eksisterer normalt kun i et ganske snævert interval af reaktionsbetingelser, og kan kun observeres ved meget omhyggelig kontrol af reaktionsbetingelser, omrøring og temperatur.

Referencer:

- 1) For en generel introduktion til kaos og turbulens, se f.eks. T.Bohr, *Bevægelsens uberegnelige skønhed*, Gyldendal 1992.
- 2) T. Bohr, M. H. Jensen, A. W. Pedersen og D. Rand, in *New Trends in Nonlinear Dynamics and Pattern Forming Phenomena*, ed. P. Couillet og P. Huerre (Plenum 1989).
- 3) G. Huber, P. Alstrøm og T. Bohr, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2380 (1992).
- 4) F. Hynne og P. G. Sørensen, *Phys. Rev. E* (1993).
- 5) A.T. Winfree *Science* **175**, 634 (1972)



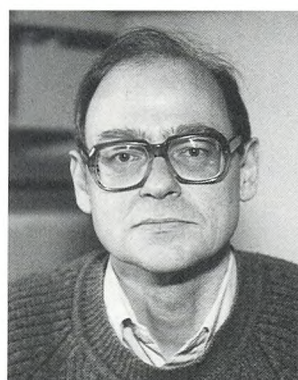
Tomas Bohr, lic.scient, er forskningslektor ved NBI. Forskningsområder: Kaos, turbulens, statistisk mekanik.



Preben Graae Sørensen cand.scient i kemi, 1966. Siden 1972 har han undersøgt oscillerende kemiske reaktioner ved Kemisk Institut på Københavns Universitet.



Preben Alstrøm, lic.scient, forskningslektor ved NBI. Forskningsområder: Statistisk fysik, samt faststoffysik og hydrodynamik, med vægt på kritiske fænomener og faseovergange, mønsterdannelse og instabiliteter.



Finn Hynne dr.scient, lektor ved Kemisk Institut, Københavns Universitet. Arbejder med oscillationer, kaos og turbulens i kemiske reaktionssystemer.

MODERNE VAKUUMTEKNIK TIL FORSKNING OG INDUSTRI



ALCATEL 2-trins pumpe succes giver uændrede priser i 1993.

Type	Kapacitet m ³ h ⁻¹ nominel/Pneurop	Sluttryk hPa (mbar) partial/total/+gasballast	Pris kr. excl. moms
2002	2,0 / 1,7	<2x10 ⁻³ / <5x10 ⁻³ / <2x10 ⁻²	8.075,-
2005	5,4 / 4,8	<1x10 ⁻⁴ / <2x10 ⁻³ / <1x10 ⁻²	12.550,-
2010	9,7 / 8,5	<1x10 ⁻⁴ / <2x10 ⁻³ / <1x10 ⁻²	14.500,-
2015	15,0 / 12,5	<1x10 ⁻⁴ / <2x10 ⁻³ / <1x10 ⁻²	15.850,-
2021	20,7 / 16,5	<1x10 ⁻⁴ / <2x10 ⁻³ / <1x10 ⁻²	19.450,-
2033	35,0 / 30,0	<1x10 ⁻⁴ / <3x10 ⁻³ / <6x10 ⁻³	25.500,-
2063	65,0 / 60,0	<2x10 ⁻⁴ / <3x10 ⁻³ / <6x10 ⁻³	39.650,-
2100	120,0 / 105,0	<2x10 ⁻⁴ / <3x10 ⁻³ / <6x10 ⁻³	83.775,-

* robuste * tryksmurte * støjsvage * indbygningsvenlige * specialudførelser for korrosive gasser * reservedele og service i DK.

ALLE FORMER FOR OLIEFRI & OLIESMURTE ROTATIONSVAKUUMPUMPER • FEDTSMURTE TURBOMOLEKULAR- SPIRO- & HYBRIDPUMPER • DIFFUSIONS- & CRYOPUMPER • VAKUUMMÅLEINSTRUMENTER, VENTILER, HV & UHV FITTINGS • HELIUMLÆKSØGERE & MASSESPEKTROMETRE • SPUTTER- ELEKTRONKANON- & ÆTSEANLÆG • RF & HV STRØMFORSYNINGER • RUSTFRI SPECIALKAMRE & DELE • OMBYGNING AF VAKUUMANLÆG

WENZEL VAKUUM TEKNIK APS NYBROVEJ 283 DK-2800 LYNGBY TLF 45 87 97 35
SHOWROOM, SERVICE, LAGER NYBROVEJ 193 BIL 30 42 63 00 FAX 45 93 32 93