

KÉMIAI HULLÁMOK ÉS
SAV-BÁZIS DIÓDÁK

PhD tézisfüzet

ROSZOL LÁSZLÓ

Témavezetők: Dr. Volford András
Dr. Noszticzius Zoltán

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Fizika Tanszék

2010

A nemlineáris kémiai dinamika területét már több mint 40 éve intenzíven kutatják.¹ Ezen a területen egyensúlytól távoli komplex kémiai rendszereket vizsgálnak, amelyek bizonyos esetekben biológiai rendszerek vázmodelljeinek is tekinthetőek. Nemlineáris kémiai jelenségek nano- és mikroszerkezeteket is létrehozhatnak.² A kémiai hullámok és a sav-bázis diódák – ennek a területnek két témaköre – a Kémiai Fizika Csoport hagyományos kutatási témái a Fizika Tanszéken.

Gerjeszthető közegek hullámait (pl. kémiai hullámok) rendszerint reakció-diffúzió egyenletekkel írják le, azonban bizonyos esetekben a hullámfrontok terjedése egy sokkal egyszerűbb geometriai megközelítéssel, az úgynevezett geometriai hullámelmélettel is leírható. Ebben az elméletben egy adott kezdeti front fejlődését a helyfüggő terjedési sebesség ismeretében a Fermat-elvvel határozhatjuk meg.³ Csoportunk korábban akadály körül forgó kémiai hullámokat tanulmányozott kétdimenziós homogén⁴ és körszimmetrikus szakaszosan homogén közegekben⁵ kísérletileg és a geometriai hullámelmélet alapján elméletileg. A geometriai hullámelméletből kiindulva egy gyors numerikus módszerrel a frontok terjedése modellezhető.⁶

A sav-bázis dióda egy másik reakció-diffúzió rendszer, ahol még ionos migráció is megjelenik. Egy ilyen elektrolit diódában egy sav- és egy lúgtartályt kötünk össze, és elektromos potenciálkülönbséget hozunk létre köztük. A feszültség – ionos áram karakterisztika, ami ebben a rendszerben mérhető, hasonlít egy félvezető dióda karakterisztikájára. Korábbi sav-bázis dióda kutatásokban analitikus,⁷ numerikus⁸ és kísérleti⁹ úton is vizsgálták a diódában kialakuló koncentráció- és potenciálprofilokat. Továbbá azt találták, hogy ha a záróirányú dióda egyik tartályát sóval szennyezzük, akkor az áram nemlineárisan nő a sókoncentráció függvényeként (pozitív sóhatás).

CÉLKITŰZÉSEK

Munkám során a következő fő kutatási céljaim voltak:

1. Egy úgynevezett „kémiai lencse” kísérleti megvalósítása, aminek létezését előzeleg a geometriai hullámelmélet alapján vetették fel.
2. Kémia hullámok terjedésének tanulmányozása körszimmetrikus inhomogén közegekben kísérleti és elméleti módon.

3. Olyan sav-bázis dióda modellezése, amelynek mindkét tartálya tartalmaz szennyező sót.
4. Az ionos vezetés tanulmányozása egy új poli(vinil-butirál) membránban mint sav-bázis diódák összekötő elemében, és ezen új összekötő elem tulajdonságainak összehasonlítása a tradicionális poli(vinil-alkohol) gélhengerével.

HIVATKOZÁSOK

- [1] EPSTEIN, I. R.; POJMAN, J. A. *An introduction to nonlinear chemical dynamics*; Oxford University Press: New York, 1998.
- [2] GRZYBOWSKI, B. A. *Chemistry in motion*; Wiley: Chichester, 2009.
- [3] FARKAS, H.; KÁLY-KULLAI, K.; SIENIUTYCZ, S. The Fermat Principle and Chemical Waves. In *Variational and Extremum Principles in Macroscopic Systems*; Sieniutycz, S., Farkas, H., szerk.; Elsevier: Oxford, 2005; pp 355–373.
- [4] LÁZÁR, A.; NOSZTICZIUS, Z.; FARKAS, H.; FORSTERLING, H. Involutes - The geometry of chemical waves rotating in annular membranes. *Chaos* **1995**, *5*, 443–447.
- [5] VOLFFORD, A.; SIMON, P. L.; FARKAS, H.; NOSZTICZIUS, Z. Rotating chemical waves: theory and experiments. *Phys. A (Amsterdam, Neth.)* **1999**, *274*, 30–49.
- [6] KÁLY-KULLAI, K. A fast method to simulate travelling waves in non-homogeneous chemical or biological media. *J. Math. Chem.* **2003**, *34*, 163–176.
- [7] HEGEDŰS, L.; KIRSCHNER, N.; WITTMANN, M.; SIMON, P. L.; NOSZTICZIUS, Z.; AMEMIYA, T.; OHMORI, T.; YAMAGUCHI, T. Nonlinear effects of electrolyte diodes and transistors in a polymer gel medium. *Chaos* **1999**, *9*, 283–297.
- [8] LINDNER, J.; SNITA, D.; MAREK, M. Modelling of ionic systems with a narrow acid base boundary. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1348–1354.

- [9] SVOBODA, M.; SLOUKA, Z.; LINDNER, J.; SNITA, D. Direct evidence of concentration and potential profiles in the electrolyte diode. *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **2008**, *135*, S203–S209.

ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Kísérletileg létrehoztam egy úgynevezett kémiai lencsét két dimenzióban [T1]. A kémiai lencse egy olyan szakaszosan homogén közeg, ahol a közeghatár egy aplanatikus zárt törőfelület, és az aplanatikus görbén belül a hullámok terjedési sebessége kisebb, mint a görbén kívül. Ez a közeg tökéletes leképezést valósít meg: a külső közegből egy adott „tárgypontból” indított körhullámok a közeghatáron való törés után a belső közeg egy adott „képpontjába” tartanak. A közeg megvalósításához a BZ oldatot tartalmazó gélkorong + katalizátoros membrán rendszert fejlesztettem tovább: két gélkorong közé helyeztem a membránt, és a membrán egyes részét a gélektől megfelelő alakú fóliákkal választottam el, így a szakaszosan homogén közeg a kívánt alakú közeghatárral jó közelítéssel megvalósítható volt.
2. Akadály körül forgó kémiai hullámokat tanulmányoztam körszimmetrikus folytonosan inhomogén közegekben a geometriai hullámelmélet alapján és kísérletileg [T2]. A körszimmetrikus közegét itt is a gél + membrán rendszerből kiindulva valósítottam meg: két koncentrikus homogén gyűrű közötti zónában folytonos koncentrációátmenet biztosítja a folytonosan változó sebességfüggvényt. Ilyen közegben az elmélet szerint a sebességfüggvény paramétereitől függően kvalitatíve kétféle stacionárius frontalak jöhet létre. Mindkét fajta frontalakot létrehoztam kísérletekben, és az alakjukat összehasonlítottam az elméleti frontalakokkal. Mindkét esetben jól egyezik a kísérlet és az elmélet. Az egyik esetben az egyezés különösen jó volt, a másik esetben tapasztalható kisebb eltérés pedig megmagyarázható. A kísérleti frontalakokat szimulációkkal is összehasonlítottuk, amelyeknél hasonló jó egyezést kaptunk.
3. A gerjeszthető inhomogén közegekben terjedő hullámok kísérleti vizsgálatához új módszereket dolgoztam ki [T2]. A hullámfrontokról felvett képek sorozatából a közegről sebességtérképet készítettem olyan módon, hogy a front pontjainak lokális elmozdulását mértem meg két egymást követő kép között. Egy-egy képsorozat

frontjainak alakját páronként kvantitatív módon összehasonlítottam, és az alakok eltéréséhez a „távolságukat” rendeltem hozzá. A páronkénti távolságokból megkapható az úgynevezett távolságmátrix, ami tájékoztatást ad arról, hogy a frontok alakja időben mennyire változik.

A sebességtérképekről látható, hogy az előző tézispont szerinti, kísérletileg létrehozott közegek nem teljesen körszimmetrikusak. A távolságmátrixok alapján pedig azonosítottam a kísérletekben megjelenő stacionárius frontalakokat, valamint azt találtam, hogy a frontok alakja közel periodikusan változott.

4. Sav-bázis diódákhoz egy újfajta mikromintázatos membránt készítettünk poli(vinil-butirál)-ból (PVB) lehetelmintázat technika segítségével. Megvizsgáltam a PVB membrán ionvezetési tulajdonságait, és összehasonlítottam a poli(vinil-alkohol) (PVA) géllal [T₃]:

- a) A PVB membránban az ionok „diffúziós együttthatója” 4 nagyságrenddel kisebb, mint a PVA gélben, ugyanakkor a membrán 3 nagyságrenddel vékonyabb, mint a gél, így összességében a határfeltételek változásaira gyorsabban reagál a PVB.

- b) A mért karakterisztikák alapján a PVB-ben az egyes ionok diffúziós állandói közel egyenlőek, tehát a PVB membránban a vízre és a hidrogélekre (pl. PVA gél) jellemző Grotthus mechanizmus nem működik.

Tanulmányoztam továbbá a PVB membrán és a PVA gél esetében is létező áramdriftet.

5. Numerikus szimulációkkal tanulmányoztam záróirányba kapcsolt sav-bázis diódák kétoldali sószennyezését [T₄]. Úgynevezett negatív sóhatás is lehetséges ebben az esetben. Az áram csökkenhet, és így negatív sóhatás jelenhet meg akkor, amikor sőt adunk egy olyan sav-bázis dióda savtartályához, amelynek a lúgtartálya már eredetileg is szennyezett volt. Részletesen vizsgáltam a negatív sóhatás jelenségét, és egy egyszerű félkvantitatív magyarázatot is adtam rá. A jelenség felhasználásával megvalósítható, hogy a dióda érzékenyen reagáljon kis ionkoncentrációkra. A negatív sóhatás jelenségét kísérleteink is igazolták.

- [T1] KÁLY-KULLAI, K.; ROSZOL, L.; VOLFOORD, A. Chemical lens. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *414*, 326–330.
- [T2] ROSZOL, L.; KÁLY-KULLAI, K.; VOLFOORD, A. Chemical waves in inhomogeneous media with circular symmetry. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *478*, 75–79.
- [T3] ROSZOL, L.; LAWSON, T.; KONCZ, V.; NOSZTICZIUS, Z.; WITTMANN, M.; SARKADI, T.; KOPPA, P. A micropatterned polyvinyl butyral membrane for acid-base diodes. *J. Phys. Chem. B* **2010**, (elfogadva).
- [T4] ROSZOL, L.; VÁRNAI, A.; LORÁNTFY, B.; NOSZTICZIUS, Z.; WITTMANN, M. Negative salt effect in an acid-base diode: Simulations and experiments. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 064902.

TOVÁBBI TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

- [T5] SZAKÁLY, T.; LAGZI, I.; IZSÁK, F.; ROSZOL, L.; VOLFOORD, A. Stochastic cellular automata modeling of excitable systems. *Cent. Eur. J. Phys.* **2007**, *5*, 471–486.