

Wechselwirkungen von Scrollwellen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

genehmigt durch die Fakultät für Naturwissenschaften

der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

von Dipl. Phys. Dennis Kupitz

geb. am 13. Januar 1985 in Magdeburg, Deutschland

Gutachter: Jun.-Prof. Dr. Marcus Hauser

Prof. Dr. Harald Engel

eingereicht am: 21. März 2013

verteidigt am: 26. August 2013

Danksagungen

Zu Beginn möchte ich meinem Betreuer Prof. Dr. Marcus Hauser für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe Biophysik der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg danken. Sein großes Engagement, welches er mir während der gesamten Bearbeitungszeit meines Dissertationsvorhabens entgegengebracht hat, hat mich stets in meinem Vorankommen bestärkt. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich für die vielen konstruktiven Diskussionen und sehr hilfreichen Arbeitsanregungen.

Mein ganz besonderer Dank gilt Dr. Chaiya Luengviriya. Er hat mich gerade zu Beginn meiner Experimente tatkräftig mit seinem Wissen unterstützt.

Für eine gelungene Zusammenarbeit möchte ich Prof. Dr. Markus Bär und Dr. Sergio Alonso von der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt in Berlin Dank aussprechen.

Ich danke Dr. Wolfgang Jantöb und Dr. Thomas Mair für die vielen wertvollen Anregungen und Kommentare, die sie mir im Zuge meiner Arbeit entgegengebracht haben.

Desweiteren danke ich Katja Guttmann für die hilfreichen Gespräche und die experimentelle Unterstützung. An dieser Stelle danke ich auch Dorothea Erndt, Uta Lehmann, Heidrun Wölke, Olaf Born, Silvia Simon und Petra Hünerbein. Mein Dank gilt weiterhin allen anderen Wegbegleitern der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, die mir hilfreich und unterstützend zur Seite standen.

Der Graduiertenförderung des Landes Sachsen-Anhalts danke ich für mein Stipendium und somit für die finanzielle Unterstützung meines Vorhabens.

Ein herzliches Dankeschön geht abschließend an meine Familie und meine engen Freunden. Sie haben mich während meines gesamten Studiums stets ermutigt und mir einen wichtigen Rückhalt gegeben.

Dennis Kupitz

Abbildungsverzeichnis

0.1. Spiralwellen in verschiedenen erregbaren Medien	4
1.1. Phasendiagramm für verschiedene Dynamiken	12
2.1. Schematische Darstellung einer Erregungswelle	13
2.2. Abhängigkeit der Wellenfrontgeschwindigkeit von der Krümmung der Front	14
2.3. Entstehung von Spiralwellen	15
3.1. Strukturformel Ferroin/Ferriin	20
4.1. Konzentrationsprofil einer sich ausbreitenden BZ-Welle	31
5.1. Beispiele für Scrollwellen	36
5.2. Mathematische Beschreibung des Filaments einer Scrollwelle	36
5.3. Bandstruktur einer Scrollwelle	38
5.4. Abhängigkeit der topologische Ladung von der Perspektive	40
5.5. Bifurkationsdiagramm einer Scrollwelle	42
5.6. Negative Linienspannungs-Instabilität	42
5.7. 3D-Mäander Instabilität	43
5.8. Mäander-Muster in Abhängigkeit von der Dicke des Mediums	44
6.1. Schwächungsprofil eines Objektes	48
6.2. Fourier-Slice-Theorem	49
7.1. Initiierung einer einzelnen geraden Scrollwelle	55
7.2. Initiierung von geraden parallelen Scrollwellen-Paaren	56
7.3. Initiierung von überkreuzten Scrollwellen	56
8.1. Partitionsmethode in 2D	59
8.2. Raum-Zeit-Plot zur Ermittlung der Periodendauer	60
8.3. Aufbau der tomografischen Apparatur	61
8.4. Zeitliche Überlagerung einer Spiralwelle	63
8.5. Schematische Darstellung verkippter Filamente	66
8.6. Rekonstruierte Schichtbilder verschiedener Scrollwellen-Paare	67
9.1. Periodendauer der Spiralwellen für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen	72
9.2. Trajektorien der Spiralwellen bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen	72
9.3. Periodendauer zweier Scrollwellen für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen	74
9.4. Isokonzentrationsflächen und Filamente gerader Scrollwellen	75
9.5. Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen in Abhängigkeit der SDS-Konzentration	77
9.6. Verdrillung der Scrollwellen in Abhängigkeit der SDS-Konzentration	77
9.7. Entwicklung von Scrollwellen im offenen oder geschlossenen Reaktor	79
9.8. Periodendauer verdrillter Scrollwellen	80
9.9. Verdrillungsraten ω für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen	80
9.10. Simulationen von Scrollwellen mit unterschiedlichen Randbedingungen	82
9.11. Simulationen von Scrollwellen mit verschiedenen Advektionstermen	82
9.12. Verdrillung der Scrollwellen in Abhängigkeit vom Parameter G_c	83
9.13. Filamente verdrillter Scrollwellen	84

9.14. Filamente einer verdrehter Scrollwelle mit einem mäandrierenden Filament	84
9.15. Daten wellenförmiger Filamente	85
9.16. Kritische Verdrillungsrate zum Einsetzen wellenförmiger Filamente	86
9.17. Wellenförmiges Filament aus verschiedenen Perspektiven	87
9.18. Helikales Filament	87
9.19. Ganghöhe der Helices über die Verdrillungsrate verschiedener Scrollwellen	88
10.1. Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten ohne Gradient	92
10.2. Scrollwellen mit starren Filamenten ohne Gradient	93
10.3. Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten mit Gradient	94
10.4. Scrollwellen mit starren Filamenten mit Gradient	95
10.5. Abstände zwischen Filamenten in verschiedenen Versuchsreihen	97
10.6. Verhältnis Abstand zwischen den Filamenten zur Wellenlänge der Scrollwellen	99
10.7. Verdrängung einer Scrollwelle durch eine andere	100
10.8. Zeitliche Entwicklung der Abstände der Filamente in Abhängigkeit von der Höhe der Scrollwelle	101
10.9. Verdrillung verdrängter Scrollwellen	102
10.10 Korrelation zweier Filamente verdrehter Scrollwellen	104
11.1. Topologische Ladung von zwei gekreuzten Scrollwellen	107
11.2. Topologische Ladung von zwei gekreuzten Scrollwellen im Experiment	107
11.3. Drehung gekreuzter Scrollwellen um 90°	108
11.4. Initiierungswinkel zwischen gekreuzten Scrollwellen	109
11.5. Isokonzentrationsflächen gekreuzter Scrollwellen-Paare	110
11.6. Filamente gekreuzter Scrollwellen-Paare	111
11.7. Minimaler Abstand zwischen verkippten Filamenten	113
11.8. Isokonzentrationsflächen gekreuzter Scrollwellen mit Verbindung der Filamente	114
11.9. Filamente gekreuzter Scrollwellen vor und nach der Verbindung	115
11.10 Vergleich von Winkel und Abstand gekreuzter Filamente	116
11.11 Filamente kurz vor der Trennung und Neu-Verbindung	117
12.1. Auslöschung zweier entgegengesetzt rotierender Spiralwellen	130
12.2. Mechanismus der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente: 1. Möglichkeit	130
A.1. Extinktionskoeffizienten ϵ von Ferroin und Ferriin	138
A.2. Optische Dichtemessungen von SDS	138
A.3. Anzahl CO_2 -Bläschen für verschiedene SDS-Konzentrationen	139
A.4. Größe der CO_2 -Bläschen	139
A.5. Indirekte Gegenüberstellung der Filamentkoordinaten	140
A.6. Mechanismus der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente: 2. Möglichkeit	141

Tabellenverzeichnis

4.1. Ratenkonstanten des FKN-Mechanismus	29
7.1. BZ-Chemikalien	53
9.1. Daten der 2D-Spiralwellen	71
9.2. Daten der 3D-Scrollwellen	73
9.3. Twistdaten in Abhängigkeit der SDS-Konzentration	78
9.4. Kombinationsmöglichkeiten einer Scrollwelle	78
9.5. Zusammenfassung der Ergebnisse einzelner Scrollwellen	88
10.1. Kombinationsmöglichkeiten zweier Scrollwellen ohne Gradient	89
10.2. Kombinationsmöglichkeiten zweier Scrollwellen mit Gradient	89
10.3. Gemittelte Wellenlängen $\bar{\lambda}$	96
11.1. Winkel zwischen überkreuzten Filamenten	109

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung und Ziele	1
0.1. Einleitung	3
0.2. Ziele und Aufgabenstellung	5
II. Theoretische Grundlagen	7
1. Oszillierende chemische Reaktionen	9
1.1. Geschichtlicher Abriss chemischer Oszillationen und chemischer Wellen	9
1.2. Chemische Oszillationen	10
1.3. Reaktions-Diffusions-System	11
2. Erregbare Medien	13
2.1. Wellenausbreitung in erregbaren Medien	13
2.2. Spiralwellen	15
3. Belousov-Zhabotinsky-Reaktion	19
3.1. Varianten der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion	21
3.1.1. Die klassische BZ-Reaktion mit SDS	21
3.1.2. Die blasenfreie BZ-Reaktion mit 1,4-Cyclohexandion (CHD)	22
3.1.3. Die lichtempfindliche BZ-Reaktion	23
3.2. Varianten der Trägermedien der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion	23
3.3. Alterung des BZ-Mediums	24
4. Modelle für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion und erregbare Medien	27
4.1. FKN-Mechanismus	27
4.2. Oregonator	29
4.3. Ausbreitung von Wellenfronten im FKN-Mechanismus	31
4.4. Gleichungssysteme zur Beschreibung der BZ-Reaktion	32
4.4.1. Barkley-Gleichungen	32
4.4.2. FitzHugh-Nagumo-Modell	32
4.4.3. Komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung	33
5. Scrollwellen	35
5.1. Instabilitäten von Scrollwellen	41
5.1.1. Die negative Linienspannungs-Instabilität	41
5.1.2. 3D-Mäander Instabilität	43
5.1.3. Twist-induzierte Instabilität	43
6. Grundlagen der Tomografie	47
6.1. Gefilterte Rückprojektion	47

III. Experimenteller Versuchsaufbau und chemische Präparation	51
7. Chemische Präparation und Initiierung	53
7.1. Chemische Präparation	53
7.2. Herstellung des BZ-Mediums	53
7.3. Initiierung von Scrollwellen	54
7.3.1. Initiierung einer einzelnen geraden Scrollwelle	54
7.3.2. Initiierung zweier gerader entgegengesetzt rotierender Scrollwellen	55
7.3.3. Initiierung zweier gerader gleichsinnig rotierender Scrollwellen	55
7.3.4. Initiierung überkreuzter Scrollwellen	55
8. Versuchsaufbau	59
8.1. Versuchsaufbau für 2D-Messungen	59
8.1.1. Bestimmung der Kenngrößen einer Spiralwelle	60
8.2. Versuchsaufbau für 3D-Messungen	60
8.2.1. Bestimmung der Kenngrößen von Scrollwellen	62
IV. Ergebnisse	69
9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle	71
9.1. Kenngrößen einer einzelnen, geraden, ungestörten Scrollwelle	73
9.2. Wechselwirkung einer einzelnen Scrollwelle mit einem Erregbarkeitsgradienten	74
9.3. Filamente verdrehter Scrollwellen	83
10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen	89
11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen	105
V. Zusammenfassung und Diskussion	119
12. Diskussion	121
13. Zusammenfassung	133
A. Anhang	137

Teil I.

Einleitung und Ziele

0.1. Einleitung

In vielen physikalischen, chemischen und biologischen Systemen sind periodische Erscheinungen, sowohl im Raum als auch in der Zeit, von großer Bedeutung. In der Chemie deuten oszillierende Reaktionen auf komplexe Abläufe. Die Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Zwischenprodukte nehmen keinen stationären Zustand ein, sondern weisen periodische Änderungen auf. Bei den oszillierenden Reaktionen wird zwischen heterogenen und homogenen Systemen unterschieden. Heterogene Reaktionen laufen an den Phasengrenzflächen der beteiligten Stoffe ab, während bei homogenen Reaktionen das System als Ganzes betrachtet werden muss. Phänomene mit oszillierenden Reaktionen treten in dissipativen Systemen auf. Diese nichtlinearen Systeme befinden sich fern vom thermodynamischen Gleichgewicht und können in offenen Systemen sich selbst organisierende Strukturen ausbilden. Die Entropie nimmt bei der Ausbildung geordneter Strukturen lokal ab, wobei allerdings die Entropie des Gesamtsystems (System mit lokalen Strukturen + Umgebung) durch einen Austausch mit der Umgebung global zunimmt. Voraussetzung für die Entstehung von Oszillationen ist mindestens ein Reaktionsschritt, welcher eine Rückkopplung erzeugt. Diese Rückkopplung wird häufig durch Autokatalyse erreicht. Die Katalyse ist die Änderung der Geschwindigkeit (Rate) einer chemischen Reaktion durch einen Katalysator, so dass die Reaktion überhaupt oder beschleunigt ablaufen kann. Die Autokatalyse ist eine positive Rückkopplung und bezeichnet in der Reaktionskinetik einen Prozess, bei dem ein Produkt als Katalysator für die Reaktion wirkt. Bei biologischen Reaktionen und chemischen Oszillationen ist die negative Rückkopplung ein wichtiges Mittel zur Regulation. Bei der negativen Rückkopplung nimmt die Produktionsrate einer Spezies mit der Zunahme der Konzentration dieser Spezies ab.

Die Kopplung von oszillatorischen chemischen Reaktionen mit Transportprozessen kann zur Musterbildung führen. Dieses Phänomen ist ein typisches und häufiges in der Natur vorkommendes Beispiel für sich selbst organisierende Strukturen. Musterbildung entsteht durch eine Instabilität, die durch eine Störung eines ursprünglich homogenen Anfangszustandes ausgelöst wird.

Erregbare Medien sind nichtlineare dynamische Systeme, die durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschrieben werden können. Ein wichtiges Merkmal erregbarer Systeme ist, dass sie drei verschiedene Zustände einnehmen können: Der erregbare Zustand ist stabil gegenüber kleinen Störungen, reagiert allerdings auf ausreichend große Störungen, die einen bestimmten Grenzwert überschreiten, mit einer System-Antwort. Während dieser System-Antwort befindet sich das Medium im erregten Zustand. Nach dem erregten Zustand relaxiert das System kurzzeitig in einen nicht-erregbaren Zustand, bevor es wieder erregt werden kann. In räumlich ausgedehnten Systemen breitet sich die Erregung durch eine nach außen wandernde Welle aus. Ein Waldbrand ist ein simples Beispiel für solch ein erregbares System. Der Wald stellt das erregbare System dar und das Feuer ist die Störung, welches den Wald in den erregten/brennenden Zustand versetzt. Solange der Waldbrand anhält, bleibt der brennende Wald im erregten Zustand. Nachdem der Wald abgebrannt ist, geht der Wald in den refraktären Zustand über. Ein erneutes Anzünden des Waldes würde zu keinem Erfolg führen, solange die Refraktärzeit, die Zeit, die der Wald zum Nachwachsen benötigt, nicht abgelaufen ist.

Typische Muster, die sich in dünnen, zweidimensionalen erregbaren Medien ausbilden können, sind Spiralwellen. Abbildung 0.1 stellt Spiralwellen in verschiedenen erregbaren Medien dar. Rotierende Spiralwellen können beispielsweise auf Festkörpern bei der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid auf der Oberfläche von Platinkatalysatoren auftreten (a), in chemischen Systemen, bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (b), und in biologischen Systemen bei der Aggregation des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* (c), bei der Glykolyse in Hefeextrakt (d), als Calciumwellen auf Eiern des Frosches *Xenopus laevis* (e) oder als Spreading Depression-Wellen auf der Retina von Hühnern (f).

Eine Spiralwelle in drei Dimensionen wird als Scrollwelle bezeichnet. Ihr Organisationszentrum, das Filament, entspricht einer nicht-erregbaren Linie, um die die Scrollwelle rotiert. Eine Scrollwelle mit einem geschlossenen Filament wird als Scrollring bezeichnet. Die Beschreibung des

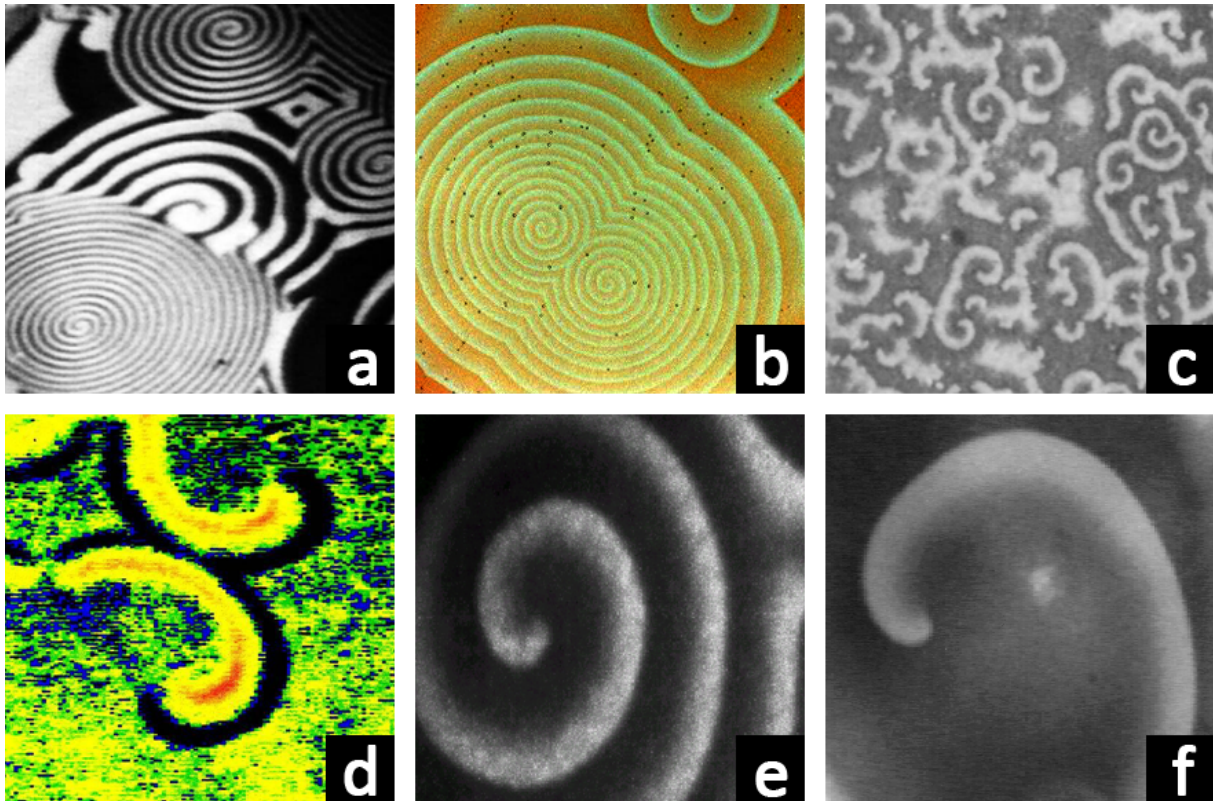


Abbildung 0.1.: Rotierende Spiralwellen in verschiedenen erregbaren Medien: (a) als Oxidationswelle von Kohlenstoffmonoxid auf der Oberfläche von Platinkatalysatoren [1], (b) als Oxidationswelle bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion, (c) als cAMP-Wellen bei der Aggregation des Schleimpilzes *Dictyostelium discoideum* [2], (d) als NADH-Wellen bei der Glykolyse im Cytoplasma in Hefeextrakt [3], (e) als Calciumwelle auf der Oberfläche von befruchteten Eiern des Frosches *Xenopus laevis* [4] und als Spreading Depression-Welle mit elektrischer Aktivität auf der Retina von Hühnern [5].

Filaments ist das wichtigste Kriterium bei der Charakterisierung der Dynamik einer Scrollwelle. Die Dynamik von Scrollwellen, die Untersuchung von Instabilitäten und die Beschreibung der Wechselwirkung von Scrollwellen miteinander ist dabei nicht nur von rein akademischem Interesse, sondern könnte auch einen wichtigen Beitrag zum Verständnis einiger Herzrhythmusstörungen liefern.

Das Herzgewebe ist ein dreidimensionales biologisches erregbares Medium. Der natürliche Schrittmacher des Herzens, der Sinusknoten, sendet bei einem gesunden Menschen ein bis zwei Mal pro Sekunde ein elektrisches Signal aus. Diese Erregungswelle wandert über die Vorhöfe hin zu den Hauptkammern des Herzens und wird schließlich an den Herzkranzgefäßen ausgelöscht. Dabei regt die Erregungswelle die Vorhöfe und Hauptkammern an zu kontrahieren, wodurch der Herzmuskel befähigt wird, Blut in den Organismus zu pumpen [6]. Störungen auf dem Herzgewebe der Hauptkammern, beispielsweise abgestorbenes Gewebe, können Instabilitäten, wie Spiral- oder Scrollwellen, induzieren. Eine Scrollwelle elektrischer Aktivität übernimmt dann die Funktion des schnelleren Schrittmachers und regt mit jeder Umdrehung entweder die Vorhöfe oder die Hauptkammern des Herzens an zu schlagen. Die Schlagfrequenz des Herzens ist im Vergleich zur normalen Herzfrequenz anhaltend erhöht. Die dabei erzeugten Kontraktionen des Herzmuskels sind noch korreliert genug, um den Organismus mit genügend Blut zu versorgen. Diese Arrhythmie wird als ventrikuläre Tachykardie bezeichnet. Verliert diese Scrollwelle ihre Stabilität und bricht auf, entstehen mehrere Scrollwellen elektrischer Aktivität. Die Anregungen der Scrollwellen erzeugen unkorrelierte Kontraktionen, die nicht ausreichend sind, um Blut zu pumpen. Diese Arrhythmie wird als ventrikuläre Fibrillation bezeichnet und führt unweigerlich zum Tod [7, 8, 9, 10].

Die Defibrillation ist in der Medizin eine Behandlungsmethode zur Beseitigung dieser Herzrhythmusstörungen. Durch die elektrischen Schocks des Defibrillators wird das gesamte erregbare Herzgewebe sowohl depolarisiert als auch hyperpolarisiert, so dass sich der normale Herzrhythmus wieder einstellen kann. Neben diesem Verfahren wurden weitere Behandlungsmethoden zur Kontrolle und Auslöschung der Spiralstrukturen auf dem Herzgewebe entwickelt und untersucht [11, 12, 13].

Die Instabilitäten, die zum Aufbrechen der Scrollwelle im Herzen führen, wurden sowohl theoretisch als auch experimentell untersucht. Von entscheidender Bedeutung sind zum einen Anisotropien im Herzgewebe, wie die Verdrehung der Herzfasern innerhalb der Herzwand der Ventrikel und zum anderen die Dicke des Herzmuskels. Die Verdrehung der Herzfasern kann eine Twist-induzierte Instabilität hervorrufen, die zum Aufbrechen der Scrollwelle führt [10, 14]. Eine weitere Instabilität, die unmittelbar mit der Dicke des Herzgewebes in Verbindung gebracht werden kann, ist die negative Linienspannungs-Instabilität [10]. Auch diese Instabilität führt zum Aufbrechen der Scrollwelle in mehrere Scrollwellen. Experimente haben gezeigt, dass die ventrikuläre Fibrillation hauptsächlich im linken, dicken Ventrikel erscheint. Durch eine schichtweise Abtragung des Herzgewebes findet ein Übergang von der Fibrillation zur Tachykardie statt [10]. Die Fibrillation ist somit eine Störung, die unmittelbar auf die Dreidimensionalität des Herzens zurückzuführen ist. Kopplungseffekte, Trajektorien der Filamente und Krümmungseffekte des Herzens spielen zusätzlich eine wichtige Rolle für die Stabilität der Scrollwelle [9, 10, 14, 15, 16, 17, 18].

Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) ist eines der bekanntesten Systeme zur experimentellen Untersuchung von erregbaren Medien. Diese Reaktion wurde seit ihrer Entdeckung Anfang der 1950 Jahre sehr erfolgreich experimentell und theoretisch studiert. Für experimentelle Untersuchungen der elementaren Eigenschaften und Dynamiken von Scrollwellen, wie sie bei Herzrhythmusstörungen auftreten können, eignet sich somit ein dreidimensionales homogenes BZ-Medium. Scrollwellen und ihre Interaktionen können somit im Labor, unter konstanten Rahmenbedingungen, studiert und eventuelle theoretische Voraussagen überprüft werden.

0.2. Ziele und Aufgabenstellung

In der Fachliteratur gibt es ein deutliches Übergewicht an theoretischen Veröffentlichungen zu den Verhaltensweisen einzelner Scrollwellen. Dagegen existieren nur sehr wenige Veröffentlichungen zu experimentellen Ergebnissen. Die experimentellen Untersuchungen befassen sich zumeist mit der Manipulation einzelner Scrollwellen bzw. Scrollringe durch externe Gradienten (Temperatur, Licht, elektrische Felder) bzw. mit möglichen Instabilitäten, die auftreten können, oder mit einer Kombination aus beiden. Ein anderer Teil dieser Veröffentlichungen untersucht die Verankerung von Filamenten an sich ausbreitenden Erregungswellen bzw. das Ablösen von Filamenten von Hindernissen.

Experimentelle Untersuchungen über die Interaktionen von geraden und zueinander parallelen Scrollwellen-Paaren sind nicht bekannt. Die Erforschung möglicher Wechselwirkungen zwischen Scrollwellen-Paaren führt somit zu einer Vertiefung des physikalischen Verständnisses. Untersuchungen von Herzrhythmusstörungen, bei denen vermutlich einzelne oder mehrere Scrollwellen elektrischer Aktivität zu Grunde liegen, sind in vivo nur schwierig bzw. eingeschränkt möglich. Die optisch tomografische Untersuchung der erregbaren BZ-Reaktion in Gel-Medien im Labor ermöglicht die Messung und somit die Analyse dieser Scrollwellen.

In dieser Dissertation werden experimentelle Untersuchungen zur Wechselwirkung von Scrollwellen präsentiert. Die untersuchten Scrollwellen entsprechen dabei den Erregungswellen der BZ-Reaktion, welche in einem Agarose-Gel-Medium eingebettet sind. Diese dreidimensionalen Erregungswellen werden mittels optischer Tomografie beobachtet und das Verhalten ihrer Organisationszentren, der Filamente, wird studiert.

Ein Ziel dieser Arbeit ist die Untersuchung einzelner und gerader Scrollwellen mit unterschiedlichen Filamentdynamiken. Dazu werden Scrollwellen untersucht, deren Filamente entweder

mäandrierende oder starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Zusätzlich zu diesem Unterscheidungsmerkmal werden Experimente durchgeführt, in denen die Scrollwellen mit einem Erregbarkeitsgradienten wechselwirken. Dieser Gradient ist in den Versuchsreihen parallel zu den Filamenten ausgerichtet. Im Anschluss an diese Experimente werden gerade und zueinander parallele Scrollwellen-Paare untersucht. Ziel dieser Untersuchungen ist die Analyse der Wechselwirkungen zwischen den Scrollwellen, in Abhängigkeit von der Filamentdynamik, den Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander und der An- bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Das letzte Ziel dieser Dissertation besteht in der Untersuchung von gekreuzten Scrollwellen-Paaren mit zueinander verkippten Filamenten. In diesen Experimenten können Wechselwirkungen zwischen Scrollwellen untersucht werden, bei denen sich die Filamente lokal beliebig nahe kommen.

Zum Erreichen der zuvor genannten Ziele ist es zum einen notwendig vorhandene BZ-Rezepturen weiter zu entwickeln, so dass unterschiedliche Filamentdynamiken untersucht werden können und zum anderen muss eine Möglichkeit gefunden werden, einen Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten zu induzieren. Die CO_2 -Gasblasenbildung bei der BZ-Reaktion ist für die Qualität der tomografischen Aufnahmen von großer Bedeutung. Aus diesem Grund ist es zusätzlich notwendig den Einfluss des Tensides Natriumdodecylsulfat auf die CO_2 -Gasblasenbildung bei der BZ-Reaktion zu erforschen.

Damit die Wechselwirkungen von Scrollwellen untersucht werden können, müssen Methoden zur Initiierung einzelner Scrollwellen, gleichsinnig bzw. entgegengesetzt rotierender paralleler und verkippter Scrollwellen-Paare im dreidimensionalen BZ-Medium weiter bzw. neu entwickelt werden.

Teil II.

Theoretische Grundlagen

1. Oszillierende chemische Reaktionen

1.1. Geschichtlicher Abriss chemischer Oszillationen und chemischer Wellen

Schon Ende des 17. Jahrhunderts dokumentierte R. Boyle periodische Lichtblitze bei der Oxidation von Phosphor [19]. Anfang des 20. Jahrhunderts wurden zwei heterogene oszillatorische Reaktionen entdeckt, die später sehr bekannt wurden. Bei diesen Reaktionen handelt es sich zum einen um die periodische Auflösung von Eisendraht in Salpetersäure („Iron Nerve“) und zum anderen um die oszillatorische Zersetzung von Wasserstoffperoxid an der Oberfläche von Quecksilber („Mercury Heart“) [20].

A. Lotka veröffentlichte 1910 und 1920 zwei Modelle für die Beschreibung oszillierender chemischer Reaktionen auf der Grundlage von irreversiblen autokatalytischen Prozessen. Sein erstes Modell [21] beschreibt ein System mit einem autokatalytischen Schritt, welches zu gedämpften Oszillationen führt. Sein zweites Modell [22] enthält zwei aufeinanderfolgende autokatalytische Schritte, die zu ungedämpften Oszillationen führen. Mit diesem Modell konnten Biologen zwei wichtige Eigenschaften von lebenden Systemen beschreiben: die Vermehrung einer Population und Populationsschwankungen. V. Volterra beschrieb unabhängig von A. Lotka 1926 zwei miteinander verbundene Spezies und stellte dabei drei verschiedene Gesetze für die Vermehrung und für die Populationsdynamik dieser Spezies auf [23]. Anhand seines Modells konnte V. Volterra Fluktuationen in Fischpopulationen beschreiben. Es stellte sich heraus, dass dieselben Gleichungen, die oszillierende chemische Reaktionen beschreiben, auch die Wechselwirkung zwischen Räuber- und Beutepopulationen beschreiben.

1921 veröffentlichte W. Bray eine Beschreibung von oszillierenden Reaktionen in der flüssigen Phase, wobei es zu einer katalytischen Zersetzung von Wasserstoffperoxid unter dem Einfluss von Iodationen kommt. Bei dieser Reaktion entstehen periodisch Sauerstoff und molekulares Iod [24]. Diese Reaktion wurde von H. Liebafsky weiter untersucht und wurde somit bekannt als Bray-Liebafsky-Reaktion [25].

1952 veröffentlichte A. Turing sein bekanntes Werk über Musterbildung (*The Chemical Basis Of Morphogenesis*) [26]. In dieser Arbeit beschrieb er erstmals den Mechanismus der Musterbildung auf der Grundlage von Reaktions-Diffusions-Systemen.

I. Prigogine war der Begründer der Nichtgleichgewichtsthermodynamik und definierte dissipative Strukturen. Er zeigte, dass die klassische Thermodynamik nur für abgeschlossene Systeme, die sich in der Nähe ihres Gleichgewichtszustandes befinden, gilt [27, 28]. Für seine Arbeit auf diesem Gebiet der Nichtgleichgewichtsthermodynamik erhielt er 1977 den Nobelpreis für Chemie.

B. Belousov entdeckte 1951, dass die Oxidation von Zitronensäure durch Bromat in verdünnter Schwefelsäure in Anwesenheit von Cerionen Oszillationen hervorbringt. Der Katalysator Cer, welcher zugleich als Farbindikator diente, zeigte Oszillationen zwischen den Oxidationsstufen +3 und +4. Mit der Änderung der Oxidationsstufen fanden periodische Farbumschläge der Lösung von klar zu gelb und zu klar zurück statt. Er versuchte seine Ergebnisse bei mehreren chemischen Journalen zu veröffentlichen, scheiterte aber bei jedem Versuch. Letztendlich konnte er seine Beobachtungen nur im institutseigenen Journal (*A Collection of Short Paper on Radiation Medicine*) 1959 veröffentlichen [19]. 1961 begann A. Zhabotinsky, sich mit der Reaktion von B. Belousov zu beschäftigen. Zur Verbesserung des optischen Kontrastes ersetzte er die Zitronensäure durch Malonsäure und stellte Untersuchungen zum Mechanismus der oszillatorischen Reaktion an. Später fanden er und V. Vavilin heraus, dass durch eine autokatalytische Reakti-

1. Oszillierende chemische Reaktionen

on der Bromation der Katalysator Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert wird und dass die Reduktion des Katalysators durch die Malonsäure und ihrer Derivate stattfindet [19, 29].

A. Zaikin und A. Zhabotinsky führten einen Eisen-Phenanthrolin-Komplex (Ferroin) als Katalysator ein. Dieser erhöhte die Sichtbarkeit und ermöglichte die Untersuchung von Wellenausbreitung in flüssigen, dünnen zweidimensionalen Systemen. 1970 veröffentlichten sie ihre Arbeit und berichteten von Mustern, die sich konzentrisch um eine Störung nach außen ausbreiten (Zielscheibenmuster). Weiterhin stellten sie fest, dass zwei kollidierende Wellenfronten sich gegenseitig auslöschen und dass die Muster mit der kleinsten Wellenlänge andere Wellen mit größeren Wellenlängen verdrängen [30].

Auf Grund der Entdeckung B. Belousovs und den Untersuchungen A. Zhabotinskys ging diese chemische Reaktion später unter dem Namen Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) in die Geschichte ein.

Kurz nach der Entdeckung von Zielscheibenmustern in der BZ-Reaktion veröffentlichte A. Winfree 1972 das Auftreten von Spiralwellen mit chemischer Aktivität [31]. A. Winfree modifizierte die Rezeptur von A. Zaikin dahingehend, dass keine spontanen Oszillationen mehr im Medium auftraten, aber das Medium weiterhin erregbar war. Er stellte unter anderem fest, dass Spiralwellen in Folge eines Wellenaufbruchs entstehen und dass alle Spiralwellen im homogenen Medium mit derselben Frequenz rotieren.

Ebenfalls veröffentlichten R. Field, E. Körös und R. Noyes im Jahre 1972 zwei Papers, in denen sie einen detaillierten Mechanismus für das Auftreten von zeitlichen Oszillationen in der BZ-Reaktion vorstellten [32, 33]. Diese Veröffentlichungen erleichterten erheblich den Zugang zum Verständnis der BZ-Reaktion.

1973 schloss A. Winfree auf Grund von verzerrten Zielscheibenmustern und Spiralwellen in der Petrischale auf die Existenz von dreidimensionalen scrollartigen Erregungswellen [34]. 10 Jahre später konnte dann der experimentelle Beweis von dreidimensionalen chemischen Erregungswellen durch B. Welsh erbracht werden [35].

Neben der Bray-Liebhaftsky-Reaktion und der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion gehört auch die Briggs-Rauscher-Reaktion zu den bekannten oszillierenden Reaktionen in homogener Lösung. Die Briggs-Rauscher-Reaktion ist auch unter dem Namen Iod-Uhr bekannt und wurde 1973 von T. Briggs und W. Rauscher entdeckt [36]. Die Reaktion enthält Wasserstoffperoxid, Iodat, Malonsäure, Schwefelsäure und als Redoxkatalysator Mangan. Auftretende Oszillationen lassen sich wie bei der Bray-Liebhaftsky- und der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion auf eine autokatalytische Reaktion zurückführen, wobei Zwischenprodukte oxidiert und reduziert werden.

1.2. Chemische Oszillationen

1920 publiziert A. Lotka einen Mechanismus [22] zur Beschreibung ungedämpfter, periodischer chemischer Reaktionen im offenen System, fern vom thermodynamischen Gleichgewicht. Unabhängig von A. Lotka findet V. Volterra die gleichen Gesetzmäßigkeiten bei Räuber-Beute-Populationen [23]. Das Lotka-Volterra-Modell beschreibt ein nichtlineares System und beinhaltet zwei autokatalytische Schritte:



A stellt die konstante Menge an Nahrung für die Beutetiere X dar und Y entspricht der Menge an Räubern im System. Die Beutetiere X vertilgen die Nahrung A und vermehren sich mit der Ratenkonstante k_x . Die Räuber Y fressen wiederum die Beutetiere X und vermehren sich mit der Ratenkonstante k_y . Die Ratenkonstante k_p entspricht der Sterbewahrscheinlichkeit der

Räuber Y . Das System kann durch eine Überführung in zwei Differentialgleichungen vollständig beschrieben werden:

$$\frac{dX}{dt} = k_x AX - k_y XY \quad (1.2)$$

$$\frac{dY}{dt} = k_y XY - k_p Y \quad (1.3)$$

Diese Differentialgleichungen beschreiben periodisch, zeitlich zueinander verschobene Schwankungen in der Populationsdichte von Räuber- und Beutetieren. Während die Amplituden der Oszillationen nur von den Anfangskonzentrationen der Spezies X und Y abhängen, sind die Periodendauern der Oszillationen unabhängig von diesen Konzentrationen. Die Periodendauern der jeweiligen Oszillationen sind konstant und hängen nur von den Ratenkonstanten ab [22]. Das Lotka-Volterra-Modell beschreibt somit ein konservatives System, in dem sich die Energie mit der Zeit nicht ändert. Im Phasenraum ergeben die Trajektorien geschlossene Bahnen. Realistische Systeme, wie chemische Reaktionen, sind dissipative Systeme, bei denen die Energie mit der Zeit an die Umgebung abgegeben wird. In dissipativen Systemen treten im Phasenraum Attraktoren auf, auf die sich die Trajektorien mit der Zeit zubewegen.

1.3. Reaktions-Diffusions-System

Oszillierende chemische Reaktionen in gerührten Systemen weisen periodische Änderungen auf. In räumlich ausgedehnten, nicht-gerührten Systemen führen lokal oszillierende, chemische Reaktionen gekoppelt mit Transportprozessen zu Mustern. Diffusion ist ein Transport- bzw. Bewegungsprozess der mit der Zeit zur gleichmäßigen Verteilung verschiedener Teilchen im System führt. Die zeitlich oszillierende Reaktion führt auf Grund dieser Kopplung zu sich ausbreitenden chemischen Wellen. Solch ein System lässt sich mit partiellen Differentialgleichungen zweiten Grades beschreiben, eine Gleichung für den schnellen Aktivator u und eine für den langsamen Inhibitor v :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\epsilon} f(u, v) + D_u \nabla^2 u \quad (1.4)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \nabla^2 v \quad (1.5)$$

Die Funktionen $f(u, v)$ und $g(u, v)$ beschreiben die Kinetik des Reaktionssystems. Der Aktivator u treibt das System aus dem Ruhezustand weg und der Inhibitor v wirkt der ungebremsten Produktion des Aktivators entgegen. Im Fall von chemischen oszillierenden Systemen ist $f(u, v)$ eine kubische oder andere Funktion höherer Ordnung und $g(u, v)$ eine lineare oder eine andere Funktion niedrigerer Ordnung als $f(u, v)$. Im Abschnitt 4, wird genauer auf diese Funktionen eingegangen. Der Parameter $\epsilon \ll 1$ ist ein chemischer Parameter, der die Reaktionsraten der Spezies u und v beschreibt. ∇^2 ist der Laplace-Operator, D_u und D_v sind die Diffusionskoeffizienten der Variablen u und v .

Für die Beschreibung der reinen chemischen Reaktion werden die Diffusionsterme Null gesetzt. Die lokale Dynamik des Systems, die durch diese Gleichungen beschrieben wird, hängt von den Schnittpunkten der Nullklinen der Funktion $f(u, v) = 0$ und der Funktion $g(u, v) = 0$ ab. Die Nullkline der Variable u kann, unter der Annahme einer kubischen Funktion, in drei Bereiche eingeteilt werden und besitzt ein Minimum und ein Maximum. Die Nullkline der Variable v weist, unter der Annahme einer linearen Funktion, einen linearen Verlauf auf. Die Schnittpunkte der Nullklinen sind die stationären Lösungen, bei denen sich u und v nicht ändern. Abbildung 1.1 stellt die verschiedenen lokalen Dynamiken für die zwei Variablen im Phasendiagramm dar. Je nachdem wie sich die Nullklinen schneiden, ergeben sich drei mögliche Fälle: ein erregbares

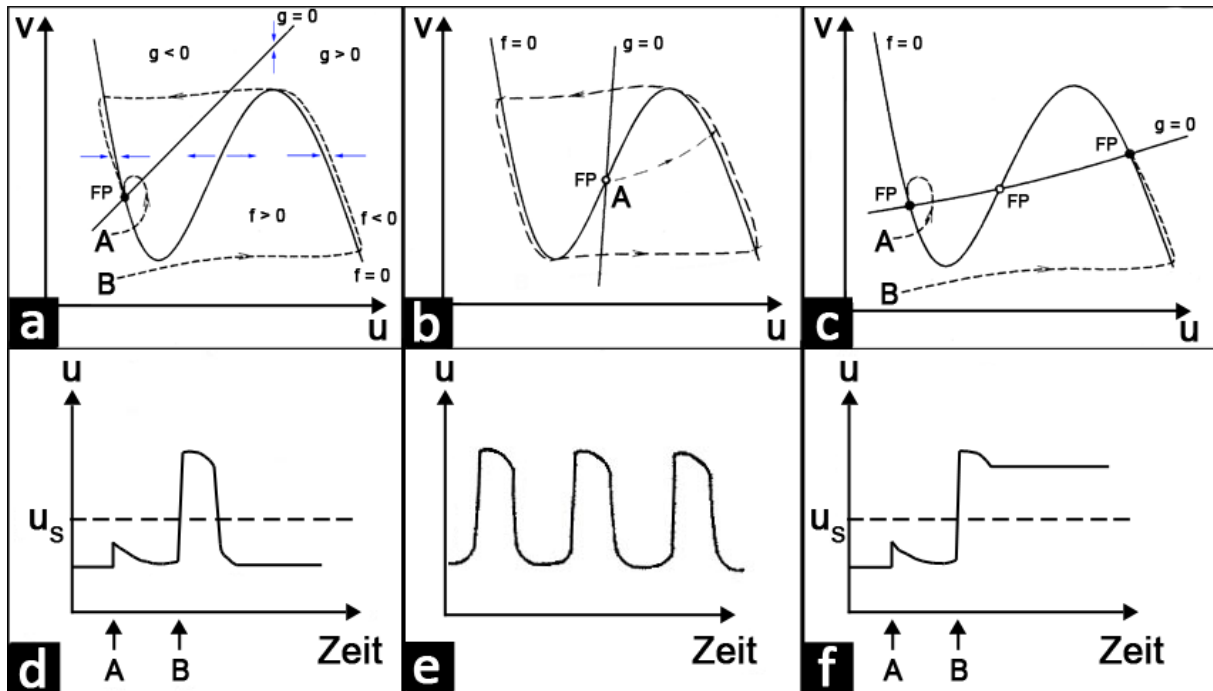


Abbildung 1.1.: Phasendiagramm für die verschiedenen Dynamiken der Variablen u und v in Abhängigkeit der Schnittpunkte der Nulllinien $f(u,v) = 0$ und $g(u,v) = 0$. (a) entspricht einem erregbaren System. Dieses System besitzt einen stabilen Fixpunkt (FP) in der Nähe des Minimums der Nulllinien $f(u,v) = 0$. Dieser Fixpunkt ist stabil gegen kleine Störungen (Störung **A**) unterhalb eines bestimmten Grenzwertes u_s . Eine Störung größer als der Grenzwert u_s (Störung **B**) führt zu einem Ausflug im Phasenraum zum Fixpunkt zurück. Das entsprechende zeitliche Verhalten ist in (d) dargestellt. (b) entspricht einem oszillatorischen System mit einem instabilen Fixpunkt im steigenden Ast von $f(u,v) = 0$. Eine Auslenkung aus diesem Fixpunkt führt zu einem anhaltenden Ausflug im Phasenraum. Dieses Verhalten entspricht zeitlichen Oszillationen (e). (c) entspricht einem bistabilen System mit zwei stabilen und einem instabilen Fixpunkt. Nach einer Störung größer als der Grenzwert u_s (Störung **B**) wechselt das System von einem stabilen Fixpunkt zum nächsten. Das zeitliche Verhalten ist in (f) dargestellt [37, 38].

System (Abbildung 1.1 a), ein oszillatorisches System (Abbildung 1.1 b) oder ein bistabiles System (Abbildung 1.1 c). Das Verhalten der schnellen Variable u mit der Zeit t ist jeweils unterhalb der Systeme abgebildet (Abbildung 1.1 d - f). Die Dynamik der Variablen in den Phasendiagrammen (Abbildung 1.1 a - c) werden durch Pfeile dargestellt. In Abbildung 1.1 (a) sind diese Pfeile exemplarisch eingezeichnet. Im Bereich unterhalb der u -Nullkline ist $f > 0$ und u wächst stetig an, wohingegen oberhalb der u -Nullkline u kleiner wird, da $f < 0$. So wie sich u ändert, ändert sich v in den verschiedenen Bereichen der v -Nullkline. Links der v -Nullkline ist $g < 0$ und v nimmt ab, während rechts der v -Nullkline v stetig wächst, da $g > 0$ ist. Die Änderung von u und v in den verschiedenen Bereichen im Phasendiagramm ergeben die Trajektorien (gestrichelte Linie) für die verschiedenen Systeme.

2. Erregbare Medien

Erregbare Medien sind Systeme, die durch Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschrieben werden können. Sie weisen ein Verhalten auf, wie es in den Abbildungen 1.1 (a) und (d) dargestellt ist und können dabei drei verschiedene Zustände einnehmen. Sie können sich entweder im *erregbaren Grundzustand*, im *erregten Zustand* oder in der *Refraktärphase* befinden. Der erregbare Grundzustand ist ein stationärer Zustand, welcher dem stabilen Fixpunkt in Abbildung 1.1 (a) entspricht. Störungen, die den Schwellenwert u_s übersteigen, versetzen das System in den erregten Zustand. Dieser Zustand entspricht dem Ausflug im Phasenraum. Der Erregung folgt die Refraktärphase, in der das System nicht erregbar ist. Am Ende der Refraktärphase kehrt das System in den stationären, erregbaren Zustand zurück.

2.1. Wellenausbreitung in erregbaren Medien

Die Kopplung der Reaktionsdynamik mit dem Diffusionsprozess führt in räumlich ausgedehnten Systemen zur Wellenbildung. Die Ausbreitung der Wellenfront in einem Medium wird durch einen Stufengradienten zwischen der erregten Wellenfront und dem erregbaren Medium vor der Wellenfront angetrieben. Auf Grund dieses Konzentrationsgradienten diffundiert u in das umliegende erregbare Medium und erzeugt in diesem eine Erregung. Da der Erregung die refraktäre Phase folgt, ist die Propagation der Wellenfront stets nach außen gerichtet. Abbildung 2.1 zeigt die schematische Darstellung einer sich ausbreitenden Erregungswelle. Die refraktäre Zone ist bei der Struktur und der Dynamik von Wellenfronten von wichtiger Bedeutung. Erregungswellen interferieren nicht mit anderen Erregungswellen oder werden an Hindernissen reflektiert, wie es beispielsweise bei Lichtwellen der Fall ist. Kollidierende Wellenfronten löschen sich gegenseitig aus, da die jeweils erregten Wellenfronten in die Refraktärphasen der anderen Wellenfronten laufen.

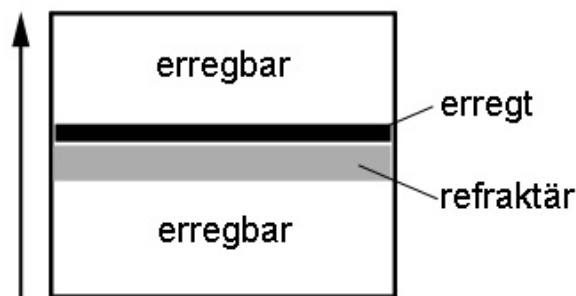


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung einer sich fortplanzenden Erregungswelle. Der Pfeil neben dem Bild deutet die Ausbreitungsrichtung der Wellenfront an.

Ganz allgemein ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit c einer planaren Erregungswelle proportional zur Ratenkonstanten k_u und zum Diffusionskoeffizienten D_u der Aktivatorspezies [6, 37]:

$$c \sim \sqrt{k_u D_u} \quad (2.1)$$

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer einzelnen Wellenfront im erregbaren Medium ist konstant und hängt von der Diffusionskonstanten der schnellen Spezies u ab. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit aufeinanderfolgender Wellenfronten ist dagegen zusätzlich von der Periodendauer T dieser Wellenfronten abhängig, da das Medium eine gewisse Zeit benötigt um vollständig zu regenerieren. Die Wellengeschwindigkeit c steigt dabei monoton mit der Zunahme der Wellenlänge

2. Erregbare Medien

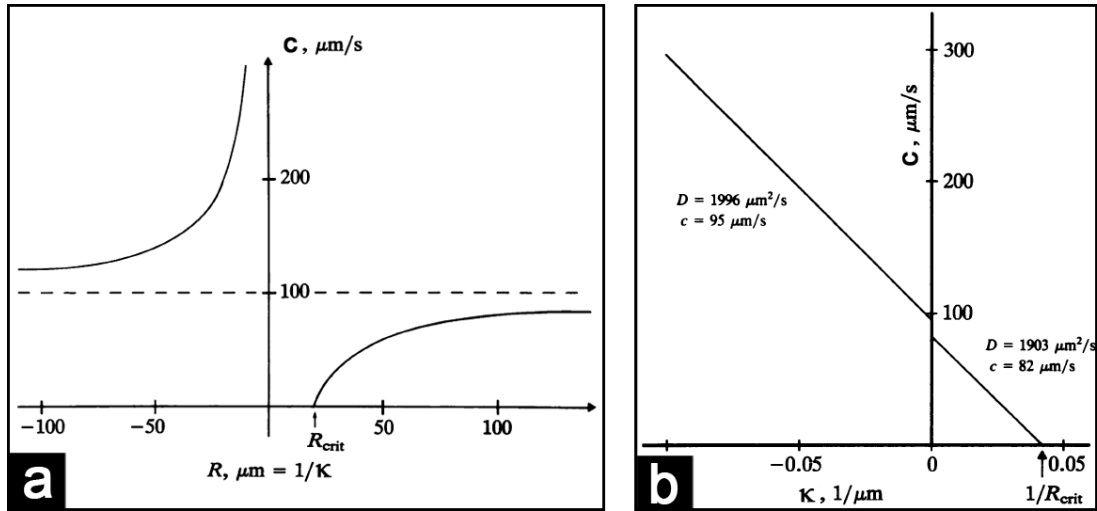


Abbildung 2.2.: (a) Schematische Darstellung der Ausbreitungsgeschwindigkeit c und dem Radius R der Wellenfront für eine festgelegte Geschwindigkeit $c_0 = 100 \mu\text{m s}^{-1}$. (b) Abhängigkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit c einer Wellenfront von der Krümmung κ der Wellenfront [46, 47].

λ bzw. dem Abstand zur vorhergehenden Welle bis zu einem Sättigungswert an. Dieser Zusammenhang zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit c und der Wellenlänge λ wird als *normale Dispersion* bezeichnet. Dieser normalen Dispersion liegt ein chemischer Prozess zugrunde. Ist der Abstand zwischen zwei aufeinanderfolgenden Wellen groß, so kann sich das Medium vor der Wellenfront vollständig wiederherstellen und die Geschwindigkeit der Wellenfronten entsprechen der Geschwindigkeit einer einzelnen Wellenfront. Ist der Abstand aufeinanderfolgender Wellenfronten klein, so hat die Relaxation des Mediums einen entscheidenden Einfluss auf die Dynamik der Wellenfronten [39, 40, 41, 42]. Für die Wellengeschwindigkeit $c(T)$ in Abhängigkeit von der Periodendauer gilt [43, 44]:

$$c(T) = c_0 \tanh \frac{T}{T_{\min}} \quad (2.2)$$

Wobei c_0 der Geschwindigkeit eines einzelnen Pulses durch ein komplett regeneriertes Medium entspricht und T_{\min} die kürzeste im Medium mögliche Periodendauer ist.

Zusätzlich zur Dispersion ist die geometrische Form bzw. die Krümmung der Wellenfront für die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Bedeutung. Der Zusammenhang zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit $c(\kappa)$ und der Krümmung κ der Wellenfront wird mit der *Eikonal-Gleichung* beschrieben [45, 46, 47]:

$$c(\kappa) = c_0 - D_u \kappa \quad (2.3)$$

Dabei entspricht c_0 der Geschwindigkeit einer planaren (nicht gekrümmten, $\kappa = 0$) Wellenfront und D_u ist der Diffusionskoeffizient der Aktivatorspezies. Aus der Eikonal-Gleichung lassen sich mehrere Informationen ablesen. Zum einen nimmt mit zunehmender Krümmung der Wellenfront die Geschwindigkeit bei negativ gekrümmten Fronten (konkaven Fronten) zu und bei positiv gekrümmten Fronten (konvexen Fronten) ab. Zum anderen sagt die Eikonal-Gleichung einen minimalen Radius R_{krit} voraus, unterhalb dessen keine Propagation von kreisförmigen Wellenfronten stattfindet:

$$R_{\text{krit}} = \frac{1}{\kappa} = \frac{D_u}{c_0} \quad (2.4)$$

In Abbildung 2.2 (a) ist schematisch die Beziehung zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit c und dem Krümmungsradius R der Wellenfront dargestellt. Abbildung 2.2 (b) zeigt dagegen das Verhältnis zwischen der Ausbreitungsgeschwindigkeit c und Krümmung κ der Wellenfront.

Erregungswellen in drei Raumdimensionen breiten sich als gekrümmte Flächen aus. Bei einer Fläche im dreidimensionalen Raum werden jedem Punkt zwei Hauptkrümmungen κ_1 und κ_2 zugeordnet. Diese Hauptkrümmungen entsprechen den Kehrwerten des minimalen und maximalen Krümmungsradius $R_1 = \frac{1}{\kappa_1}$ und $R_2 = \frac{1}{\kappa_2}$. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Hauptkrümmungen einer sich ausbreitenden Fläche kann dann beschrieben werden durch [48]:

$$c(\kappa) = c_0 - D_u(\kappa_1 + \kappa_2) \quad (2.5)$$

2.2. Spiralwellen

Typische Muster für erregbare Medien in 2D sind konzentrische Wellen, Zielscheibenmuster (Target-Pattern) und Spiralwellen. Spiralwellen entstehen paarweise durch das Aufbrechen einer Wellenfront an einem nicht erregbaren Hindernis. Abbildung 2.3 zeigt die schematische Entstehung zweier entgegengesetzt rotierender Spiralwellen. Eine erregte Wellenfront breitet sich in das erregbare Medium durch Diffusion aus (Abbildung 2.3 a). Die Wellenfront trifft auf ein nicht erregbares Hindernis und bricht an diesem auf (Abbildung 2.3 b). Es entstehen zwei offene Wellenenden (Abbildung 2.3 c). Ist der Abstand zwischen diesen zwei Wellenenden klein, so verbinden sich die Wellenfronten wieder. Wenn der Abstand jedoch groß genug ist, beginnen die Wellenenden sich aufzuwickeln (Abbildung 2.3 d) und es entstehen zwei Spiralwellen. Das Aufwickeln der Wellenenden wird durch das Eintauchen in den eigenen Refraktärbereich begrenzt. Wie durch die Eikonal-Gleichung beschrieben (Gleichung 2.3), ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von der Krümmung der Wellenfront abhängig. Die aufgebrochenen Enden der Wellenfronten bilden die Spitzen der Spiralwellen und sind der Ort der höchsten Krümmung. Dies hat zur Folge, dass die Geschwindigkeit der Front an den Enden sehr klein ist. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der gekrümmten Wellenfront setzt sich aus einer tangentialen und normalen Komponente zusammen. An der Spitze der Wellenfront ist die Geschwindigkeit in Richtung der Normalen Null, so dass die Geschwindigkeit nur noch eine tangentielle Komponente besitzt. Dem Ende einer Wellenfront wird somit eine kreisförmige Rotation um einen Kernbereich aufgezwungen. Die Winkelgeschwindigkeit, mit der die Spiralwelle um ihren Kern rotiert, ist dabei nur von der Erregbarkeit des Mediums abhängig. Daher ist die Rotationsfrequenz, mit der die Spiralwelle rotiert, durch die normale Dispersion für ein bestimmtes Medium festgelegt. In homogenen Medien rotieren somit alle Spiralwellen mit der maximalen Frequenz. Spiralwellen sind sich selbstorganisierende autonome Schrittmacher.

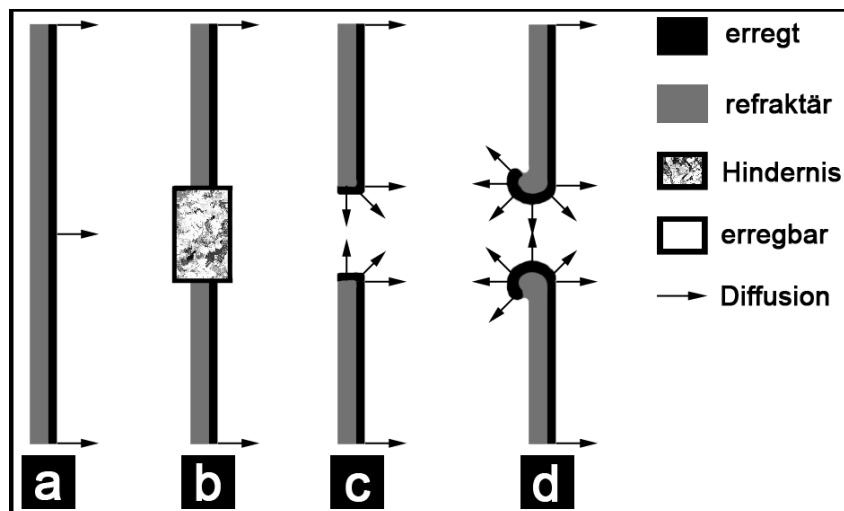


Abbildung 2.3.: Schematische Darstellung der Entstehung von Spiralwellen. (a) Eine planare Wellenfront bewegt sich auf ein nicht erregbares Hindernis zu. (b) Die Wellenfront bricht am Hindernis auf und es entstehen zwei offene Wellenenden (c). Diese Wellenenden wickeln sich mit der Zeit zu zwei entgegengesetzt rotierenden Spiralwellen auf (d).

2. Erregbare Medien

Ein wichtiges Merkmal für die Beschreibung einer Spiralwelle ist die Trajektorie der Spiralspitze. Die Trajektorien werden durch die Erregbarkeit des Mediums beeinflusst [49]. Im einfachsten Fall beschreiben die Spiralspitzen starre, kreisförmige Trajektorien um einen festen Kernbereich mit der Rotationsfrequenz ω_1 . Die Rotationsfrequenz ist abhängig von der Größe des Kernbereichs. Sehr stark erregbare Medien ermöglichen kleine Spiralkerndurchmesser mit größeren Rotationsfrequenzen. Mit der Abnahme der Erregbarkeit, wächst der Kerndurchmesser und die Rotationsfrequenz sinkt. Durch eine weitere Abnahme der Erregbarkeit des Mediums findet eine Hopf-Bifurkation statt, die einen Übergang zu mäandrierenden Spiraltrajektorien einleitet. Die Rotation der Spiralspitze kann dann durch eine Kombination aus zwei Rotationsfrequenzen ω_1 und ω_2 beschrieben werden. Die mäandrierenden Trajektorien beschreiben zyklische Bahnen, die sowohl epizykloid als auch hypozykloid sein können. Weiterhin sind noch komplexere Trajektorien, bei denen mehr als zwei Frequenzen beteiligt sind, möglich [50].

Eine Lösung der Reaktions-Diffusions-Gleichung $\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D\nabla^2 u$, die für erregbare Medien Spiralen beschreibt, ist [51, 52]:

$$u = F(N\theta - \omega t, r) \quad (2.6)$$

Wobei r und θ Polarkoordinaten sind, ω ist die Winkelgeschwindigkeit und N bezeichnet die *topologische Ladung*. Die topologische Ladung N gibt sowohl den Drehsinn bzw. die Drehrichtung als auch die Anzahl der „Arme“ einer Spiralwelle an. $N = 0$ entspricht einer konzentrischen Welle, $N = +1$ entspricht einer sich im Uhrzeigersinn drehenden Spiralwelle mit einem Arm, $N = -1$ entspricht einer sich entgegen dem Uhrzeigersinn drehenden Spiralwelle mit einem Arm und $N = +2$ würde einer sich im Uhrzeigersinn drehenden Spiralwelle mit zwei Armen entsprechen. Die topologische Ladung ist im zweidimensionalen System eine Erhaltungsgröße (sofern Auslöschungen am Rand nicht berücksichtigt werden) [34, 51]. Das hat zur Folge, dass Spiralwellen immer paarweise mit zueinander entgegengesetzten Vorzeichen entstehen.

Ein Paar Spiralwellen mit gleicher topologischer Ladung wird als gleichsinnig rotierend (co-rotierend) und ein Paar Spiralwellen mit unterschiedlicher topologischer Ladung wird als entgegengesetzt rotierend (counter-rotierend) bezeichnet.

Ein weiteres wichtiges Feld ist die Wechselwirkung von Spiralwellen miteinander. Für die Interaktionen der Spiralwellen sind die topologische Ladung, der Abstand der Spiralkerne voneinander und die Frequenzen der Spiralwellen bedeutsam [53]. In einem perfekt homogenen Medium, in dem alle Spiralwellen die gleiche Frequenz aufweisen, rotieren alle Spiralwellen, unabhängig von ihrer topologischen Ladung, nebeneinander her. Die Wellenfronten, die die Spiralen aussenden, kollidieren mit anderen Wellenfronten und löschen sich aus. Solange der Abstand größer als die Wellenlänge ist, „spüren“ sich die Spiralwellen nicht [54]. In einem inhomogenen Medium, welches beispielsweise durch Anlegen eines Parametergradienten erzeugt wird, können Spiralwellen mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen auftreten.

Unabhängig von der topologischen Ladung lässt sich das Phänomen der Verdrängung beobachten [53, 54, 55, 56]. Die Verdrängung kann in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase beginnt die Spiralwelle mit der größeren Frequenz die Spiralwelle mit der geringeren Frequenz abzuwickeln. Dabei dringen die Wellenfronten der schnelleren Spiralwelle mit jeder Umdrehung tiefer in den Kernbereich der langsameren Spiralwelle vor. Sobald die Wellenfronten den Kernbereich der langsameren Spiralwelle erreichen, wechselwirken die Wellenfronten direkt mit dem Kern der langsameren Spiralwelle. In dieser zweiten Phase kommt es zum Drift der langsameren Spiralwelle nach außen. Die Trajektorie des Drifts erfolgt entlang einer logarithmischen Spirale [54].

Die Zeit T_w , die die schnellere Spiralwelle benötigt, um die langsamere abzuwickeln, ist vom Abstand d der Kerne, den Periodendauern der Spiralwellen T_1 und T_2 ($T_1 < T_2$) und der Geschwindigkeit der Wellenfronten c abhängig [52, 55]:

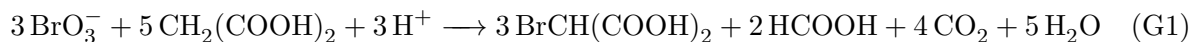
$$T_w = \frac{d}{c(1 - \frac{T_1}{T_2})} \quad (2.7)$$

Numerische Experimente von Spiralwellen-Paaren im homogenen Medium haben weitere Verhaltensweisen für die Wechselwirkung aufgezeigt [57, 58]. So können entgegengesetzt rotierende Spiralwellen, wenn sie sehr dicht zusammen kommen, ein gebundenes Paar bilden, welches eine axiale Symmetrie besitzt. Dieses Paar bewegt sich dann mit einer konstanten Geschwindigkeit entlang der Symmetrieachse. Gleichsinnig rotierende Spiralwellen können ein gebundenes Paar bilden, welches ein Symmetriezentrum besitzt. Dieses Paar rotiert dann um dieses Symmetriezentrum mit verschiedenen Frequenzen.

3. Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Die Belousov-Zhabotinsky (BZ)-Reaktion ist eine chemische Reaktion, bei der eine organische Komponente durch die Reaktion mit Bromationen im sauren Medium ($\text{pH} \leq 1$) bromiert wird. Die Reaktion wird durch bestimmte Metallionen katalysiert. Die BZ-Reaktion ist ein erregbares Medium. Unter bestimmten Bedingungen kann die Reaktion im gerührten System periodische Oszillationen und im räumlich ausgedehnten System chemische Oxidations- bzw. Reduktionswellen ausbilden.

In der ursprünglich von B. Belousov entwickelten BZ-Reaktion wurde Zitronensäure als organisches Substrat und Cer als Metallionenkatalysator verwendet. In diesem System werden unter anderem Oszillationen des Katalysators beobachtet, die eine periodische Färbung der Lösung von klar zu gelb und zurück zur Folge haben. In der hier vorliegenden Arbeit wurden Malonsäure als organisches Substrat und Ferroin als Redoxkatalysator verwendet. Die Verwendung von Malonsäure und Ferroin erhöht den Kontrast der Oszillationen und ermöglicht somit eine bessere Beobachtung des Systems. Wird Ferroin als Metallionenkatalysator verwendet, sind Farbänderungen der Lösung von orange zu blau und zurück zu orange zu beobachten. Weitere Ausgangsstoffe für die BZ-Reaktion sind neben Malonsäure und Ferroin: Natriumbromat, Natriumbromid und Schwefelsäure. Die Gesamtreaktion läuft ohne Katalysator sehr langsam ab [32]:



Diese Reaktion kann in drei Prozesse eingeteilt werden:

- (A) Reduktion von BrO_3^- (Bromationen) durch Br^- (Bromidionen) zu Br_2 (Brom) bis die Bromidionenkonzentration unterhalb eines kritischen Wertes fällt. Malonsäure wird durch Br_2 zu Brommalonsäure bromiert.
- (B) Reduktion von BrO_3^- durch Intermediate, wobei HBrO_2 (bromige Säure) autokatalytisch gebildet wird. Die Autokatalyse erfolgt durch die Oxidation des Metallionenkatalysators. Weiterhin findet die Bromierung der Malonsäure statt.
- (C) Reduktion des Metallionenkatalysators und Erzeugung von Bromidionen.

Der Redoxkatalysator in seiner reduzierten Form ist das Ferroin ($\text{Fe}(1,10\text{-phenanthrolin})_3^{2+}$), ein Eisen-Phenanthrolin-Komplex. Das zentrale Eisenatom im Ferroin besitzt drei Liganden ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) und hat die Oxidationsstufe +2. Das Absorptionsmaximum von Ferroin liegt bei $\lambda = 510 \text{ nm}$, wodurch es orange/rot erscheint. Der Extinktionskoeffizient von Ferroin beträgt $\epsilon_{510} \approx 11100 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [59]. Der Redoxkatalysator in seiner oxidierten Form heißt Ferriin ($\text{Fe}(1,10\text{-phenanthrolin})_3^{3+}$) und hat die Oxidationsstufe +3. Das Absorptionsmaximum von Ferriin liegt bei $\lambda = 590 \text{ nm}$ und erscheint somit blau. Der Extinktionskoeffizient von Ferriin beträgt $\epsilon_{590} \approx 600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [59]. Das Standardredoxpotential bei $\text{pH} = 7$ beträgt +1,06 V [60]. Die Strukturformel von Ferroin und Ferriin ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Die BZ-Reaktion ist abhängig von der Temperatur. B. Belousov zeigte schon 1951, dass die Oszillationsperiode bei einer Zunahme der Temperatur abnimmt [19]. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten in der BZ-Reaktion ist dabei so gut wie unabhängig von der Ferroin- und Malonsäurekonzentration und wird minimal von der Brommalonsäurekonzentration beeinflusst

3. Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

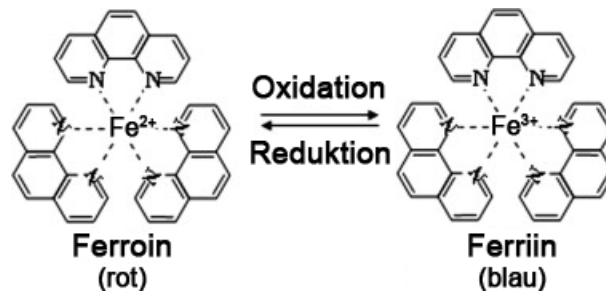


Abbildung 3.1.: Strukturformel des Redoxkatalysators in seiner reduzierten und oxidierten Form [61]. In seiner reduzierten Form heißt der Katalysator Ferroin und ist orange/rot, während er in seiner oxidierten Form Ferriin heißt und blau ist.

[62, 63]. Die Geschwindigkeit c der Fronten ist direkt proportional zum Produkt der Protonenkonzentration $[H^+]$ und der Bromationenkonzentration $[BrO_3^-]$ [62, 63]:

$$c \sim \sqrt{k_u D_u [H^+] [BrO_3^-]} \quad (3.1)$$

Damit das durch Ferroin katalysierte System möglichst homogene Oszillationen hervorbringt, müssen die Anfangskonzentrationen von Schwefelsäure, Natriumbromat und Malonsäure möglichst hoch im Vergleich zur Katalysatorkonzentration sein. In diesem Fall sind Oxidationswellen zu beobachten, die sich im reduzierten Medium ausbreiten. Ist das Verhältnis umgekehrt und die Anfangskonzentrationen von Schwefelsäure, Natriumbromat und Malonsäure sind klein im Vergleich zur Katalysatorkonzentration, so besteht die Möglichkeit, Reduktionswellen im oxidiertem Medium zu beobachten [59].

Die BZ-Reaktion mit Ferroin kann durch molekularen Sauerstoff, Wasserstoffperoxid, Acrylnitril und Chloridionen inhibiert werden [64]. Die größte Relevanz für experimentelle Untersuchungen im Labor hat der Sauerstoff. Das Ausmaß der Inhibierung durch Sauerstoff ist abhängig vom Säuregehalt des Systems. Bei hohen Säurekonzentrationen nimmt die Anfälligkeit des Systems gegenüber Sauerstoff ab. Die Oxidation der Malonsäure durch den oxidierten Metallionenkatalysator ist sauerstoffabhängig. Sauerstoff fängt Malonsäureradikale ab und entzieht somit der Reaktion Malonsäure [65]. Die inhibierende Eigenschaft von Chloridionen wurde 1982 erstmalig dazu verwendet, mehrarmige Spiralwellen in der BZ-Lösung zu erzeugen [51]. Dazu wurden in der BZ-Lösung mehrere Wellen erzeugt, die durch leichtes Rühren aufgebrochen wurden. Ein Tropfen 1 M Kaliumchlorid (KCl) wurde in die Nähe der Wellenenden zugegeben, so dass die Wellenenden begannen, um dieses Hindernis zu rotieren. Durch Filterpapier wurde der Tropfen KCl langsam aufgesaugt, wodurch die Wellenenden zusammengeführt wurden. Es entstand eine mehrarmige Spiralwelle.

Die Ausbreitung von Erregungswellen in der BZ-Reaktion kann sowohl in wässriger Lösung als auch in Gel-Systemen beobachtet werden. Gel-Systeme haben gegenüber flüssigen Systemen mehrere entscheidende Vorteile [66]:

- (i) Hydrodynamische Effekte, beispielsweise Konvektion, werden in Gel-Systemen verhindert.
- (ii) In einer Gel-Matrix können verschiedene Substanzen (Katalysatoren, geladene Gruppen oder physikalische Hindernisse) immobilisiert werden.
- (iii) Der Katalysator Ferroin ist in Gel-Systemen stabiler und wird langsamer durch die Schwefelsäure abgebaut als in Lösungen. Dies ermöglicht längere Messzeiten.
- (iv) Die mechanische Festigkeit von Gelen erlaubt die tomografische Untersuchung dreidimensionaler Erregungswellen, bei denen der Reaktor bewegt bzw. gedreht wird.

1983 wurden Experimente zur Strukturbildung in festen Agar-Gelen mit der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion durchgeführt [67]. In diesen Experimenten wurden Führungs- und Inhibitorzentren

im Gel immobilisiert. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erregungswellen in Gel-Systemen wird durch den autokatalytischen Schritt gekoppelt mit Diffusion (Gleichung 3.1) bestimmt. Der Diffusionskoeffizient bei niedermolekularen Substanzen ist in Lösungen vergleichbar mit denen in Gel-Systemen [66]. Die Ratenkonstante des autokatalytischen Schrittes ist weder durch die Gel-Matrix noch durch die Beweglichkeit des Katalysators im Gel eingeschränkt [66]. Musterbildung in Gel-Systemen ist somit denen in Lösungen ähnlich. Weiterhin gilt die normale Dispersion in Gel-Systemen, die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle steigt mit der Periodendauer an und erreicht für $T \rightarrow \infty$ einen Sättigungswert [68].

Die Musterbildung in der BZ-Reaktion kann durch äußere Störungen manipuliert werden. Das Anlegen eines Erregbarkeitsgradienten, beispielsweise eines Temperaturgradienten, beeinflusst die Ratenkonstanten des zugrunde liegenden Reaktions-Diffusions-Systems. Die Verwendung eines elektrischen Feldes beeinflusst dagegen die Bewegung der ionischen Spezies der BZ-Reaktion und nimmt keine Änderungen der zugrunde liegenden chemischen Reaktionen vor. Spiralwellen mit verschiedenen topologischen Ladungen können so im zweidimensionalen System zum Driften gebracht werden [69, 70]. Im dreidimensionalen BZ-System können die Radien von Scrollringen durch das elektrische Feld verändert werden. Zusätzlich richten sich die Scrollringe entsprechend der Feldlinien aus [71, 72].

3.1. Varianten der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion benötigt immer ein saures Milieu und Bromationen, die ein organisches Substrat bromieren. Diese beiden Eigenschaften hat jede Variante der BZ-Reaktion gemeinsam. Katalysiert wird die Reaktion durch bestimmte Metallionen. Die BZ-Reaktion kann durch den Austausch des organischen Substrates und/oder des Katalysators variiert werden. Mögliche organische Substrate sind Zitronensäure, Malonsäure und 1,4-Cyclohexandion. Bekannte Metallkatalysatoren sind Cer ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$), Mangan ($\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$), Ferroin ($\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$) und Rutheniumtris(bipyridyl) ($\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$). Bei den Ferroinkatalysatoren gibt es zusätzlich noch das $\text{Fe}(\text{batho})_3^{2+}$ (Bathophenanthrolin = 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthrolin) mit den Oxidationsstufen +2 und +3 und $\text{Fe}[\text{batho}(\text{SO}_3)_2]_3^{4-}$ (Bathophenanthrolin-disulfonat) mit den Oxidationsstufen +2 und +3. Der Katalysator $\text{Fe}[\text{batho}(\text{SO}_3)_2]_3^{4-}$ führt bei der BZ-Reaktion zu extrem langen Periodendauern von 1000 bis 4000 s [73].

In der ursprünglichen Rezeptur von B. Belousov wird Zitronensäure als organisches Substrat und Cer als Redoxkatalysator verwendet. Die im Folgenden als „klassische BZ-Reaktion“ bezeichnete Rezeptur beinhaltet als organisches Substrat Malonsäure und als Redoxkatalysator Ferroin. Bei der klassischen BZ-Reaktion entsteht nach Reaktionsgleichung (G1) unter anderem Kohlenstoffdioxid (CO_2) als Endprodukt. Dieses CO_2 bildet Bläschen, die in räumlich ausgedehnten zweidimensionalen oder dreidimensionalen Systemen Störungen im Medium erzeugen. Zum einen wechselwirken die Erregungswellen mit den Bläschen und brechen auf und zum anderen können wachsende CO_2 -Blasen das Gel-Medium aufreißen. Zur Verminderung der CO_2 -Produktion besteht die einfache Möglichkeit, die Erregbarkeit des Reaktionsmediums abzuschwächen. Diese Abschwächung kann durch eine Reduzierung der Konzentrationen der Ausgangsstoffe erreicht werden. Eine andere Möglichkeit, die unerwünschten CO_2 -Blasen zu unterdrücken, ohne dabei die Erregbarkeit zu manipulieren, ist die Verwendung des Tensides Natriumdodecylsulfat (SDS).

3.1.1. Die klassische BZ-Reaktion mit SDS

Das anionische Tensid Natriumdodecylsulfat (sodium dodecyl sulfate, SDS, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NaO}_4\text{S}$) besteht aus einem polaren Kopf und einem hydrophoben Schwanz. Die Kopfgruppe setzt sich aus einer negativ geladenen Sulfonat-Gruppe und der Schwanz aus einer langkettigen C_{12} -Alkylgruppe zusammen [74]. Auf Grund dieses Aufbaus können die Tenside die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten oder die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen herabsetzen. Das SDS baut sich in der Medium-Bläschen-Grenzschicht ein und setzt die Oberflächenspannung der Bläschen

3. Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

herab, so dass das CO_2 wieder im flüssigen Medium gelöst werden kann. In einem BZ-Medium mit oder ohne SDS entsteht die gleiche Menge CO_2 . Zu Beginn der BZ-Reaktion bilden sich nur mikroskopisch kleine CO_2 -Bläschen und mit dem Fortschreiten der BZ-Reaktion nimmt die Anzahl dieser Bläschen zu. Die mikroskopisch kleinen Bläschen vereinigen sich und werden immer größer, bis sie letztendlich in der Gel-Matrix eingeschlossen werden. Das Anwachsen der makroskopischen CO_2 -Blasen führt dann zum Aufreißen des Gel-Mediums. Die Zugabe von SDS in ein BZ-Medium führt zur Solubilisierung der CO_2 -Bläschen ($\text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{aq})$). Die Erhöhung der Löslichkeit von CO_2 und das Herabsetzen der Grenzflächenspannung zwischen dem Medium und den CO_2 -Bläschen führt dazu, dass die Bläschen für einen längeren Zeitraum mikroskopisch klein sind. Diese mikroskopisch kleinen Bläschen besitzen eine geringere Dichte als das umliegende Medium und können im Schwerfeld an die Oberfläche des Mediums transportiert werden und das Medium gegebenenfalls verlassen. Sobald die CO_2 -Konzentration im Medium zu groß wird, entstehen die ersten makroskopischen CO_2 -Blasen ($\text{CO}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$). Im Vergleich zu einem BZ-Medium ohne SDS entstehen diese makroskopischen CO_2 -Blasen zu einem späteren Zeitpunkt.

Ab einer bestimmten Konzentration, der kritischen Mizellenkonzentration (cmc), lagern sich die SDS-Moleküle zu Mizellen zusammen. Diese Mizellen wachsen langsam als Funktion der Tensidkonzentration [75]. Die kritische Mizellenkonzentration ist abhängig von der Ionenstärke des Mediums und beträgt für reines SDS in entionisiertem Wasser, $\text{cmc}_0 = 8,3 \text{ mM}$ [75, 76]. Experimente mit Tensidkonzentrationen oberhalb der cmc haben gezeigt, dass die Mizellen Einfluss auf die Kinetik der BZ-Reaktion nehmen. Die Mizellen schließen selektiv Reaktionsspezies ein, so dass sich die Periodendauer der Oszillationen ändert. Zusätzlich werden physikalische Eigenschaften des Mediums, wie Viskosität, beeinflusst [74].

3.1.2. Die blasenfreie BZ-Reaktion mit 1,4-Cyclohexandion (CHD)

Bei der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion mit CHD als organisches Substrat entsteht kein Kohlenstoffdioxid. Experimente mit CHD ermöglichen somit eine gasblasenfreie Untersuchung. Die Verwendung von CHD erzeugt bei der BZ-Reaktion lange Induktionsperioden von wenigen Minuten bis hin zu Stunden [77, 78]. Die Induktionsperiode ist der Zeitraum bevor die ersten Oszillationen im System auftauchen. Die Dauer der Induktionsperiode ist abhängig von den Ausgangskonzentrationen an Schwefelsäure, Natriumbromat und CHD. Die Induktionsperiode verlängert sich mit der Erhöhung der Natriumbromat- oder CHD-Konzentration und verkürzt sich durch eine Verringerung der Schwefelsäurekonzentration. Die Zugabe von Bromidionen kann die Induktionsperiode drastisch verkürzen [77]. Die Anzahl der Oszillationen bei der BZ-Reaktion mit CHD ist ebenfalls abhängig von den Anfangskonzentrationen von Natriumbromat, Schwefelsäure und CHD [77].

Eine weitere wichtige Eigenschaft des BZ-Systems mit CHD ist die Möglichkeit, bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] \sim 2 \text{ M}$) und innerhalb eines bestimmten Parameterbereichs *anormale Dispersion* vorzufinden [79, 80, 81, 82]. Bei der *normalen Dispersion* wächst die Geschwindigkeit c monoton bis zu einem Sättigungswert c_0 mit der Zunahme der Wellenlänge λ an. Die erste Ableitung $\frac{dc}{d\lambda}$ ist bis zum Sättigungsbereich stets positiv. Bei der *anormalen Dispersion* gibt es in der Dispersionskurve ein Maximum. Die Geschwindigkeit c wächst monoton mit der Zunahme der Wellenlänge λ bis zu einem Maximalwert bei λ_{max} an und fällt dann monoton bei weiterer Zunahme der Wellenlänge ab, bis schließlich die Sättigungsgeschwindigkeit c_0 erreicht wird. Daher gibt es in der Dispersionskurve einen *anormalen Bereich*, in dem die erste Ableitung $\frac{dc}{d\lambda}$ negativ ist. Die *anormale Dispersion* hat zur Folge, dass die erste sich im Medium ausbreitende Wellenfront die kleinstmögliche Geschwindigkeit aufweist. Alle nachfolgenden Wellenfronten breiten sich schneller aus und nähern sich der ersten Wellenfront an. Dieses Verhalten kann zwei Phänomene hervorrufen. (A) Die Wellenfronten stauen sich hinter der ersten Wellenfront auf („Stacking“) und breiten sich gemeinsam als Wellenpaket aus. (B) Die nachfolgenden Wellenfronten verschmelzen mit dem Rücken der ersten Wellenfronten („Merging“) und werden ausgelöscht.

3.1.3. Die lichtempfindliche BZ-Reaktion

Die klassische BZ-Reaktion mit Malonsäure und Ferroin ist nur schwach lichtempfindlich. In diesem System erfolgt die Anregung von Wellenfronten durch eine lokale mechanische Störung. Diese Störung erfolgt meistens durch einen Silberdraht, welcher lokal mit den Bromidionen im BZ-System reagiert und Silberbromid am Silberdraht abscheidet ($\text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{l}) \rightarrow \text{AgBr(s)} + \text{e}^-$).

Die Verwendung von lichtempfindlichen Katalysatoren ermöglicht eine Anregung und Manipulation der Erregbarkeit des BZ-Mediums durch Licht. Licht inhibiert die BZ-Reaktion und eine Veränderung der Lichtintensität ermöglicht die Kontrolle des Systems [83]. Als Lichtquelle für die lichtempfindliche BZ-Reaktion kann beispielsweise ein Videoprojektor mit regelbarer Lichtintensität verwendet werden [42, 49, 84, 56, 68].

Bei der Verwendung von lichtempfindlichen Katalysatoren ist die Kombination aus organischem Substrat und Metallionenkatalysator von entscheidender Bedeutung. In der klassischen BZ-Reaktion mit Malonsäure wird Rutheniumbipyridyl (Tris(2,2'-bipyridyl)Ruthenium(II)) verwendet. Die Verwendung von Ruthenium erzeugt in der BZ-Reaktion längere Induktionszeiten als bei Experimenten mit Ferroin. Ruthenium dissoziiert im sauren Milieu im Gegensatz zu Ferroin nicht [85]. Eine Erhöhung der Lichtintensität führt im Malonsäure/Ruthenium-System zu einer Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten [77].

Wird bei der BZ-Reaktion als organisches Substrat Cyclohexandion verwendet, so ist in diesem Fall die Ruthenium-CHD-Variante weniger lichtempfindlich als die Ferroin-CHD-Variante [86]. Bei beiden Katalysatoren führt eine Vergrößerung der Lichtintensität zu einer stärkeren Erregbarkeit des Systems. Eine Erhöhung der Lichtintensität im CHD-System führt somit zu einer Zunahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit. Erst bei sehr starken Intensitäten wird die Erregbarkeit des Mediums unterdrückt [86]. Grundsätzlich ist Rutheniumbipyridyl lichtempfindlicher als Ferroin.

3.2. Varianten der Trägermedien der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Experimente mit der BZ-Reaktion wurden in den 1960er und 1970er Jahren in homogenen wässrigen Lösungen durchgeführt. Bei den ersten Versuchen zur Vermeidung von hydrodynamischen Effekten wurden „Millipore“-Filter-Membranstackel verwendet [34]. In den 1980er Jahren wurde die BZ-Reaktion in Agar-Gelen eingebettet [67]. Gel-Systeme können nach der Beweglichkeit des Katalysators in zwei Kategorien eingeteilt werden: entweder der Katalysator ist in der Gel-Matrix beweglich oder er ist immobilisiert [66]. In Systemen, in denen der Katalysator in der Gel-Matrix beweglich ist, ist nicht nur das Gel, sondern auch die umliegende wässrige Phase erregbar. Agar-Gele sind typische Systeme, in denen der Katalysator beweglich ist. Bei Systemen mit immobilisierten Katalysatoren ist dagegen nur die Gel-Matrix erregbar, nachdem sie in eine Reaktionslösung eingetaucht wurde. Typische Beispiele für Systeme mit nicht beweglichen Katalysatoren sind Silica- oder Polyacrylamid-Gele [66].

Während bei Gel-Systemen die BZ-Reaktion im Gel abläuft, ermöglichen Membranen die Immobilisierung des Katalysators auf der Oberfläche der Membranen. Die Erregungswellen propagieren in Membran-Systemen somit nur auf der Oberfläche der Membranen. Ein Vorteil von Membranen ist die lange Haltbarkeit. Einmal präparierte Membranen können in Dunkelheit im Wasserbad für mehrere Wochen bis Monate aufbewahrt werden, ohne dass sie an Aktivität verlieren. Ein zweiter wichtiger Vorteil besteht in der Handhabbarkeit. Zum einen können die Membranen auf gekrümmte Oberflächen aufgebracht und zum anderen können verschiedene Geometrien aus den Membranen ausgeschnitten werden. Typische Beispiele für Membranen die in BZ-Systemen verwendet werden, sind Zellulosenitrat- und Polysulfonmembranen [87].

Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Ausbreitung von chemischen Wellen in der lamellaren Phase von Phospholipiden zu untersuchen [88]. In solchen Systemen wechselwirkt die BZ-Reaktion mit der Struktur der lamellaren Anordnung der Phospholipide, so dass es zu einem

3. Belousov-Zhabotinsky-Reaktion

Zusammenspiel zwischen der Reaktion und der Phospholipid-Matrix kommt. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Erregungswellen in Phospholipid-Systemen ist abhängig von der Phospholipidkonzentration.

Bei der Untersuchung der BZ-Reaktion in Wasser-in-Öl-Mikroemulsionen konnten interessante Phänomene, wie einwärts laufende Spiralwellen beobachtet werden [89]. Dieses System besteht aus Nanometer großen wässrigen Tröpfchen, die in einer kontinuierlichen Öl-(Oktan)-Phase eingebettet sind. Jeder Tropfen ist von einer Tensidschicht umgeben. Die polaren Reagenzien der BZ-Reaktion werden in der wässrigen Phase in den Wassertropfen gelöst. Sobald die BZ-Reaktion anläuft, werden im Tropfen die unpolaren Stoffe Brom und das Radikal Bromdioxid gebildet, die in die Öl-Phase diffundieren. Die Kommunikation zwischen den Tropfen kann dann zum einen durch diese Moleküle oder zum anderen durch mechanische Wechselwirkung zwischen den Tropfen zustande kommen. Bei dieser Wechselwirkung vereinigen sich einzelne Tröpfchen, wobei es zur Homogenisierung der wässrigen Phase kommt. Nach diesem Austausch trennen sich die Tröpfchen wieder. Als Tensid wird häufig Aerosol OT (AOT) verwendet.

3.3. Alterung des BZ-Mediums

Im Laufe der Zeit altert die BZ-Reaktion im geschlossenen System. Wie durch Reaktionsgleichung (G1) beschrieben, entsteht als Endprodukt der Reaktion Brommalonsäure, Ameisensäure, Kohlenstoffdioxid und Wasser, während Bromationen und Malonsäure verbraucht werden [32]. Die durch die Schwefelsäure bereitgestellten Protonen können bei einem pH-Wert von ~ 1 im Vergleich zu den übrigen Ausgangsstoffen als konstant betrachtet werden.

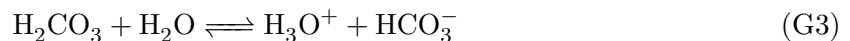
In geschlossenen Systemen, bei dem ein Gasaustausch ermöglicht wird, (BZ-Lösung in einer Petrischale) führt der Verbrauch der Reagenzien zur Abnahme der Erregbarkeit. Der Verbrauch der Bromationen führt gemäß Gleichung (3.1) zu einer Abnahme der Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten. Die Zersetzung des Katalysators Ferrocen durch die Schwefelsäure führt im Laufe der Zeit zu einer Abnahme der Katalysatorkonzentration und zum anderen zu einer Abnahme des optischen Kontrastes des Mediums.

Für die Aufrechterhaltung der Oszillationen könnte die BZ-Reaktion in einem Rührkessel ablaufen, indem die Reaktionsprodukte abgeführt und frische Ausgangsstoffe zugeführt werden. Dies entspräche einem offenen System.

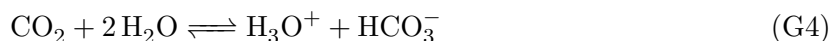
Inhibierende Einflüsse, wie Wechselwirkungen mit atmosphärischen Sauerstoff, können in geschlossenen Systemen, bei dem der Gasaustausch nicht ermöglicht wird, verhindert werden. In solch einem System wird das bei der BZ-Reaktion mit Malonsäure gebildete Kohlenstoffdioxid nicht in die Atmosphäre abgegeben. Dieses gelöste $\text{CO}_2(\text{aq})$ bleibt im geschlossenen System und befindet sich in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit der Kohlensäure:



Die Kohlensäure besitzt zwei Dissoziationsstufen [90]. In Abhängigkeit vom pH-Wert liegt die Kohlensäure entweder mit den Hydrogencarbonationen oder mit den Carbonationen im Gleichgewicht. Bei pH-Werten < 4 dissoziiert die Kohlensäure zu Hydronium- und Hydrogencarbonationen [90]:



wobei das Gleichgewicht dieser Reaktion dann weitgehend auf der Seite des gelösten Kohlenstoffdioxids liegt. Da nur wenig CO_2 mit Wasser zu H_2CO_3 reagiert, ist die resultierende Lösung schwach sauer [90]. Das Zusammenfassen der beiden Gleichgewichte (G2 und G3) führt zu [90]:



Das kontinuierliche Abfließen der BZ-Reaktion, verknüpft mit der anhaltenden CO_2 Produktion, bewirkt eine Zunahme der Protonenkonzentration H^+ . Diese Zunahme resultiert in einer

3.3. Alterung des BZ-Mediums

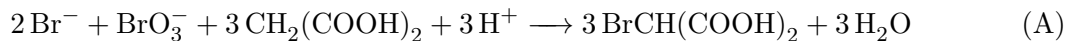
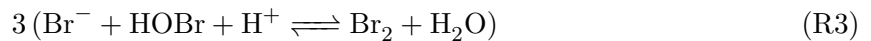
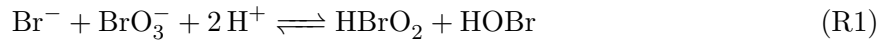
schwachen Erhöhung der Erregbarkeit des BZ-Mediums. Nach Gleichung (3.1) kann die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten trotz sinkender Bromationenkonzentration auf Grund steigender Protonenkonzentration ansteigen.

4. Modelle für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion und erregbare Medien

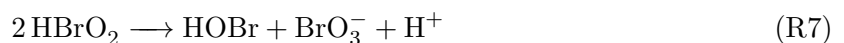
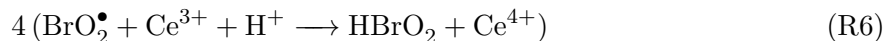
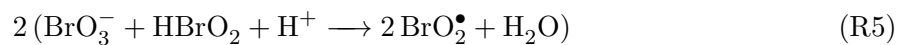
4.1. FKN-Mechanismus

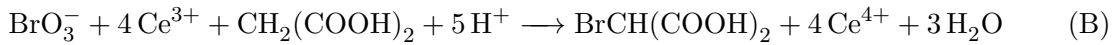
1972 stellten R. Field, E. Körös und R. Noyes einen detaillierten chemischen Mechanismus vor (FKN-Mechanismus), welcher zeitliche Oszillationen in der BZ-Reaktion erklärt [32, 33, 91, 92]. Der FKN-Mechanismus enthält drei Prozesse, welche das Verhalten des Systems bestimmen. Ein Prozess (Prozess A) umfasst alle Reaktionen, bei denen Bromidionen verbraucht werden. Sobald die Bromidionenkonzentration unterhalb eines kritischen Wertes fällt, setzt ein anderer Prozess (Prozess B) ein. In Prozess B wird autokatalytisch bromige Säure durch die Oxidation des Metallionenkatalysators erzeugt. Im Anschluss an Prozess B folgt ein dritter Prozess (Prozess C), in welchem der Metallionenkatalysator reduziert und Bromidionen produziert werden. Mit der Erzeugung der Bromidionen werden wiederum die Anfangsbedingungen für Prozess A hergestellt. Welcher Prozess zu einer bestimmten Zeit gerade abläuft, ist somit überwiegend von der Bromidionenkonzentration im System abhängig. Oberhalb einer bestimmten kritischen Bromidionenkonzentration findet Prozess A statt und unterhalb dieser kritischen Konzentration läuft Prozess B ab.

In einer sauren Lösung, die Bromat, Malonsäure und ausreichend Bromidionen enthält, ergibt die Abfolge der Reaktionsgleichungen (R1) bis (R4) den Nettoprozess A [32, 33, 91, 92]:



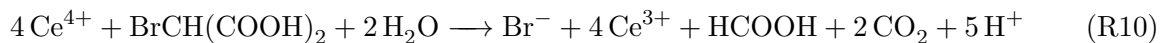
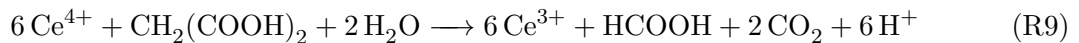
Prozess A beschreibt somit die Reduktion der Bromationen durch die Bromidionen. Reaktionsgleichungen (R1) und (R2) beschreiben den Verbrauch der Bromidionen und die Bildung von hypobromiger Säure. Die hypobromige Säure reagiert wiederum in (R3) mit den Bromidionen zu molekularem Brom. Das gebildete Brom reagiert anschließend in (R4) mit der Malonsäure zu Brommalonsäure. Die Reaktionsgleichung (R1) ist die geschwindigkeitsbestimmende Gleichung für den Gesamtprozess A. Prozess A ist unabhängig von der An- oder Abwesenheit des Katalysators Cer(III). Sobald die Bromidionenkonzentration unter einen kritischen Wert fällt, können die Bromationen mit dem Katalysator Cer(III) und der Malonsäure reagieren. Die Abfolge der Reaktionsgleichungen (R5) bis (R8) ergeben den Nettoprozess B [32, 33, 91, 92]:





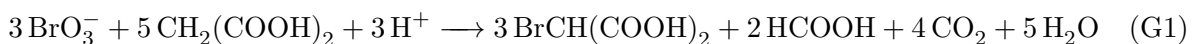
Beim Ablauf des Prozesses B produzieren die Bromationen und die bromige Säure (entstanden in R1) das Radikal Bromdioxid BrO_2^\bullet , welches als Oxidationsmittel für den Katalysator Cer(III) dient. Die Reaktionsschritte (R5) und (R6) ergeben die Reaktion (R5+R6), die die autokatalytische Produktion der bromigen Säure beschreibt. Die Konzentration der autokatalytisch gebildeten bromigen Säure erreicht durch den Abbau der bromigen Säure zu hypobromiger Säure in Reaktion (R7) einen stationären Zustand. Aus diesem Grund ist die Konzentration der bromigen Säure in Prozess B über 10^5 [32] mal so groß wie in Prozess A. Die hypobromige Säure reagiert in (R8) mit der Malonsäure zu Brommalonsäure. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in Prozess B ist die Reaktionsgleichung (R5).

Der Wettstreit der Bromidionen und der Bromationen um die bromige Säure und die autokatalytische Reaktion in Prozess B sind die entscheidenden Eigenschaften des FKN-Mechanismus. Bei hohen Bromidionenkonzentrationen reagieren die Bromidionen mit der bromigen Säure (R2). Das kinetische Verhalten wird somit durch Prozess A bestimmt. Während Prozess A abläuft, nimmt die Bromidionenkonzentration kontinuierlich ab, so dass (R2) immer weniger mit (R5) um die bromige Säure konkurrieren kann. Ab einem bestimmten Punkt wird bromige Säure mit derselben Rate durch (R5) und (R6) produziert, wie es durch (R2) verbraucht wird [32]. Bei dieser kritischen Bromidionenkonzentration wechselt das System von Prozess A in Prozess B. Für die Beschreibung von Oszillationen ist es notwendig, dass die Anfangsbedingungen für Prozess A wiederhergestellt werden. Der in (R6) gebildete Metallionenkatalysator in seiner oxidierten Form Cer(IV) setzt wiederum Bromidionen aus der Brommalonsäure (R10) frei. Aus diesem Grund steigt die Bromidionenkonzentration in der BZ-Lösung wieder an. Sobald die Bromidionenkonzentration wieder ihren kritischen Grenzwert übersteigt, stoppt Prozess B. Die Reaktionsgleichungen (R9) und (R10) beschreiben zusammen Prozess C, die Reduktion des Metallionenkatalysators durch die Malon- und Brommalonsäure. Zusätzlich wird in diesem Prozess neben der Bromidionen Ameisensäure und Kohlenstoffdioxid erzeugt [32, 33, 91, 92]:



Liegt die Mehrheit des organischen Materials im System als unsubstituierte Malonsäure vor, ist das System nicht in der Lage, die hohe Bromidionenkonzentration, welche für Prozess A notwendig ist, wiederherzustellen. Es folgt eine lange Induktionsperiode [32]. Sobald die Brommalonsäurekonzentration ansteigt, gewinnt Reaktionsgleichung (R10) an Bedeutung. Die Bromidionen, die durch (R10) erzeugt werden, werden durch (R2) wieder umgesetzt, solange (R5) und (R6) die Konzentration der bromigen Säure aufrechterhalten. Ist die Rate von (R10) ausreichend groß, fällt die bromige Säurekonzentration sehr schnell ab und Prozess B stoppt. Die Bromidionenkonzentration wächst stark an, bis die Produktion dieser Ionen (R10) sich im stationären Zustand mit dem Abbau dieser Ionen (R1 aus Prozess A) befindet. Das nichtlineare Verhalten der Reaktion (R5+R6) in Prozess B erzeugt eine positive Rückkopplung und die Inhibierung durch die in Prozess C gebildeten Bromidionen eine negative Rückkopplung, wodurch die Voraussetzungen für oszillatorisches Verhalten gegeben sind.

Die Gesamt-BZ-Reaktion beschreibt somit die Bromierung der Malonsäure zu Brommalonsäure durch Bromationen in Anwesenheit eines Metallionenkatalysators [32, 33, 91, 92]:



Die Ratenkonstanten der Reaktionsgleichungen des FKN-Mechanismus (R1) bis (R10) sind in Tabelle 4.1 in Einheiten von Mol Liter⁻¹ (M) und in Sekunden (s) angegeben.

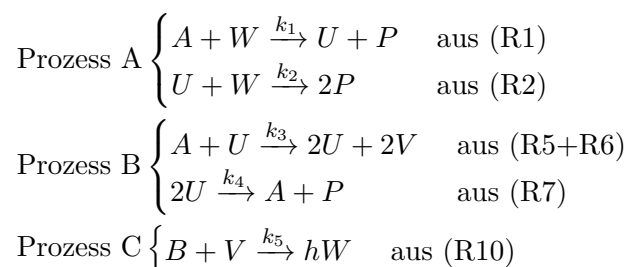
	k_i	k_{-i}
(R1)	$2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	$10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(R2)	$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(R3)	$8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	10^2 s^{-1}
(R4)	$10^{-2} [\text{H}^+][\text{MA}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	
(R5)	$7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1.4 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(R6)	$5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$8 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(R7)	$4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$2 \cdot 10^{-10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(R8)		
(R9)	$0.09 \text{ s}^{-1} [\text{MA}] / (0.5 \text{ M} + [\text{MA}]) \cdot [\text{Ce}^{4+}]$	
(R10)	$0.02 \text{ s}^{-1} [\text{BrMA}] / (0.2 \text{ M} + [\text{BrMA}]) \cdot [\text{Ce}^{4+}]$	

Tabelle 4.1.: Ratenkonstanten der Reaktionsgleichungen des FKN-Mechanismus [93]

Der FKN-Mechanismus ist eine vereinfachte Beschreibung der zeitlichen Oszillationen der BZ-Reaktion im gerührten System. Für eine komplette Beschreibung aller ablaufenden Reaktionen sind weitere Teilreaktionen und Zwischenprodukte nötig. Für eine noch präzisere Beschreibung der BZ-Reaktion hat D. Edelson in Zusammenarbeit mit R. Field und R. Noyes den FKN-Mechanismus erweitert. Der erweiterte Mechanismus enthält 20 Reaktionen mit 18 chemischen Spezies [94, 95]. T. Turányi, L. Györgyi und R. Field stellten einen noch komplexeren Mechanismus für die Oszillationen der BZ-Reaktion vor, der 80 Reaktionsschritte und 26 Spezies enthält [96]. Der genaue Mechanismus des organischen Teils der BZ-Reaktion (Prozess C) ist bis heute noch weitgehend unbekannt. Eine Vereinfachung des FKN-Mechanismus stellt der Oregonator dar.

4.2. Oregonator

R. Field und R. Noyes erarbeiteten 1974 eine Vereinfachung des FKN-Mechanismus zur Beschreibung der chemischen Oszillationen der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion [91]. Der Oregonator ist ein Modell, welches fünf Reaktionsschritte umfasst, bei denen sechs chemische Komponenten miteinander reagieren. Die resultierenden Differentialgleichungen beschreiben Trajektorien im Phasenraum, die einen Grenzyklus aufweisen können. Die Verwendung der Konzentrationen zweier Zwischenprodukte der BZ-Reaktion erlaubt eine weitere Vereinfachung des Modells zu einem System mit zwei unabhängigen Variablen. Der Oregonator ermöglicht den mathematischen Zugang zum kinetischen Verhalten der BZ-Reaktion [91, 92, 97, 29]:



Dabei sind $A = [\text{BrO}_3^-]$ Bromationen, $B = [\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2]$ Malonsäure und Brommalonsäure, $U = [\text{HBrO}_2]$ bromige Säure, $V = [\text{Ce}^{4+}]$ Katalysator in oxidierter Form, $W = [\text{Br}^-]$ Bromidionen, $P = [\text{HOBr}]$ hypobromige Säure und h ist ein stöchiometrischer Faktor. Der stöchiometrische Faktor h beschreibt das Verhältnis der Konzentrationen von Br^- und Ce^{4+} , $h = \frac{d[\text{Br}^-]}{d[\text{Ce}^{4+}]} = 0.5 - 1$ [97]. Das oszillatorische Verhalten hängt sowohl von den Werten k_5 als auch von h ab. Oszillationen können nur innerhalb eines bestimmten Parameterbereichs von h auftreten. Für jeden Wert h gibt es einen korrespondierenden Wert k_5 , oberhalb dessen keine Oszillationen mehr auftreten.

4. Modelle für die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion und erregbare Medien

Unter der Annahme, dass alle fünf Reaktionsschritte irreversibel ablaufen und die Konzentrationen der Ausgangsstoffe A und B konstant sind, kann das Reaktionsschema des Oregonators durch drei gewöhnliche Differentialgleichungen ausgedrückt werden:

$$\frac{dU}{dT} = k_1AW - k_2UW + k_3AU - 2k_4U^2 \quad (4.1)$$

$$\frac{dV}{dT} = 2k_3AU - k_5BV \quad (4.2)$$

$$\frac{dW}{dT} = -k_1AW - k_2UW + hk_5BV \quad (4.3)$$

Die Variablen U, V, W haben die Einheit Mol Liter⁻¹ (M) und die Zeit T ist in Sekunden (s). Durch die Einführung von dimensionslosen Variablen u, v, w und t durch $u = \alpha U$, $v = \gamma V$, $w = \beta W$ und $t = \delta T$ lässt sich das oben genannte Gleichungssystem (4.1 - 4.3) in eine dimensionslose Form bringen [97]:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\alpha}{\delta} \left(k_1A \frac{w}{\beta} - k_2 \frac{uw}{\alpha\beta} + k_3A \frac{u}{\alpha} - 2k_4 \frac{u^2}{\alpha^2} \right) \quad (4.4)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\gamma}{\delta} \left(2k_3A \frac{u}{\alpha} - k_5B \frac{v}{\gamma} \right) \quad (4.5)$$

$$\frac{dw}{dt} = \frac{\beta}{\delta} \left(-k_1A \frac{w}{\beta} - k_2 \frac{uw}{\alpha\beta} + hk_5B \frac{v}{\gamma} \right) \quad (4.6)$$

Mit den Parametern [97] $\alpha = \frac{2k_4}{k_3A}$, $\beta = \frac{k_2}{k_3A}$, $\gamma = \frac{k_4k_5B}{(k_3A)^2}$, $\delta = k_5B$, $\epsilon = \frac{k_5B}{k_3A}$, $\epsilon' = \epsilon \frac{\alpha}{\beta} = \frac{2k_4k_5B}{k_2k_3A}$, $q = \frac{2k_1k_4}{k_2k_3}$ und $\eta = 2h$ ergibt sich die Standardform des Drei-Variablen-Oregonators [97]:

$$\epsilon \frac{du}{dt} = qw - uw + u - u^2 \quad (4.7)$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v \quad (4.8)$$

$$\epsilon' \frac{dw}{dt} = -qw - uw + \eta v \quad (4.9)$$

Durch die Verwendung realistischer Zahlenwerte für gebräuchliche Rezepturen ergibt sich der Zwei-Variablen-Oregonator [97, 29]. Es zeigt sich, dass die Parameter $\epsilon \approx 10^{-2}$ und $\epsilon' \approx 10^{-4}$ [38] sehr klein sind und sich ca. um zwei Größenordnungen unterscheiden. Die dimensionslose Bromidionenkonzentration w ändert sich auf Grund von $\epsilon' < \epsilon \ll 1$ sehr schnell. $\epsilon' \rightarrow 0$ ermöglicht eine Trennung der Zeitskalen, wodurch sich die dimensionslose Bromidionenkonzentration durch die dimensionslose bromige Säure- und Katalysatorkonzentration ausdrücken lässt. Für die dimensionslose Bromidionenkonzentration folgt:

$$w = \frac{\eta v}{u + q} \quad (4.10)$$

Das Einsetzen von (4.10) in (4.7) ergibt den dimensionslosen Zwei-Variablen-Oregonator [97]:

$$f(u, v) = \epsilon \frac{du}{dt} = u - u^2 - \eta v \left(\frac{u - q}{u + q} \right) \quad (4.11)$$

$$g(u, v) = \frac{dv}{dt} = u - v \quad (4.12)$$

Der Zwei-Variablen-Oregonator, auch Tyson-Fife-Modell, beschreibt ein gekoppeltes System mit zwei Differentialgleichungen für den schnellen Aktivator u (bromige Säure, HBrO_2) und den langsamen Inhibitor v (Katalysator in oxidierter Form, Ce^{4+}).

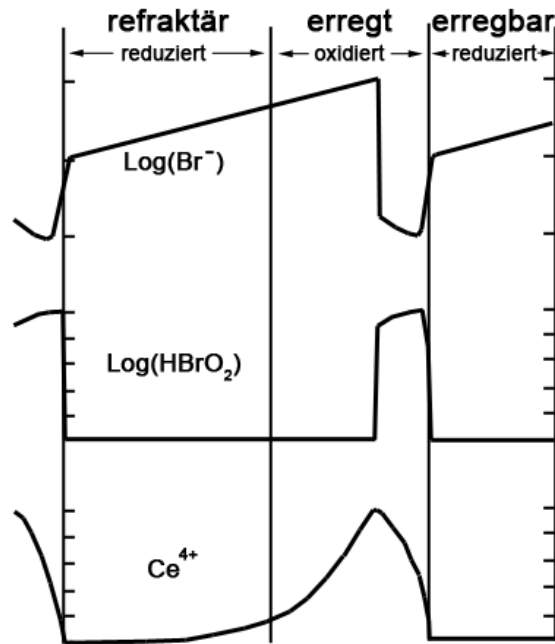


Abbildung 4.1.: Konzentrationsprofil der wichtigen Spezies der BZ-Reaktion einer sich von links nach rechts ausbreitenden Welle. Die Skalen der Bromidionen (Br^-) und der bromigen Säure (HBrO_2) sind logarithmisch und die des oxidierten Katalysators (Ce^{4+}) ist linear. Die Bromidionenkonzentration vor der Wellenfront ist kleiner als hinter der Wellenfront. Auf Grund dieses Konzentrationsprofils der Bromidionen löschen sich kollidierende Wellenfronten auf [98].

4.3. Ausbreitung von Wellenfronten im FKN-Mechanismus

Auf der Grundlage des FKN-Mechanismus zur Beschreibung zeitlicher Oszillationen in einer homogenen Lösung ist es möglich, die Ausbreitung von Oxidationswellen im räumlich ausgedehnten oszillierenden Medium zu erklären [98]. Die Konzentration der Bromidionen in der Front einer Oxidationswelle ist im Vergleich zum reduzierten Medium sehr gering. Diese Oxidationswelle dringt in das reduzierte Medium ein, in dem sich ein Überschuss an Bromidionen befindet. In der Wellenfront wird Br^- umgesetzt und autokatalytisch bromige Säure erzeugt (R5+R6), welche über (R7) weiter umgewandelt wird, so dass letztendlich die Nettoreaktion (B) abläuft. In dieser Nettoreaktion wird der Katalysator oxidiert und eine Farbänderung an der Wellenfrontkante ist zu beobachten. Die Diffusion der bromigen Säure aus der Wellenfront in das reduzierte Medium und die Diffusion der Bromidionen aus dem reduzierten Medium in die Wellenfront führen zum lokalen Abbau der Bromidionen und triggern die autokatalytische Reaktion. Der autokatalytische Prozess bewirkt somit eine schnellere Ausbreitung der Wellenfront als sie durch Diffusion alleine der Fall wäre [98].

Im Anschluss der autokatalytischen Reaktion (R5+R6) findet der Abbau der bromigen Säure und der Bromidionen durch (R2) statt, so dass der autokatalytische Prozess solange inhibiert wird bis die Bromidionenkonzentration ihren kritischen Wert erreicht. Der durch die autokatalytische Reaktion oxidierte Katalysator reagiert sofort im Rücken der Wellenfront mit der Brommalonsäure und wird reduziert (R10). Wenn die Rate der Reaktion (R10) groß genug ist, setzt (R2) die bromige Säure schneller um, als sie durch die autokatalytische erzeugt wird. Die Konzentration der bromigen Säure nimmt stark ab und der Katalysator wird nicht weiter oxidiert. Die stetige Reduktion des Katalysators (R10) bewirkt eine Farbänderung im Rücken der Wellenfront und eine Zunahme der Bromidionenkonzentration. Das BZ-Medium ist nach einiger Zeit wieder vollständig reduziert [98].

In der Abbildung 4.1 ist das Konzentrationsprofil einer sich von links nach rechts ausbreitenden Welle für die Bromidionen, die bromige Säure und dem oxidierten Katalysator dargestellt. Jede Welle breitet sich auf Grund des Abbaus der Bromidionen vor der Wellenfront aus.

4.4. Gleichungssysteme zur Beschreibung der BZ-Reaktion

Im folgenden Abschnitt werden verschiedene Gleichungssysteme zur Beschreibung von Reaktions-Diffusions-Systemen vorgestellt. Diese verschiedenen Modelle erlauben einen mathematischen Zugang zur Beschreibung der Dynamik der BZ-Reaktion. Des weiteren ermöglichen diese, auf wenige Variablen reduzierten Modelle, Computersimulationen und numerische Berechnungen.

4.4.1. Barkley-Gleichungen

Die Barkley-Gleichungen bestehen aus zwei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen und beschreiben die Dynamik von erregbaren Systemen. Durch das Hinzufügen von Diffusionstermen erben sich Reaktions-Diffusions-Gleichungen mit zwei Variablen [99]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \nabla^2 u \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \quad (4.14)$$

Die Funktionen $f(u, v)$ und $g(u, v)$ beschreiben die Kinetik der schnellen und langsamen Variablen u und v [99]:

$$f(u, v) = \frac{1}{\epsilon} u(1 - u) \left(u - \left(\frac{v + b}{a} \right) \right) \quad (4.15)$$

$$g(u, v) = u - v \quad (4.16)$$

a , b und ϵ sind Parameter, wobei a dem Erregungsgrenzwert und b der Amplitude der Variablen v entspricht. Mit ϵ wird Einfluss auf die Kinetik von u und v genommen und durch die Annahme eines sehr kleinen Wertes können die Zeitskalen zwischen u und v getrennt werden. Die Barkley-Gleichungen wurden speziell entwickelt, um schnelle Computersimulationen von Wellen im erregbaren Medium durchzuführen. Für die Vereinfachung der Simulationen wird die Längenskala von u so definiert, dass der Diffusionsterm D_u auf 1 skaliert wird. Bei der Variablen v wird der Einfachheit halber vereinbart, dass v nicht diffundiert, so dass D_v Null gesetzt werden kann.

4.4.2. FitzHugh-Nagumo-Modell

Ein weiteres Modell zur Beschreibung erregbarer Systeme ist das FitzHugh-Nagumo-Modell. Dieses Modell ist eine Vereinfachung des Hodgkin-Huxley-Modells zur Beschreibung von Aktionspotentialen von Axonen von Tintenfischen und eine Erweiterung des Bonhoeffer-van-der-Pol-Modells zur Beschreibung relaxierender Oszillationen. R. FitzHugh und J. Nagumo fanden unabhängig voneinander die mathematischen Gleichungen, die Anregung und Weiterleitung von Pulsen in Nervenzellen beschreiben. Die FitzHugh-Nagumo-Gleichungen bestehen aus zwei gekoppelten partiellen Differentialgleichungen mit zwei Variablen [100]:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = c \left(v + u - \frac{u^3}{3} - I_{ext} \right) \quad (4.17)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = - \frac{(u - a + bv)}{c} \quad (4.18)$$

Die schnelle Variable u entspricht der Membranspannung und v entspricht der langsamen Variablen. a , b und c sind Konstanten. Überschreitet der extern angelegte Stimulationsstrom I_{ext} einen bestimmten Schwellenwert, so wird durch diese Gleichungen eine Oszillation beschrieben, die der charakteristischen Dynamik eines Neurons entspricht.

4.4.3. Komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung

Die komplexe Ginzburg-Landau-Gleichung ist eine Amplitudengleichung für die Beschreibung der wesentlichen Dynamik partieller Differentialgleichungen in der Nähe einer Hopf-Bifurkation. Die Ginzburg-Landau-Gleichung liefert nur qualitative Aussagen zu real existierenden, autonom oszillierenden, experimentellen Systemen in der unmittelbaren Nähe des Schwellenwertes, der zum Stabilitätswechsel führt [37]:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = A + (1 + i\alpha)\nabla^2 A - (1 + i\beta)|A|^2 A \quad (4.19)$$

Die Modulation der Oszillationen in der Nähe der Hopf-Bifurkation werden durch die komplexe Amplitude $A(x, t)$ und den zwei reellen Parametern α und β beschrieben.

5. Scrollwellen

Das Analogon zur zweidimensionalen Spiralwelle wird in drei Raumdimensionen als Scrollwelle bezeichnet. Eine Scrollwelle ist vorstellbar als ein Stapel übereinandergelegter Spiralwellen. So wie jede Spiralwelle mit ihrer Spiralspitze einen Kern umkreist, rotiert eine Scrollwelle um ihr Filament. Dieses Organisationszentrum, das Filament, entspricht einer nicht-erregbaren Raumkurve und beschreibt im Wesentlichen die Dynamik der Scrollwelle [101, 102]. Im einfachsten Fall ist das Filament gerade und fest an zwei Grenzflächen des Mediums verankert. Solch eine Scrollwelle wird als planare Scrollwelle bezeichnet (Abbildung 5.1 a). Eine Scrollwelle, dessen Filament konstant in einer Ebene gekrümmt ist, bildet mit sich selbst einen geschlossenen Ring. Diese Struktur wird als Scrollring bezeichnet (Abbildung 5.1 b). Ein nicht gekrümmtes, gerades Filament mit einer Torsion erzeugt eine verdrehte Scrollwelle (Abbildung 5.1 c).

Mit den Frenet-Serret-Gleichungen können Raumkurven $\mathbf{R}(s, t) = (x(s), y(s), z(s), t)$ an der Position s zur Zeit t beschrieben werden, mit $0 \leq s \leq L$, wobei L die Gesamtlänge des Filaments ist. Diese Gleichungen verwenden den Tangentenvektor \mathbf{T} , den Normalenvektor \mathbf{N} und den Binormalenvektor \mathbf{B} als Orthonormalbasis, so dass diese Einheitsvektoren paarweise, senkrecht aufeinanderstehen, $\mathbf{T} \times \mathbf{N} = \mathbf{B}$. Das lokale Verhalten der Kurve $\mathbf{R}(s)$ wird als Linearkombination der Ableitung dieser Vektoren nach der Bogenlänge s beschrieben [101]:

$$\frac{d\mathbf{R}}{ds} = \mathbf{T} \quad (5.1)$$

$$\frac{d\mathbf{T}}{ds} = \kappa\mathbf{N} \quad (5.2)$$

$$\frac{d\mathbf{N}}{ds} = -\kappa\mathbf{T} + \tau\mathbf{B} \quad (5.3)$$

$$\frac{d\mathbf{B}}{ds} = -\tau\mathbf{N} \quad (5.4)$$

Wobei κ die Krümmung und τ die Torsion des Filaments sind. Die Krümmung κ entspricht der Rotation um die Achse des Binormalenvektors \mathbf{B} und die Torsion τ entspricht der Rotation um die Achse des Tangentenvektors \mathbf{T} . Abbildung 5.2 (a) illustriert diese drei Einheitsvektoren des Filaments.

Zur Beschreibung der lokalen Phase einer Welle um das Filament dient der Phasenwinkel ϕ zwischen dem Normalenvektor \mathbf{N} und einem in derselben Ebene, welche durch \mathbf{N} und \mathbf{B} aufgespannt ist, liegenden Vektor \mathbf{V} . Der Vektor \mathbf{V} ist tangential zur Spiralspitze (Abbildung 5.2 b). Die relative Verdrillungsrate, oder auch relative Twistrate ω_r , entspricht somit der Änderung des Phasenwinkels ϕ über die Bogenlänge s des Filaments [101]:

$$\omega_r = \frac{d\phi}{ds} \quad (5.5)$$

Die lokale Twistrate ω_l kann direkt über die Änderung von \mathbf{V} ausgedrückt werden. Die Änderung von \mathbf{V} entspricht der Rotation um \mathbf{T} , also der Torsion τ [101]:

$$\omega_l(s) = \tau(s) + \frac{d\phi}{ds} \quad (5.6)$$

Die Gesamtverdrillung ω_g des Filaments um 360° lautet [101]:

$$\omega_g = \frac{1}{2\pi} \int_0^L \omega_l(s) ds \quad (5.7)$$

5. Scrollwellen

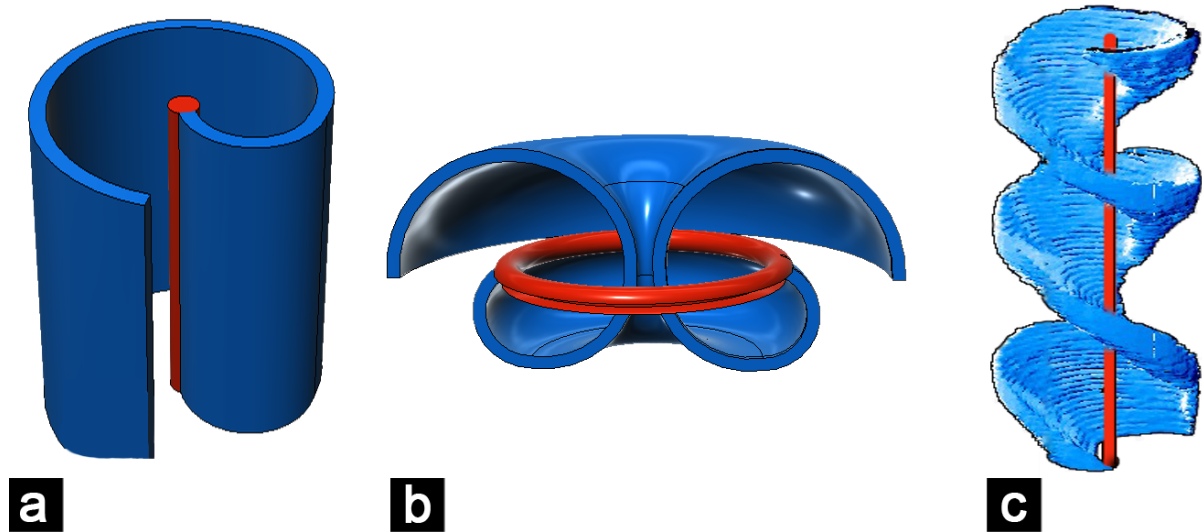


Abbildung 5.1.: Illustration verschieden geformter Scrollwellen. Die Erregungswellen (Isokonzentrationsflächen) der Scrollwellen sind blau eingefärbt und ihre Filamente orange. Die Abbildung (a) zeigt eine gerade, planare Scrollwelle, (b) ein Scrollingring mit geschlossenem Filament und (c) eine verdrehte Scrollwelle.

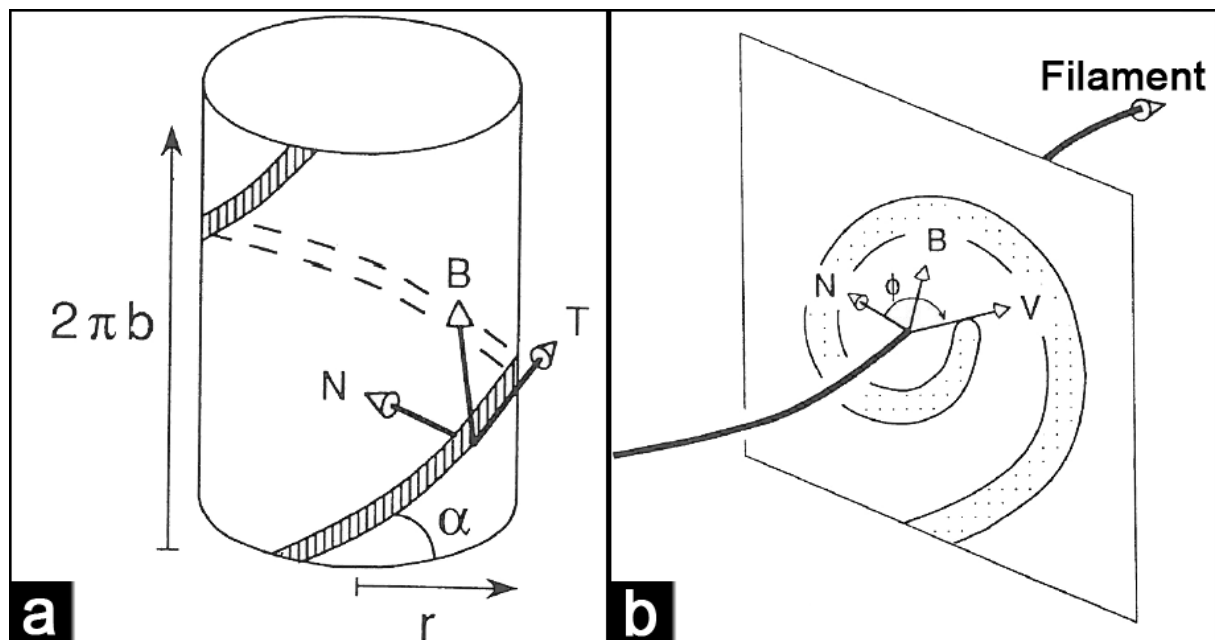


Abbildung 5.2.: (a) Darstellung eines helikal geformten Filaments mit den Einheitsvektoren \mathbf{N} , \mathbf{T} und \mathbf{B} , die als Orthonormalbasis zur mathematischen Beschreibung von Filamenten im Raum dienen. \mathbf{N} steht in Normalenrichtung und \mathbf{T} steht tangential auf dem Filament. Senkrecht auf diesen beiden Vektoren steht der Binormalenvektor \mathbf{B} . Mit diesen Vektoren lassen sich die Krümmung und Torsion des Filaments im Raum beschreiben. (b) Die Phase ϕ einer Welle um das Filament ist der Winkel zwischen dem Normalenvektor \mathbf{N} und einem in derselben Ebene liegende Vektor \mathbf{V} . \mathbf{V} steht senkrecht auf \mathbf{T} und ist tangential zur Spiralspitze [101].

Ein helikales Filament kann durch den Gangwinkel α und ihren Radius r (Abbildung 5.2 a) beschrieben werden. Die Ganghöhe h der Helix ist die Strecke b , die das Filament für eine volle Windung benötigt. Das Verhältnis Ganghöhe zum Radius wird als Steigung k der Helix bezeichnet. Für die Krümmung, Torsion und Länge L des Filaments pro Umdrehung gilt [101]:

$$k = \frac{h}{2\pi r} \quad (5.8)$$

$$h = 2\pi b \quad (5.9)$$

$$b = r \tan \alpha \quad (5.10)$$

$$\alpha = \arctan k \quad (5.11)$$

$$\kappa = \frac{\cos^2 \alpha}{r} \quad (5.12)$$

$$\tau = \frac{\cos \alpha \sin \alpha}{r} \quad (5.13)$$

$$L = \frac{2\pi r}{\cos \alpha} \quad (5.14)$$

Für kleine Gangwinkel $\alpha \approx 0$ ist die Torsion klein und die Krümmung r^{-1} . Die Gesamtverdrillung pro Umdrehung beträgt dann $\omega_g \approx \alpha$. Bei langen, schmalen Helices $\alpha \approx \pi/2$ ist sowohl die Torsion als auch die Krümmung klein [101].

Bewegungsgleichungen ohne geometrische Einschränkungen für das Filament einer Scrollwelle wurden 1988 von J. Keener publiziert [102]. Diese Bewegungsgleichungen berücksichtigen verschiedene Faktoren, wie ungleiche Diffusionskoeffizienten, Krümmung, Torsion und Twist. Diese Gleichungen wurden unter der Annahme hergeleitet, dass eine Scrollwelle als ein Stapel langsam variierender Spiralwellen betrachtet werden kann. 1994 konnten diese Gleichungen durch zugrunde liegender Symmetrieannahmen vereinfacht werden [103]:

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial \mathbf{N}}{\partial t} \mathbf{B} + \frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \mathbf{T} \left(\frac{\partial \phi}{\partial s} - \tau \right) + b_1 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial s^2} - \frac{\partial \tau}{\partial s} \right) + a_1 \left(\frac{\partial \phi}{\partial s} - \tau \right)^2 \quad (5.15)$$

$$\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \mathbf{N} = b_2 \kappa \quad (5.16)$$

$$\frac{\partial \mathbf{R}}{\partial t} \mathbf{B} = c_3 \kappa \quad (5.17)$$

a_1, b_1, b_2 und c_3 sind Parameter. Die Bewegung des Filaments ist unabhängig von ϕ und enthält eine Geschwindigkeitskomponente in Normalen- und Binormalenrichtung.

Die Längenänderung des Filaments ist nur abhängig von der Krümmung des Filaments und dem Faktor b_2 [103]:

$$\frac{dL}{dt} = -b_2 \int_0^L \kappa^2(s) ds \quad (5.18)$$

Der Koeffizient b_2 ist für die Dynamik des Filaments von großer Bedeutung und wird als Filamentspannung bezeichnet. Im Fall der positiven Linienspannung ($b_2 > 0$) nimmt die Länge des Filaments mit der Zeit ab. Gekrümmte Filamente mit verankerten Filamentenden strecken sich und nehmen eine gerade Form an, während Scrollringe schrumpfen, bis sie schließlich verschwinden. Im Fall der negativen Linienspannung ($b_2 < 0$) nimmt die Länge des Filaments mit der Zeit zu. Gekrümmte Filamente mit verankerten Filamentenden bleiben gekrümmt und Scrollringe wachsen.

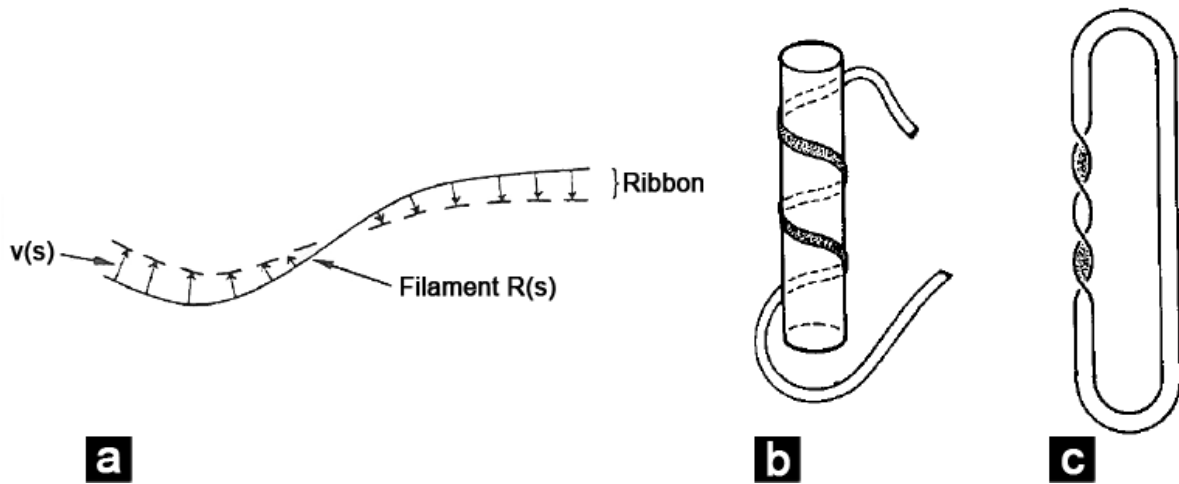


Abbildung 5.3.: (a) Illustration der Bandstruktur einer Scrollwelle. Die Achse des Bandes entspricht dem Filament $\mathbf{R}(s)$. Entlang des Filaments verläuft in Normalenrichtung ein Vektorfeld $\mathbf{v}(s)$, welches eine Kante des Bandes repräsentiert [101]. (b) Ein flach um eine Stange gelegtes Band erzeugt eine Helix, bei der das Band verwrungen, aber nicht verdrillt ist. Das Verbinden der freien Enden des Bandes und das Entfernen des Stabes führen beim Straffziehen zur Verdrillung des Bandes, wobei die Verwrungen verschwinden (c). Dieser Entwicklung liegt ein Erhaltungsgesetz zu Grunde [105].

Das Konzept zur Beschreibung einer Scrollwelle durch eine Bandstruktur (engl. Ribbon) ermöglicht einen anderen Ansatz zur Erklärung der Verdrillung eines Filaments. Dieses Band ist vorstellbar als Linienpaar, entlang dessen Zentrum eine Achse verläuft. Die Achse des Bandes entspricht dem Filament $\mathbf{R}(s)$. Entlang des Filaments verläuft in Normalenrichtung ein Vektorfeld $\mathbf{v}(s)$, so dass ein Scrollband definiert wird (Abbildung 5.3 a) [101].

Für die Beschreibung geschlossener Bänder dient in der Knotentheorie die Linking Number L_N (Verschlingungszahl), der Twist T (die Verdrillung) und die Writhing Number W (Verwringungszahl) [104]. L_N und T sind Eigenschaften des Bandes, wohingegen W die Eigenschaft einer geschlossenen Kurve ist und sich somit auf die Achse des Bandes bezieht. W ist ein Maß für die dreidimensionale Form des Bandes. Bei einer Helix ist die Writhing Number sowohl von der Anzahl der Windungen als auch von der Steigung k der Helix abhängig. Bei gleicher Ganghöhe haben breite Helices mit einem großen Radius eine größere Writhing Number als vergleichbare Helices mit kleinen Radien. Die Linking Number gibt bei einem geschlossenem Band an, wie oft die eine Kante des Bandes die andere Kante des Bandes überkreuzt. L_N kann somit eine positive oder negative ganze Zahl darstellen. Der Twist ist die Verdrillung des Bandes um seine zentrale Achse. Er beschreibt den Rotationswinkel, in $\frac{\circ}{2\pi}$, welcher über die Länge des Bandes aufintegriert wird. Der Twist T ist positiv, wenn er rechtsdrehend ist. Linking Number, Twist Number und Writhing Number beschreiben zusammen einen Erhaltungssatz [104]:

$$L_N = T + W \quad (5.19)$$

In Abbildung 5.3 (b) und (c) ist dieses Erhaltungsgesetz illustriert. Ein Band, welches flach um eine Stange gelegt wird, ergibt eine Helix. Dieses Band ist verwrungen, aber nicht verdrillt (Abbildung 5.3 b). Nun werden die freien Enden des Bandes miteinander verbunden ohne es dabei zu verdrillen. Das geschlossene Band kann nun von der Stange geschoben und langsam straffgezogen werden. Die Verwrungen gehen in Verdrillungen über (Abbildung 5.3 c).

Numerische Simulationen und durchgeführte Experimente zur Dynamik von Scrollwellen haben verschiedene Verhaltensweisen für Scrollwellen aufgedeckt. Biktashev et. al. [103] fassen die wesentlichen Verhaltensweisen für numerisch erzeugte Scrollwellen zusammen:

- (i) Verdrillte Scrollwellen sind im homogenen Medium instabil und reduzieren ihre Verdrillung im Laufe der Zeit auf Null, während im inhomogenen Medium Scrollwellen beginnen sich zu verdrillen. In ein und demselben Medium haben verdrillte Scrollwellen eine größere Rotationsfrequenz als nicht verdrillte Scrollwellen.
- (ii) Scrollringe können für bestimmte Parameter einen stabilen Zustand aufweisen, bei dem der Radius konstant bleibt. In diesem Zustand können sie entweder driften oder stationär bleiben.
- (iii) Für bestimmte Parameterwerte besteht die Möglichkeit von stabil verknoteten Filamenten.
- (iv) Randeinflüsse können driftende Filamente stabilisieren oder ihre Driftrichtung ändern.
- (v) Filamente können in einem Medium an Inhomogenitäten gepinnt werden.

Paare von Scrollwellen können hinsichtlich ihres Rotationssinnes in entgegengesetzt oder gleichsinnig rotierende Scrollwellen unterschieden werden. Bei entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paaren rotiert eine Scrollwelle im Uhrzeigersinn, während sich die andere gegen den Uhrzeigersinn dreht. Bei Paaren von gleichsinnig rotierenden Scrollwellen besitzen die Scrollwellen denselben Rotationssinn, wobei beide entweder im Uhrzeigersinn oder beide gegen den Uhrzeigersinn rotieren.

Die topologische Ladung N (Kapitel 2.2) gerader und paralleler Scrollwellen-Paare ist Abhängig von der gewählten Perspektive. Abbildung 5.4 demonstriert diese Abhängigkeit am Beispiel eines parallelen Scrollwellen-Paares. Das eine Scrollwellen-Paar rotiert gleichsinnig, die topologische Ladung beider Scrollwellen sind identisch (Abbildung 5.4 a,e) und das andere Scrollwellen-Paar rotiert in entgegengesetzte Richtungen, die topologischen Ladungen beider Scrollwellen unterscheiden sich (Abbildung 5.4 b,f). Die topologische Ladung einer Scrollwelle ist identisch mit der Ladung jeder einzelnen Spiralwelle in jeder Ebene dieser Scrollwelle, da eine Scrollwelle als Stapel von Spiralwellen betrachtet werden kann. Bei der Bestimmung der topologischen Ladung ist es von entscheidender Bedeutung, aus welcher Perspektive die Scrollwellen betrachtet werden. Bei einer Betrachtung der Scrollwellen-Paare von oben sind die topologischen Ladungen der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen jeweils $N = +1$ (Abbildung 5.4 a). Beide Scrollwellen rotieren im Uhrzeigersinn. Die Gesamtladung beträgt somit $N = +2$. Die entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen haben von oben betrachtet unterschiedliche Drehrichtungen, die grau dargestellte Scrollwelle rotiert im Uhrzeigersinn $N = +1$ und die blau dargestellte gegen den Uhrzeigersinn $N = -1$ (Abbildung 5.4 b). Die Gesamtladung beträgt $N = 0$.

Ein Wechsel des Bezugssystemes in eine Perspektive, in der die Scrollwellen von der Seite betrachtet werden (Abbildung 5.4 c,d), zeigt, dass der Drehsinn der Scrollwellen nicht ermittelt werden kann.

Ein weiterer Wechsel der Perspektive zu einer Ansicht, die die Scrollwellen-Paare von unten zeigen, offenbart eine Änderung der topologischen Ladungen (Abbildung 5.4 e und f). Die topologischen Ladungen der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen sind aus dieser Perspektive betrachtet jeweils $N = -1$ (Abbildung 5.4 e). Beide Scrollwellen rotieren nun gegen den Uhrzeigersinn und die Gesamtladung beträgt $N = -2$. Die entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen haben in dieser Perspektive noch immer unterschiedliche Drehrichtungen, allerdings haben sich die Drehrichtungen der Scrollwellen getauscht. Die grau dargestellte Scrollwelle rotiert nun gegen den Uhrzeigersinn $N = -1$ und die blau dargestellte im Uhrzeigersinn $N = +1$ (Abbildung 5.4 f). Die Gesamtladung beträgt noch immer $N = 0$.

Die topologische Ladung von Scrollwellen im dreidimensionalen BZ-Medium ist somit abhängig von der gewählten Perspektive, so dass bei der Analyse der Topologie ein Referenzsystem definiert sein muss.

5. Scrollwellen

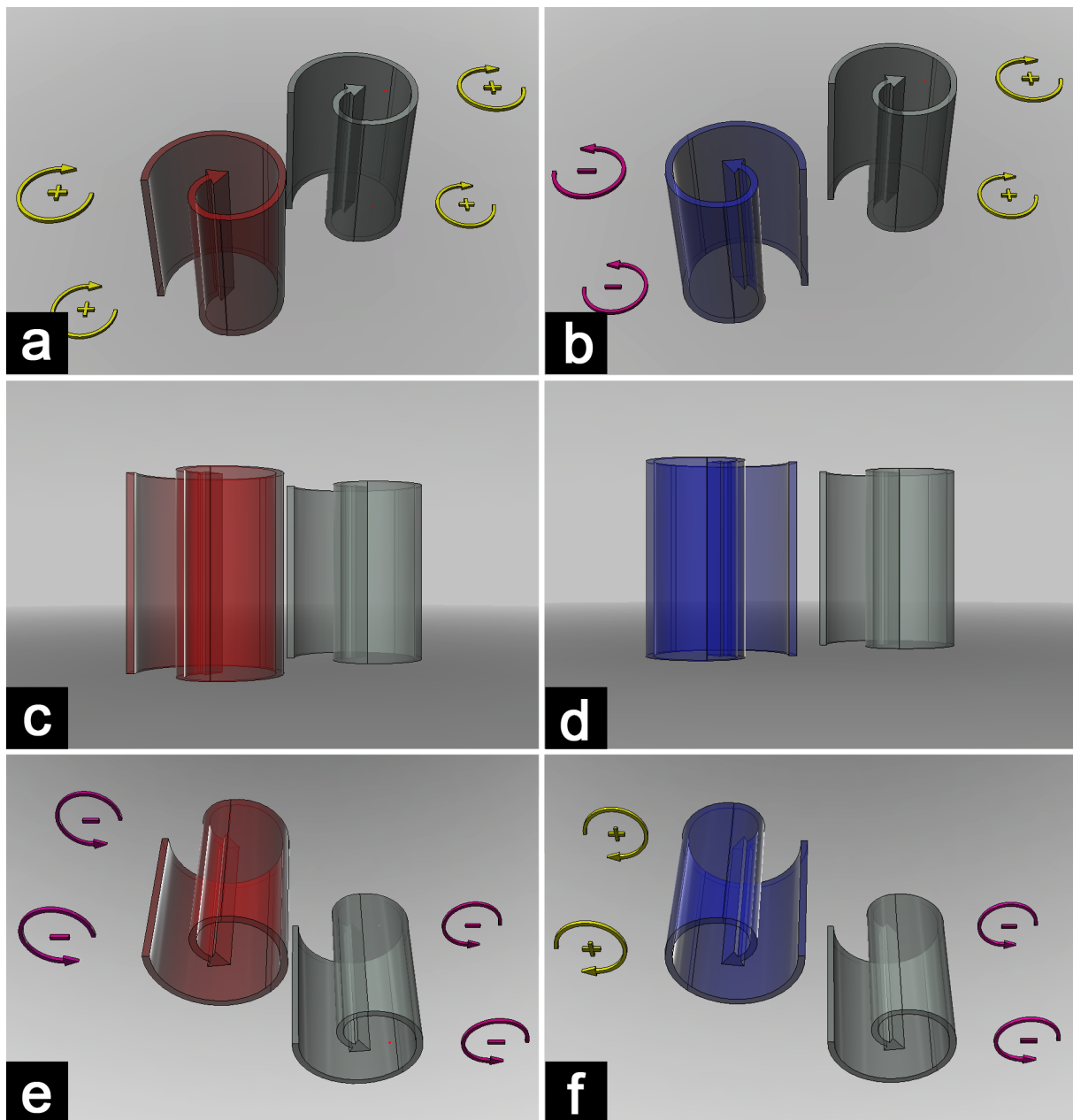


Abbildung 5.4.: Abhängigkeit der topologischen Ladung von der gewählten Perspektive am Beispiel zweier künstlich erzeugter, gerader und paralleler Scrollwellen-Paare. Die Pfeilrichtungen der Scrollwellen und zusätzlich die Pfeile neben den Scrollwellen markieren den Rotationssinn. Die positiven, gelben Pfeile entsprechen einem Rotationssinn im Uhrzeigersinn und die negativen, pinken Pfeile entsprechen einem Rotationssinn gegen den Uhrzeigersinn. (a) und (e) zeigen ein und dasselbe gleichsinnig rotierendes Scrollwellen-Paar aus zwei verschiedenen Perspektiven und (b) und (f) zeigen ein und dasselbe entgegengesetzt rotierendes Scrollwellen-Paar aus zwei verschiedenen Perspektiven. (a) und (b) zeigt eine Perspektive, bei der die Scrollwellen-Paare von oben, (c) und (d) von der Seite und (e) und (f) von unten betrachtet werden. Die topologische Ladung der Scrollwellen ist abhängig von der gewählten Perspektive, so dass ein Referenzsystem definiert sein muss.

5.1. Instabilitäten von Scrollwellen

Auf der Grundlage der Barkley-Gleichungen (Gleichung 4.15 und 4.16) für erregbare Systeme haben Henry et. al. [106, 107] Stabilitätsanalysen von verdrillten und nicht verdrillten Scrollwellen im homogenen Medium numerisch simuliert. Bei den Simulationen wurden die Parameter $b = 0,01$ und $\epsilon = 0,025$ konstant gehalten und der Erregbarkeitsparameter a variiert. Als Ergebnis der Simulationen konnten die verschiedenen zeitlichen Entwicklungen der dynamischen Systeme in Abhängigkeit vom Parameter a in ein Bifurkationsdiagramm eingetragen werden. Bei den Simulationen sind drei verschiedene Instabilitäten zum Vorschein gekommen: die negative Linienspannungs-Instabilität, die 3D-Mäander Instabilität und die Twist-induzierte Instabilität. Abbildung 5.5 zeigt das Bifurkationsdiagramm für zweidimensionale Spiralwellen, in dem die Ergebnisse für die dreidimensionalen, nicht verdrillten Scrollwellen für einen festgehaltenen Wert $b = 0,01$ überlagert sind. Die unter und neben dem Diagramm dargestellten Trajektorien entsprechen den Spiralspitzentrajektorien in 2D. Gerade Scrollwellen sind im Bereich hoher Erregbarkeit ($a > 0,7$) stabil, genau wie die zweidimensionalen Spiralwellen. Nimmt die Erregbarkeit a ab, so setzt das 3D-Mäandern ein. Für $b = 0,01$ beginnt das instabile Mäandrieren der Filamente der Scrollwellen in einem Bereich, in dem die Spiralwellen noch kreisförmige Trajektorien um kleine Kernbereiche beschreiben. Eine weitere Abnahme der Erregbarkeit führt bei den Filamenten der Scrollwellen zum stabilen Mäandern. In diesem Bereich beschreiben Spiralwellen hypozykloide Trajektorien. Die weitere Reduzierung der Erregbarkeit führt bei den Filamenten zur negativen Linienspannungs-Instabilität. In den Bereichen, in denen diese Instabilität auftritt, beschreiben Spiralwellen epizykloide Muster oder kreisförmige Trajektorien um große Kernbereiche. Der Einfluss der Verdrillung von Scrollwellen ist in diesem Bifurkationsdiagramm nicht eingezeichnet. Der Vergleich der Bifurkationsdiagramme für Spiralwellen und Scrollwellen zeigt, dass das Hinzufügen einer zusätzlichen Raumdimension Instabilitäten hervorruft, die im zweidimensionalen Medium kein Analogon besitzen.

5.1.1. Die negative Linienspannungs-Instabilität

Die negative Linienspannungs-Instabilität ist eine Instabilität, die nur im dreidimensionalen erregbaren Medium vorkommen kann, sie besitzt somit kein zweidimensionales Analogon. Sie tritt in schwach erregbaren Medien in Erscheinung, in Parameterbereichen, in denen Spiralwellen große Kernbereiche aufweisen oder epizykloide Trajektorien beschreiben (Abbildung 5.5 (●) und (○)). Die zeitliche Längenänderung eines Filaments kann durch Gleichung (5.18) beschrieben werden. Der Koeffizient b_2 in dieser Gleichung bezeichnet die Filamentspannung. Ist dieser Koeffizient negativ, entsteht eine Instabilität, die sich in einer kontinuierlichen Zunahme der Filamentlänge äußert - die negative Linienspannungs-Instabilität.

Numerische Simulationen [103, 107, 108] und durchgeführte Experimente [109] zeigen die Verhaltensweisen von Scrollwellen und Scrollringen im Falle einer negativen Linienspannung. Abbildung 5.6 zeigt eine Simulation einer Scrollwelle im schwach erregbaren Medium, in dem die negative Linienspannungs-Instabilität auftritt. Zu Beginn der Simulation ist die Scrollwelle und ihr Filament gerade (Abbildung 5.6 a). Durch die negative Linienspannung nimmt die Länge des Filaments mit der Zeit zu, so dass das Filament beginnt sich zu verbiegen (Abbildung 5.6 b und c). Sobald das Filament in Kontakt mit dem Rand des Systems kommt, bricht das Filament auf und es entstehen neue Filamentsegmente. Diese Segmente wachsen wiederum auf Grund der negativen Linienspannung an, so dass letztendlich turbulente Wellenmuster im Medium entstehen (Abbildung 5.6 d).

Die negative Linienspannungs-Instabilität liegt in der Kardiologie einem möglichen Mechanismus zugrunde, welcher den Übergang von einer ventrikulären Tachykardie zur Fibrillation erklärt. Das Herzgewebe ist im Allgemeinen ein sehr stark erregbares Medium. Eine Hypoxie (Sauerstoffmangel) oder Ischämie (Mangeldurchblutung) kann die Erregbarkeit des Herzgewebes stark herabsetzen, indem nicht genug Sauerstoff zu den Zellen transportiert wird [10].

5. Scrollwellen

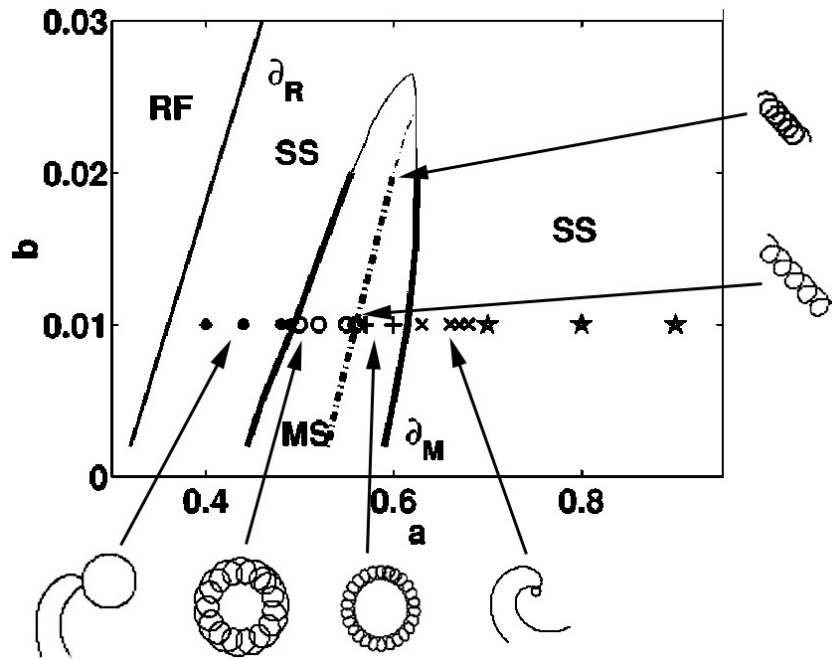


Abbildung 5.5.: Überlagerung des Bifurkationsdiagrammes für Spiralwellen mit den Ergebnissen für Scrollwellen bei festgehaltenen b und ϵ auf der Grundlage der Barkley-Gleichungen. **RF**: markiert den Bereich, in dem keine Spiralwellen existieren können. Im Bereich **SS**: existieren starr rotierende Spiralwellen mit großen Kernen (\bullet) und mit kleinen Kernen (\times). ∂_R repräsentiert die Grenze zwischen den Bereichen **RF** und **SS**. **MS** stellt den Bereich, in dem mäandrierende Spiralwellen mit hypozykloiden Mustern ($+$) oder epizykloiden Mustern (\circ) vorkommen, dar. Der mäandrierende Bereich wird von der Grenzlinie ∂_M umgeben. Die eingezeichneten Spiralspitzen trajektorien dienen der Veranschaulichung. Simulationen von geraden Scrollwellen für konstante Werte $b = 0,01$ und $\epsilon = 0,025$ haben für die Variation des Erregbarkeitsparameters a von kleinen zu großen Werten folgende Verhaltensweisen aufgedeckt: Filamente mit negativer Linienspannung (\bullet) und (\circ), stabil mäandrierende ($+$) und instabil mäandrierende (\times) Filamente und schließlich stabile, starre Filamente (\star) [107].

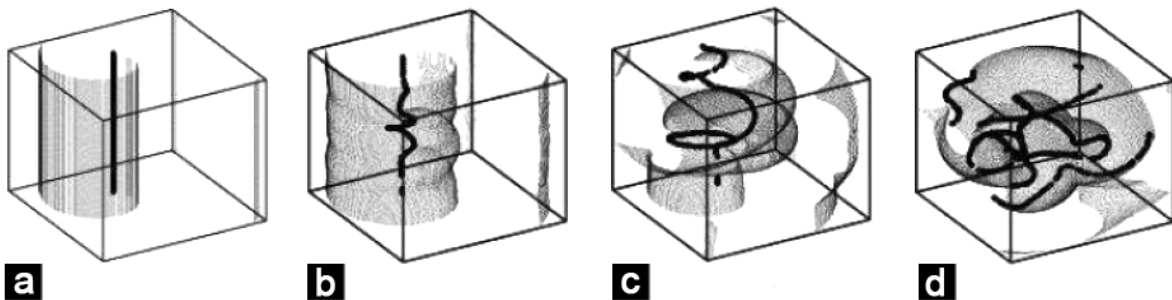


Abbildung 5.6.: Numerische Simulation der Entwicklung einer ursprünglich geraden Scrollwelle mit ihrem Filament im schwach erregbaren Medium mit negativer Linienspannung. Grundlage der Simulation ist das Oregonator-Modell (Gleichungen 4.11 und 4.12) mit den Parametern $\eta = 2,80$, $\epsilon = 0,07$, $D_v = 0,6$ und $q = 0,002$. Das Filament ist schwarz und die Erregungswelle in Grautönen dargestellt. Die Länge des Filaments nimmt zwischen (a) bis (c) stetig zu, berührt den Rand, bricht auf und es entstehen turbulente Wellenmuster (d). (a) = 10 Zeitschritte, (b) = 60 Zeitschritte, (c) = 75 Zeitschritte und (d) = 105 Zeitschritte [108].

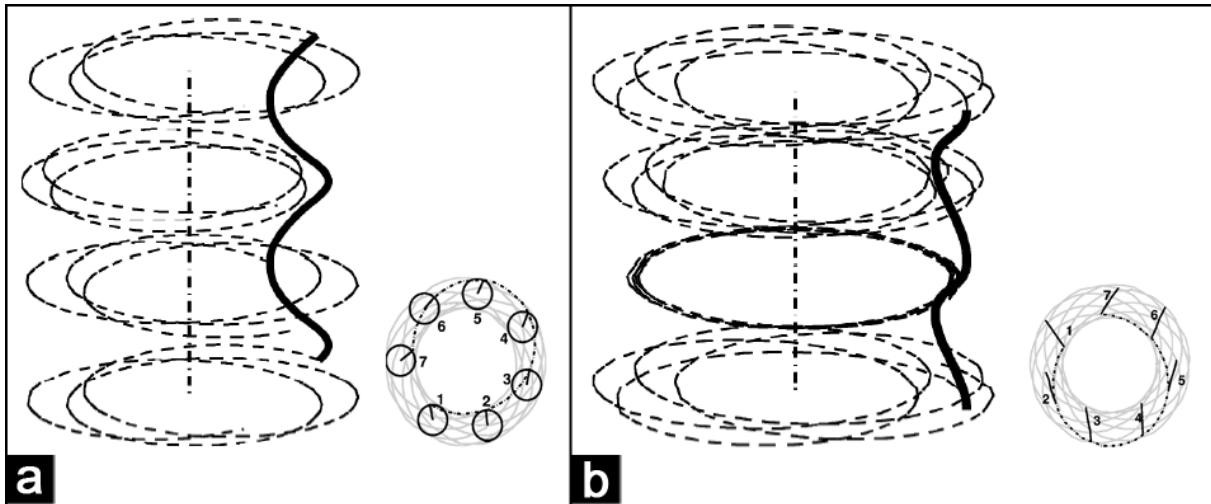


Abbildung 5.7.: Das asymptotische Verhalten mäandrierender Filamente im Barkley-Modell ($a = 0,684$, $b = 0,01$ und $\epsilon = 0,025$) für periodische (a) und no-flux-Randbedingungen (b) an der Decke und am Boden des Systems. Die dicken Linien repräsentieren die Filamente und die gestrichelten Linien die Trajektorien in vier verschiedenen Ebenen. Die mittleren Linien entsprechen vertikalen Achsen. Jeweils neben den Filamenten sind die dazugehörigen Draufsichten dargestellt. Bei periodischen Randbedingungen (a) ist das Filament eine Helix und in der Draufsicht ist ein Kreis zu erkennen, während bei no-flux-Randbedingungen (b) das Filament ein planares Zickzack ist. In den Draufsichten sind die gestrichelten Linien die Trajektorien in der Ebene, während die grauen Linien den zeitlichen Verlauf wiedergeben. [107].

5.1.2. 3D-Mäander Instabilität

Das dreidimensionale Mäandrieren der Filamente der Scrollwellen kann eine weitere Instabilität induzieren. Das 3D-Mäandern tritt bereits in einem Parameterbereich auf, in denen Spiralwellen starre, kreisförmige Rotationen durchführen. In diesem Parameterbereich (Abbildung 5.5 (\times)) sind mäandrierende Filamente instabil. Bei einer weiteren Abnahme der Erregbarkeit hin zum Parameterbereich, in dem Spiralwellen um große Kernbereiche rotieren, kann die Modulation des Mäanderns der Filamente zu einer Stabilisierung der Scrollwellen führen [107].

Die Form des stabilisierten Filaments ist abhängig von den gewählten Randbedingungen am oberen und unteren Ende des Filaments. Bei periodischen Randbedingungen nimmt ein gestörtes gerades Filament die Form einer gleichförmigen Helix (Abbildung 5.7 a) und bei no-flux-Randbedingung die Form eines planaren Zickzacks (Abbildung 5.7 b) an. Sowohl die Helix als auch das Zickzack rotieren um eine vertikale Achse [107].

Numerische Simulationen haben gezeigt, dass das Mäander-Muster abhängig von der Dicke des Mediums ist [110]. In sehr dünnen Systemen entspricht die Länge des Filaments der Dicke des Mediums. Das Filament mäandriert in allen Ebenen identisch, so dass das Filament gerade ist. Dieser Fall entspricht dem Quasi-2D-Mäandern (Abbildung 5.8 a). Bei sehr dicken Systemen tritt aperiodisches Mäandern ein (Abbildung 5.8 c). Dieser Fall ist charakterisiert durch eine starke Verbiegung des Filaments und einer damit verbundenen Vergrößerung der Länge des Filaments mit der Zeit. Zwischen diesen beiden Fällen existiert das periodische Mäandern (Abbildung 5.8 b). In diesem Fall existieren verschiedene Mäander-Amplituden in verschiedenen Ebenen entlang des Filaments. Die Länge des Filaments ist konstant, aber im Vergleich zu einem geraden Filament ca. 20% länger [110].

5.1.3. Twist-induzierte Instabilität

Gerade Scrollwellen im inhomogenen Medium verdrillen. Im homogenen Medium verdrillen ursprünglich gerade Scrollwellen als Reaktion auf einen Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten (Abbildung 5.1 c). Der Erregbarkeitsgradient hat zur Folge, dass die Scrollwelle entlang des Filaments mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen rotiert. In dem Bereich, in dem

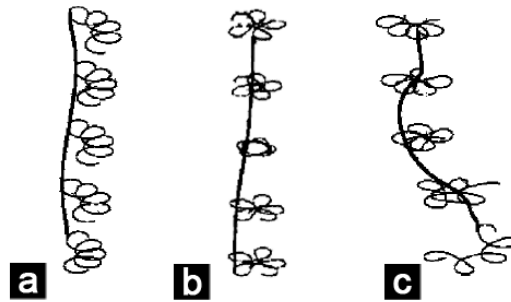


Abbildung 5.8.: Numerische Simulation der Mäander-Muster in Abhängigkeit von der Dicke des Mediums. In sehr dünnen Medien mäandriert das Filament in allen Ebenen identisch, dies entspricht dem Quasi-2D-Mäandern (a). Bei etwas dickeren Medien besteht die Möglichkeit des periodischen Mäanderns (b), bei denen verschiedene Mäander-Amplituden in den Ebenen vorliegen. Das aperiodische Mäandern tritt bei sehr dicken Medien in Erscheinung (c), wobei das Mäander-Muster in allen Ebenen zeitlich variiert. Bei dieser numerischen Simulation tritt das Quasi-2D-Mäandern (a) bei Dicken unterhalb von 2,5 mm auf, während das aperiodische Mäandern (c) ab einer Dicke von 3,2 mm in Erscheinung tritt. Medien mit einer Stärke zwischen 2,5 und 3,2 mm erzeugen das periodische Mäandern [110].

die Erregbarkeit des Mediums erhöht ist, rotiert die Scrollwelle mit einer größeren Frequenz um ihr Filament als in dem Bereich, in dem der Gradient schwach ausgeprägt ist. Aus diesem Grund verdrillt die Scrollwelle. Überschreitet die Verdrillung einen kritischen Schwellenwert, so induziert dieser Twist eine Instabilität des Filaments. Das ursprünglich gerade Filament nimmt eine helikale Form an. Diese Instabilität wird auch als „Spring“-Instabilität bezeichnet [111]. Eine weitere Vergrößerung der Verdrillung führt zu einer stärkeren Verbiegung des Filaments, so dass das Filament bei Berührung mit der Reaktorwand aufbrechen kann.

Numerische Simulationen haben gezeigt, dass der Grenzwert zum Einsetzen der Spring-Instabilität abhängig ist von den zu Grunde liegenden Modellen und den verwendeten Parametern [111, 107]. So variiert der Grenzwert zum Einsetzen der Twist-induzierten Instabilität zwischen 0,5 und 1,0 vollen Verdrillungen (um 360°) pro Wellenlänge. Der Charakter der Instabilität hängt zusätzlich von den gewählten Randbedingungen ab. Bei no-flux-Randbedingungen setzt die Instabilität absolut ein, während sie bei periodischen Randbedingungen als konvektive Instabilität einsetzt [112].

Weiterführende Simulationen zur Verdrillungsrate von Scrollwellen zeigen, dass sich die helikale Struktur des Filaments bei einer Vergrößerung der Verdrillungsrate noch stärker ausprägt [113]. Diese helikalen Filamente sind stark aufgewickelt und dicht gepackt, die Form ist vergleichbar mit dem Spiralkabel eines Telefons.

Experimentell sind verschiedene Erregbarkeitsgradienten realisierbar. Temperaturgradienten [114], Lichtintensitätsgradienten [115] und Stromgradienten [71, 72] führen bei Scrollringen zum Drift und zur Ausrichtung der Scrollringe in Richtung der Gradienten. Zusätzlich kann der Gradient die Größe des Radius der Scrollringe beeinflussen. Dagegen führen Temperaturgradienten [116] und Sauerstoffgradienten [117] parallel zu den Filamenten gerader Scrollwellen zur Verdrillung der Isokonzentrationsflächen dieser Scrollwellen. Bei stark ausgeprägten Verdrillungen verbiegen sich die Filamente und nehmen eine helikale Form an.

Ein Erregbarkeitsgradient senkrecht zum Filament führt zum Drift der Scrollwelle, wobei die Form des Filaments nicht verändert wird [116]. Die Driftgeschwindigkeit ist konstant und nimmt proportional zur Größe des Gradienten zu. Die Driftrichtung der Filamente ist abhängig von der topologischen Ladung der Scrollwellen [116]. Dieses Verhalten entspricht dem Verhalten von Spiralwellen im zweidimensionalen Medium mit einem Erregbarkeitsgradienten.

Die starke Verdrillung einer Scrollwelle und die dadurch induzierte Instabilität des Filaments könnte in der Kardiologie eine weitere Erklärung beim Übergang zur ventrikulären Fibrillation aus einer Tachykardie liefern. Erregungswellen im Herzen breiten sich entlang der Achse länglicher Herzfasern bis zu drei mal schneller aus als quer zu ihrer Achse. Diese Tatsache und das

zusätzlich die Herzfasern innerhalb der Herzwand entlang ihrer Achse um bis zu 180° verdreht sind, können eine Scrollwelle mit elektrischer Aktivität im stark erregbarem Medium destabilisieren [14, 10]. In dieser Scrollwelle entsteht dann ein Phasenversatz, welcher zu einer nicht gleichmäßigen Verdrillung führt. Die Größe der Verdrillung der Scrollwelle nimmt mit der Zunahme der Verdrehung der Herzfasern zu, so dass die Möglichkeit des Zerbrechens der Scrollwelle besteht. Diese Twist-induzierte Instabilität entsteht oberhalb einer kritischen Dicke des Herzgewebes und ist abhängig von der Rotationsrate der Herzfasern [14, 10].

6. Grundlagen der Tomografie

Die Computertomografie ist ein bildgebendes Verfahren, welches es erlaubt, die dreidimensionale Struktur eines Gebildes zu erfassen. Bei der tomografischen Untersuchung von chemischen Erregungswellen in der BZ-Reaktion sind die Konzentrationen zweier absorbierender Spezies beteiligt, dem Katalysator in seiner reduzierten (Ferriin) und seiner oxidierten Form (Ferriin). Die Extinktionskoeffizienten von Ferriin ϵ_1 und Ferriin ϵ_2 unterscheiden sich je nach Wellenlänge des Lichts voneinander (siehe Anhang Abbildung A.1). Bei der Durchleuchtung eines BZ-Mediums mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 470$ nm unterscheiden sich die Extinktionskoeffizienten von Ferriin und Ferriin um mindestens eine Größenordnung, was bedeutet, dass Ferriin bei der Durchleuchtung Licht stärker abschwächt als Ferriin. Eine Erregungswelle in der BZ-Reaktion ist eine Oxidationswelle, gekennzeichnet durch eine sehr hohe Ferriinkonzentration c_2 , während das umliegende Medium hauptsächlich Ferriin der Konzentration c_1 enthält. Bei der Durchleuchtung eines dreidimensionalen BZ-Mediums entsteht eine 2D-Projektion des Volumens auf einer Fläche. Alle im Medium vorhandenen räumlichen Strukturen, die durch die Ferriinkonzentration c_2 definiert werden, werden bei der Durchleuchtung überlagert. Es ist somit in einer 2D-Projektion keine Information über die räumliche Struktur im Volumen enthalten. Erst die Aufnahme der Absorptionsprofile des Mediums aus vielen Richtungen erlaubt die Rekonstruktion der dreidimensionalen Struktur. Die gefilterte Rückprojektion ist eine Methode zur computergesteuerten Rekonstruktion. Für die Berechnung der dreidimensionalen Struktur sind Projektionen nötig, die mindestens eine 180° -Drehung um das Medium abdecken.

6.1. Gefilterte Rückprojektion

Die Grundidee der Tomografie ist die Betrachtung eines dreidimensionalen Objektes als ein Objekt bestehend aus übereinandergestapelten zweidimensionalen Schichten. Aus diesem Grund kann die Rekonstruktion einer dreidimensionalen Struktur auf der Grundlage der Rekonstruktion einer zweidimensionalen Struktur in der x,y -Ebene beschrieben werden. Die 3D-Struktur entspricht dann der Summe aller Ebenen über die Höhe z des Mediums. Die Durchleuchtung eines BZ-Mediums mit örtlich variierender Ferriinkonzentration $c_2(x, y, z)$ führt zur Abnahme der Anfangsintensität I_0 gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz [118]:

$$I(x, z) = I_0 e^{-\epsilon_2 \int c_2(x, y, z) dl} \quad (6.1)$$

Diese Gleichung liefert für eine bestimmte Höhe z ein Intensitätsprofil entlang der x -Achse. Die Umformung von Gleichung (6.1) führt zum Integral des Parameters c_2 entlang einer Linie dl :

$$l_i = \frac{1}{\epsilon_2} \ln \left(\frac{I_0}{I(x, z)} \right) = \int c_2(x, y, z) dl \quad (6.2)$$

Die von einer Kamera aufgezeichneten Projektionen entsprechen einem Schwächungsprofil (Abbildung 6.1), welches durch Gleichung (6.2) beschrieben wird. l_i wird auch als Linienintegral bezeichnet. Dieses Linienintegral repräsentiert die Absorption des Lichtes bzw. die Ferriinkonzentration $c_2(x, y, z)$ in einem zylindrischen Reaktor mit $x^2 + y^2 \leq R^2$ und $0 \leq z \leq H$ (R - Innenradius des Reaktors, H - Höhe des Mediums). Die zweidimensionale Verteilung der Ferriinkonzentration $c_2(x, y)$ kann exakt durch eine unendliche Anzahl von Linienintegralen beschrieben werden. Durch endlich viele Messungen wird die Ferriinkonzentration $c_2(x, y)$ ausreichend approximiert. Die beliebig integrierbare Funktion $c_2(x, y)$ kann somit mittels Linienintegrale l_i durch das Definitionsgebiet von $c_2(x, y)$ beschrieben werden. Für die Beschreibung

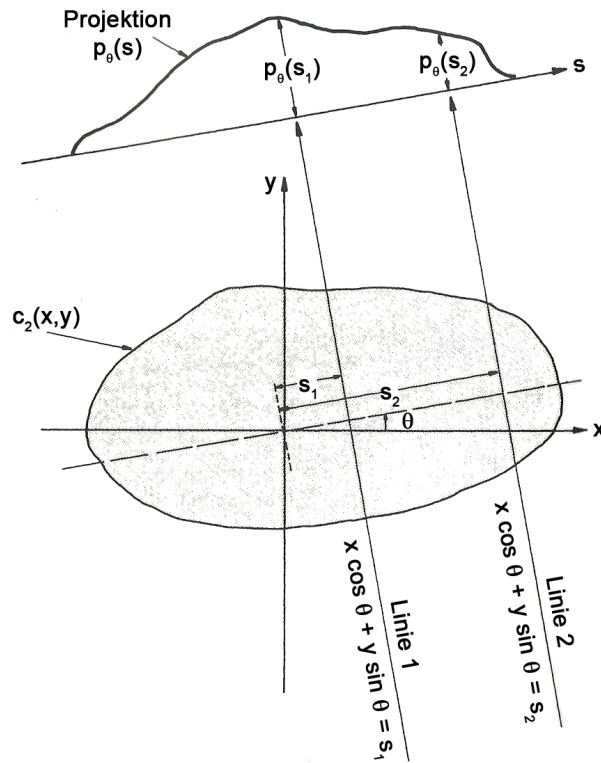


Abbildung 6.1.: Die Durchleuchtung eines Objektes mit vielen parallelen Strahlen (Linie₁, Linie₂, ...) erzeugt ein Schwächungsprofil in Abhängigkeit von der Konzentrationsverteilung des Ferriins $c_2(x, y)$. Dieses Schwächungsprofil entspricht einer Projektion $p_\theta(s)$ für einen festen Winkel θ für alle Linien s durch dieses Objekt. [119]

aller Linienintegrale wird die Funktion $c_2(x, y)$ durch den Projektionswinkel θ und dem Abstand der Linienintegrale vom Koordinatenursprung s ausgedrückt [119]:

$$p_\theta(s) = \int_{\theta, s} c_2(x, y) ds \quad (6.3)$$

Jedes s repräsentiert eine Gerade durch das Medium mit $s = x \cos \theta + y \sin \theta$. Der Projektionswinkel θ läuft von $0 \leq \theta \leq \pi$ und gibt den Winkel zwischen den Geraden s und dem Koordinatenursprung wieder. $p_\theta(s)$ ist die Radontransformierte der Funktion $c_2(x, y)$ und eine Projektion $p_\theta(s)$ entspricht einer Linie in der Radontransformierten bei konstantem θ . Bei der Radontransformation werden alle Linienintegrale in ein (θ, s) Diagramm (Sinogramm) übertragen.

Bei der Rekonstruktion der tomografischen Daten wird die Radontransformation invertiert. Diese Invertierung geschieht über die Fourier-Transformation. Die 2D-Fouriertransformierte von $c_2(x, y)$ ist $C_2(u, v)$ und $P_\theta(w)$ sei die 1D-Fouriertransformierte einer Projektion $p_\theta(s)$. Dann beschreibt $P_\theta(w)$ die Werte von $C_2(u, v)$ auf einem Radialstrahl um den Winkel θ (Abbildung 6.2). Sofern genügend Projektionen $p_\theta(s)$ gegeben sind, ergeben alle 1D-Fouriertransformierten $P_\theta(w)$ die gesamte 2D-Fouriertransformation $C_2(u, v)$. Diesem Vorgang liegt das Fourier-Scheiben-Theorem zu Grunde. Die Projektionen $p_\theta(s)$ aus dem Ortsraum füllen den Fourierraum $C_2(u, v)$, für die Winkel θ ($\theta \in [0^\circ, 180^\circ]$) auf. Die Berechnung der inversen Fouriertransformierten $C_2(u, v)$ ergibt die Ferriinverteilung $c_2(x, y)$. Dieser Vorgang wird für alle Ebenen z wiederholt, so dass sich letztendlich die komplette räumliche Verteilung der Ferriinkonzentration $c_2(x, y, z)$ rekonstruieren lässt.

Da die tomografischen Daten als Radialstrahlen vorliegen, kann es bei der Invertierung der Fouriertransformierten in den kartesischen Ortsraum zu Bildartefakten kommen. Zur Vermeidung dieser Artefakte wird die gefilterte Rückprojektion verwendet. Bei der gefilterten Rückprojektion wird sowohl die Ortsfunktion $c_2(x, y)$ als auch die Fouriertransformierte $C_2(u, v)$ im Fourierraum in Polarkoordinaten dargestellt.

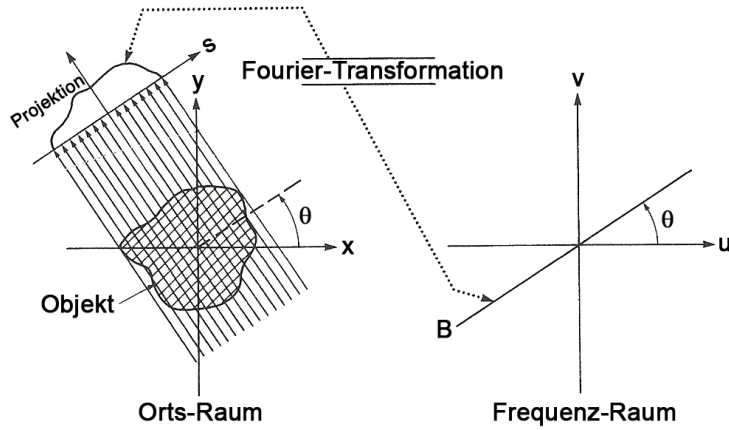


Abbildung 6.2.: Die Fouriertransformation einer parallelen Projektion von $c_2(x, y)$ für einen bestimmten Winkel θ im Ortsraum erzeugt einen Schnitt der 2D-Transformierten $C_2(u, v)$ im Frequenzraum unter dem Winkel θ in Bezug zur u -Achse. Die Fouriertransformierte $P_\theta(w)$ erzeugt somit die Werte für $C_2(u, v)$ entlang der Linie B (Fourier-Slice-Theorem). Projektionen, die einen Bereich von 0 bis π abdecken, füllen somit den Frequenzraum komplett auf [119].

Die inverse 2D-Fouriertransformierte $c_2(x, y)$ [119]:

$$c_2(x, y) = \iint_{-\infty}^{\infty} C_2(u, v) e^{2\pi i(ux+vy)} dudv \quad (6.4)$$

wird durch die Einführung von Polarkoordinaten $u = w \cos \theta$, $v = w \sin \theta$ und $dudv = wdw d\theta$ wie folgt dargestellt [119]:

$$c_2(x, y) = \int_0^{2\pi} \int_0^{\infty} C_2(w \cos \theta, w \sin \theta) e^{2\pi i w(x \cos \theta + y \sin \theta)} w dw d\theta \quad (6.5)$$

Damit die inverse Fouriertransformation ausgeführt werden kann, muss das zweite Integral in den Grenzen von $-\infty$ bis ∞ laufen. Durch eine Reihe von Umformungen [119] lässt sich die inverse 2D-Fouriertransformierte schreiben als:

$$c_2(x, y) = \int_0^{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} C_2(w \cos \theta, w \sin \theta) e^{2\pi i w(x \cos \theta + y \sin \theta)} |w| dw d\theta \quad (6.6)$$

Entsprechend dem Fourier-Slice-Theorem ist $P_\theta(w) = C_2(w \cos \theta, w \sin \theta)$:

$$c_2(x, y) = \int_0^{\pi} \left[\int_{-\infty}^{\infty} P_\theta(w) e^{2\pi i w(x \cos \theta + y \sin \theta)} |w| dw \right] d\theta \quad (6.7)$$

$$c_2(x, y) = \int_0^{\pi} C_2^{-1} [P_\theta(w) |w|] d\theta \quad (6.8)$$

Die 1D-Fouriertransformierte von $P_\theta(w)$ wird im Fourierraum mit der Betragsfunktion $|w|$ multipliziert, welches im Ortsraum einer Faltung entspricht. Die Faltung bewirkt eine Filterung der Projektion. Aus diesem Grund nennt sich das Verfahren zur Rekonstruktion der tomografischen Daten gefilterte Rückprojektion. In der Praxis wird der Frequenzraum auf ein Maximum begrenzt, so dass Störungen minimiert werden. Dies ist durch die Verwendung spezieller Filter, beispielsweise des Shepp-Logan-Filters, gewährleistet, bei dem $|w|$ durch $|w| \frac{\sin(w)}{(\pi w)}$ ersetzt wird [119].

Teil III.

Experimenteller Versuchsaufbau und chemische Präparation

7. Chemische Präparation und Initiierung

7.1. Chemische Präparation

Die Reaktionslösung der BZ-Reaktion wird vor jedem Versuch aus einem Reservoir an Stammlösungen frisch hergestellt. Die verwendeten Chemikalien sind Malonsäure, Natriumbromat, Schwefelsäure, Natriumdodecylsulfat (SDS) und Ferroin. Bei der klassischen BZ-Reaktion wird zusätzlich Natriumbromid verwendet. Das in dieser Arbeit verwendete Natriumbromat enthält zu einem sehr kleinen Anteil Natriumbromid als Verunreinigung. Diese Verunreinigungen sind für das Starten der BZ-Reaktion ausreichend, so dass kein zusätzliches Natriumbromid verwendet werden muss [71, 72, 109, 120]. Für die Herstellung einer Stammlösung mit der Konzentration c muss zuvor die benötigte Masse m des Stoffes für ein bestimmtes Volumen V berechnet werden:

$$m = cVM \quad (7.1)$$

wobei M die molare Masse des verwendeten Stoffes bezeichnet. In der nachfolgenden Tabelle 7.1 sind die entsprechenden Massen der abzuwiegenden Stoffe angegeben:

Chemikalie	Summenformel	Firma	c [mol l ⁻¹]	V [l]	M [g mol ⁻¹]	m [g]
Malonsäure	CH ₂ (COOH) ₂	Merck	1,0	0,025	104,06	2,6015
Natriumbromat	NaBrO ₃	Merck	1,0	0,025	150,89	3,7723
SDS	C ₁₂ H ₂₅ NaO ₄ S	Fluka	0,0015	0,05	233,38	0,0216

Tabelle 7.1.: Daten zu den verwendeten BZ-Chemikalien für die Herstellung der Stammlösung

25 ml 5,0 M Schwefelsäure (*Fluka*) wird als Stammlösung aus einem Schwefelsäure-Vorratsbehälter abgefüllt. 50 ml 25 mM Ferroin in 25 mM H₂SO₄ wird aus Eisen(II)sulfat und 1,10-Phenanthrolin im Verhältnis 1 zu 3 hergestellt. 0,3475 g (\cong 0,025 M) FeSO₄ · 7H₂O und 0,7434 g (\cong 0,075 M) 1,10-Phenanthrolin werden zusammen mit 2,5 ml 0,5 M Schwefelsäure in ein Becherglas gegeben und mit 40 ml entionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Lösung wird nun 30 Minuten mit einem magnetischen Rührfisch verrührt und anschließend mit entionisiertem Wasser auf 50 ml aufgefüllt.

7.2. Herstellung des BZ-Mediums

Für die tomografische Untersuchung der dreidimensionalen Erregungswellen wird die BZ-Reaktion in einem Gel immobilisiert. Die Verwendung eines Gel-Systems verhindert zum einen hydrodynamische Effekte und zum anderen können 3D-Gele erzeugt werden, die bei der Drehung einer tomografischen Aufnahme nicht verwackeln.

Die BZ-Reaktion wird in einer 1%-Agarose Gel-Matrix eingebettet. Für die Herstellung von 10 ml BZ-Medium werden 0,1 g Agarose (Typ VII, *Sigma*) mit entionisiertem Wasser in einem Becherglas unter ständigem Rühren aufgeköcht. Bei ca. 95 °C wird die Lösung klar und das Becherglas kann von der Kochplatte genommen werden. Der Abkühlungsprozess wird mit einem Digitalmultimeter überwacht. Bei einer Temperatur von ca. 55 °C wird das Becherglas samt Inhalt erneut abgewogen und die Menge an verdunstetem Wasser wieder dazugegeben. Bei 36 °C wird das entsprechende Volumen BZ-Lösung (ohne Ferroin) in das Becherglas gegeben und kurz verrührt. Das Ferroin wird erst kurz bevor das Medium geliert, bei ca. 27 °C, in das Becherglas gegeben. Unmittelbar danach wird das noch flüssige BZ-Medium verrührt, bis der

7. Chemische Präparation und Initiierung

erste Farbumschlag von rot nach blau und zurück erfolgt. Ungefähr 9 ml des noch nicht gelierten BZ-Mediums werden bei 26 °C in einen zylindrischen Reaktor bis auf eine Höhe von 25 mm gegossen. Das Gel wird bei ca. 22 °C fest.

Abhängig von der verwendeten Rezeptur variiert das Volumen des entionisiertem Wasser mit dem Volumen der BZ-Lösung für die Herstellung von 10 ml Gel-Medium. Die Anfangsmolaritäten von 50 mM Malonsäure, 50 mM Natriumbromat und 0,5 mM Ferroin wurden bei allen Experimenten konstant gehalten. Lediglich die SDS-Konzentration und die Schwefelsäurekonzentration wurden bei den Versuchen variiert. Der Einfluss des Tensides SDS wurde über einen Bereich von 0,05 bis 0,40 mM bei konstanter Schwefelsäurekonzentration (210 mM H₂SO₄) untersucht. Die Mehrheit der Experimente, sofern es nicht anders angegeben ist, wurde bei einer SDS-Konzentration von 0,20 mM durchgeführt. Über die Schwefelsäurekonzentration lässt sich die Erregbarkeit des Mediums verändern [120]. Der untersuchte Bereich der Schwefelsäurekonzentration variierte zwischen 160 und 250 mM.

Eine Scrollwelle wird in dem zylindrischen Reaktor durch die Partitionsmethode erzeugt. Der Reaktor kann nach der Initiierung mit einem Teflon-Deckel verschlossen werden. Bevor der Reaktor in den Schrittmotor eingespannt wird, wird er an seiner Einspannstelle durch einen Plastikring verstärkt.

7.3. Initiierung von Scrollwellen

Einzelne Scrollwellen und Paare von Scrollwellen werden durch die Partitionsmethode erzeugt. Nachdem das flüssige BZ-Medium in den zylindrischen Reaktor gegossen wurde, wird das verfügbare Reaktorvolumen durch eine 0,1 mm starke Polyethylenterephthalat-Folie (PET-Folie) in zwei gleichgroße Volumina geteilt. Eine Erregungswelle wird durch das Eintauchen eines polierten Silberdrahtes entlang der PET-Folie in das BZ-Medium (Durchmesser 0,5 mm) initiiert. Der Silberdraht reagiert lokal mit den Bromidionen und Silberbromid scheidet sich am Draht ab ($\text{Ag(s)} + \text{Br}^-(\text{l}) \rightarrow \text{AgBr(s)} + \text{e}^-$), so dass eine Oxidationswelle entsteht. Je schwächer das BZ-Medium erregbar ist, desto länger muss der Silberdraht im Medium eingetaucht bleiben, damit eine Erregung erfolgt. Der Silberdraht bleibt so zwischen 20 Sekunden und 1 Minute eingetaucht, bevor er wieder aus dem Medium entfernt wird. Die erzeugte Erregungswelle entspricht einer halbzyklindrischen Welle mit zwei Kontaktlinien mit der PET-Folie. Diese Erregungswelle breitet sich entlang der Folie nach außen aus. Sobald die Folie entfernt wird, entstehen an den ursprünglichen Kontaktlinien mit der Folie zwei offene Wellenkanten. Diese Wellenkanten können in das erregbare Medium diffundieren und sich so zu Scrollwellen aufwickeln. Die durch die Folie im Medium hervorgerufene Lücke kann durch das noch flüssige Gel wieder geschlossen werden. Für den kompletten Initiierungsprozess stehen ca. 5 Minuten zur Verfügung. Das entspricht der Zeit, die das Gel-Medium benötigt, bevor es bei ca. 22 °C geliert. Nachdem das BZ-Medium geliert ist, würde das Eintauchen oder Entfernen der Folie und des Silberdrahtes zur Zerstörung des BZ-Mediums führen.

7.3.1. Initiierung einer einzelnen geraden Scrollwelle

Bei der Initiierung einer einzelnen geraden Scrollwelle wird *ein polierter Silberdraht* verwendet, welcher *in der Nähe der Reaktorwand* entlang der PET-Folie eingeführt wird. Es entsteht eine halbzyklindrische Wellenfront mit zwei Kontaktlinien (Abbildung 7.1 a). Mit der Ausbreitung der Wellenfront entfernen sich die Kontaktlinien vom Ort ihrer Erzeugung. Eine Kontaktlinie wandert in Richtung Reaktorwand und die andere in Richtung Zentrum. Sobald die eine Kontaktlinie die Reaktorwand berührt, verankert sie sich mit dieser und es bleibt eine einzelne Kontaktlinie im Zentrum des Reaktors. Nachdem die Folie entfernt wird, wickelt sich die eine offene Wellenkante im Zentrum des Mediums zu einer Scrollwelle auf (Abbildung 7.1 b).

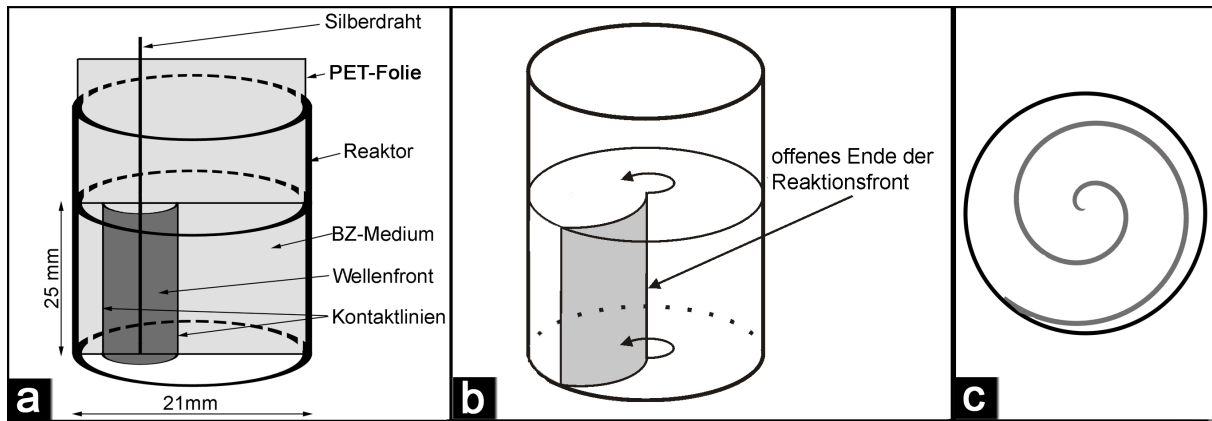


Abbildung 7.1.: Initiierung einer einzelnen geraden Scrollwelle mit der Partitionsmethode [117]. (a) Schematische Darstellung des zylindrischen Reaktors mit dem BZ-Medium, der eingeführten PET-Folie und dem Silberdraht. Die sich in beide Richtungen ausbreitende Wellenfront (dunkelgrau) besitzt zwei Kontaktlinien mit der Folie. Sobald eine Kontaktlinie den Rand des Reaktors berührt und verschwindet, wird die Folie aus dem Reaktor entfernt (b). Die verbleibende offene Wellenkante im Zentrum kann sich zu einer Scrollwelle aufwickeln. In der Draufsicht (c) ist eine Spiralwelle zu erkennen.

7.3.2. Initiierung zweier gerader entgegengesetzt rotierender Scrollwellen

Bei der Erzeugung eines geraden und zueinander parallelen Scrollwellen-Paares mit entgegengesetztem Drehsinn wird *ein Silberdraht* verwendet, welcher *genau in der Mitte des Reaktors* entlang der PET-Folie eingeführt wird. Es entsteht eine halbzyklindrische Wellenfront mit zwei Kontaktlinien genau im Zentrum (Abbildung 7.2 a). Wird die Folie entfernt, bevor die nach außen wandernden Kontaktlinien die Reaktorwand berühren, entstehen zwei offene Wellenkanten im BZ-Medium. Diese beiden Wellenkanten wickeln sich in entgegengesetzter Richtung zu zwei Scrollwellen auf. Je nachdem wann die Folie aus dem Medium entfernt wird, kann der Abstand zwischen diesen beiden Scrollwellen beeinflusst werden.

7.3.3. Initiierung zweier gerader gleichsinnig rotierender Scrollwellen

Für die Erzeugung eines geraden und zueinander parallelen Scrollwellen-Paares mit gleichem Drehsinn werden *zwei Silberdrähte* verwendet, welche versetzt auf den *gegenüberliegenden Seiten der PET-Folie* in der Nähe des Randes des Reaktors eingeführt werden. Es entstehen auf jeder Seite der Folie halbzyklindrische Wellenfronten mit jeweils zwei Kontaktlinien (Abbildung 7.2 c). Auf jeder Seite der Folie wandert eine Kontaktlinie zum Reaktorrand und die andere in Richtung Zentrum. Nachdem die äußeren Kontaktlinien die Reaktorwand berühren und sich mit der Reaktorwand verankern, kann die Folie entfernt werden. Es entstehen zwei offene Wellenkanten im BZ-Medium, die sich beide in dieselbe Richtung aufwickeln.

7.3.4. Initiierung überkreuzter Scrollwellen

Die Initiierung überkreuzter Scrollwellen erfolgt grundsätzlich mit *zwei Silberdrähten*, welche *überkreuzt* in das Medium auf *gegenüberliegenden Seiten der PET-Folie* eingeführt werden. Es entstehen auf jeder Seite der Folie schräg verlaufende halbzyklindrische Wellenfronten mit jeweils zwei Kontaktlinien. Die eine Wellenfront verläuft von der linken oberen Ecke der Folie zur rechten unteren Ecke, während die Wellenfront auf der anderen Seite der Folie von der rechten oberen Ecke zur linken unteren Ecke verläuft (Abbildung 7.3 a). Die Betrachtung einer Wellenfront über die Höhe des Mediums zeigt, dass die Kontaktlinie, welche im oberen Bereich des Mediums in Richtung Reaktorwand wandert, im unteren Bereich des Mediums in Richtung Zentrum läuft. Die zweite Kontaktlinie, welche sich im oberen Bereich des Mediums in Richtung Zentrum ausbreitet, breitet sich im unteren Bereich des Mediums in Richtung Reaktorwand

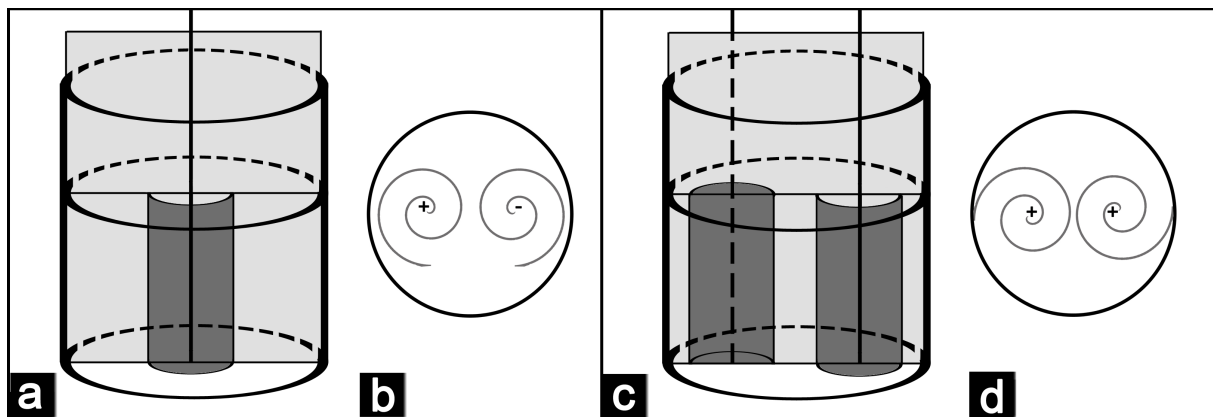


Abbildung 7.2.: Initiierung eines geraden Scrollwellen-Paares mit der Partitionsmethode. (a) Schematische Darstellung der Erzeugung von entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen. Der Silberdraht wird in der Mitte des Reaktors entlang der Folie eingeführt. Die sich in beide Richtungen ausbreitenden Kontaktlinien der Wellenfront wickeln sich beim Entfernen der Folie zu entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen auf. (b) In der Draufsicht sind zwei Spiralwellen mit unterschiedlichen topologischen Ladungen zu erkennen. (c) Schematische Darstellung der Erzeugung von gleichsinnig rotierenden Scrollwellen. Zwei Silberdrähte werden auf den gegenüberliegenden Seiten der Folie in der Nähe des Randes des Reaktors eingeführt. Es entstehen zwei Wellenfronten mit jeweils zwei Kontaktlinien. Zwei Kontaktlinien laufen in Richtung Reaktorwand und zwei in Richtung Zentrum. Nachdem die äußeren Kontaktlinien sich mit der Reaktorwand verankert haben, wird die Folie entfernt. Die verbleibenden zwei offenen Wellenkanten im Zentrum wickeln sich dann zu gleichsinnig rotierenden Scrollwellen auf. (d) In der Draufsicht sind zwei Spiralwellen mit gleicher topologischen Ladungen zu erkennen.

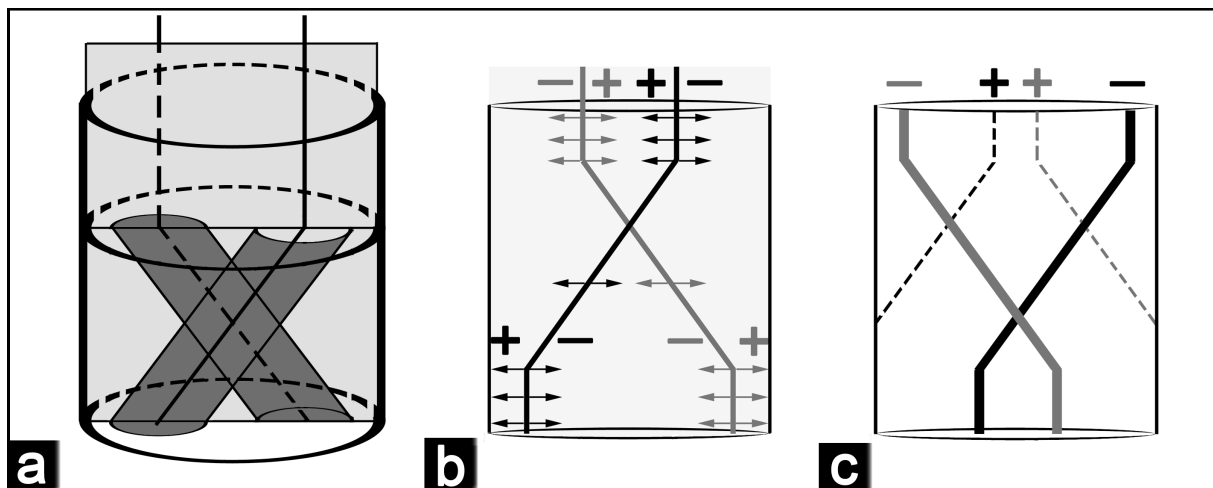


Abbildung 7.3.: Initiierung von überkreuzten Scrollwellen mit der Partitionsmethode. (a) Schematische Darstellung der Erzeugung von gleichsinnig rotierenden, überkreuzten Scrollwellen. Zwei Silberdrähte werden auf den gegenüberliegenden Seiten der Folie eingeführt. Es entstehen zwei schräge Wellenfronten mit jeweils zwei Kontaktlinien. (b) Schematische Darstellung der gebogenen Silberdrähte (schwarz und dunkelgrau) zur Erzeugung zweier überkreuzter Scrollwellen. Die Drähte sind so gebogen, dass der Abstand zwischen ihnen im oberen Bereich kleiner ist als im unteren Bereich. Die Pfeile markieren die Ausbreitungsrichtung der Wellenfronten. Über den Wellenkanten ist die topologische Ladung der Scrollwellen eingezeichnet, die die Scrollwellen hätten, sobald die Folie entfernt wird. (c) Nachdem Entfernen der Folie wickeln sich im Zentrum zwei überkreuzte Scrollwellen auf. Die Scrollwellen, die am Rand verankert sind, verschwinden im Laufe der Zeit.

aus. Die Kontaktlinien der Wellenfront auf der gegenüberliegenden Seite der Folie verhalten sich genauso. Sobald die Folie entfernt wird, entstehen zwei Paar überkreuzter Scrollwellen. Durch eine geschickte Biegung der Silberdrähte lassen sich zwei der vier Scrollwellen eliminieren. Die Silberdrähte werden so angeordnet, dass der Abstand zwischen den Drähten im oberen Bereich des Mediums kleiner als im unteren Bereich des Mediums ist (Abbildung 7.3 b). Der Schnittpunkt der beiden überkreuzten Drähte wird dadurch vom Zentrum des Mediums in den oberen Bereich versetzt. Der größere Abstand zwischen den Drähten am Boden bewirkt dort eine Verringerung des Abstandes der Drähte zur Reaktorwand. Die nach außen laufenden Kontaktlinien berühren die Reaktorwand im unteren Bereich somit früher als die nach außen laufenden Kontaktlinien im oberen Bereich. Kurz bevor die Kontaktlinien die Reaktorwand im oberen Bereich berühren, wird die Folie aus dem Medium entfernt. Das Ergebnis sind zwei gleichsinnig rotierende überkreuzte Scrollwellen (Abbildung 7.3 c). Die zwei Kontaktlinien, welche im oberen Bereich in Richtung Zentrum gelaufen sind, sind mit der seitlichen Reaktorwand verbunden und verschwinden im Laufe der Zeit.

8. Versuchsaufbau

8.1. Versuchsaufbau für 2D-Messungen

Experimente im zweidimensionalen Medium dienen als Referenz für Untersuchungen im dreidimensionalen Medium. Die verwendeten BZ-Rezepturen und die entsprechenden Verhaltensweisen der Spiralwellen konnten in einem speziell angefertigten Plexiglas-Reaktor studiert werden [120]. Der Reaktor besteht aus zwei quadratischen und durchsichtigen Plexiglasscheiben, die fest miteinander verschraubt sind. In eine der beiden Scheiben ist eine Aussparung gefräst, so dass sich ein Reaktorvolumen von $40 \times 40 \times 0,3 \text{ mm}^3$ ergibt. Der Reaktor lässt sich über einen keilförmigen Zugang mit einer Pipette befüllen. Durch einen Keil aus Plexiglas lässt sich der Zugang verschließen, so dass kein Sauerstoff aus der Atmosphäre in den Reaktor eindringen kann.

Der Reaktor wird für die Erzeugung einer Spiralwelle bis zur Hälfte mit flüssigen BZ-Medium (ca. $250 \mu\text{l}$) befüllt. Sobald das flüssige BZ-Medium geliert und in den reduzierten Zustand übergeht, kann eine Erregungswelle an der linken oder rechten Kante des Reaktors, durch das Eintauchen eines polierten Silberdrahts (0,25 mm Durchmesser), ausgelöst werden (Abbildung 8.1 a). Die entstandene Wellenfront breitet sich im Medium halbkreisförmig aus. Der Teil der Wellenfront, welcher sich in Richtung Reaktorwand ausbreitet, verankert sich mit dieser, sobald die Front die Wand berührt (Abbildung 8.1 b). Der andere Teil der Wellenfront breitet sich in Richtung Zentrum des Mediums aus. Wenn die Wellenfront sich im Zentrum des Reaktors befindet, wird das verbliebene Reaktorvolumen mit BZ-Medium aufgefüllt (Abbildung 8.1 c). Die vorhandene Wellenfront diffundiert in das dazugekommene Medium, wodurch sich das Ende der Wellenfront langsam aufwickelt (Abbildung 8.1 e,f). Es entsteht eine Spiralwelle.

Für die Beobachtung wird der Reaktor in eine Vorrichtung platziert, in der eine Lichtquelle den Reaktor von unten beleuchtet, während eine Kamera die zeitliche Entwicklung der Spiralwelle von oben filmt. Als Lichtquelle dient ein Multimedia LCD Projektor (Hitachi CP-S860) und als Kamera eine monochrome CCD Kamera von Hamamatsu (Hamamatsu C3077 mit Nikon AF Nikkor Objektiv, Brennweite 28 - 105 mm, Lichtstärke 1:3). Die Lichtintensität am Ort des Reaktors beträgt $\sim 0,1 \text{ mW cm}^{-2}$. Die effektive Auflösung der von der Kamera aufgezeichneten Bilder wird vor jeder Versuchsreihe durch die Aufnahme eines Testbildes (Millimeterpapier) bestimmt. Alle Experimente wurden bei $22 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Temperatur im Labor wurde durch die Klimaanlage konstant gehalten. Die Aufzeichnung der Spiralwellen erfolgte alle 2 Sekunden mit der Software „Dishwatcher“ von J. Tusch und U. Storb.

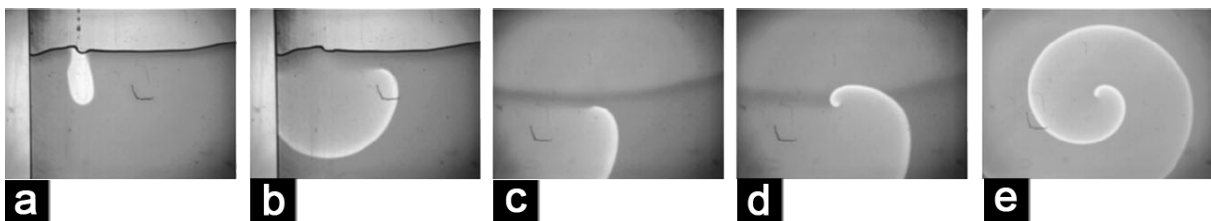


Abbildung 8.1.: Partitionsmethode für die Erzeugung einer Spiralwelle im zweidimensionalen Medium. (a) Anregung einer Wellenfront (in weiß dargestellt) in einem bis zur Hälfte befüllten Reaktor. Die dunkle Linie repräsentiert die Grenzfläche des BZ-Mediums, welches selbst grau dargestellt ist. Ein Ende der Wellenfront verankert sich an der Reaktorwand, während sich das andere Ende der Wellenfront in Richtung Zentrum ausbreitet (b). Sobald die Wellenfront das Zentrum des Reaktors erreicht, wird der Reaktor mit weiterem BZ-Medium aufgefüllt (c). Das offene Wellenende beginnt sich aufzuwickeln (d) und bildet eine Spiralwelle (e) [120].

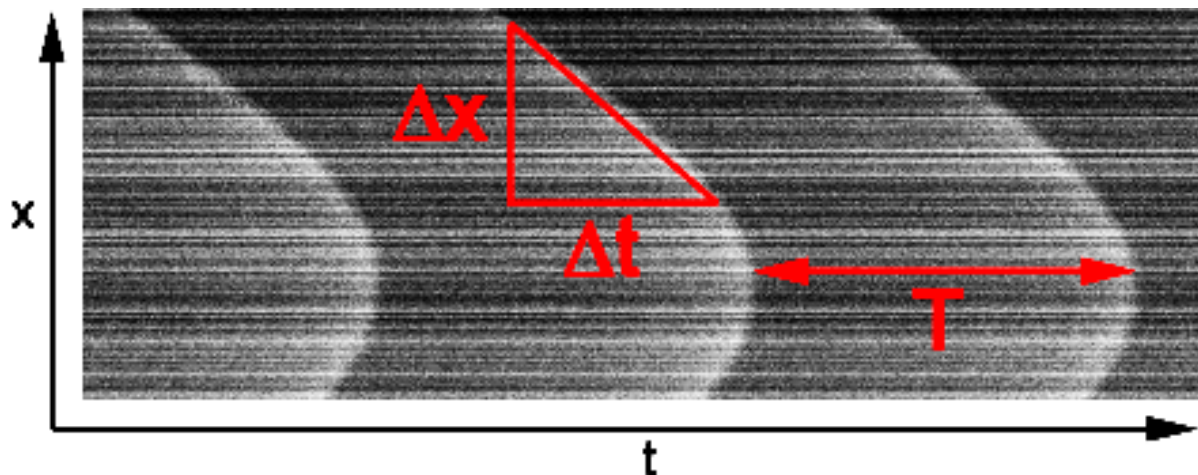


Abbildung 8.2.: Raum-Zeit-Plot (x,t -Plot) für die Bestimmung der Periodendauer T und der Ausbreitungsgeschwindigkeit c einer Spiralwelle. Die Periodendauer entspricht dem Abstand zwischen zwei Wellenfronten und die Ausbreitungsgeschwindigkeit ergibt sich aus dem Anstieg einer Wellenfront.

8.1.1. Bestimmung der Kenngrößen einer Spiralwelle

Bei der Analyse der aufgezeichneten Bilder werden eventuelle Störungen durch Hintergrundsubtraktion reduziert. Dafür werden die zu untersuchenden Bilder übereinandergelegt und die durchschnittlichen Grauwerte werden für jeden Pixel berechnet. Die Grauwerte des so definierten Hintergrundbildes werden dann von den Originalaufnahmen abgezogen. Für die Erhöhung des Kontrastes werden die minimalen und maximalen Grauwerte der Aufnahmen bestimmt. Im Anschluss daran werden die jeweiligen Grauwertistogramme auf den vollen möglichen Grauwertbereich gestreckt.

Die Ermittlung der Spiralspitzen trajektorie erfolgt durch das sukzessive Übereinanderlegen zweier aufeinanderfolgender Bilder. Der sich so ergebende Schnittpunkt der Konturen der Spiralwellen offenbart den Ort der höchsten Krümmung, die Koordinaten der Spiralspitze. Die Speicherung der Schnittpunkt koordinaten ermöglicht die Darstellung der Trajektorie der Spiralwelle. Die Rekonstruktion der Spiralspitzen trajektorie erfolgt über ein in IDL (Interactive Data Language, ITT VIS) von D. Goldschmidt geschriebenen Programm (*new_tipfind20.pro*).

Für die Bestimmung der Periodendauer der Spiralwelle wird eine beliebige Ein-Pixelbreite horizontale oder vertikale Linie in den Aufnahmen über die Zeit beobachtet. Das Zusammenfügen zeitlich aufeinanderfolgender Linien ergibt einen Raum-Zeit-Plot. Die Vermessung der Abstände der Wellenfronten in diesem Plot entspricht der Periodendauer T (Abbildung 8.2). Die Ausbreitungsgeschwindigkeit c errechnet sich aus dem Anstieg der Wellenfront im x,t -Plot. Aus der Periodendauer und der Ausbreitungsgeschwindigkeit lässt sich die Wellenlänge λ ermitteln:

$$c = \frac{\Delta x}{\Delta t} \quad (8.1)$$

$$\lambda = cT \quad (8.2)$$

8.2. Versuchsaufbau für 3D-Messungen

Die Untersuchung dreidimensionaler Erregungswellen erfolgt in einer tomografischen Apparatur (Abbildung 8.3). Bei dieser Apparatur sind Lichtquelle und Kamera fixiert, während die zu untersuchende Probe gedreht wird. In der medizinischen tomografischen Bildgebung wird der Patient fixiert, während Strahlungsquelle samt Detektor um den Patienten gedreht werden. Beiden Varianten liegen dieselben Prinzipien zugrunde.

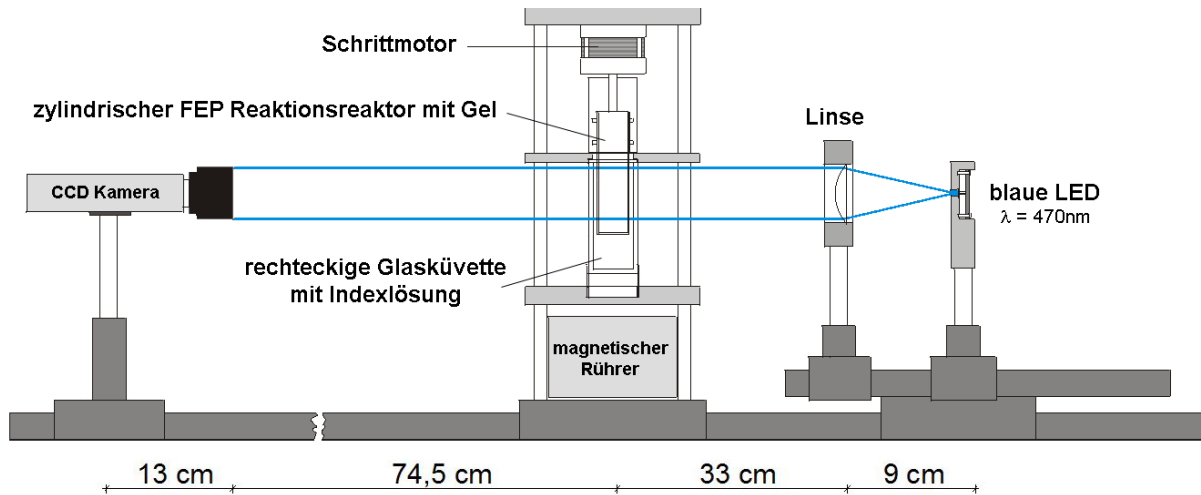


Abbildung 8.3.: Schematische Darstellung des Aufbaus der tomografischen Apparatur [117]. Der komplette Aufbau befindet sich auf einer optischen Bank, in dessen Zentrum ein „tomografischer Turm“ platziert ist. In diesem Turm befindet sich der Reaktor mit dem BZ-Medium, welches über einen Schrittmotor gedreht werden kann. Als Lichtquelle dient eine blaue LED. Die Projektionen werden über eine CCD-Kamera aufgezeichnet und auf einem Computer gespeichert.

Die Erregungswellen sind durch eine hohe Ferriinkonzentration gekennzeichnet. Das Absorptionsmaximum von Ferriin liegt bei $\lambda = 590 \text{ nm}$ und erscheint somit blau. Für die Erhöhung der Sichtbarkeit der 3D-Strukturen und für eine Verbesserung des Kontrastes wird die zu untersuchende Probe von blauem Licht durchleuchtet. Als Lichtquelle dient eine blaue LED mit einem Intensitätsmaximum bei $\lambda = 470 \pm 50 \text{ nm}$, einer Lichtstärke von 11000 mcd und einem Abstrahlwinkel von 15° . Die Lichtintensität am Ort des Reaktors beträgt $\sim 1,0 \text{ mW cm}^{-2}$. Das transmittierte Licht wird von einer monochromen CCD-Kamera der Marke Hamamatsu (Model XC-ST70CE mit einem Scansystem von $50 \text{ Frames Sekunde}^{-1}$ und einer Auflösung von $768 \times 572 \text{ Pixel}^2$) aufgefangen. An der Kamera ist ein Objektiv von Nikon mit einer Brennweite von 85 mm und einer Lichtstärke von $1:2$ angebracht. Das Objektiv enthält eine Blende, mit der sich der Lichtdurchlass regeln lässt. Die Auflösung der Kamera beträgt $0,1 \text{ mm Pixel}^{-1}$. Über einen Videoausgang an der Kamera wird das digitalisierte Signal sowohl auf einen Monitor als auch direkt in einen Computer geleitet (via Framegrabbercard von Matrox Pulsar, 8 bit Pixel^{-1}), in dem es dann gespeichert wird. Für eine gleichmäßige und parallele Durchleuchtung befindet sich eine Sammellinse (Brennweite $f = 10 \text{ cm}$, Durchmesser 4 cm) zwischen der LED und der Probe. Bei der tomografischen Untersuchung wird das BZ-Medium unter verschiedenen Winkeln betrachtet, so dass das BZ-Medium in einem zylindrischen Reaktor eingebettet wird. Licht wird beim Durchgang von einem Medium in ein anderes mit verschiedenen Brechungsindizes gebrochen. Diese Lichtbrechungen führen bei der späteren Rekonstruktion zu Störungen. Zur Vermeidung dieser Störungen wird der Reaktor in eine rechteckige Küvette aus Fensterglas ($30 \times 30 \times 70 \text{ mm}$, Wandstärke 2 mm) getaucht, in der sich eine Flüssigkeit zum Abgleich des Brechungsindex befindet. Besitzen BZ-Medium, zylindrischer Reaktor und Flüssigkeit den gleichen Brechungsindex, wird paralleles Licht beim Durchgang durch diese Medien nicht gebrochen und Störungen werden reduziert. Der zylindrische Reaktor (Durchmesser 21 mm , Wandstärke $0,7 \text{ mm}$, unten durch einen Teflonboden begrenzt) besteht aus FEP (Perfluorethylenpropylen) und ist an einem Schrittmotor fixiert, welcher den Zylinder um seine Mittelachse rotieren lässt. Die Brechungsindizes des FEP Reaktors, des BZ-Mediums und der Indexlösung betragen $1,344$, $1,339$ und $1,339$. Die Indexlösung besteht aus 230 mM Kaliumsulfat (*Merck*) und $0,1 \text{ mM}$ Ferroin. Das Ferroin in der Indexlösung gleicht die optische Dichte der Flüssigkeit an die des BZ-Mediums an. Ohne das Ferroin in der Indexlösung würde das ausgesandte Licht der LED beim Durchgang durch das Zentrum des Reaktors stärker abgeschwächt werden als am Rand des Reaktors. Dies hätte eine Überbelichtung des Randbereichs des Reaktors zur Folge.

Vor dem Beginn jeder Messung wird die Kamera auf ein feinmaschiges Gitter fokussiert, an dessen Ort sich später die Probe befindet. Die Temperatur im Labor, bei der alle Experimente durchgeführt wurden, lag bei $22\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$. Die Temperatur im Labor wurde durch eine Klimaanlage konstant gehalten.

Die Software für die Bildaufzeichnung und die Ansteuerung des Schrittmotors wurde in der Programmiersprache C und das grafische Interface für den PC in LabVIEW (National Instruments) von U. Storb geschrieben. Während einer Aufnahme dreht der Schrittmotor den Reaktor um 180° , wobei alle $1,8^\circ$ eine Aufnahme gespeichert wird. Insgesamt werden während der 180° -Drehung 100 Projektionen aufgezeichnet. Diese Projektionen werden als eine Stapeldatei (*Multipage-TIFF*) gespeichert. Die Dauer für eine komplette Aufnahme beträgt 4 Sekunden. Nach jeder Aufnahme findet eine Pause von 6 Sekunden statt, bevor eine neue Aufnahme begonnen wird. Der Abstand zwischen den tomografischen Aufnahmen beträgt somit 10 Sekunden. Die schichtweise Rekonstruktion der Messdaten aus den 2D-Projektionen erfolgt über ein in IDL von U. Storb geschriebenes Programm (*tomo_recon.pro*), welches die inverse diskrete Radontransformation mit einer linearen Interpolation durchführt. Jedes Schichtbild entspricht einer x, y -Ebene für eine bestimmte Mediumhöhe z und wird als Stapeldatei abgespeichert. Die Schichtbilder sind Grauwertbilder mit einer Helligkeitsauflösung von 256 Stufen (8 Bit). Helle Bereiche in diesen Bildern entsprechen einer hohen Ferriinkonzentration und markieren somit die Wellenstrukturen. 3D-Strukturen können durch Flächen gleicher Konzentration (Isokonzentrationsflächen) visualisiert werden. Die Berechnung der Isokonzentrationsflächen erfolgt über den *Marching Cubes*-Algorithmus [121].

8.2.1. Bestimmung der Kenngrößen von Scrollwellen

Die Periodendauer T einer Scrollwelle setzt sich aus den Periodendauern der Spiralwellen in den einzelnen Ebenen z zusammen. Im ersten Schichtbild $z = 0$ wird der Grauwert der Wellenfront der Spiralwelle mit der dazugehörigen Position markiert (5×5 Pixel²). Eine in IDL geschriebene Software von C. Luengviriya (*period_overlay.pro*) ermittelt die Positionen der Grauwerte der Wellenfront in den restlichen Schichtbildern z und speichert diese ab. Danach vergleicht das Programm die Grauwerte und Positionen der nachfolgenden tomografischen Aufnahmen. Sobald Grauwert und Position einer nachfolgenden Aufnahme mit der ersten übereinstimmen, stoppt das Programm und speichert die Anzahl der verglichenen Bilder. Die Periodendauer ergibt sich aus der Anzahl der Bilder multipliziert mit dem zeitlichen Abstand zwischen den tomografischen Aufnahmen (10 Sekunden).

Die Wellenlänge λ einer Scrollwelle ergibt sich aus den Wellenlängen der Spiralwellen in den einzelnen Schichtbildern z . Die Größe der Wellenlänge wird durch die Vermessung des Abstandes zweier aufeinanderfolgender Wellenfronten bestimmt. Aus der Breite der Wellenfronten in den tomografischen Schichtbildern wird der Fehler der Wellenlänge mit $\Delta\lambda \pm 0,3$ mm abgeschätzt. Das Filament einer geraden Scrollwelle wird aus den rekonstruierten 2D-Schichtbildern bestimmt. Jede dieser Schichten zeigt eine Spiralwelle. Die Ermittlung der Filamentposition erfolgt durch eine Überlagerung der Grauwert-Schichtbilder, die einer Rotationsperiode entsprechen (Abbildung 8.4 a). Die Überlagerung der hellen Wellenfronten deckt den dunklen Kernbereich der Spiralwelle auf, dessen Kanten durch einen Sobel-Filter detektiert werden. Die x, y -Koordinaten des Schwerpunktes des Kernbereichs legen die Position des Filaments fest. Die Wiederholung der Prozedur für alle Ebenen z der Scrollwelle definiert das Filament der Scrollwelle. Die entsprechende Software wurde von C. Luengviriya in IDL geschrieben (*overlay_AOI.pro*). Die Koordinaten der Filamente können dann sowohl als Isokonzentrationslinien als auch in Darstellungsprogrammen, wie Origin von OriginLab dargestellt werden.

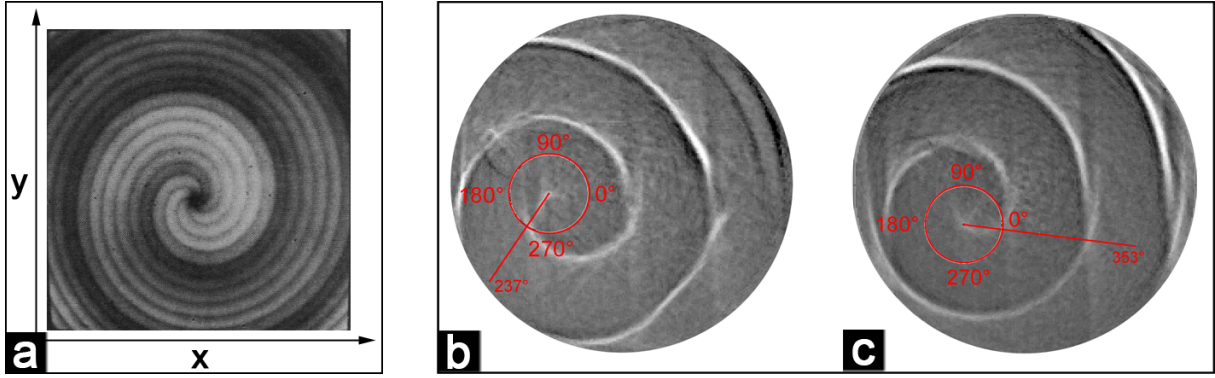


Abbildung 8.4.: (a): Überlagerung von sechs Bildern ein und derselben Spiralwelle zu verschiedenen, aufeinanderfolgenden Zeitpunkten. Der dunkle Bereich im Zentrum der Spiralwellen ist der Kernbereich, um den die Spiralwelle rotiert [122].
 (b) und (c): Bestimmung des Phasenwinkels ϕ einer verdrillten Scrollwelle für zwei verschiedene Höhen z . Die Wellenfront ist weiß und das umliegende erregbare BZ-Medium ist in Grautönen dargestellt. Für die Bestimmung der Phase wird ein Einheitskreis (rot markiert) mit festem Durchmesser auf die Spiralspitze gelegt. Von der Spiralspitze wird dann eine Gerade zum Schnittpunkt der Wellenfront mit dem Einheitskreis gezogen. Der dadurch definierte Winkel entspricht dem Phasenwinkel ϕ . Die Phase einer verdrillten Scrollwelle beträgt im oberen Bereich des Mediums (b) $\phi = 237^\circ$ und 3 mm darunter (c) $\phi = 353^\circ$. Die Scrollwelle ist daher innerhalb dieser 3 mm um $\Delta\phi = 116^\circ$ verdrillt.

Auf der Grundlage der (x,y,z) -Filamentkoordinaten kann die Länge des Filaments L als die Summe der Betragsvektoren \mathbf{l}_k von Schicht zu Schicht bis zur Gesamthöhe des Mediums L_z ermittelt werden:

$$L = \sum_{k=0}^N |\mathbf{l}_{k,k+1}| \quad (8.3)$$

$$|\mathbf{l}_{k,k+1}| = \sqrt{(x_{k+1} - x_k)^2 + (y_{k+1} - y_k)^2 + (z_{k+1} - z_k)^2} \quad (8.4)$$

wobei $k = 0, 1, \dots, N$ und L_z gegeben ist durch $L_z = N \cdot 0,1$ mm.

Für eine verbesserte Analyse und Darstellung der Struktur der Filamente können die x - und y -Koordinaten der Filamente über die Höhe z geglättet werden. Diese Glättung erfolgt durch gleitenden Mittelwerte. Bei der Berechnung gleitenden Mittelwerte wird ein Datensatz erstellt, welcher sich aus den Mittelwerten gleichgroßer Untermengen der ursprünglichen Datenpunktmenge zusammensetzt. Die Anzahl der gleitenden Mittelwerte werden über eine zuvor festgelegte Spannweite q (Fenster) berechnet. Dieses Fenster wird dann überlappend über die Höhe z verschoben:

$$u(z) = \frac{1}{2Q+1} [x(z+Q) + x(z+Q-1) + \dots + x(z-Q)] \quad (8.5)$$

$$v(z) = \frac{1}{2Q+1} [y(z+Q) + y(z+Q-1) + \dots + y(z-Q)] \quad (8.6)$$

wobei $u(z)$ dem geglätteten Wert vom Datenpunkt $x(z)$ in der Ebene z entspricht, Q bezeichnet die Anzahl der Nachbarnpunkte auf beiden Seiten von $u(z)$ und $2Q+1 = q$ ist die Fensterbreite. Für die Werte der Fensterbreite werden natürliche ungerade Zahl verwendet.

8. Versuchsaufbau

Bei einer Spannweite von $q = 5$ werden die geglätteten Wert wie folgt ermittelt:

$$\begin{aligned} u_0 &= x_0 \\ u_1 &= (x_0 + x_1 + x_2)/3 \\ u_2 &= (x_0 + x_1 + x_2 + x_3 + x_4)/5 \\ u_3 &= (x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5)/5 \\ &\vdots \end{aligned}$$

Für die Glättung der x - und y -Koordinaten der Filamente wird die MATLAB-Routine „smooth“ mit einer Spannweite von $q = 25$ Pixeln verwendet. Das Ergebnis sind geglättete Koordinaten u, v , welche mit den ursprünglichen z -Koordinaten ein „approximiertes Filament“ bilden. Durch einen Vektorplot von den Koordinaten (u, v, z) des „approximierten Filament“ zu den Koordinaten (x, y, z) des originalen Filament kann beispielsweise eine helikale Struktur eines Filaments offengelegt werden (siehe Abbildung 9.18 a und b).

Die Sichtbarkeit der Struktur kann durch eine Verdopplung der relativen Längen der Vektoren erreicht werden. Die kartesischen Koordinaten der Vektoren, die sich aus dem Koordinatensatz der ursprünglichen (x, y, z) - und geglätteten (u, v, z) -Koordinaten ergeben, lassen sich durch die MATLAB-Routine „cart2pol“ in Polarkoordinaten überführen. Bei der Transformation ergibt sich der Radius r aus $r = \sqrt{(x - u)^2 + (y - v)^2}$ und der Phasenwinkel Ψ aus $\Psi = \arctan((y - v)/(x - u))$ für jede Ebene z .

Bei der Untersuchung von Scrollwellen-Paaren lässt sich mit den Koordinaten der Filamente der kartesische Abstand zwischen diesen Filamenten berechnen. Der Abstand zwischen zwei Filamenten in einer bestimmten Höhe z entspricht dem Abstand zwischen den Spiralkernen in den x, y -Ebenen in dieser Höhe z . Der Abstand d_{AB} zwischen Filament A und Filament B in einer bestimmten Höhe z ist somit der Betrag des Vektors \mathbf{d}_{AB} , welcher die beiden Kerne (x_A, y_A) und (x_B, y_B) verbindet:

$$d_{AB} = \sqrt{(x_A - x_B)^2 + (y_A - y_B)^2} \quad (8.7)$$

Die Phase ϕ entlang des Filaments wird aus den rekonstruierten 2D-Schichtbildern bestimmt. In jeder Ebene z wird ein Einheitskreis mit konstantem Durchmesser (50 Pixeln bzw. 5 mm) und mit einem Koordinatensystem von 0 bis 2π gelegt. Der Mittelpunkt des Einheitskreises befindet sich genau auf der Spiralspitze und bildet den Ursprung des Koordinatensystems. Nun wird eine Linie vom Koordinatenursprung (der Spiralspitze) zum Einheitskreis gezogen, bei der die Wellenfront den Einheitskreis schneidet. Der Winkel, der durch die Gerade definiert wird, entspricht dem Phasenwinkel ϕ für eine bestimmte Höhe z (Abbildung 8.4 b,c). Der Fehler des Phasenwinkels wird mit $\Delta\phi \pm 5^\circ$ abgeschätzt.

Die Abtragung des Phasenwinkels ϕ auf der Abszissenachse und der Höhe z auf der Ordinatenachse gibt die Verdrillung einer Scrollwelle zu einem bestimmten Zeitpunkt wieder. Sofern die Scrollwelle noch nicht komplett vom Deckel bis zum Boden des Reaktors verdrillt ist, ergeben sich zwei Geraden als Graph (siehe Abbildung 9.6). In dem Bereich, in dem die Scrollwelle verdrillt ist, ändert sich die Phase ϕ linear mit der Höhe z . In dem Bereich, in dem die Scrollwelle nicht verdrillt und somit gerade ist, bleibt ϕ annähernd konstant während sich z ändert. Der Punkt z_T , bei dem sich der Anstieg zwischen den beiden Geraden ändert, markiert die z -Ebene, bis wohin die Scrollwelle verdrillt ist. Die Phasenänderung entlang der z -Achse wird durch eine Regression der Geraden:

$$z = m\phi + n \quad (8.8)$$

ermittelt. Der inverse Anstieg m^{-1} dieser Geradengleichung entspricht der Verdrillungsrate ω der Scrollwelle. Die Ausdehnung H_T einer einzelnen Verdrillung/Twists entlang der z -Achse

ergibt sich aus der Multiplikation der Verdrillungsrate mit 360° . Die Gesamtverdrillung ω_g der Scrollwelle berechnet sich aus der Verdrillungsrate ω multipliziert mit der Höhe z_T , bis wohin die Scrollwelle verdrillt ist. Die Anzahl der Verdrillungen T_ω um jeweils 2π resultiert aus der Gesamtverdrillung ω_g dividiert durch 360° :

$$\omega = m^{-1} \quad (8.9)$$

$$H_T = 360^\circ \cdot \omega \quad (8.10)$$

$$\omega_g = z_T \cdot \omega \quad (8.11)$$

$$T_\omega = \frac{\omega_g}{360^\circ} \quad (8.12)$$

Bei der Untersuchung gekreuzter Scrollwellen sind die Filamente zueinander geometrisch verkippt, wodurch sie nicht mehr parallel zur z -Achse des Reaktors verlaufen. Daher können Filamente entstehen, die an der seitlichen Reaktorwand verankert sind. Dies wiederum kann zur Folge haben, dass Teile der Filamente streckenweise nur in einer x,y -Ebene verlaufen. Eine Ermittlung der Filamentposition durch eine Überlagerung der rekonstruierten Schichtbilder über eine Periode würde in diesen Bereichen nicht mehr die Positionen der Filamente aufdecken. Die zuvor beschriebene Methode der Filamentrekonstruktion ist daher nur noch bedingt oder überhaupt nicht bei schräg verlaufenden Filamenten anwendbar.

Bevor die Datensätze gekreuzter Scrollwellen ausgewertet werden, wird der Verlauf der Spirallwellen in den rekonstruierten Schichtbildern (x,y -Ebenen) über die Höhe z kontrolliert. Sollte die Verkipfung der Filamente nicht parallel zur y -Achse verlaufen (Abbildung 8.5 a), wird der komplette Datensatz gedreht bis die Verkipfung parallel zur y -Achse ausgerichtet ist (Abbildung 8.5 b). Dieser Schritt ist zum einen notwendig um den Winkel der Verkipfung der Filamente genau zu ermitteln und zum anderen bewirkt die Ausrichtung des Datensatzes, dass das Auslesen der Koordinaten der Filamente nicht aus perspektivisch verzerrten Daten erfolgt.

Abbildung 8.6 zeigt rekonstruierte Schichtbilder von drei Scrollwellen-Paaren mit unterschiedlich verkippten Filamenten aus verschiedenen Perspektiven. Die durch den Rekonstruktionsalgorithmus erzeugten Schichtbilder entsprechen x,y -Ebenen (Abbildung 8.6 Reihe a,b,c), welche in Abhängigkeit von der Höhe z betrachtet werden können. Eine Umsortierung der Schichtbilder ermöglicht die Darstellung von x,z -Ebenen in Abhängigkeit von der Breite y (Abbildung 8.6 Reihe d,e,f) oder y,z -Ebenen in Abhängigkeit von der Breite x (Abbildung 8.6 Reihe g,h,i).

Die Koordinaten verkippter Filamente werden sowohl aus den x,y -Ebenen als auch aus den x,z -Ebenen ermittelt. Die Bestimmung der Filamentkoordinaten aus diesen zwei Perspektiven erhöht zum einen die Genauigkeit der Koordinaten und zum anderen wird sichergestellt, dass es mindestens eine Perspektive gibt, in der Spiralstrukturen gut zu erkennen sind. Die verkippten Filamenten in Abbildung 8.6 (Spalte b,e,h) sind an der oberen und unteren Grenzflächen des Reaktionsmediums verankert und es sind sowohl in den x,y -Ebenen als auch in den x,z -Ebenen Spiralstrukturen zu erkennen. Die Filamente in Abbildung 8.6 (Spalte c,f,i) sind dagegen mit der seitlichen Reaktorwand verankert und es sind nur deutliche Spiralstrukturen in den x,z -Ebenen festzustellen.

Die einzelnen Schichtbilder werden mit einem Grafikprogramm, z.B. ImageJ von W. Rasband, betrachtet, wobei die Koordinaten der Spiralspitzen durch die Markierung mit dem Mauszeiger ausgelesen und in einer Textdatei gespeichert werden. Das Auslesen der Koordinaten erfolgt schichtweise, alle 5 Ebenen ($\hat{=}$ Abstand von 5 px bzw. 0,5 mm).

Der Winkel der Verkipfung zwischen den Filamenten ist eine wichtige Kenngröße. Eine Voraussetzung für die Bestimmung der Winkel ist, dass beide Filamente in zueinander parallelen Ebenen verlaufen. Dies ist im Allgemeinen durch den Initiierungsprozess gewährleistet. Nur wenn die Filamente oder zumindest die Filamentabschnitte, welche überkreuzt sind, in parallelen Ebenen verlaufen, erzeugt eine Projektion der Filamente auf eine Ebene den unverzerrten Winkel der Verkipfung.

Die Projektionsebene der überkreuzten Filamente entspricht einer y,z -Ebene, der Ebene, in der sich die PET-Folie während der Initiierung befand. Damit keine perspektivisch verzerrten

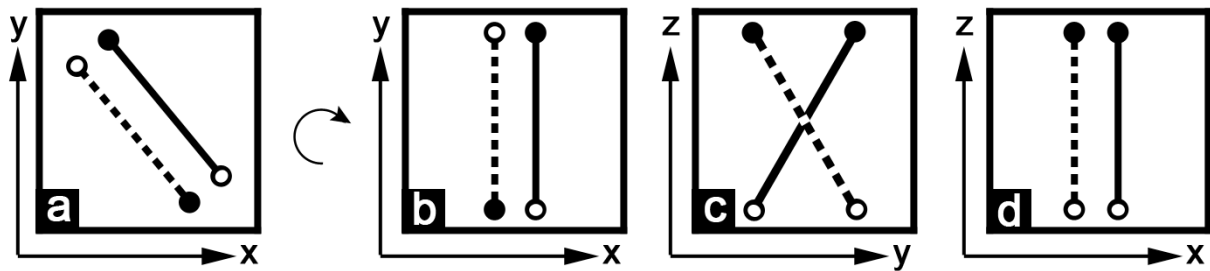


Abbildung 8.5.: Schematische Darstellung verkippter Filamente im Reaktor. Ein Filament ist als gestrichelte Linie und das andere ist als durchgezogene Linie dargestellt. Die Punkte an den Enden der Linien markieren den Ort der Filamentenden im Reaktor. Ein schwarzer Punkt bezeichnet das obere Ende und ein weißer Punkt das untere Ende eines Filaments. Bevor die Koordinaten der Filamente ausgelesen werden, wird der ursprüngliche Datensatz (a) so gedreht, dass die Verkipfung der Filamente parallel zur y -Achse orientiert ist (b). In der y,z -Ebene (c) ist dann der unverzerrte Winkel zwischen den Filamenten sichtbar. Sowohl in der Draufsicht, der x,y -Ebene (b), als auch in der seitlichen Ansicht, der x,z -Ebene (d), ist zu erkennen, dass beide Filamente in parallelen Ebenen zueinander verlaufen.

Winkel bei der Projektion auf die y,z -Ebene abgebildet werden, wird wie zuvor beschrieben der Datensatz ausgerichtet, so dass die Verkipfung parallel zur y -Achse verläuft (Abbildung 8.5 b). Die auf eine y,z -Ebene projizierten Filamente (Abbildung 8.5 c) entsprechen zwei sich schneidenden Geraden, die am Schnittpunkt vier Winkel erzeugen, welche in der Summe 360° ergeben. Die Winkel am Schnittpunkt werden innerhalb eines Kreissegmentes bestimmt. Dazu wird ein Kreis mit einem festen Durchmesser von 40 Pixel ($\hat{=}$ 4 mm) auf die Projektionsebene gelegt, wobei sich der Mittelpunkt des Kreises auf dem Schnittpunkt der überkreuzten Filamente befindet. Damit es auch beim Auslesen der Winkel aus der Projektionsebene zu keiner perspektivischen Verzerrung kommt, besitzen Abszissen- und Ordinatenachse den gleichen Maßstab (siehe Abbildung 11.6). Die Winkel zwischen den verkippten Filamenten werden mit einem Grafikprogramm, z.B. ImageJ, bestimmt, wobei der Fehler mit $\Delta\rho \pm 5^\circ$ abgeschätzt wird. Das Auslesen des Schnittwinkels ρ der Geraden A und B mit ihren Richtungsvektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} erfolgt über die Gleichung:

$$\rho = \arccos\left(\frac{\mathbf{a}\mathbf{b}}{|\mathbf{a}||\mathbf{b}|}\right) \quad (8.13)$$

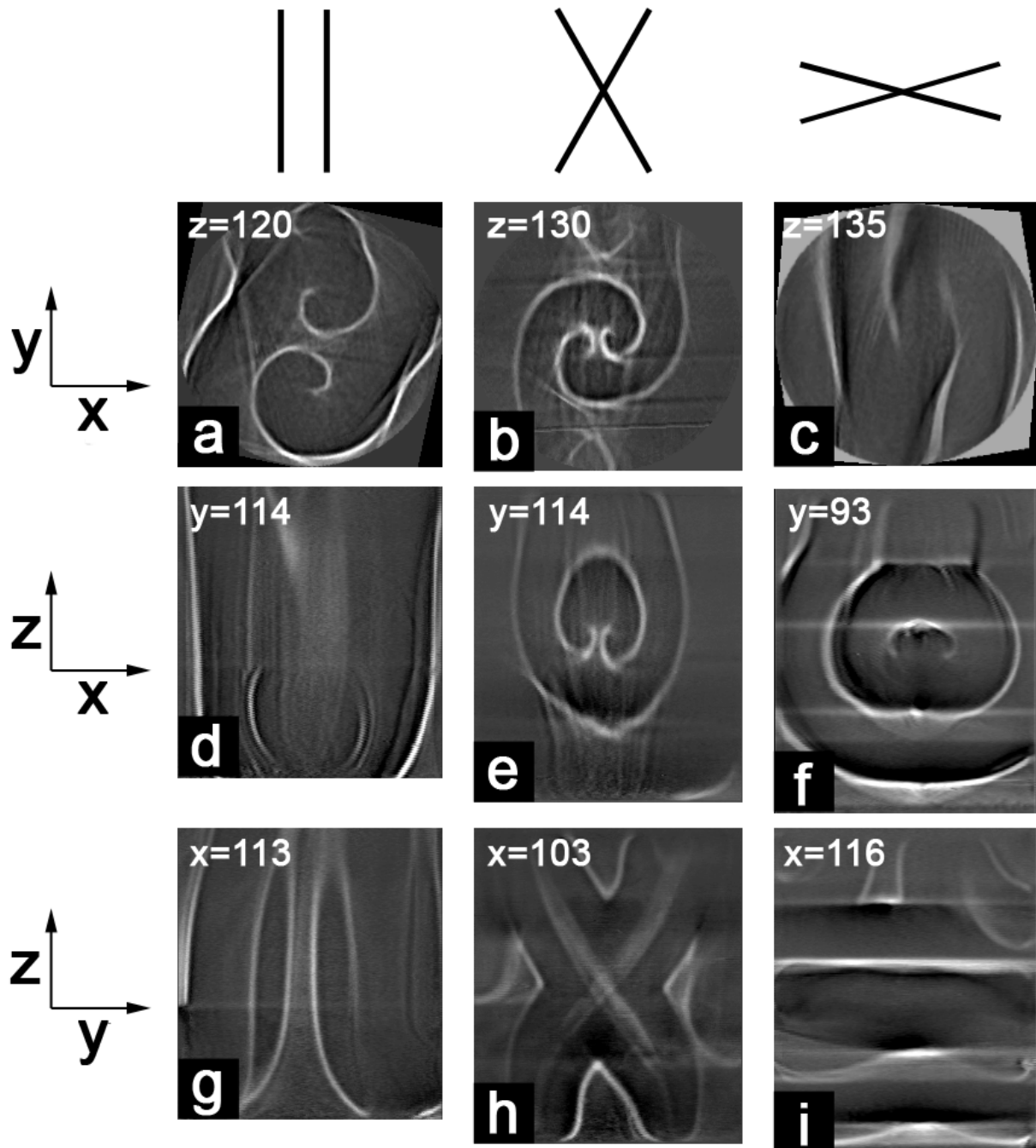


Abbildung 8.6.: Darstellung der Schichtbilder von drei Scrollwellen-Paaren mit unterschiedlich verkippten Filamenten. Die Spalte (a,d,g) zeigt zueinander parallele Filamente, die Spalte (b,e,h) entspricht gekreuzten Filamenten, die an der oberen und unteren Grenzschicht des Reaktionsmediums verankert sind und die Spalte (c,f,i) stellt gekreuzte Filamente dar, die an der seitlichen Reaktorwand verankert sind. Die Reihe (a,b,c) zeigt die x,y -Ebenen, die Reihe (d,e,f) zeigt die x,z -Ebenen und die Reihe (g,h,i) zeigt die y,z -Ebenen. Je nach geometrischer Verkipfung der Filamente sind in den verschiedenen Ebenen Spiralstrukturen sichtbar oder nicht. Die Zahlen in den Schichtbildern weisen den Ebenen eine bestimmte Höhe oder Breite zu. In (a) bedeutet beispielsweise $z = 120$, dass die x,y -Ebene für die Höhe $z = 120$ Pixel ($\hat{=} 12,0$ mm unterhalb der oberen Grenzschicht des Mediums) dargestellt ist.

Teil IV.

Ergebnisse

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

Als Referenzsystem zu den 3D Scrollwellen wurden Experimente im 2D-BZ-Medium (Abschnitt 8.1) mit Spiralwellen durchgeführt. In diesen Experimenten wurden einzelne Spiralwellen hinsichtlich Periodendauer, Wellenlänge, Ausbreitungsgeschwindigkeit und Spiralspitzentrajektorie untersucht. Anhand dieser Messungen wurden zusätzlich die in regelmäßigen Abständen frisch hergestellten Stammlösungen überprüft. Die wiederholten Überprüfungen der Kenngrößen der Spiralwellen sichern die Reproduzierbarkeit der aufgezeichneten Messdaten. Die Messdauer der 2D-Experimente betrug im Durchschnitt 360 Minuten. Nach diesen sechs Stunden nimmt der Kontrast der Aufnahmen durch die Alterung des BZ-Mediums stark ab, so dass eine Analyse der über 360 Minuten hinaus aufgezeichneten Daten nicht mehr möglich ist.

Durch den Verbrauch der bei der BZ-Reaktion beteiligten Reagenzien nimmt die Erregbarkeit des BZ-Mediums im geschlossenen Reaktor ohne Gasaustausch zu. Diese Zunahme hat eine Abnahme der Periodendauer der Spiralwellen zur Folge. In den durchgeführten Experimenten bleibt die Periodendauer entweder für die ersten drei Stunden annähernd konstant oder nimmt leicht zu, bevor sie ab der 180. Minute abnimmt. Die Änderung der Periodendauer ist dabei abhängig von der Schwefelsäurekonzentration. In schwach erregbaren Medien ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 160 \text{ mM}$) nimmt die Periodendauer der Spiralwellen innerhalb von 6 Stunden um bis zu 100 Sekunden ab, während sie bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 230 \text{ mM}$) annähernd konstant bleibt (Abbildung 9.1). Dieses Verhalten wird auch durch die Trajektorien der Spiralspitzen wiedergegeben. In schwach erregbaren BZ-Medien gehen hypozykloide Trajektorien mit der Zeit in starre, kreisförmige Trajektorien über, während dagegen in stark erregbaren BZ-Medien die Kerndurchmesser d der kreisförmigen Trajektorien annähernd unverändert bleiben.

BZ-Medien mit einer geringen Erregbarkeit ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 160 - 180 \text{ mM}$) führen in den 2D-Experimenten zu mäandrierenden Spiralspitzentrajektorien. Die Spiralspitzen beschreiben innerhalb der ersten vier Stunden hypozykloide Muster (Ausdehnung $d = 1,30 \pm 0,05 \text{ mm}$), die nach ca. vier Stunden in starre, kreisförmige Trajektorien übergehen ($d = 0,83 \pm 0,05 \text{ mm}$). Bei einer Schwefelsäurekonzentration von $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 200 - 210 \text{ mM}$ beschreiben die Trajektorien innerhalb der ersten Stunde driftende Kreisbewegungen, bevor sie in starre, kreisförmige Bewegungen übergehen. In stark erregbaren BZ-Medien ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 210 - 230 \text{ mM}$) sind die Trajektorien der Spiralspitzen über die komplette Messzeit starr und kreisförmig ($d = 0,41 - 0,48 \pm 0,03 \text{ mm}$). Eine exemplarische Übersicht der Trajektorien für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen ist in Abbildung 9.2 dargestellt.

Die Periodendauern der Spiralwellen für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen werden aus Raum-Zeit-Diagrammen ermittelt (siehe Abbildung 8.2), wobei die Periodendauern der Spiralwellen in schwach erregbaren Medien (mäandrierenden Trajektorien) größer sind als in stark erregbaren Medien (starre, kreisförmige Trajektorien). Ausbreitungsgeschwindigkeit und Wellenlänge der Spiralwellen werden durch die Gleichungen (8.1 und 8.2) berechnet. Die durchschnittliche Periodendauer, Wellenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit für die geringste und größte verwendete Schwefelsäurekonzentration ist in Tabelle 9.1 angegeben.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	Periodendauer \bar{T} [s]	Wellenlänge $\bar{\lambda}$ [mm]	Geschwindigkeit \bar{c} [$\mu\text{m s}^{-1}$]
160 mM	310 ± 2	$5,89 \pm 0,14$	$19,0 \pm 0,3$
230 mM	180 ± 2	$4,37 \pm 0,18$	$24,1 \pm 0,7$

Tabelle 9.1.: Durchschnittliche Periodendauer \bar{T} , Wellenlänge $\bar{\lambda}$ und Ausbreitungsgeschwindigkeit \bar{c} in den 2D-Experimenten für die kleinste und größte untersuchte Schwefelsäurekonzentration von 160 und 230 mM.

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

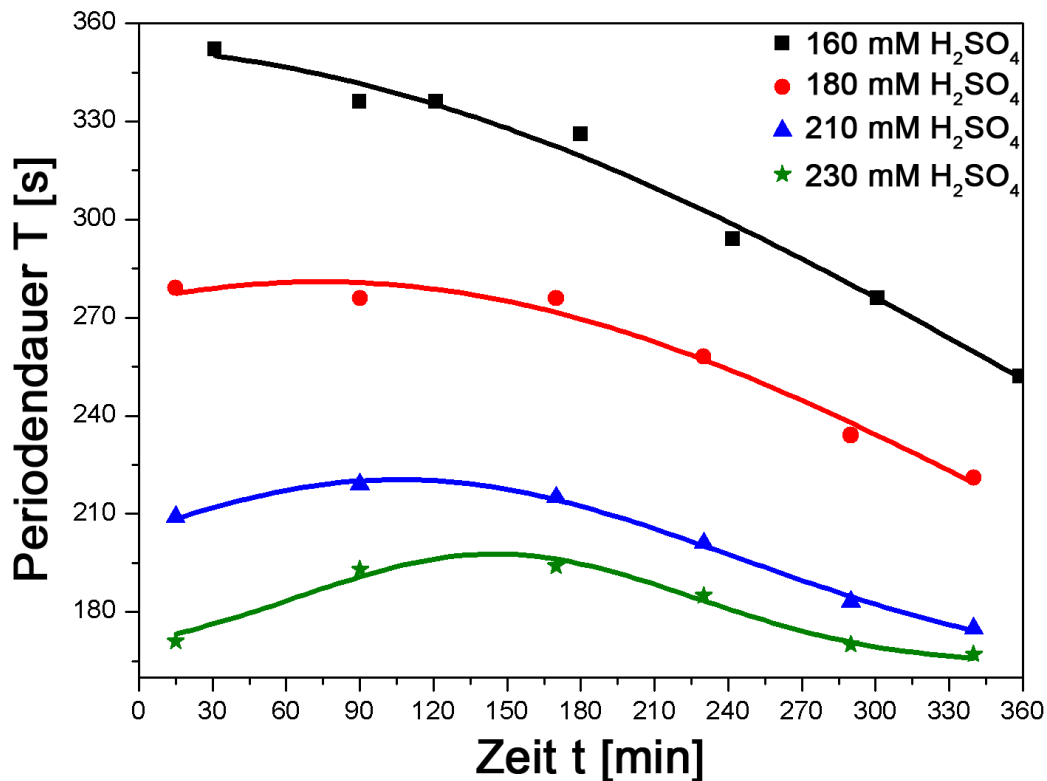


Abbildung 9.1.: Periodendauer T der Spiralwellen über die Dauer t der Experimente für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen. Bei einer geringen Schwefelsäurekonzentration ($\text{H}_2\text{SO}_4 = 160 \text{ mM}$), bei der Spiralspitzen mäandrierende Trajektorien beschreiben, nimmt die Periodendauer stetig von $T = 352 \pm 2 \text{ s}$ auf $252 \pm 2 \text{ s}$ ab. Bei $180 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ bleibt die Periodendauer die ersten drei Stunden relativ konstant, bevor sie kleiner wird. Bei hohen Schwefelsäurekonzentrationen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 210 - 230 \text{ mM}$), bei der Spiralwellen starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, steigt die Periodendauer innerhalb der ersten drei Stunden leicht an, bevor sie wieder abfällt.

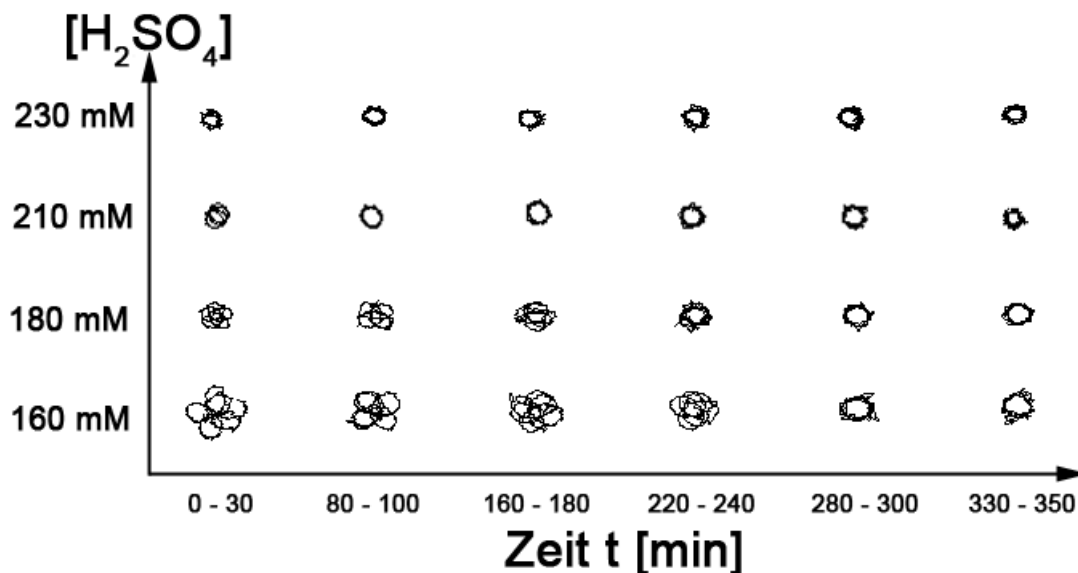


Abbildung 9.2.: Spiralspitzen trajektorien der Spiralwellen bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen. In schwach erregbaren BZ-Medien ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 160 - 180 \text{ mM}$) beschreiben die Spiralspitzen mäandrierende Trajektorien, die nach ca. 3 - 4 Stunden in kreisförmige Trajektorien übergehen. In stärker erregbaren BZ-Medien ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 210 - 230 \text{ mM}$) sind die Trajektorien der Spiralspitzen durchgehend starr und kreisförmig.

Bei der tomografischen Durchleuchtung der Scrollwellen werden in 4 Sekunden 100 Bilder mit einer Auflösung von $0,1 \text{ mm Pixel}^{-1}$ aufgezeichnet. Damit die Aufnahmen in diesen 4 Sekunden nicht verwackeln, darf sich die Wellenfront in dieser Zeit maximal $0,1 \text{ mm}$ ausbreiten. Dies entspricht einer Geschwindigkeit von $c = 25 \text{ } \mu\text{m s}^{-1}$. Die getesteten BZ-Rezepturen entsprechen somit den Anforderungen für die tomografische Untersuchung.

9.1. Kenngrößen einer einzelnen, geraden, ungestörten Scrollwelle

Die Untersuchung der Wechselwirkungen von Scrollwellen-Paaren setzt die Analyse einzelner, gerader, ungestörter Scrollwellen als Referenz voraus. Gerade Scrollwellen verlaufen parallel zur z -Achse des zylindrischen Reaktors und ungestörte Scrollwellen bezeichnen Scrollwellen, die sich in einem BZ-Medium ohne externen Gradienten parallel oder senkrecht zu den Filamenten entwickeln. Die Scrollwellen wurden in den durchgeführten Experimenten über einen Zeitraum von mindestens fünf Stunden tomografisch aufgezeichnet. Der Aufnahmezeitraum von der dritten bis zur siebenten Stunde wird dann hauptsächlich durch die CO_2 -Gasblasenbildung im Medium beeinträchtigt. Ab der siebenten Stunde ist der Kontrast, bedingt durch die Zersetzung des Katalysators Ferroin, so stark reduziert, dass eine Analyse der aufgezeichneten Bilddaten über 7 Stunden hinaus nicht mehr möglich ist. In einem Zeitraum von sieben Stunden vollführt eine Scrollwelle je nach Schwefelsäurekonzentration 80 bis 110 Umdrehungen.

Bei der Untersuchung der Scrollwellen wurden Rezepturen verwendet, bei denen die Schwefelsäurekonzentration variiert wurde. Es konnten Scrollwellen in einem Bereich von $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 160$ bis 250 mM erzeugt und untersucht werden. Die Filamente der Scrollwellen im Bereich zwischen 160 und $180 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ sollten entsprechend der 2D-Referenz-Messungen mäandrieren und zwischen 210 und $250 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Eine Extraktion der Filamenttrajektorie aus den tomografischen Daten ist durch die räumliche Auflösung im Experiment von $0,1 \text{ mm Pixel}^{-1}$ nicht möglich.

Der tomografische Aufbau und die Einbettung der BZ-Reaktion in ein Gel-Medium erlaubt keine Zufuhr von frischen Ausgangsstoffen und keine Abfuhr der Reaktionsprodukte. Im Verlauf der BZ-Reaktion entsteht im Reaktor gelöstes CO_2 , welches über die Gleichgewichtsreaktion (G4) Protonen bereitstellt. Das BZ-Medium wird somit saurer, wodurch die Periodendauern der Scrollwellen gegen Ende der Messungen abnehmen. Abbildung 9.3 stellt die Entwicklung der Periodendauer T einer Scrollwelle für zwei verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen über die Höhe z der Scrollwelle dar. Die Periodendauer wurde jeweils über 3 Perioden gemittelt. Bei $170 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ nimmt die Periodendauer von $T = 346 \pm 10 \text{ s}$ auf $T = 277 \pm 10 \text{ s}$ ab. Bei einer Schwefelsäurekonzentration von 250 mM nimmt die Periodendauer von $T = 193 \pm 10 \text{ s}$ auf ca. $244 \pm 10 \text{ s}$ zu, bevor sie wieder abnimmt. Die Periodendauern der Scrollwellen entwickeln sich sowohl im schwach als auch im stark erregbaren 3D-BZ-Medium ähnlich wie die Periodendauern der Spiralwellen im 2D-BZ-Medium. Die Periodendauer der Scrollwelle für einen bestimmten Zeitpunkt ist in allen Ebenen z annähernd identisch und liegt innerhalb der Messgenauigkeit von 10 Sekunden. Aus diesem Grund verdrillen die Scrollwellen nicht und bleiben gerade. Die minimale und maximale Periodendauer, Wellenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit für die in Abbildung 9.3 dargestellten Scrollwellen sind in Tabelle 9.2 angegeben. Die Kenngrößen der 3D-Scrollwellen liegen somit im selben Größenordnungsbereich wie die Kenngrößen der 2D-Spiralwellen.

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$	Periodendauer T [s]	Wellenlänge λ [mm]	Geschwindigkeit c [$\mu\text{m s}^{-1}$]
170 mM	277 - 346 \pm 10	4,8 - 5,5 \pm 0,3	15,1 - 17,4 \pm 0,3
250 mM	193 - 244 \pm 10	4,3 - 4,8 \pm 0,3	20,5 - 22,2 \pm 0,4

Tabelle 9.2.: Minimale und maximale Periodendauer T , Wellenlänge λ und Ausbreitungsgeschwindigkeit c für die in Abbildung 9.3 dargestellten Scrollwellen

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

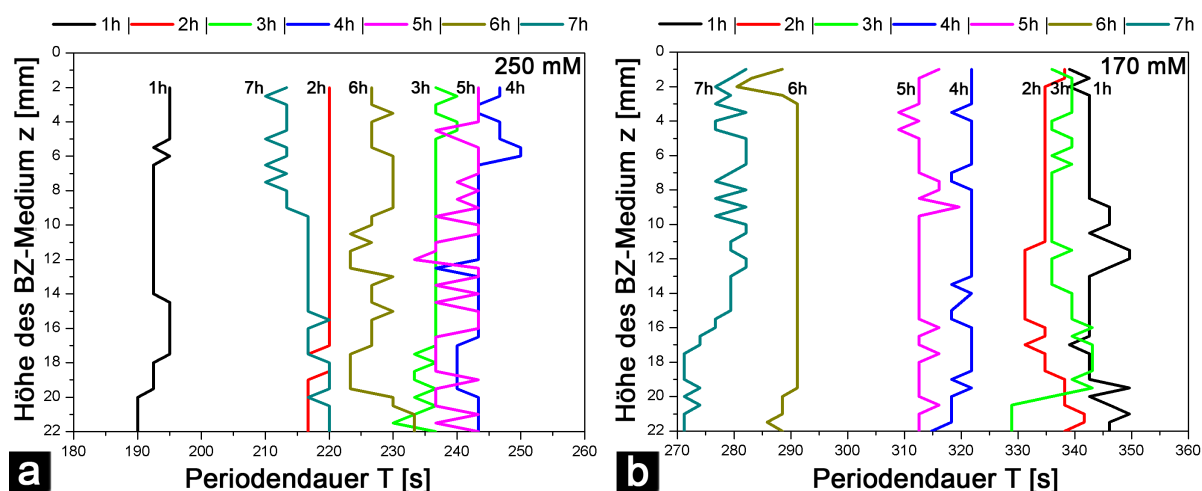


Abbildung 9.3.: Zeitliche Entwicklung der Periodendauer T zweier Scrollwellen bei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen. Auf der x -Achse ist die Dauer t des Experiments und auf der y -Achse die Höhe z des BZ-Mediums abgetragen. $z = 0$ mm entspricht dem oberen Ende und $z = 22$ mm dem unteren Ende der Scrollwelle. (a) Zeitliche Entwicklung einer Scrollwelle in einem stark erregbarem Medium, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 250$ mM. Hier steigt die Periodendauer von 193 ± 10 s auf 244 ± 10 s an, bevor sie auf 215 ± 10 s abfällt. (b) Zeitliche Entwicklung einer Scrollwelle im schwach erregbarem Medium, $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 170$ mM. Die Periodendauer nimmt im Laufe von sieben Stunden von 346 ± 10 s auf 277 ± 10 s ab. Die Periodendauern der 3D-Scrollwellen verhalten sich entsprechend den Periodendauern der 2D-Spiralwellen (Abbildung 9.1). Die Scrollwellen sind zu allen Zeiten gerade, da die Periodendauern innerhalb der Scrollwelle in allen Ebenen annähernd gleich sind.

Abbildung 9.4 zeigt eine einzelne gerade Scrollwelle, dessen Filamente mäandrieren und eine einzelne gerade Scrollwelle, dessen Filamente starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen bleiben über einen Zeitraum von sechs Stunden gerade, bevor sie ab der siebenten Stunde beginnen, leicht von unten zu verdrillen. Diese geringen Verdrillungen der Scrollwellen am Ende der Experimente sind auf einen Erregbarkeitsgradienten zurückzuführen, welcher ausführlich im nächsten Abschnitt beschrieben wird. Die Filamente der Scrollwellen bleiben dagegen über die gesamte Dauer der Experimente gerade.

9.2. Wechselwirkung einer einzelnen Scrollwelle mit einem Erregbarkeitsgradienten

Tomografische Untersuchungen von Scrollwellen, durchgeführt von U. Storb *et al.* [117], zeigen Verdrillungen von Scrollwellen durch einen Erregbarkeitsgradienten. Bei diesen Experimenten wurde kein SDS zur BZ-Rezeptur hinzugefügt und der Reaktor wurde am oberen Ende des BZ-Mediums nicht verschlossen. Sauerstoff aus der Atmosphäre dringt in das BZ-Medium ein und inhibiert die BZ-Reaktion. Diese Inhibierung induziert einen Erregbarkeitsgradienten, wobei die Periodendauer im BZ-Medium am oberen Ende der Scrollwelle größer ist als am unteren Ende der Scrollwelle. Die Scrollwelle verdrillt. Um den Einfluss von Sauerstoff auf die BZ-Reaktion zu vermindern, wurde das Medium von 22 auf 11 °C abgekühlt, wodurch die Inhibierung verringert wurde.

Bei tomografischen Untersuchungen einzelner Scrollwellen von C. Luengviriya *et al.* [109] wurde SDS zur BZ-Rezeptur hinzugefügt und der Reaktor fest durch einen Teflon-Deckel verschlossen. Das SDS vermindert die CO_2 -Gasblasenbildung und der Deckel verhindert das Eindringen von Sauerstoff in das BZ-Medium. C. Luengviriya verwendete eine BZ-Rezeptur mit einer sehr geringen Schwefelsäurekonzentration von 130 mM, so dass eine Untersuchung der negativen Linienspannungs-Instabilität ermöglicht wurde. Bei diesen Experimenten lag die SDS-Konzentration bei $[\text{SDS}] = 0,05$ mM und die Temperatur betrug konstante 22 °C.

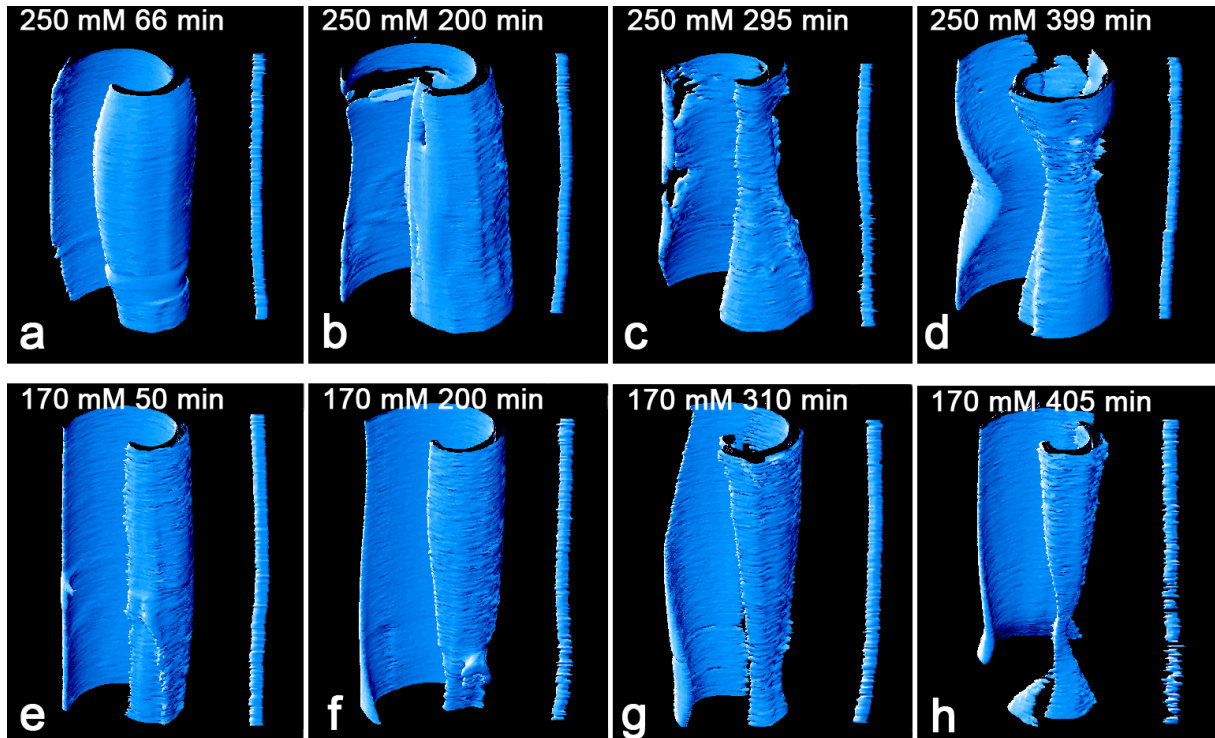


Abbildung 9.4.: Isokonzentrationsflächen und Filamente einer einzelnen Scrollwelle, bei zwei verschiedenen Schwefelsäurekonzentrationen. Das Filament der Scrollwelle ist jeweils rechts neben den Scrollwellen dargestellt.

(a) bis (d) zeigen die zeitliche Entwicklung der Isokonzentrationsflächen einer Scrollwelle, dessen Filament starre, kreisförmige Trajektorien beschreibt (250 mM H_2SO_4). (a) 66. Minute, (b) 200. Minute, (c) 295. Minute und (d) 399. Minute. Bildausschnitte: $\sim 12 \times 12 \times 18 \text{ mm}^3$

(e) bis (h) zeigen die zeitliche Entwicklung der Isokonzentrationsflächen einer Scrollwelle, dessen Filament eine mäandrierende Trajektorie beschreibt (170 mM H_2SO_4). (e) 50. Minute, (f) 200. Minute, (g) 310. Minute und (h) 405. Minute. Bildausschnitte: $\sim 12 \times 12 \times 22 \text{ mm}^3$.

Sowohl die Scrollwellen mit mäandrierenden als auch die Scrollwellen mit Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, bleiben im Verlauf von sieben Stunden annähernd gerade. Am Ende der Messung, nach ca. sechs Stunden, beginnen die Scrollwellen leicht von unten zu verdrillen. Die Filamente der Scrollwellen bleiben dahingegen immer gerade.

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

Die Ergebnisse der hier vorliegenden Arbeit werden zeigen, dass das Tensid SDS unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration und die Verwendung eines Deckels zum Verschließen des Reaktors die Entwicklung der Scrollwellen beeinflussen. Ohne SDS und ohne Deckel entstehen im Verlauf der BZ-Reaktion viele CO₂-Blasen und die Inhibierung durch Sauerstoff bewirkt eine Verdrillung der Scrollwelle [117]. Die Verwendung eines Deckels zum Verschließen des Reaktors verhindert die Inhibierung durch Sauerstoff und die Scrollwelle verdrillt nicht. Die Zugabe von SDS verschiebt die Entstehung makroskopischer Gasblasen zu einem späteren Zeitpunkt, so dass Störungen durch diese CO₂-Blasen auch erst zu einem späteren Zeitpunkt auftreten. Eine Erhöhung der SDS-Konzentration sollte somit die Messzeit verlängern und die tomografischen Aufnahmen verbessern.

Die kritische Mizellenkonzentration von SDS in entionisiertem Wasser liegt bei $\text{cmc}_0 = 8,3$ mM [75, 76]. Die Mizellenbildung ist abhängig von der Ionenstärke [74, 75]. Im sauren Milieu verringert sich die cmc von SDS. Für die Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration im schwefelsauren Milieu, wie sie bei der BZ-Reaktion üblich ist, wurden die Absorptionsspektren verschiedener SDS-Lösungen in einem Spektrometer gemessen. In diesen Experimenten wurden saure Ferroin-Lösungen untersucht, bei denen die SDS-Konzentration von 0,00 bis 1,00 mM variiert wurde. Die Ferroinkonzentration betrug konstant 0,5 mM und die Schwefelsäurekonzentration wurde von 180 bis 230 mM verändert (siehe Abbildung A.2 im Anhang). Die kritische Mizellenkonzentration im BZ-Medium liegt bei $\text{cmc} \approx 0,25$ mM.

Die Anzahl der entstehenden CO₂-Bläschen und der Durchmesser dieser Bläschen bei konstanter Schwefelsäurekonzentration ist abhängig von der SDS-Konzentration (siehe Abbildungen A.3 und A.4 im Anhang). Bei 0,00 und 0,05 mM SDS entsteht ungefähr die gleiche Anzahl an CO₂-Blasen, wobei sich die ersten makroskopischen CO₂-Blasen nach ca. 100 Minuten ausbilden. Anfänglich entstehen nur CO₂-Bläschen mit einem Durchmesser kleiner 1,0 mm. Diese Bläschen vereinigen sich mit der Zeit und formen größere Bläschen. Bei einer SDS-Konzentration von 0,25 mM entstehen dagegen deutlich weniger CO₂-Bläschen. Die ersten Bläschen bilden sich nach ca. 180 Minuten, also im Vergleich zu 0,05 mM SDS über eine Stunde später. Eine Erhöhung der SDS-Konzentration bewirkt somit eine Verschiebung der Entstehung der ersten makroskopischen CO₂-Blasen und eine Verringerung der Anzahl der CO₂-Bläschen. Bei einer SDS-Konzentration von 0,20 mM, knapp unter der cmc, kann eine Scrollwelle problemlos aus den tomografischen Aufnahmen rekonstruiert werden, ohne dass CO₂-Blasen Bildartefakte erzeugen (Abbildung 9.5 b). Eine weitere Erhöhung der SDS-Konzentration führt das Reaktionssystem in einen Bereich oberhalb der cmc. Sobald dieser Bereich erreicht ist, wird das Ferroin in den Mizellen eingelagert, welches zum einen zur Abnahme des Kontrastes und zum anderen zur Lichtbrechung führt (Abbildung 9.5 c).

Die SDS-Konzentration ist bei der Verdrillung der Scrollwellen von entscheidender Bedeutung. Im geschlossenen Reaktor ohne Gasaustausch verdrillen Scrollwellen bei SDS-Konzentrationen oberhalb von 0,05 mM innerhalb mehrerer Stunden. Abbildungen 9.5 und 9.6 zeigen, dass die Verdrillungen unterhalb des Deckels des Reaktors beginnen und sich langsam in Richtung Boden ausbreiten. Die Verdrillungsrate ω vergrößert sich mit der Zunahme der SDS-Konzentration im Medium, welches zu Scrollwellen mit stärkeren Verdrillungen führt. In BZ-Medien mit 0,10, 0,20 und 0,40 mM SDS sind Scrollwellen bei $t = 200$ min um $\sim 2/3 \pi$, $2,0 \pi$ und $3,5 \pi$ verdrillt (Abbildungen 9.5 und 9.6). Weiterhin nimmt die Ausdehnung einer Verdrillung entlang der z -Achse mit der SDS-Konzentration zu. Die von der SDS-Konzentration abhängige Twistrate ω , die Ausdehnung eines einzelnen Twists H_T entlang der z -Achse, die Anzahl der Verdrillungen einer Scrollwelle T_ω und die totale Verdrillung entlang des Filaments ω_g werden durch die Gleichungen (8.9) - (8.12) aus einer linearen Regression der Geraden in Abbildung 9.6 bestimmt und sind in Tabelle 9.3 angegeben.

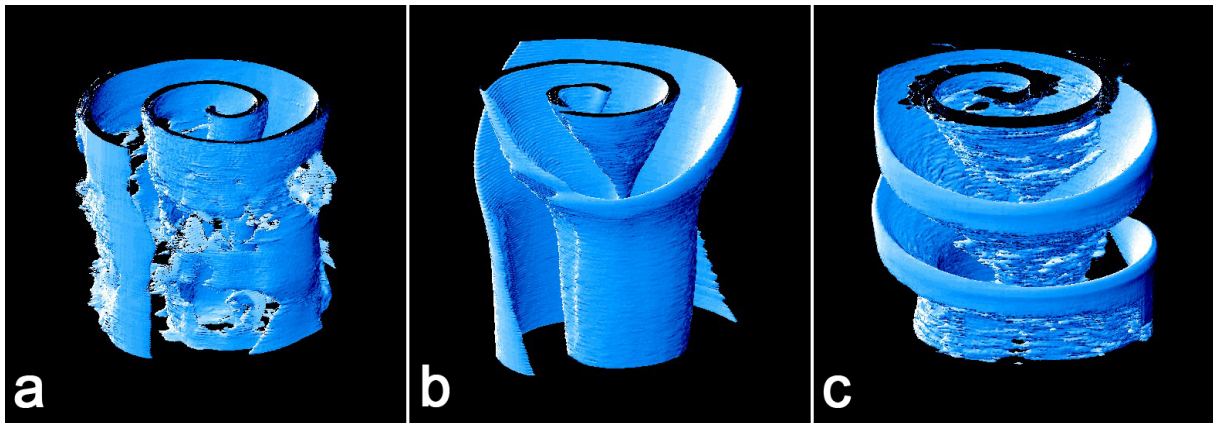


Abbildung 9.5.: Isokonzentrationsflächen dreier Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten (180 mM H_2SO_4) 200 Minuten nach ihrer Initiierung mit drei verschiedenen SDS-Konzentrationen: (a) 0,10 mM SDS, (b) 0,20 mM SDS, und (c) 0,40 mM SDS. Die Stärke der Verdrillung steigt mit der Zunahme der SDS-Konzentration. Die Qualität der rekonstruierten Daten ist abhängig von der SDS-Konzentration: bei (a) geringen SDS-Konzentrationen werden noch erhebliche Mengen CO_2 -Blasen gebildet, welche zu aufgerissenen und punktierten Isokonzentrationsflächen führen, (b) bei einer SDS-Konzentration von 0,20 mM führt die Rekonstruktion zu glatten und geschlossenen Isokonzentrationsflächen und bei (c) SDS-Konzentrationen oberhalb der cmc nimmt die Qualität der rekonstruierten Bilder wieder ab. Bildausschnitte: $\sim 22 \times 22 \times 22 \text{ mm}^3$.

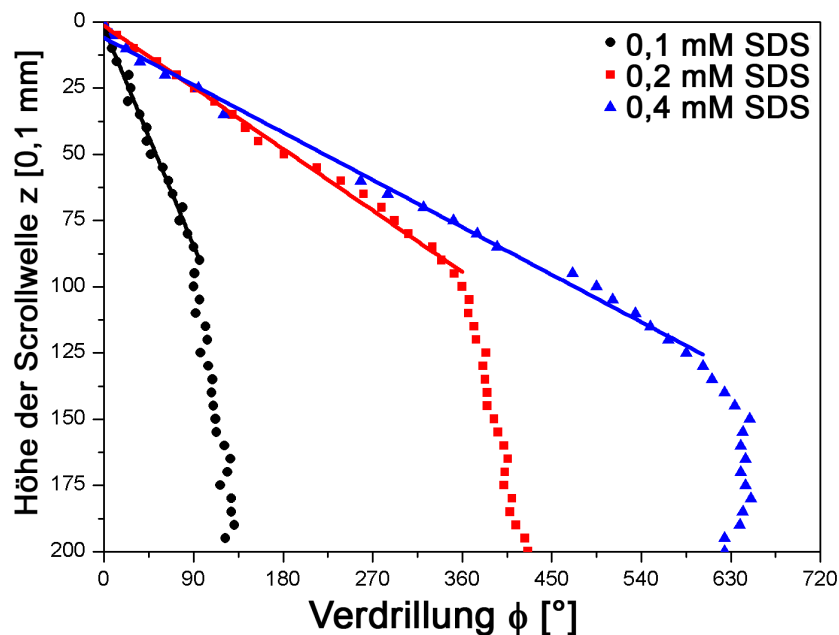


Abbildung 9.6.: Verdrillung ϕ dreier ursprünglich gerader Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten (180 mM H_2SO_4) gegen die Höhe z der Scrollwellen 200 Minuten nach der Initiierung. Dem Reaktionsmedium wurden 0,1 mM SDS (schwarze Punkte), 0,2 mM SDS (rote Quadrate) oder 0,4 mM SDS (blaue Dreiecke) hinzugefügt. Da die Scrollwellen zu dem dargestellten Zeitpunkt noch nicht komplett vom Deckel bis zum Boden des Reaktors verdrillt sind, bestehen die jeweiligen Graphen aus zwei Geraden. In dem Bereich, in dem die Scrollwelle verdrillt ist, ändert sich die Phase ϕ linear mit der Höhe z . In dem Bereich, in dem die Scrollwelle nicht verdrillt und somit gerade ist, bleibt ϕ annähernd konstant während sich z ändert. Der inverse Anstieg der Geraden entspricht der Verdrillungsrate ω in $^\circ \text{ mm}^{-1}$.

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

	0,10 mM SDS	0,20 mM SDS	0,40 mM SDS
Twistrate ω [$^{\circ}$ mm $^{-1}$]	11,0	38,5	50,0
Twistausdehnung H_T [mm]	9,0	9,5	13,0
Anzahl der Verdrillungen T_{ω}	0,3	1,0	1,8
Gesamtverdrillung ω_g	$2/3 \pi$	$2,0 \pi$	$3,5 \pi$

Tabelle 9.3.: Daten zur Verdrillung einer Scrollwelle 200 Minuten nach der Initiierung bei 180 mM H₂SO₄ für drei verschiedene SDS-Konzentrationen.

Die Entwicklung der Scrollwellen ist davon abhängig, ob ein Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten der Scrollwellen vorhanden ist oder nicht. In Abhängigkeit davon, ob die Filamente der Scrollwellen mäandrieren oder starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, ergeben sich vier mögliche Fälle. Diese vier Kombinationsmöglichkeiten der Scrollwellen sind in Tabelle 9.4 dargestellt.

	mäandrierende Trajektorie in 2D	starre, kreisförmige Trajektorie in 2D
ohne Erregbarkeitsgradient	Abbildung 9.7 (a)	Abbildung 9.7 (c)
mit Erregbarkeitsgradient parallel zum Filament	Abbildung 9.7 (b)	Abbildung 9.7 (d)

Tabelle 9.4.: Die vier Kombinationsmöglichkeiten einer Scrollwelle in Abhängigkeit von der Trajektorie der Filamente und dem Vorhandensein eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten.

In Abbildung 9.7 sind die in Tabelle 9.4 vorgestellten vier Kombinationsmöglichkeiten einzelner Scrollwellen 200 Minuten nach ihrer Initiierung dargestellt. Abbildung 9.7 (a) und (b) zeigt die Isokonzentrationsflächen zweier Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten und Abbildung 9.7 (c) und (d) die Isokonzentrationsflächen zweier Scrollwellen, dessen Filamente starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Der Unterschied zwischen den Scrollwellen in Abbildung 9.7 (a) und (b) bzw. Abbildung 9.7 (c) und (d) ist die Abwesenheit bzw. Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Die Scrollwellen in Abbildung 9.7 (a) und (c) entsprechen Experimenten in einem BZ-Medium ohne Erregbarkeitsgradienten und die Scrollwellen in Abbildung 9.7 (b) und (d) entsprechen Experimenten in einem BZ-Medium mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten.

Ursprünglich gerade Scrollwellen bleiben ohne Erregbarkeitsgradienten gerade und behalten ihre Form. Dieses Verhalten ist sowohl bei Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten als auch bei Scrollwellen, dessen Filamente starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, zu beobachten. In Gegenwart eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten behalten ursprünglich gerade Scrollwellen nicht ihre Form und beginnen zu verdrillen. Die Verdrillung der Scrollwellen ist unabhängig davon, ob die Filamente mäandrierende oder starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Die in Tabelle 9.4 aufgezeigten vier Kombinationsmöglichkeiten einzelner Scrollwellen entwickeln sich daher nur in Bezug auf die Anwesenheit bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten unterschiedlich.

Die experimentelle Erzeugung von Scrollwellen, mit oder ohne Erregbarkeitsgradienten, in einem BZ-Medium, welches das Tensid SDS enthält, lässt sich durch das Verschließen des Reaktionsreaktors realisieren. Ein BZ-Medium in einem Reaktor, der nicht durch einen Deckel verschlossen ist, führt zur Ausbildung von Scrollwellen ohne Erregbarkeitsgradienten (Abbildung 9.7 a und c). Dagegen ermöglicht ein BZ-Medium in einem Reaktor, welcher durch einen Deckel fest verschlossen ist, die Ausbildung von Scrollwellen mit Erregbarkeitsgradienten (Abbildung 9.7 b und d).

Das Tensid SDS setzt die Grenzflächenspannung zwischen BZ-Medium und den CO₂-Blasen herab, wodurch nur sehr kleine CO₂-Bläschen gebildet werden. Im Gravitationsfeld werden diese sehr kleinen Bläschen auf Grund ihrer geringeren Dichte im Vergleich zum umliegenden Medium an die Oberfläche des Reaktors transportiert. Ist der Reaktor nicht durch einen Deckel verschlos-

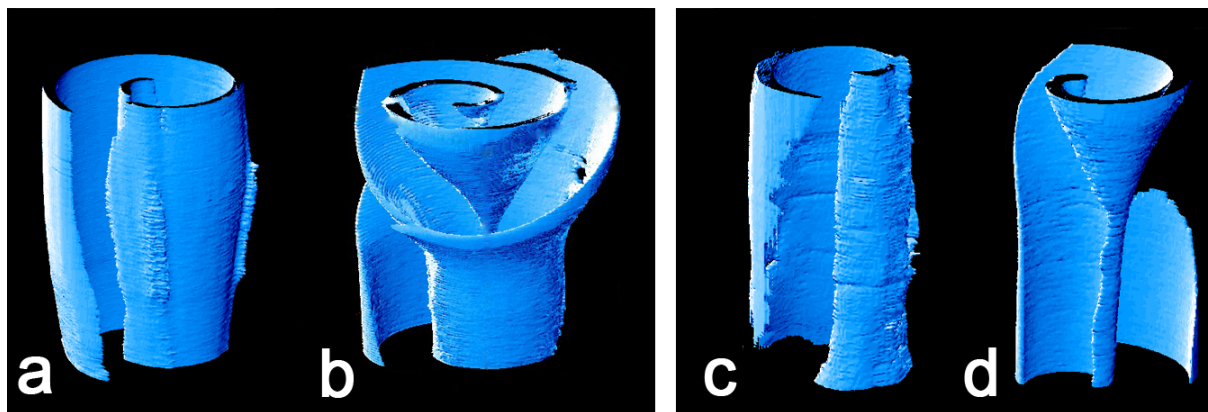


Abbildung 9.7.: Entwicklung der Isokonzentrationsflächen von vier Scrollwellen 200 Minuten nach der Initiierung. (a) und (b) entsprechen mäandrierenden Scrollwellen (180 mM H_2SO_4) und (c) und (d) Scrollwellen, die starre, kreisförmige Trajektorien ausführen (250 mM H_2SO_4). Die Scrollwellen in einem geschlossenem Reaktor mit Erregbarkeitsgradienten (b) und (d) verdrillen, während Scrollwellen in einem offenen Reaktor ohne Erregbarkeitsgradienten (a) und (c) gerade bleiben. Bildausschnitte: $\sim 23 \times 23 \times 20,1 \text{ mm}^3$.

sen, können die CO_2 -Bläschen in die Atmosphäre abgegeben werden. In der Gasphase über dem Reaktor bildet das austretende CO_2 eine Schutzatmosphäre, die Sauerstoff am Eindringen in das Medium hindert.

Durch einen Deckel verschlossene Reaktoren ermöglichen die Ausbildung eines Erregbarkeitsgradienten. Die sich im Gravitationsfeld in Richtung Oberfläche bewegenden mikroskopischen CO_2 -Bläschen können auf Grund des verschlossenen Reaktors nicht in die Atmosphäre gelangen und reichern sich im Verlauf des Versuchs unterhalb des Deckels des Reaktors an. Das CO_2 erzeugt entsprechend der Gleichgewichtsreaktion (G4) Protonen und somit einen Protonengradienten. Die Erregbarkeit der BZ-Reaktion steigt mit der Vergrößerung der Protonenkonzentration, wodurch ein Erregbarkeitsgradient entsteht. Dieser vertikal ausgerichtete Gradient ist parallel zum Filament orientiert, so dass in der Scrollwelle eine Verdrillung induziert wird. Die Zunahme der Erregbarkeit führt zu einer Abnahme der Periodendauer der Scrollwelle im Bereich höherer Erregbarkeit, was letztendlich zur Verdrillung der Scrollwelle führt. Abbildung 9.8 zeigt die Periodendauer von zwei Scrollwellen, dessen Filamente mäandrieren oder starre, kreisförmige Trajektorien ausführen, entlang der Höhe z des BZ-Mediums in Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten. Beide Scrollwellen sind ca. bis zur Hälfte verdrillt. Der obere verdrillte Bereich der Scrollwellen weist eine geringere Periodendauer auf als der gerade untere Bereich.

Die Stärke der Verdrillung der Scrollwellen bzw. die Twistrate ω ist abhängig von der Menge an CO_2 , die sich unterhalb des Deckels des verschlossenen Reaktors ansammelt. In Abbildung 9.9 ist die zeitliche Entwicklung der Twistraten ω über die Dauer der Experimente für verschiedene Schwefelsäurekonzentrationen exemplarisch dargestellt. Die Verdrillung der Scrollwellen beginnt ca. 90 Minuten nach dem Beginn der Messung und nimmt dann mit der Zeit zu. Zum einen kann ein Sättigungswert erreicht werden, wobei die Verdrillungsrate über einen längeren Zeitraum konstant bleibt. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass CO_2 -Bläschen in der Gel-Matrix eingefangen werden, wodurch der CO_2 -Gradient mit der Zeit wieder abbaut wird. Dieser Abbau führt zur Verringerung der Verdrillungsraten nach dem Erreichen eines maximalen Wertes. Ob CO_2 -Blasen in der Gel-Matrix eingefangen werden oder nicht, lässt sich zu Beginn einer Messung nicht vorhersagen, so dass die Entwicklung des Gradienten von außen nicht kontrolliert werden kann. Identische Anfangsbedingungen können daher auf Grund von Fluktuationen im Experiment zu unterschiedlichen Twistraten führen. Es besteht somit kein einfacher Zusammenhang zwischen der Erregbarkeit des BZ-Mediums und der Verdrillungsrate ω .

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

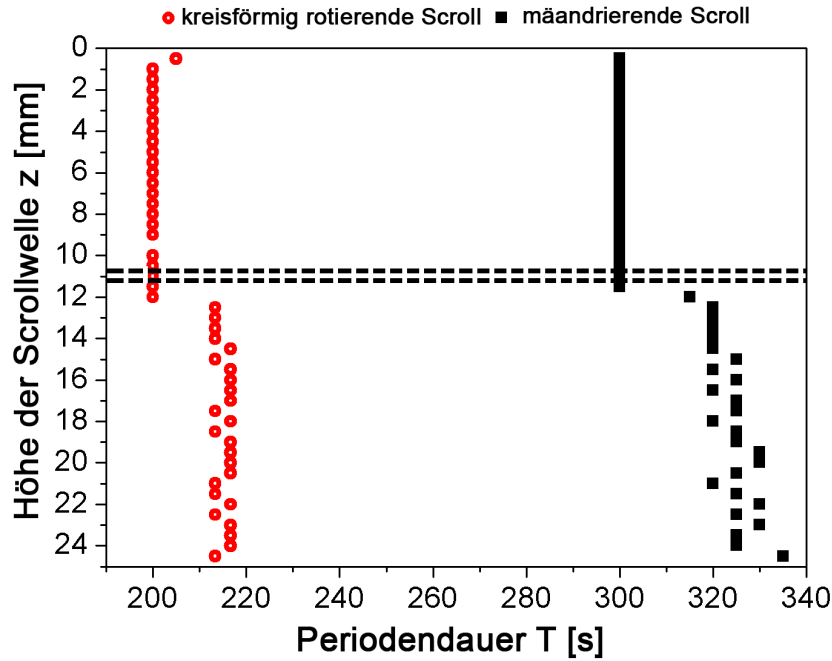


Abbildung 9.8.: Abhängigkeit der Periodendauer T von der Höhe z der Scrollwelle in einem geschlossenen Reaktor. Die Periodendauer im oberen Bereich des Reaktors ($z = 0$ mm) ist auf Grund eines vertikalen Erregbarkeitsgradienten kleiner als am Boden des Reaktors ($z = 25$ mm). Die roten offenen Kreise entsprechen einer Scrollwelle, dessen Filament starre, kreisförmige Trajektorien ausführt (210 mM H_2SO_4 , $t = 180$. min) und die schwarzen Quadrate einer Scrollwelle mit einem mäandrierenden Filament (160 mM H_2SO_4 , $t = 260$. min). Die Verdrillung reicht vom oberen Ende des Reaktors bis zu $z_T \sim 11$ mm. Die Periodendauern unterscheiden sich zwischen dem verdrillten und geraden Bereich der Scrollwellen in beiden Fälle um mindestens $\Delta T \approx 20 \pm 10$ s. Die Periodendauer wurde jeweils über 3 Perioden gemittelt.

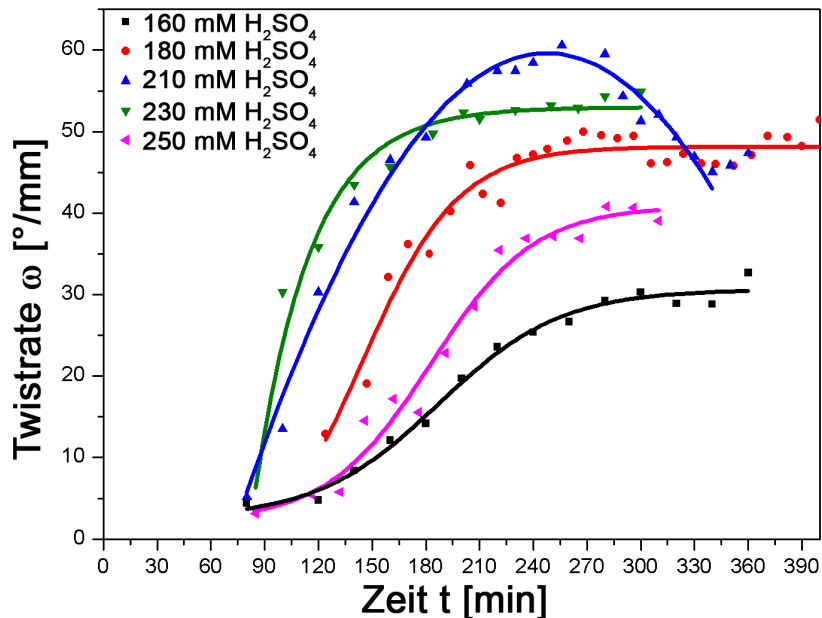


Abbildung 9.9.: Entwicklung der Verdrillungsraten ω über die Dauer t der Experimente für verschieden erregbare BZ-Medien. Die Erregbarkeit des Mediums kann über die Schwefelsäurekonzentration verändert werden. Nach ca. 90 Minuten hat sich unterhalb des Deckels des verschlossenen Reaktors ausreichend CO_2 angesammelt, um eine Verdrillung der Scrollwelle zu induzieren. CO_2 -Blasen, die sich im BZ-Medium bilden und in der Gel-Matrix gefangen werden, tragen nicht zum CO_2 -Gradienten bei, so dass sich die Verdrillungsraten von Experiment zu Experiment unterscheiden können.

9.2. Wechselwirkung einer einzelnen Scrollwelle mit einem Erregbarkeitsgradienten

Der Effekt eines CO_2 -Gradienten konnte durch eine numerische Studie, in Zusammenarbeit mit S. Alonso und M. Bär (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Berlin), reproduziert werden [123]. In dieser Studie wurde das Oregonator-Modell um die Produktion und den Transport von CO_2 erweitert. Der Oregonator, Abschnitt 4.2 (Gleichung (4.11) und (4.12)), wird durch das Hinzufügen einer dritten Gleichung für die zeitabhängige CO_2 -Konzentration erweitert, in der der Effekt des Tensides SDS mit einbezogen ist:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{\frac{\epsilon}{1+\alpha c}} \left[u(1-u) - \eta v \frac{u-q}{u+q} \right] + D_u \nabla^2 u \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = u - v + D_v \nabla^2 v \quad (9.2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = ku + G_c \frac{\partial c}{\partial z} + D_c \nabla^2 c \quad (9.3)$$

wobei die Variable c der CO_2 -Konzentration entspricht und k der Ratenkonstanten der CO_2 -Bildung ist. Es wird eine lineare Abhängigkeit zwischen der CO_2 -Bildung und dem Aktivator HBrO_2 angenommen. Der Diffusionskoeffizient von CO_2 beträgt $D_c = 1$. Der Term $G_c \frac{\partial c}{\partial z}$ entspricht der Advektion von CO_2 , welcher auf Grund von Dichteunterschieden zwischen mikroskopischen Gasblasen und umliegenden BZ-Medium hervorgerufen wird. Der Übergang von Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten zu Filamenten mit starren, kreisförmigen Trajektorien wird durch die Veränderung des Parameters η bewirkt. Die Anwesenheit von CO_2 führt zu einer Erhöhung der Protonenkonzentration, so dass der Wert des Parameters ϵ abnimmt. Um diese Änderung des Parameters ϵ zu berücksichtigen, wird der Parameter $\alpha = 0,2$ eingeführt, welcher die Änderung der Erregbarkeit mit der CO_2 -Konzentration abschätzt. Der neue Parameter $\hat{\epsilon}$ ist eine Funktion des Parameters ϵ und der CO_2 -Konzentration:

$$\hat{\epsilon} = \frac{\epsilon}{1 + \alpha c} \quad (9.4)$$

Der Wert von G_c ist abhängig von der SDS-Konzentration. Bei geringen SDS-Konzentrationen sammelt sich das CO_2 in Blasen, welche in der Gel-Matrix gefangen sind, und der Parameter G_c ist klein. Bei hohen SDS-Konzentrationen unterdrückt das Tensid die Bildung makroskopischer CO_2 -Gasblasen und die mikroskopisch kleinen Blasen bewegen sich entgegen der Schwerkraft im Gel nach oben. Dieser Fall entspricht einem großen G_c -Wert. Die Ansammlung von CO_2 unterhalb des Deckels des Reaktors ist abhängig von der SDS-Konzentration und somit vom Parameter G_c .

Für die numerischen Berechnungen wurde ein zylindrischer Reaktor mit einer Höhe von 290 Pixeln und einem Radius von 100 Pixeln in einer quadratischen Umgebung von $220 \times 220 \times 290$ Pixeln³ simuliert. Am oberen und am unteren Ende des Reaktors werden no-flux Randbedingungen verwendet, welches Experimenten entspricht mit einem geschlossenen Reaktor. Bei Experimenten mit einem offenen Reaktor werden die no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors entfernt, so dass das CO_2 nicht im System verbleiben kann.

Abbildung 9.10 zeigt Simulationen mit dem erweiterten Oregonator-Modell. Abbildung 9.10 (a) entspricht einer Scrollwelle mit no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors (geschlossener Reaktor) und dem dazugehörigen Konzentrationsprofil (b). Die Scrollwelle verdrillt langsam von oben nach unten. Abbildung 9.10 (c) entspricht einer Scrollwelle ohne no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors (offener Reaktor) und dem dazugehörigen Konzentrationsprofil (d).

Die CO_2 -Produktion ist unabhängig von der SDS-Konzentration und daher ist auch die Ratenkonstante k unabhängig vom der SDS-Konzentration. Die Tensidkonzentration beeinflusst jedoch die Größe der CO_2 -Blasen und somit die Aufwärtsbewegung der Blasen entgegen der Schwerkraft. Um dieses experimentell beobachtete Verhalten wiederzugeben, wird der Advektionskoeffizient G_c modifiziert. Dieser Parameter kontrolliert die CO_2 -Transportrate in den numerischen Simulationen. Abbildung 9.11 zeigt drei Simulationen für drei verschiedene Werte G_c ,

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

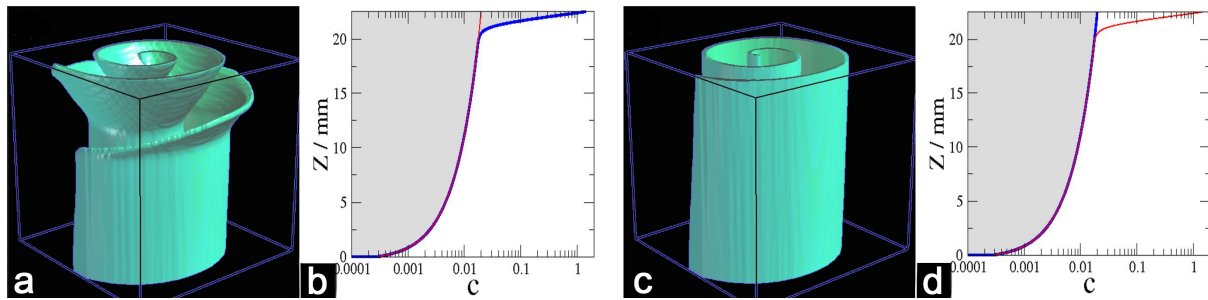


Abbildung 9.10.: Isokonzentrationsflächen zweier Scrollwellen, dessen Filamente starre, kreisförmig Trajektorien beschreiben, mit ihren CO₂-Konzentrationsprofilen nach simulierten 235 Minuten. (a) zeigt eine Scrollwelle in einem geschlossenen Volumen mit no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors und (c) stellt eine Scrollwelle im offenen Reaktor dar, bei der keine no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors vorliegen. Die Scrollwelle in (a) verdrillt, während die Scrollwelle in (c) gerade bleibt. Neben den Isokonzentrationsflächen sind die CO₂-Konzentrationsprofile angegeben (b) und (d). Auf der x -Achse ist logarithmisch die CO₂-Konzentration c über die Höhe z des BZ-Medium aufgetragen. Bei no-flux Randbedingungen (b) steigt die CO₂-Konzentration im oberen Bereich des Reaktors an, während sie im offenen Reaktor (d) annähernd unverändert bleibt. Bildausschnitte: $15,6 \times 15,6 \times 22,6 \text{ mm}^3$.

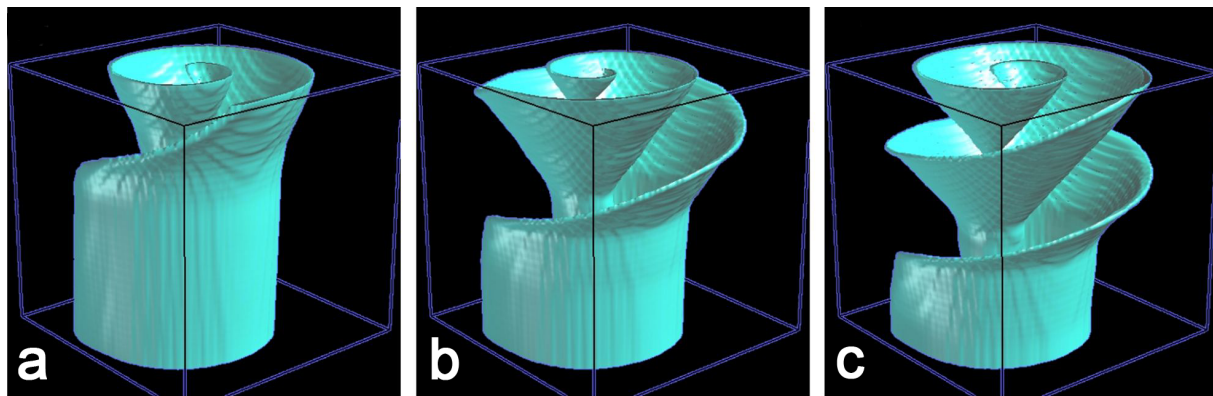


Abbildung 9.11.: Simulationen verdrillter Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten nach simulierten 235 Minuten mit no-flux Randbedingungen am oberen Ende des Reaktors (geschlossener Reaktor) für drei verschiedene Advektionswerte: (a) $G_c = 0,5$, (b) $G_c = 1,0$ und (c) $G_c = 2,0$. Bildausschnitte: $15,6 \times 15,6 \times 22,6 \text{ mm}^3$.

wobei kleinere oder größere Werte von G_c geringere bzw. stärkere Verdrillungen der Scrollwellen bewirken. Die Menge an CO₂, die in allen drei dargestellten Fällen von Abbildung 9.11 produziert wird, ist identisch. Die lokale Verteilung des CO₂ im Reaktor unterscheidet sich dagegen. In Abbildung 9.11 (c) hat sich im Reaktor mehr CO₂ unterhalb des Deckels angesammelt als im Reaktor in Abbildung 9.11 (a). Diese numerischen Simulationen reproduzieren erfolgreich die experimentellen Beobachtungen in Abbildung 9.5.

Die quantitative Analyse der Verdrillung für die verschiedenen Werte von G_c ist in Abbildung 9.12 dargestellt. Die Veränderung der Phase ϕ über die Höhe z der Scrollwelle definiert die Verdrillung entlang des Filaments. In Abbildung 9.12 sind zwei Bereiche für jede Scrollwelle zu erkennen: oberhalb einer bestimmten Höhe ist die Verdrillungsrate groß und konstant, während sie unterhalb davon klein ist. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinkunft mit den experimentellen Daten (siehe Abbildung 9.6).

Die Simulationen reproduzieren die experimentellen Ergebnisse sehr gut. Der Gradient in den Simulationen ist stetig und wächst exponentiell am oberen Ende des Systems. Die über die Dauer der Experimente beobachtete Abnahme der Periodendauer kann ebenfalls durch das erweiterte Oregonator-Modell wiedergegeben werden. Eine Erhöhung der CO₂-Konzentration c im Medium bewirkt eine Abnahme des Wertes ϵ , welches zu einer Erhöhung der Erregbarkeit des Systems führt.

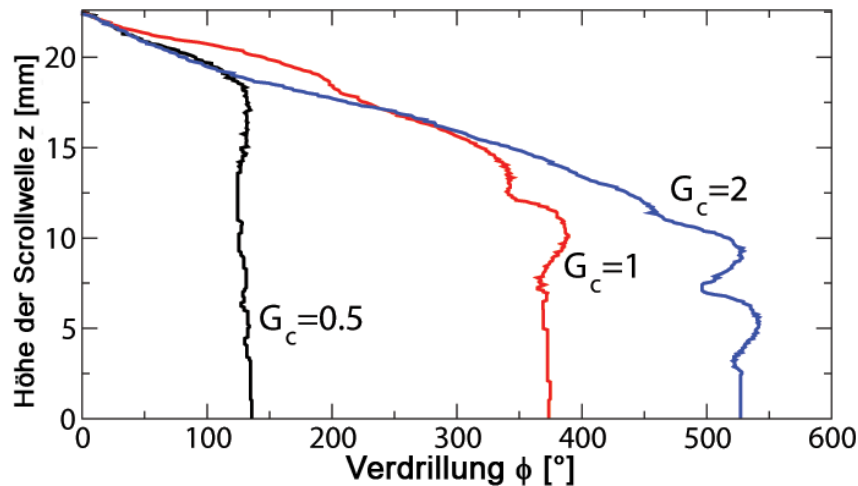


Abbildung 9.12.: Verdrillung einer Scrollwelle mit mäandrierenden Filamenten nach simulierten 225 Minuten für drei verschiedene Advektionswerte G_c . Auf der x -Achse ist die Phase ϕ der Verdrillung gegen die Höhe z der Scrollwelle aufgetragen. Der Advektionsterm G_c im erweiterten Oregonator-Modell beschreibt den Einfluss der SDS-Konzentration in der BZ-Reaktion.

9.3. Filamente verdrillter Scrollwellen

Die Filamente von Scrollwellen behalten bei Experimenten ohne Erregbarkeitsgradient im BZ-Medium, über die Dauer der Experimente, ihre Form und sind gerade.

In Experimenten mit einem parallel zu den Filamenten orientierten Erregbarkeitsgradienten verdrillen die Scrollwellen. Sowohl bei verdrillten Scrollwellen, dessen Filamente mäandrieren als auch bei verdrillten Scrollwellen, dessen Filamente starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, besteht die Möglichkeit der Formänderung der Filamente. Zu Beginn der Experimente sind die Filamente gerade und parallel zur z -Achse des Reaktors ausgerichtet. Abbildung 9.13 zeigt die zeitliche Entwicklung einer Scrollwelle, dessen Filament starre, kreisförmige Trajektorien beschreibt, in Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten. Die ursprünglich gerade Scrollwelle (Abbildung 9.13 a) verdrillt im Verlauf des Experiments. Die Verdrillung der Isokonzentrationsfläche beginnt ca. 80 Minuten nach dem Beginn der Messung, während das Filament seine lineare Form zunächst beibehält. Zum einen vergrößert sich mit der Zeit die Verdrillung der Isokonzentrationsfläche und zum anderen breitet sich die Verdrillung entlang des Filaments in Richtung Boden des Reaktors aus (Abbildung 9.13 (b) - (f)). Der Twist vergrößert sich im Verlauf des Experiments solange, bis er ein Maximum erreicht (siehe Abbildung 9.9, 210 mM H_2SO_4). Sobald dabei eine kritische Verdrillungsrate überschritten wird, beginnt sich das ursprünglich gerade Filament wellenförmig zu verformen (Abbildung 9.13 (g) - (j)). Die Deformation des Filaments beginnt am oberen Ende des Reaktionsmediums, wo die Erregbarkeit höher ist, und breitet sich von oben nach unten aus. Es besteht eine wesentliche Verzögerung zwischen dem Einsetzen der Verdrillung der Isokonzentrationsflächen und dem Einsetzen der wellenförmigen Deformation des Filaments (Abbildung 9.13 (b) und (h)). Nach 330 Minuten verschwindet die wellenförmige Deformation in dem dargestellten Experiment, so dass sich das Filament wieder in seiner ursprünglichen geraden Form stabilisiert (Abbildung 9.13 (k) und (l)).

Ein ähnliches Verhalten wird bei verdrillten Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten beobachtet (Abbildung 9.14). Ein ursprünglich leicht gekrümmtes Filament verkürzt sich auf Grund der positiven Linienspannung und nimmt in dem Zeitraum von $100 \leq t \leq 200$ min eine lineare Form an, bevor es beginnt wellenförmig zu werden. Diese wellenförmige Oszillation breitet sich dann gleichmäßig mit einer durchschnittlichen Geschwindigkeit von $4,8 \pm 0,6$ mm h^{-1} vom Deckel zum Boden aus.

Abbildung 9.15 (a) zeigt exemplarisch die zeitliche Entwicklung der relativen Längen L/L_z von wellenförmigen und geraden Filamenten von Scrollwellen, dessen Filamente mäandrieren bzw. starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Die relative Länge bezeichnet das Verhältnis aus

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

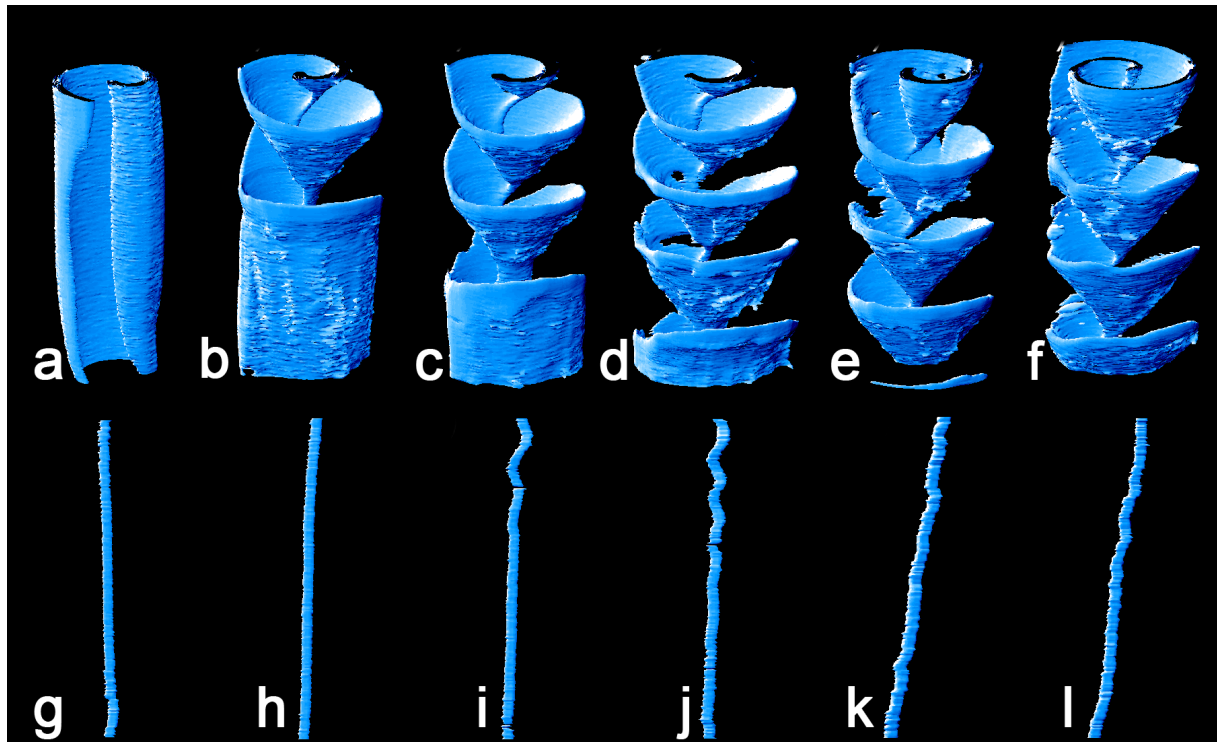


Abbildung 9.13.: Zeitliche Entwicklung einer ursprünglich geraden Scrollwelle (obere Reihe) und ihrem geraden Filament (untere Reihe), wobei das Filament starre, kreisförmige Trajektorien beschreibt. Mit der Zeit verdrillt die Scrollwelle und das Filament wird wellenförmig. (a), (g) 60 min; (b), (h) 180 min; (c), (i) 220 min; (d), (j) 270 min; (e), (k) 330 min; and (f), (l) 360 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 13 \times 13 \times 24 \text{ mm}^3$.

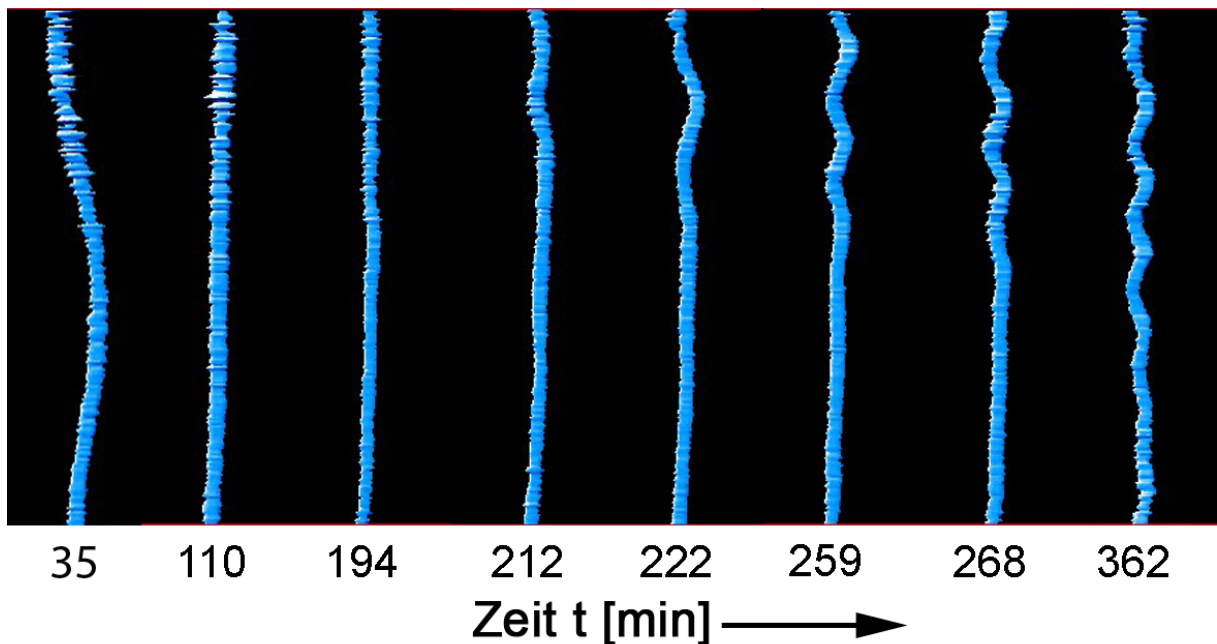


Abbildung 9.14.: Zeitliche Entwicklung eines mäandrierenden Filaments einer verdrillten Scrollwelle (180 mM H_2SO_4). Die Zeitpunkte sind unterhalb der Filamente angegeben. Das ursprünglich leicht gekrümmte Filament streckt sich auf Grund der positiven Linienspannung und nimmt eine lineare Form an. Nach ca. 200 Minuten setzt eine wellenförmige Deformation des Filaments ein, welche sich von oben nach unten ausbreitet.

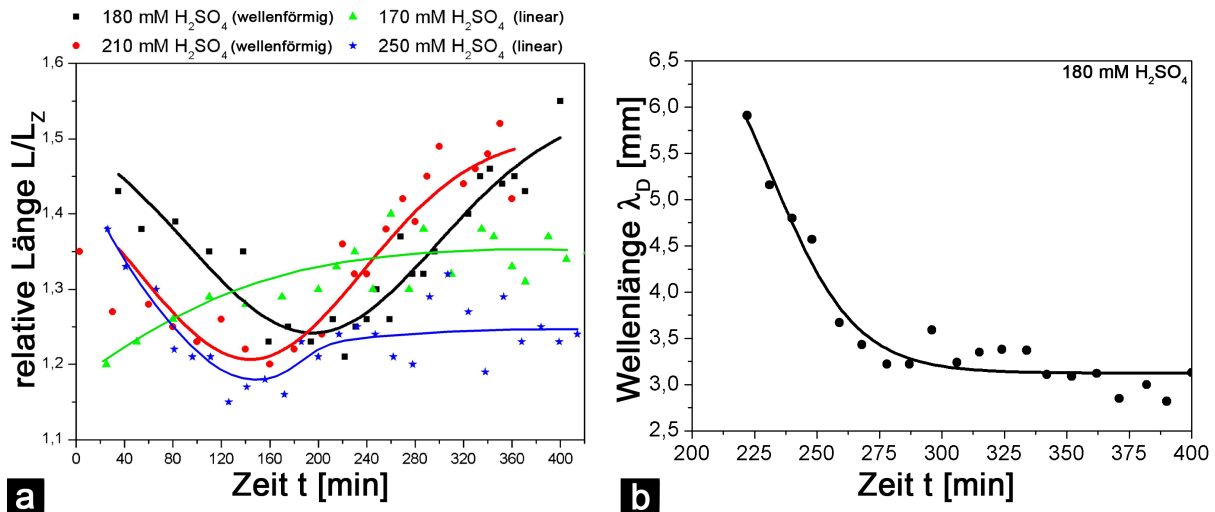


Abbildung 9.15.: (a) Zeitliche Entwicklung der relativen Längen L/L_z wellenförmiger und gerader Filamente von Scrollwellen, dessen Filamente mäandrieren bzw. starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Die wellenförmigen Filamente verdrillter Scrollwellen mit Gradient entsprechen den schwarzen Quadraten (mäandrierende Filamente) und den roten Kreisen (starre Filamente). Die linearen Filamente gerader Scrollwellen ohne Gradient entsprechen den grünen Dreiecken (mäandrierende Filamente) und den blauen Sternen (starre Filamente). Ursprünglich leicht gebogene Filamente reduzieren ihre relative Länge L/L_z auf Grund der positiven Linienspannung bis sie gerade sind. Die geraden Filamente, bei denen dann eine wellenförmige Deformation einsetzt, vergrößern mit der Zeit ihre relative Länge. Gerade Filamente, bei denen keine Deformation einsetzt bleiben hingegen gerade.

(b) Wellenlänge λ_D einer wellenförmigen Filamentdeformation über die Dauer t eines Experiments bei 180 mM H_2SO_4 . Die wellenförmige Deformation tritt nach ca. 200 Minuten in Erscheinung und setzt mit Wellenlängen um $\lambda_D \approx 6$ mm ein. Die Wellenlänge nimmt innerhalb einer Stunde ab und sättigt bei einem Wert von $\lambda_D \approx 3,2$ mm.

der Länge des Filaments L aus Gleichung (8.3) zur Höhe des Reaktionsmediums L_z . Zu Beginn der Experimente können die Filamente, auf Grund von Störungen während der Initiierung, leicht gebogen sein. Daher variieren die relativen Längen L/L_z der Filamente zu Beginn der Experimente zwischen 1,20 und 1,45. Die relativen Längen der Filamente verdrillter Scrollwellen in Abbildung 9.15 (a) betragen zu Beginn der Messungen 1,45 und 1,35. Die positive Linienspannung bewirkt die Streckung der gekrümmten Filamente, so dass die Filamente nach 2 - 4 Stunden gerade sind und eine minimale relative Länge von $\sim 1,20$ besitzen. Das anschließende Einsetzen der wellenförmigen Deformation der Filamente führt zu einer Vergrößerung der relativen Längen L/L_z auf $\sim 1,5$. In Experimenten ohne Erregbarkeitsgradienten bleiben dagegen die Scrollwellen und ihre Filamente gerade. Die in Abbildung 9.15 (a) dargestellten Filamente von Scrollwellen ohne Erregbarkeitsgradient strecken sich auf Grund der positiven Linienspannung und sättigen bei einer minimalen relativen Länge von 1,2 - 1,3.

Die Wellenlänge der wellenförmigen Filamente ist unmittelbar nach dem Einsetzen der Filamentdeformation groß. Innerhalb von einer Stunde verkürzt sich die Wellenlänge und erreicht einen stationären Wert von $\lambda_D \sim 3,2$ mm (Abbildung 9.15 b). Die Wellenlängen der wellenförmigen Filamente, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, verhalten sich ähnlich.

Es gibt eine erhebliche Verzögerung zwischen dem Einsetzen der Verdrillung und dem Beginn der wellenförmigen Deformation des Filaments. Die wellenförmige Deformation setzt bei der Messung in Abbildung 9.13 bei einer Twistraterate von $\omega \approx 56^\circ \text{ mm}^{-1}$ und bei der Messung in Abbildung 9.14 bei einer Twistraterate von $\omega \approx 46^\circ \text{ mm}^{-1}$ ein. Für die Ermittlung der kritischen Twistraterate ω_k , die zu wellenförmigen Filamenten führt, wurden Versuchsreihen mit verschiedenen Erregbarkeiten (durch Wahl der Schwefelsäurekonzentrationen einstellbar) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 9.16 zusammengefasst. Das Filament wird wellenförmig, sobald eine kritische Verdrillungsrate von $\omega_k \approx 41 - 44^\circ \text{ mm}^{-1}$ erreicht wird.

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

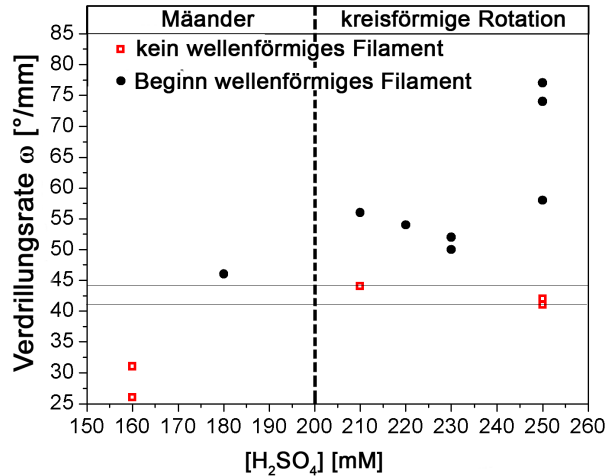


Abbildung 9.16.: Verdrillungsrate ω für unterschiedlich erregbare BZ-Medien (Schwefelsäurekonzentrationen). Die schwarzen Punkte markieren die Twistraten ω , bei denen die wellenförmige Deformation der Filamente eingesetzt hat. Die roten Quadrate bezeichnen Scrollwellen, bei denen das Filament gerade geblieben ist. Die zwei horizontalen Linien kennzeichnen den Bereich der kritischen Twistrate ω_k .

Das Filament verformt sich nur in der Gegenwart einer stark ausgeprägten Verdrillung. Unterhalb einer Verdrillungsrate von $\omega < 41^\circ \text{ mm}^{-1}$ bleibt das Filament gerade, während bei größeren Verdrillungsraten eine wellenförmige Deformation des Filaments einsetzt.

Die Projektionen des wellenförmigen Filaments aus verschiedenen Perspektiven von 0° bis 180° zeigt stets ein wellenförmiges Filament (Abbildung 9.17). Daraus wird ersichtlich, dass das wellenförmige Filament eine helikale Struktur hat. Der Radius der Helix kann nicht präzise bestimmt werden, da er in der Größenordnung der räumlichen Auflösung der Kamera für die Experimente liegt ($0,1 \text{ mm Pixel}^{-1}$).

Für eine genauere Untersuchung der helikalen Struktur der Filamente werden die x - und y -Koordinaten der Filamente nach Gleichung (8.5) und (8.6) geglättet. Ein Vektorplot von den Koordinaten des „approximierten Filaments“, welche durch die Glättung erzeugt werden, zu den Koordinaten des originalen Filaments legt die helikale Struktur offen (Abbildung 9.18 a und b). Der Radius r und die Phase Ψ der Helix ergeben sich durch eine Überführung des Vektorplots in Polarkoordinaten (Abbildung 9.18 c und d).

In Abbildung 9.18 (b) ist die Helixstruktur des Filaments deutlich bis $z = 15 \text{ mm}$ ausgeprägt. Die Betrachtung des gleichen Datensatzes der wellenförmigen Deformation in Abbildung 9.14, $t = 362 \text{ min}$, bestätigt die Ausprägung der Deformation in den oberen $2/3$ des Filaments. Der Radius der Helix (Abbildung 9.18 c) liegt in der Größenordnung $r = 1 - 2 \text{ px}$, bzw. $0,1 - 0,2 \text{ mm}$. Diese Größenordnung entspricht der räumlichen Auflösung der Kamera. Radien unterhalb von 1 px sind vom Rauschen nicht mehr zu unterscheiden. Entsprechend der Ausdehnung der Helix bis $z = 150 \text{ px}$ fällt der Radius der Helix ab diesem z -Wert unter 1 px , so dass keine Aussage über den weiteren helikalen Verlauf des Filaments getroffen werden kann. Die Änderung der Phase Ψ der Helix (Abbildung 9.18 d) ändert sich regelmäßig von $-\pi$ bis π im Bereich von $z = 0$ bis $z = 150 \text{ px}$ bevor sie unregelmäßiger wird. Die Ganghöhe h der Helix beträgt $h \approx 3,5 \text{ mm}$. Die Ganghöhe entspricht der Strecke, die das Filament für eine volle Umdrehung um 2π benötigt. Die Anzahl der Windungen der Helix beträgt ≈ 5 . Aus der Ganghöhe h und unter der Annahme, dass der durchschnittliche Radius der Helix $r = 0,1 \text{ mm}$ beträgt, ergibt sich aus Gleichung (5.8) die Steigung der Helix k . Aus der Steigung lässt sich nach Gleichung (5.11) der Gangwinkel α der Helix berechnen, wobei sich ein Gangwinkel von $\alpha \approx 80^\circ$ ergibt. Lange und schmale Helices mit Gangwinkeln $\approx \pi/2$ besitzen nach Gleichung (5.12) und (5.13) eine schwache Krümmung und eine geringe Torsion. Der Twist des Filaments ist somit groß, während die Writching Number klein ist.

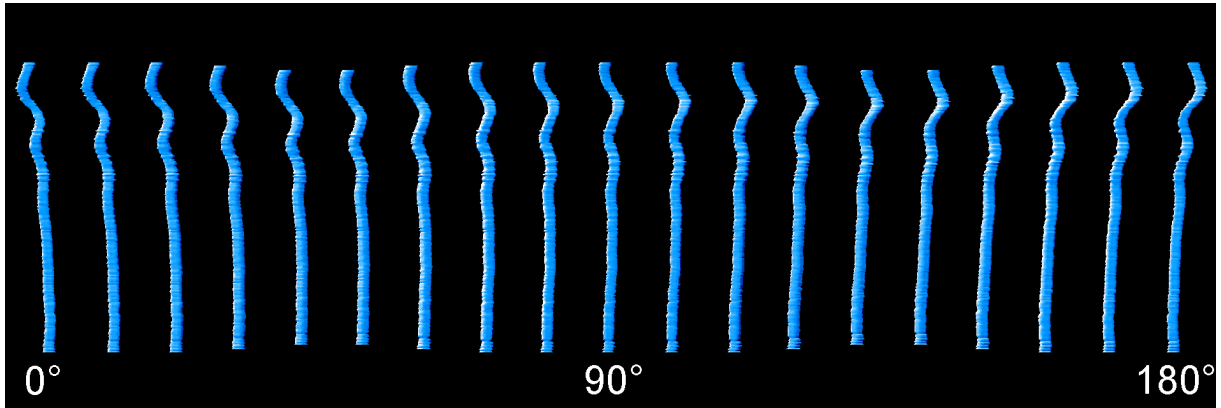


Abbildung 9.17.: Betrachtung eines wellenförmigen Filaments einer mäandrierenden Scrollwelle bei 180 mM H_2SO_4 aus verschiedenen Blickwinkeln. Das Filament ist aus verschiedenen Perspektiven von 0° bis 180° in 10° Schritten bei $t = 248$ min dargestellt. Das wellenförmige Filament kann in allen Perspektiven gesehen werden, daher handelt es sich um ein helikales Filament.

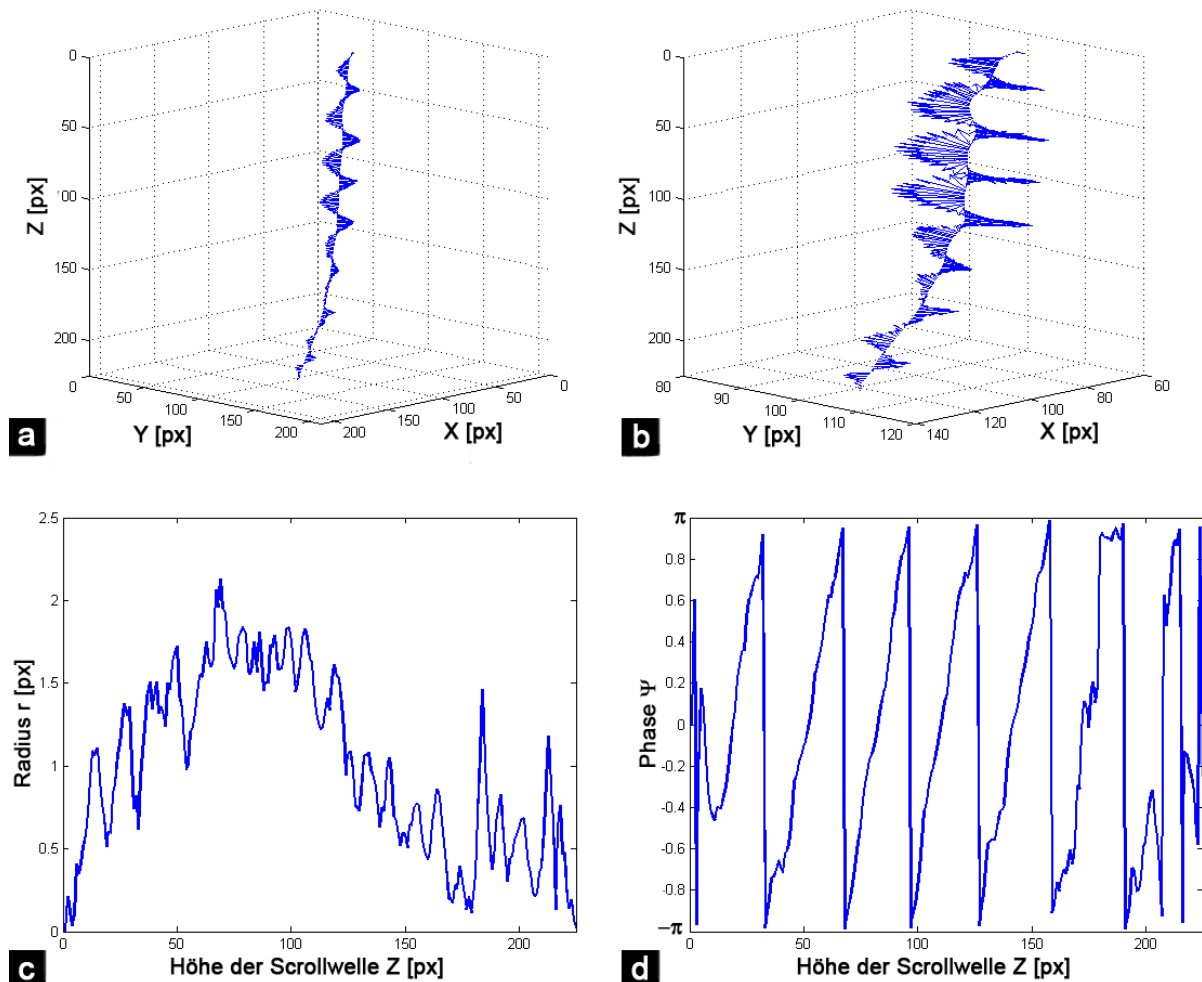


Abbildung 9.18.: Visualisierung der helikalen Struktur der Filamente verdrillter Scrollwellen mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zum Filament. Das hier durch eine Vektorfeld dargestellte helikale Filament entspricht dem Datensatz aus Abbildung 9.14, $t = 362$ min. (a) Vektorfeld des helikalen Filaments im dreidimensionalen Koordinatensystem des Reaktors. (b) Im vergrößerten Ausschnitt des 3D-Koordinatensystems zeichnet sich die helikale Struktur des Filaments deutlich ab. (c) Darstellung des Radius r der Helix über die Höhe z der Scrollwelle. (d) Phase Ψ der Helix über die Höhe z der Scrollwelle. 1 Pixel $\hat{=}$ 0,1 mm.

9. Kenngrößen einer einzelnen Scrollwelle

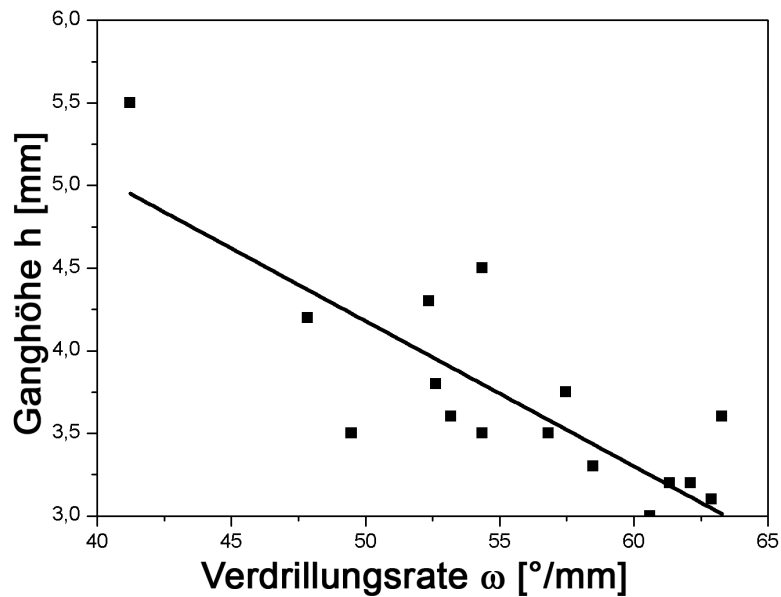


Abbildung 9.19.: Verdrillungsrate ω verdrillter Scrollwellen und Ganghöhe h der helikalen Filamente dieser verdrillten Scrollwellen. Die Verdrillungsraten wurden jeweils über die ersten 100 Ebenen z ($\cong 10$ mm) der jeweiligen Scrollwellen ermittelt, der Bereich, in dem die Filamente helikal sind. Die Messpunkte wurden verschiedenen Messreihen bei unterschiedlichen Erregbarkeiten (Schwefelsäurekonzentrationen) entnommen.

Abbildung 9.19 zeigt den Zusammenhang zwischen der Verdrillungsrate ω verdrillter Scrollwellen und der Ganghöhe h der helikalen Filamente dieser verdrillten Scrollwellen. Die Tendenz des Graphen zeigt, dass bei einer geringen Verdrillungsrate ω die Ganghöhe h einer Helix größer ist als bei einer starken Verdrillungsrate. Bei einem angenommenen Helixradius von $r = 0,1$ mm unterscheidet sich der Gangwinkel α der helikalen Filamente bei Verdrillungsraten von $\omega = 41 - 65$ $^{\circ} \text{mm}^{-1}$ nur um $\sim 4^{\circ}$. Das bedeutet, dass alle beobachteten helikalen Filamente in den Experimenten lang und schmal sind.

In Tabelle 9.5 sind die Ergebnisse ursprünglich gerader, einzelner Scrollwellen und ihrer Filamente zusammengefasst.

	mäandrierende Trajektorie in 2D	starre, kreisförmige Trajektorie in 2D
ohne Erregbarkeitsgradient	gerade Scrollwelle gerades Filament	gerade Scrollwelle gerades Filament
mit Erregbarkeitsgradient parallel zum Filament	$\omega < \omega_k$: verdrillte Scrollwelle gerades Filament $\omega > \omega_k$: verdrillte Scrollwelle helikales Filament	$\omega < \omega_k$: verdrillte Scrollwelle gerades Filament $\omega > \omega_k$: verdrillte Scrollwelle helikales Filament

Tabelle 9.5.: Zusammenfassung der Ergebnisse ursprünglich gerader Scrollwellen und ihrer Filamente in Abhängigkeit von der Filamentdynamik und der Anwesenheit bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Bei der Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten unterscheidet sich die Form des Filaments zusätzlich von der Größe Verdrillungsrate ω im Vergleich zur kritischen Verdrillungsrate ω_k .

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel einzelne Scrollwellen untersucht wurden, werden in diesem und im nächsten Kapitel die Wechselwirkung von Scrollwellen-Paaren analysiert. Bei der Untersuchung von zwei Scrollwellen in einem Reaktionsmedium hat sich herausgestellt, dass es mehrere Möglichkeiten der Klassifizierung der Scrollwellen-Paare gibt. Scrollwellen können hinsichtlich ihres Rotationssinnes in entgegengesetzt oder gleichsinnig rotierende Scrollwellen unterschieden werden. Bei einem entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paar rotiert eine Scrollwelle im Uhrzeigersinn, während sich die andere gegen den Uhrzeigersinn dreht. Bei gleichsinnig rotierenden Scrollwellen besitzen beide Scrollwellen denselben Rotationssinn, dabei können sie entweder beide im Uhrzeigersinn oder beide gegen den Uhrzeigersinn rotieren. Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal von Scrollwellen ist die Filamentdynamik, die Filamente der Scrollwellen können entweder starre, kreisförmige oder mäandrierende Trajektorien beschreiben. Das Hinzufügen eines externen Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten ermöglicht eine weitere Beeinflussung der Wechselwirkung der Scrollwellen. In Tabelle 10.1 und Tabelle 10.2 sind jeweils vier Kombinationsmöglichkeiten für ein Paar Scrollwellen, einmal ohne und einmal mit Erregbarkeitsgradient, dargestellt. Jede der dargestellten Kombinationen von Scrollwellen-Paaren wurde studiert und die Ergebnisse sind in diesem Kapitel zusammengefasst.

ohne Erregbarkeitsgradient	mäandrierende Trajektorie in 2D	starre, kreisförmige Trajektorie in 2D
gleichsinnige Rotation	Abbildung 10.1 (a - h)	Abbildung 10.2 (a - h)
entgegengesetzte Rotation	Abbildung 10.1 (i - p)	Abbildung 10.2 (i - p)

Tabelle 10.1.: Die vier Kombinationsmöglichkeiten für zwei Scrollwellen ohne Erregbarkeitsgradient in Abhängigkeit von der Drehrichtung der Scrollwellen und von der Trajektorie der Filamente.

mit Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten	mäandrierende Trajektorie in 2D	starre, kreisförmige Trajektorie in 2D
gleichsinnige Rotation	Abbildung 10.3 (a - h)	Abbildung 10.4 (a - h)
entgegengesetzte Rotation	Abbildung 10.3 (i - p)	Abbildung 10.4 (i - p)

Tabelle 10.2.: Die vier Kombinationsmöglichkeiten für zwei Scrollwellen mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten in Abhängigkeit von der Drehrichtung der Scrollwellen und der Trajektorie der Filamente.

Eine experimentell einfach zu realisierende Kombination zweier Scrollwellen beinhaltet zwei gerade, starr rotierende Scrollwellen ohne externen Gradienten. Die Veränderung der Erregbarkeit des BZ-Mediums, die durch eine Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration von 160 auf 250 mM erreicht wird, erlaubt es, Scrollwellen zu untersuchen, die entweder mäandrierende oder starre, kreisförmige Trajektorien in 2D aufweisen. Mit der Erhöhung der Erregbarkeit nehmen Periodendauer und Wellenlänge der Scrollwellen ab und die Ausbreitungsgeschwindigkeit nimmt zu.

Starre, kreisförmige Trajektorien ergeben sich in einem Schwefelsäurebereich von $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 210 - 250 \text{ mM}$ und mäandrierende zwischen 160 - 180 mM. Zur Vermeidung der Entstehung eines CO_2 -Gradienten im BZ-Medium wird die BZ-Reaktion in einem nicht verschlossenen Reaktor (ohne Deckel) durchgeführt, so dass das CO_2 in die Atmosphäre entweichen kann. Abbildung

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

10.1 und 10.2 zeigen exemplarisch die zeitliche Entwicklung von sowohl gleichsinnig als auch entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paaren ohne Gradient für Rezepturen, die im zweidimensionalen Medium mäandrierende (Abbildung 10.1) oder kreisförmig rotierende Spiralwellen (Abbildung 10.2) erzeugen. In diesen Abbildungen sind zu vier verschiedenen Zeitpunkten jeweils die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen und die dazugehörigen Filamente dargestellt.

Bei Experimenten ohne Erregbarkeitsgradienten behalten die Isokonzentrationsflächen der gleichsinnig (Abbildung 10.1 a - d) und der entgegengesetzt (Abbildung 10.1 i - l) rotierenden Scrollwellen-Paare über die Dauer der Experimente ihre ursprüngliche Form und bleiben gerade. Die zu Beginn der Messungen geraden und parallel zueinander ausgerichteten, mäandrierenden Filamente sind am Ende der Messungen sowohl bei den gleichsinnig (Abbildung 10.1 e - h) als auch bei entgegengesetzt (Abbildung 10.1 m - p) rotierenden Scrollwellen-Paaren gerade und parallel. Die zeitliche Entwicklung der Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen-Paare und ihrer Filamente, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, ist ähnlich dem Verhalten von Scrollwellen-Paaren mit mäandrierenden Filamenten. Die Isokonzentrationsflächen der gleichsinnig (Abbildung 10.2 a - d) und der entgegengesetzt (Abbildung 10.2 i - l) rotierenden Scrollwellen-Paare ohne Erregbarkeitsgradient behalten über die Dauer der Experimente ihre Form. Die ursprünglich geraden und parallel zueinander ausgerichteten Filamente, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, behalten bei den gleichsinnig (Abbildung 10.2 e - h) und bei den entgegengesetzt (Abbildung 10.2 m - p) Scrollwellen-Paaren über die Dauer der Experimente ihre Form und Ausrichtung.

In allen Versuchen mit Scrollwellen-Paaren ohne zusätzlichen Erregbarkeitsgradienten können im späteren Verlauf der Experimente, nach ca. 5 - 6 Stunden, CO₂-Gasblasen im Reaktionsmedium eingefangen werden. Diese CO₂-Blasen gelangen nicht in die Atmosphäre und bewirken eine lokale Zunahme der Erregbarkeit des BZ-Mediums. Die lokale Änderung der Erregbarkeit kann zu einer geringen Verdrillung der Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen führen. In den Abbildungen 10.1 (d und l) bewirken CO₂-Gasblasen am Boden des Reaktors eine Verdrillung der Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen von unten. In den Abbildungen 10.2 (d und l) verdrillen die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen-Paare am Ende der Messungen leicht von oben. Die Gesamtverdrillung der Scrollwellen am Ende der Experimente, nach ca. 7 Stunden, beträgt maximal $\omega_g \sim 180^\circ$.

Schwach gekrümmte Filamente (Abbildung 10.2 m) zu Beginn der Experimente verkürzen sich auf Grund der positiven Linienspannung, so dass sie nach ca. 3 Stunden eine gerade Form aufweisen (Abbildung 10.2 o).

Bei der Untersuchung von Scrollwellen-Paaren mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten wird der Reaktor durch einen Teflondeckel fest verschlossen. Dadurch sammelt sich das bei der BZ-Reaktion entstehende CO₂ unterhalb des Deckels an und erzeugt somit einen Protonengradient. Der Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten induziert die Verdrillung der Scrollwellen. Überschreitet die Verdrillungsrate den kritischen Grenzwert von $\omega_k = 41 - 44^\circ \text{ mm}^{-1}$, nehmen die ursprünglich geraden Filamente eine helikale Form an. Abbildung 10.3 und 10.4 zeigen die zeitliche Entwicklung von sowohl gleichsinnig als auch entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paaren mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Bei diesen Experimenten wurden Rezepturen verwendet, die im zweidimensionalen Medium entweder mäandrierende (Abbildung 10.3) oder starr, kreisförmig rotierende Spiralwellen (Abbildung 10.4) erzeugen. In diesen Abbildungen sind zu vier verschiedenen Zeitpunkten jeweils die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen und die dazugehörigen Filamente dargestellt.

Experimente mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die mäandrierenden Trajektorien beschreiben, zeigen, dass die Isokonzentrationsflächen von gleichsinnig (Abbildung 10.3 a - d) und entgegengesetzt (Abbildung 10.3 i - l) rotierenden Scrollwellen-Paaren nicht ihre ursprüngliche Form behalten und verdrillen. In den ersten 3 Stunden sind die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen noch annähernd gerade (Abbildung 10.3 a,b und i,j). Bedingt durch die CO₂-Produktion und den verschlossenen Reaktor baut sich während dieser 180 Minuten ein Erregbarkeitsgradient im BZ-Medium auf, welcher letztendlich zur Verdrillung der Scrollwellen

führt. Die Verdrillung der Scrollwellen breitet sich vom Deckel des Reaktors in Richtung Boden aus. Nach 6 Stunden sind die Scrollwellen-Paare komplett verdrillt (Abbildung 10.3 d und l). Die ursprünglich geraden und parallel zueinander ausgerichteten, mäandrierenden Filamente sind am Ende der Messungen sowohl bei den gleichsinnig (Abbildung 10.3 e - h) als auch bei entgegengesetzt (Abbildung 10.3 m - p) rotierenden Scrollwellen-Paaren noch immer parallel ausgerichtet. Die Verdrillungsrate überschreitet bei den in Abbildung 10.3 dargestellten Filamenten nicht den kritischen Grenzwert ω_k zur Ausbildung wellenförmiger bzw. helikaler Filamente.

Experimente mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben, zeigen, dass die Isokonzentrationsflächen von gleichsinnig (Abbildung 10.4 a - d) und entgegengesetzt (Abbildung 10.4 i - l) rotierenden Scrollwellen-Paaren ebenfalls nicht ihre Form behalten und verdrillen. Zu Beginn der Experimente sind die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen in den Abbildungen 10.4 (a und i) gerade und leicht verkippt. 180 Minuten nach der Initiierung sind beide Scrollwellen bereits bis ca. zur Hälfte verdrillt (Abbildungen 10.4 b und j). Nach insgesamt 6 Stunden sind sowohl die gleichsinnig als auch die entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen komplett verdrillt (Abbildungen 10.4 d und l). Im Vergleich zu den Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten setzt die Verdrillung der Scrollwellen bei den Scrollwellen mit starr, kreisförmig rotierenden Filamenten früher ein.

Die Filamente der Scrollwellen mit Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten sind zu Beginn der Messungen gerade oder leicht gekrümmt. Leicht gekrümmte Filamente verkürzen sich auf Grund der positiven Linienspannung innerhalb der ersten 2 - 3 Stunden und nehmen eine gerade und zueinander annähernd parallele Ausrichtung an (Abbildungen 10.4 e,f und m,n). Obwohl die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen nach 180 Minuten bereits bis zur Hälfte verdrillt sind (Abbildungen 10.4 b und j), sind die Filamente zu diesem Zeitpunkt noch gerade (Abbildungen 10.4 f und n). Nachdem die Verdrillungsraten der gleichsinnig und der entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paare den kritischen Grenzwert ω_k überschreiten, beginnen die Filamente eine wellenförmige bzw. helikale Form anzunehmen (Abbildungen 10.4 g,h und o,p). Die wellenförmige Deformation der Filamente breitet sich vom Reaktordeckel in Richtung Reaktorboden aus.

Unabhängig von der Filamentdynamik (mäandrierende bzw. starre, kreisförmige Trajektorie) und unabhängig von den Drehrichtungen der Scrollwellen-Paare (gleichsinnig bzw. entgegengesetzt) verdrillen die Scrollwellen in der Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Solange die Verdrillungsrate ω die kritische Verdrillungsrate ω_k nicht übersteigt, bleiben die Filamente gerade. Sobald $\omega > \omega_k$ nehmen die Filamente der Scrollwellen-Paare eine helikale Form an. Ohne einen Erregbarkeitsgradienten bleiben sowohl die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen als auch die Filamente der Scrollwellen annähernd gerade.

Abbildung 10.5 zeigt die gemittelten Abstände \bar{d} der Filamente von gleichsinnig (Abbildung 10.5 a und c) und entgegengesetzt (Abbildung 10.5 b und d) rotierenden Scrollwellen-Paaren für BZ-Medien ohne Erregbarkeitsgradient (Abbildung 10.5 a und b) und mit Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten (Abbildung 10.5 c und d). Der gemittelte Abstand entspricht der Mittelung aller Abstände der Spiralkerne in den einzelnen tomografischen Ebenen z und wird für jede Ebene nach Gleichung (8.7) bestimmt.

Die Wellenlängen der Scrollwellen ergeben sich aus den Wellenlängen in den einzelnen Schichtbildern z der tomografischen Aufnahmen. Die Mittelung der Wellenlängen λ über alle Ebenen z ergibt die gemittelten Wellenlängen $\bar{\lambda}$ der Scrollwellen. Die gemittelten Wellenlängen sind in den Abbildungen 10.5 eingezeichnet und in Tabelle 10.3 dargestellt.

Zu Beginn der Experimente variieren die gemittelten Abstände zwischen den Filamenten sowohl bei den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paaren mit und ohne Erregbarkeitsgradient als auch bei den entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paaren mit und ohne Erregbarkeitsgradient von $\bar{d} = 3,0$ bis $7,8 \pm 0,1$ mm. Diese Abstände zwischen den Filamenten ergeben sich durch den Initiierungsprozess und lassen sich vor dem Experiment nicht festlegen. Die Anfangsbedingungen erlauben somit keine gezielte Variation der ursprünglichen Abstände. Die zeitliche Entwicklung der Abstände zwischen den Filamenten (Abbildung 10.5) wird sowohl durch die ur-

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

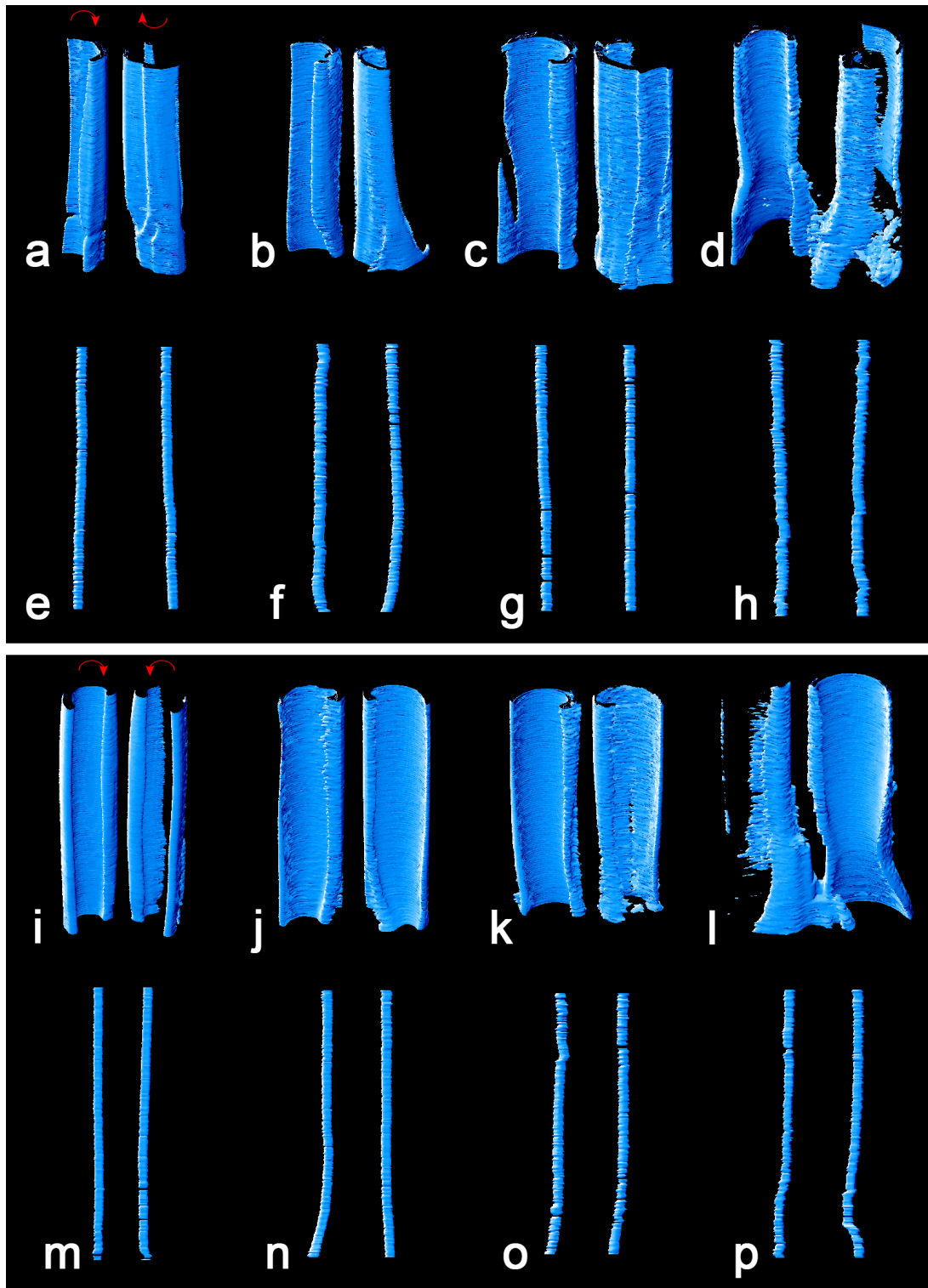


Abbildung 10.1.: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung eines gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paares, dessen Filamente mäandrierende Trajektorien beschreiben (160 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen mit ihren geraden und parallelen Filamenten bleiben über die Dauer des Experiments gerade und parallel. (a), (e) 30 min; (b), (f) 120 min; (c), (g) 260 min; (d), (h) 400 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 12 \times 12 \times 23 \text{ mm}^3$.
 Unteres Bild: Zeitliche Entwicklung eines entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paares, dessen Filamente mäandrierende Trajektorien beschreiben (160 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen mit ihren geraden und parallelen Filamenten bleiben über die Dauer des Experiments gerade und parallel. (i), (m) 3 min; (j), (n) 180 min; (k), (o) 280 min; (l), (p) 410 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 14 \times 14 \times 24 \text{ mm}^3$.

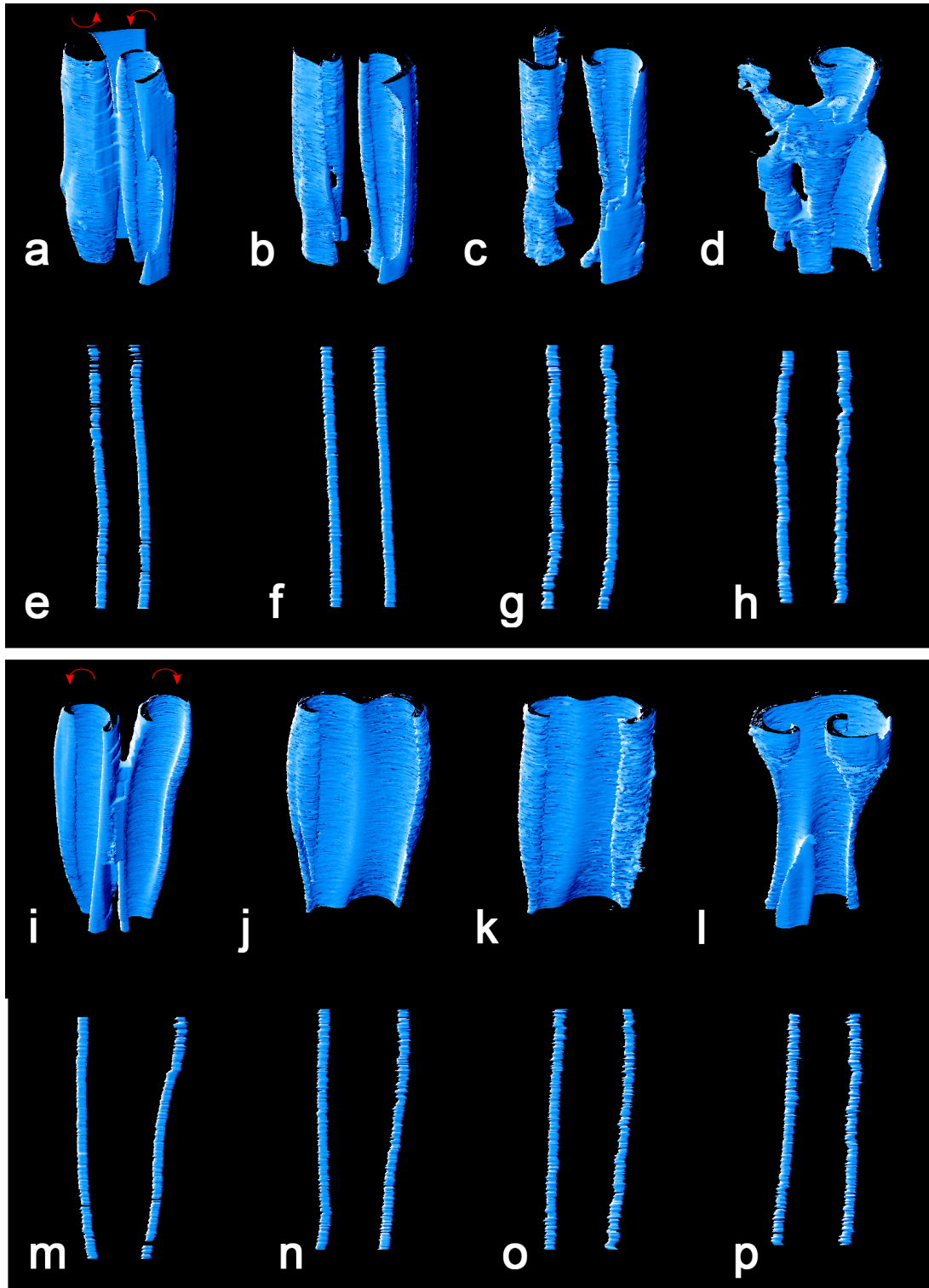


Abbildung 10.2.: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung eines gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paares mit Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben (230 mM H₂SO₄). Die ursprünglich geraden Scrollwellen mit ihren geraden und parallelen Filamenten bleiben über die Dauer des Experiments gerade und parallel. (a), (e) 50 min; (b), (f) 170 min; (c), (g) 280 min; (d), (h) 400 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 14 \times 14 \times 22 \text{ mm}^3$.
 Unteres Bild: Zeitliche Entwicklung eines entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paares mit Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben (250 mM H₂SO₄). Die ursprünglich geraden Scrollwellen mit ihren geraden und parallelen Filamenten bleiben über die Dauer des Experiments gerade und parallel. (i), (m) 47 min; (j), (n) 180 min; (k), (o) 285 min; (l), (p) 405 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 14 \times 14 \times 22 \text{ mm}^3$.

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

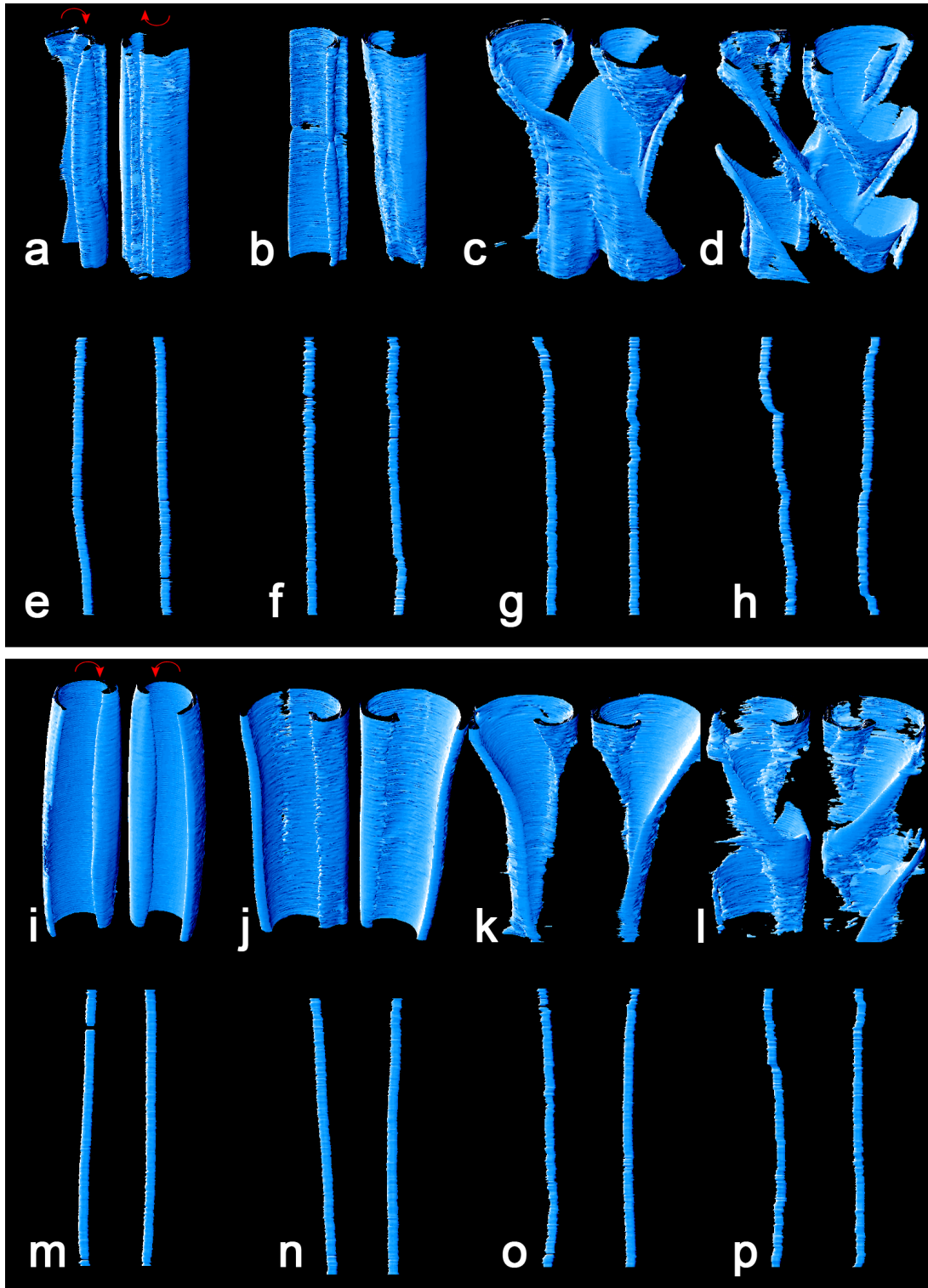


Abbildung 10.3.: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung eines gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paares mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die mäandrierende Trajektorien beschreiben (160 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen verdrillen mit der Zeit. Die Verdrillungsrate übersteigt nicht den Grenzwert ω_k , so dass die geraden und parallelen Filamente mit der Zeit ihre Form behalten. (a), (e) 30 min; (b), (f) 120 min; (c), (g) 258 min; (d), (h) 378 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 19 \times 19 \times 24 \text{ mm}^3$.
 Unteres Bild: Zeitliche Entwicklung eines entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paares mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die mäandrierende Trajektorien beschreiben (160 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen verdrillen mit der Zeit. Die Verdrillungsrate übersteigt nicht den Grenzwert ω_k , so dass die geraden und parallelen Filamente mit der Zeit ihre Form behalten. (i), (m) 3 min; (j), (n) 180 min; (k), (o) 280 min; (l), (p) 400 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 20 \times 20 \times 24 \text{ mm}^3$.

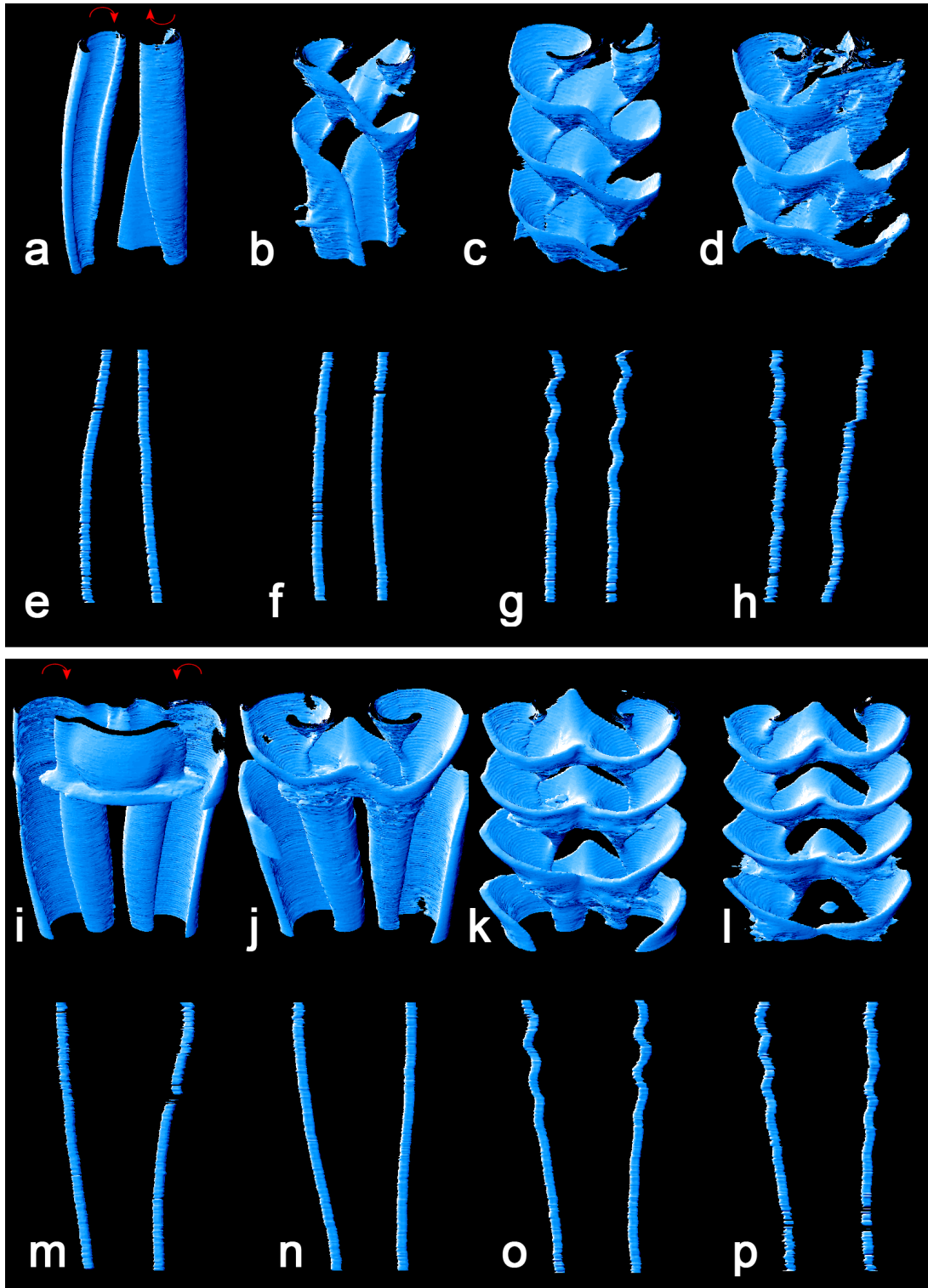


Abbildung 10.4.: Oberes Bild: Zeitliche Entwicklung eines gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paares mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben (230 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen verdrillen mit der Zeit. Die Verdrillungsrate übersteigt den Grenzwert ω_k , so dass die geraden und parallelen Filamente mit der Zeit eine helikale Form annehmen. (a), (e) 31 min; (b), (f) 180 min; (c), (g) 280 min; (d), (h) 360 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 15 \times 15 \times 22 \text{ mm}^3$.
 Unteres Bild: Zeitliche Entwicklung eines entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen-Paares mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben (230 mM H_2SO_4). Die ursprünglich geraden Scrollwellen verdrillen mit der Zeit. Die Verdrillungsrate übersteigt den Grenzwert ω_k , so dass die geraden und parallelen Filamente mit der Zeit eine helikale Form annehmen. (i), (m) 28 min; (j), (n) 180 min; (k), (o) 283 min; (l), (p) 340 min nach der Initiierung. Bildausschnitte: $\sim 20 \times 20 \times 24 \text{ mm}^3$.

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

Filamentdynamik	Zeitpunkt t	3. min	100. min	180. min	280. min	360. min
mäandrierende Filamente	Wellenlänge $\bar{\lambda}$	4,9 mm	5,8 mm	6,0 mm	5,8 mm	5,4 mm
starre Filamente		3,3 mm	4,4 mm	4,7 mm	4,8 mm	4,6 mm

Tabelle 10.3.: Gemittelte Wellenlängen $\bar{\lambda}$ von Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenttrajektorien und starren, kreisförmigen Trajektorien zu fünf verschiedenen Zeitpunkten. Der Fehler der Wellenlänge wird mit $\Delta\bar{\lambda} \pm 0,3$ mm abgeschätzt

sprüngliche Form der Filamente als auch durch die Relation zwischen Abstand \bar{d} der Filamente und Wellenlänge $\bar{\lambda}$ der Scrollwellen beeinflusst.

Sind die Filamente zu Beginn der Messungen gerade und parallel zueinander ausgerichtet, hängt die zeitliche Entwicklung der gemittelten Abstände \bar{d} zwischen den Filamenten nur von der Relation zwischen Abstand und Wellenlänge ab. Besitzen die Filamente einen Abstand voneinander, der größer oder gleich der gemittelten Wellenlänge ist ($\bar{d} \geq \bar{\lambda}$), bleibt der Abstand zwischen den Filamenten annähernd konstant (siehe Abbildung 10.1 e - h und Abbildung 10.3 e - g). Ist der Abstand zwischen den Filamenten kleiner als die Wellenlänge der Scrollwelle ($\bar{d} < \bar{\lambda}$), nimmt der Abstand zwischen den Filamenten zu (siehe Abbildung 10.1 m - p und Abbildung 10.3 m - p). Sind dagegen die Filamente zu Beginn der Messung leicht gekrümmt, kann der gemittelte Abstand zwischen den Filamenten innerhalb der ersten 180 Minuten zu- oder abnehmen, je nachdem ob die gekrümmten Filamente aufeinander zu (siehe Abbildung 10.4 e - f) oder voneinander weg zeigen (siehe Abbildung 10.2 m - o). In diesen Fällen bewirkt die positive Linienspannung eine Streckung und Verkürzung der gekrümmten Filamente, wodurch die Filamente annähernd parallel ausgerichtet werden. Nimmt der gemittelte Abstand zwischen den Filamenten am Ende der Experimente weiterhin zu, obwohl der Abstand zwischen den Filamenten der Wellenlänge der Scrollwellen entspricht, hat ein Verdrängungsprozess eingesetzt (siehe Abbildung 10.3 h und Abbildung 10.4 h).

Auf Grund der zeitlichen Entwicklung der Kurven in den Abbildungen 10.5 ist eine Unterscheidung der Scrollwellen-Paare nach ihrem Drehsinn in gleichsinnige und entgegengesetzte rotierende Scrollwellen bei der Untersuchung der Wechselwirkung von geringer Bedeutung. Die Dynamik der Trajektorie der Filamente (mäandrierende oder starre, kreisförmige Rotation) hat ebenfalls kaum einen Einfluss auf die Wechselwirkung der Scrollwellen. Die Filamente der Scrollwellen-Paare vergrößern unabhängig von ihrem Rotationssinn und der Dynamik der Filamente ihren Abstand voneinander bis der Abstand mindestens der Wellenlänge der Scrollwellen entspricht. Sobald dieser Abstand erreicht ist, bleibt der gemittelte Abstand zwischen den Filamenten annähernd konstant. Die Erhöhung der Erregbarkeit des BZ-Mediums beim Übergang von mäandrierenden zu starr, kreisförmig rotierenden Filamenten steigert die Rate der BZ-Reaktion, so dass die Periodendauern der Scrollwellen abnehmen. Mögliche Interaktionen, wie die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Filamenten, findet schneller oder zu einem früheren Zeitpunkt statt.

Verdrängung bezeichnet einen Prozess, bei dem der Abstand zwischen zwei Filamenten deutlich zunimmt. Lokale Störstellen im BZ-Medium (CO₂-Gasblasen, lokale Konzentrationsunterschiede, Verunreinigungen) erzeugen BZ-Medien mit lokal unterschiedlicher Erregbarkeit innerhalb einer x,y -Ebene des Mediums. Die Rotationsfrequenzen der Spiralwellen in den x,y -Ebenen können somit innerhalb dieser Ebene leicht variieren. Der Frequenzunterschied zwischen den Spiralwellen in den einzelnen Ebenen führt zu Scrollwellen mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen. Die Scrollwelle mit der größeren Rotationsfrequenz beginnt dann, die Scrollwelle mit der geringeren Frequenz zu verdrängen. In der ersten Phase der Verdrängung erfolgt das Abwickeln der Scrollwellen mit der geringen Rotationsfrequenz durch die dominante Scrollwelle mit der größeren Frequenz. Bei dieser Abwicklung dringen die Wellenfronten der dominanten Scrollwelle mit jeder Umdrehung tiefer in den Kernbereich der Scrollwelle mit der geringeren Rotationsfrequenz vor. Sobald die Wellenfronten der dominanten Scrollwelle das Filament der langsameren Scrollwellen erreichen, beginnt das Filament der Scrollwelle mit der geringeren Frequenz zu driften.

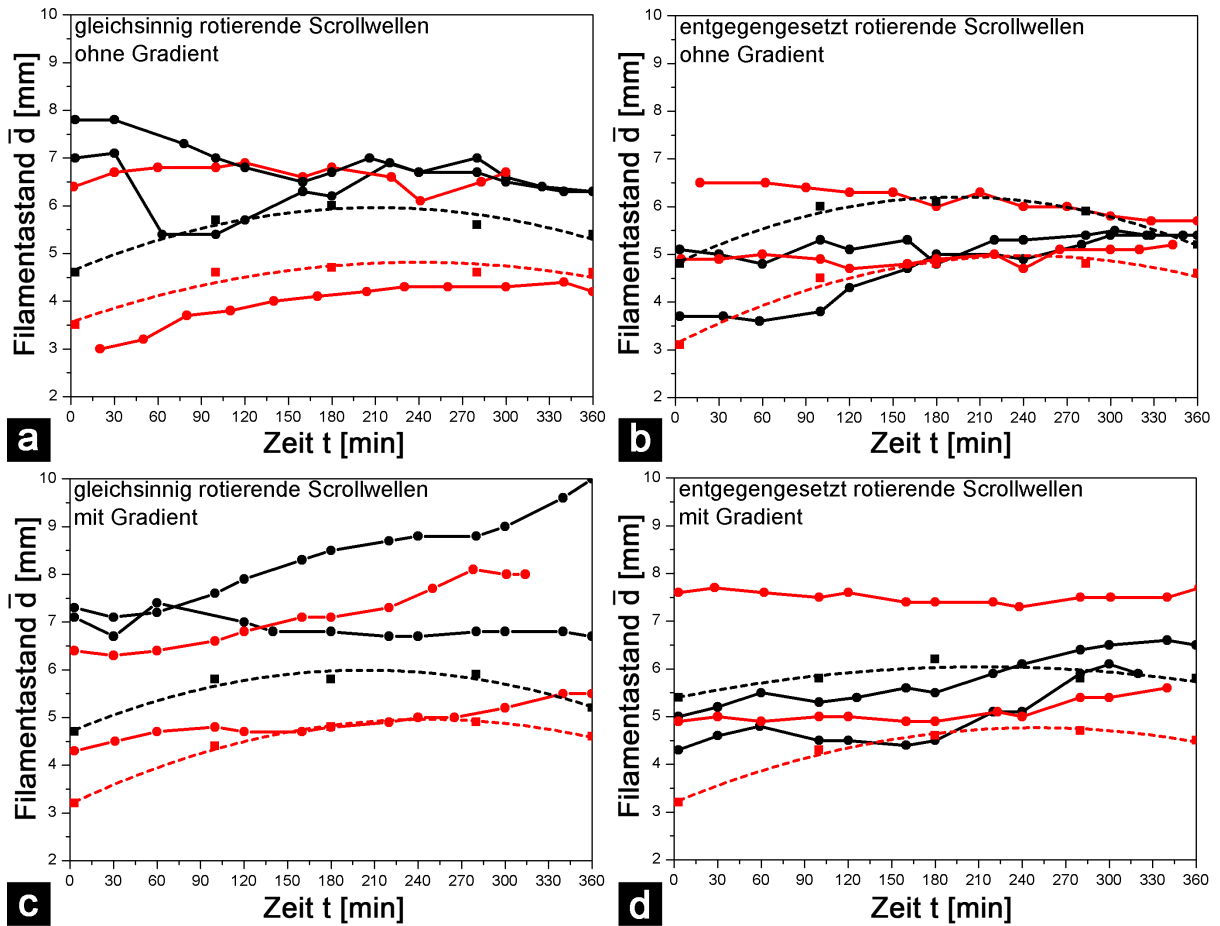


Abbildung 10.5.: Gemittelte Filamentabstände \bar{d} von sowohl gleichsinnig rotierenden (a und c) und entgegengesetzt rotierenden (b und d) Scrollwellen. (a) und (b) entsprechen Experimenten ohne Erregbarkeitsgradient und (c) und (d) entsprechen Experimenten mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Die schwarzen Kurven entsprechen mäandrierenden ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 160 \text{ mM}$) und die roten Kurven entsprechen Scrollwellen mit starr und kreisförmigen ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 230$ und 250 mM) Filamenttrajektorien. Die gestrichelten schwarzen Kurven entsprechen den gemittelten Wellenlängen $\bar{\lambda}$ der Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten und die gestrichelten roten Kurven entsprechen den gemittelten Wellenlängen der Scrollwellen mit starren, kreisförmigen Trajektorien.

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

Sofern das driftende Filament die Reaktorwand berührt, wird die Scrollwelle ausgelöscht. Dieses Verhalten ist im zweidimensionalen Medium bei Spiralwellen mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen ein gut dokumentiertes Phänomen [53, 54, 55].

In Abbildung 10.6 (e) ist die zeitliche Entwicklung des Verhältnisses aus Wellenlänge der Scrollwellen und Abstand zwischen den Filamenten für eine Ebene z eines Scrollwellen-Paares dargestellt. Der Abstand d zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen ist während der ersten 120 Minuten kleiner als die Wellenlänge λ (Abbildung 10.6 a). Die Filamente entfernen sich voneinander, bis sie einen Abstand haben, der der Wellenlänge der Scrollwellen entspricht (Abbildung 10.6 b und c). Das Verhältnis aus Abstand und Wellenlänge beträgt dann $\frac{d}{\lambda} \approx 1$. Zwischen der 120. und 265. Minute verändert sich dieses Verhältnis $\frac{d}{\lambda}$ kaum. Innerhalb dieses Zeitraumes kommt es durch Fluktuationen der Erregbarkeit des BZ-Medium zum Symmetriebruch zwischen den zwei Scrollwellen, so dass ein Verdrängungsprozess eingeleitet wird. Abbildung 10.6 (c) zeigt die erste Phase der Verdrängung, die Abwicklung der langsameren Scrollwelle durch die schnellere. Während dieser Phase der Abwicklung kommt es noch zu keiner direkten Wechselwirkung zwischen den Wellenfronten der schnelleren Scrollwelle mit dem Filament der langsameren Scrollwelle. Das Verhältnis aus Abstand und Wellenlänge beträgt nach 265 Minuten noch immer $\frac{d}{\lambda} \approx 1$. Erst nach 265 Minuten wechselwirken die Wellenfronten der dominanten Scrollwelle mit dem Filament der langsameren Scrollwelle, wodurch sich das Verhältnis aus Abstand und Wellenlänge deutlich ändert (Abbildung 10.6 d). In dieser Phase der Verdrängung ist ein Drift der langsameren Scrollwelle erkennbar, wobei sich der Abstand zwischen den Filamenten vergrößert, obwohl der Abstand größer ist als die Wellenlänge.

Ein Vergleich von 30 Messreihen mit Scrollwellen-Paaren, deren Filamente ursprünglich gerade und zueinander parallel waren, zeigt, dass die Verdrängung einer Scrollwelle durch eine zweite ein häufig auftretendes Phänomen ist. Bei über der Hälfte der Experimente (57%) konnte nach 360 Minuten das Einsetzen des Verdrängungsprozesses, die Abwicklung der langsameren Scrollwelle, beobachtet werden. Bei 70% der Experimente mit Verdrängungsprozess handelte es sich um BZ-Medien mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten.

Abbildung 10.7 zeigt den Verdrängungsprozess zweier gleichsinnig rotierender Scrollwellen mit Erregbarkeitsgradienten, dessen Filamente starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Zu Beginn der Messung sind die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen gerade (Abbildung 10.7 a,d). Die Filamente sind leicht gekrümmt, so dass der Abstand zwischen den Filamenten am oberen Ende des Reaktors kleiner ist als am unteren Ende. Nach 200 Minuten sind die Scrollwellen auf Grund des Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten ca. bis zur Hälfte verdrillt (Abbildung 10.7 e). Die Filamente sind zu diesem Zeitpunkt gerade und parallel zueinander (Abbildung 10.7 h). In der Draufsicht (Abbildung 10.7 b) sind zwei Spiralstrukturen zu erkennen, die ungestört voneinander rotieren. Nach 360 Minuten ist in der Draufsicht (Abbildung 10.7 c) zu erkennen, dass die eine Scrollwelle stärker aufgewickelt ist als die andere. Die stärker aufgewickelte Scrollwelle entspricht der dominanten Scrollwelle mit einer größeren Rotationsfrequenz. Der Verdrängungsprozess ist zu diesem Zeitpunkt bereits in Gang gesetzt. Die teilweise abgewickelte Scrollwelle wird von der dominanten Scrollwelle nach außen in Richtung Rand des Reaktors verdrängt. In der seitlichen Ansicht (Abbildung 10.7 f) ist deutlich die dominante Scrollwelle mit der größeren Rotationsfrequenz zu erkennen, welche regelmäßig vom Deckel bis zum Boden des Reaktors verdrillt ist. Die nach außen verdrängte Scrollwelle ist dagegen nicht so regelmäßig verdrillt.

In Abbildung 10.8 ist die zeitliche Entwicklung der Abstände d der Filamente des Scrollwellen-Paares aus Abbildung 10.7 in 5 verschiedenen Ebenen z dargestellt. Der Abstand zwischen den Filamenten in Abbildung 10.7 (g) ist zu Beginn des Experiments am oberen Ende der Scrollwellen, bedingt durch die Initiierung, kleiner als im unteren Bereich. Aus diesem Grund variieren zu Beginn der Messung die Abstände d zwischen den Filamenten in den einzelnen Ebenen z von $d = 2,2$ bis $5,8 \pm 0,1$ mm. Die Wellenlänge λ der Scrollwellen beträgt zu diesem Zeitpunkt in allen Ebenen $\lambda = 3,1 \pm 0,3$ mm. Der Abstand zwischen den Filamenten ist somit nur in den Ebenen zwischen $z = 5$ und $z = 50$ kleiner als die Wellenlänge λ der Scrollwellen.

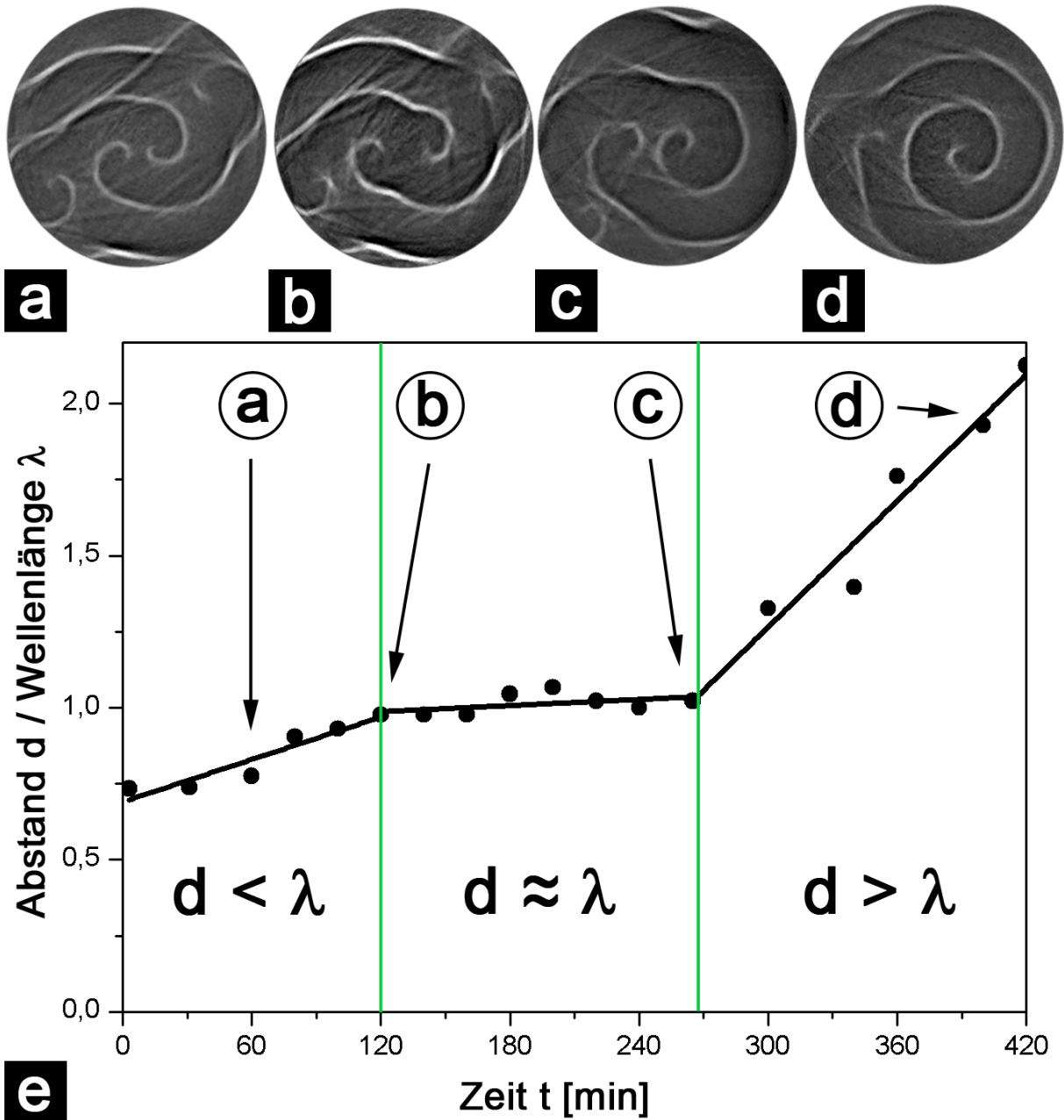


Abbildung 10.6.: Schichtebene $z = 5$ ($z = 0,5$ mm unterhalb des Deckels der Scrollwellen) eines gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paares für vier verschiedene Zeitpunkte, (a) = 60 min, (b) = 120 min, (c) = 265 min und (d) = 400 min. Der Graph (e) zeigt das Verhältnis zwischen dem Abstand d der Filamente und der Wellenlänge λ der Scrollwellen in der Ebene $z = 5$ über die Zeit t . Der Graph ist in drei Bereiche eingeteilt: $d < \lambda$, $d \approx \lambda$ und $d > \lambda$. In (a) ist der Abstand zwischen den Filamenten kleiner als die Wellenlänge und die Scrollwellen entfernen sich langsam voneinander. In (b) entspricht der Abstand zwischen den Filamenten dem der Wellenlänge und beide Scrollwellen rotieren ungestört voneinander. (c) zeigt die erste Phase der Verdrängung, die Abwicklung der langsameren linken Scrollwelle durch die schnellere rechte Scrollwelle. In dieser Phase ändert sich das Verhältnis aus Abstand und Wellenlänge noch nicht. (d) zeigt die zweite Phase der Verdrängung, den Drift des langsameren Filaments. In dieser Phase vergrößert sich der Abstand d zwischen den Filamenten.

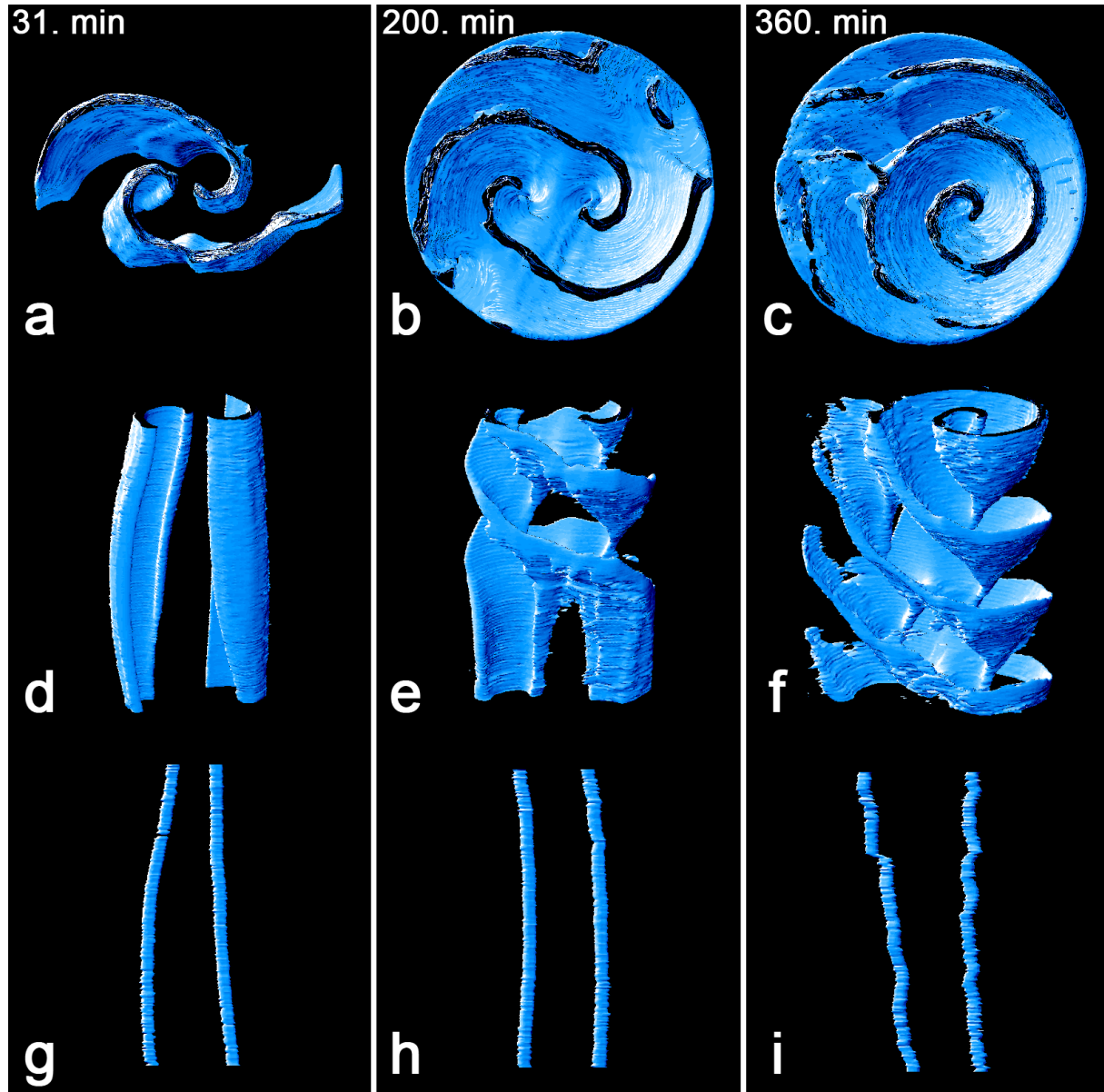


Abbildung 10.7.: Verdrängungsprozess zweier gleichsinnig rotierender Scrollwellen. Im Experiment liegt ein Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten vor. Die Filamente dieser Scrollwellen beschreiben starre, kreisförmige Trajektorien (230 mM H_2SO_4). Die drei Spalten entsprechen drei verschiedenen Zeitpunkten nach dem Beginn der Messungen: Spalte (a,d,g) = 31 min, Spalte (b,e,h) = 200 min und Spalte (c,f,i) = 360 min. Die obere Reihe (a,b,c) zeigt die Draufsicht auf die Isokonzentrationsflächen, die mittlere Reihe (d,e,f) die seitliche Ansicht auf die Isokonzentrationsflächen und die untere Reihe (g,h,i) die Filamente der zwei Scrollwellen. Bildausschnitte: $\sim 22 \times 22 \times 22 \text{ mm}^3$.

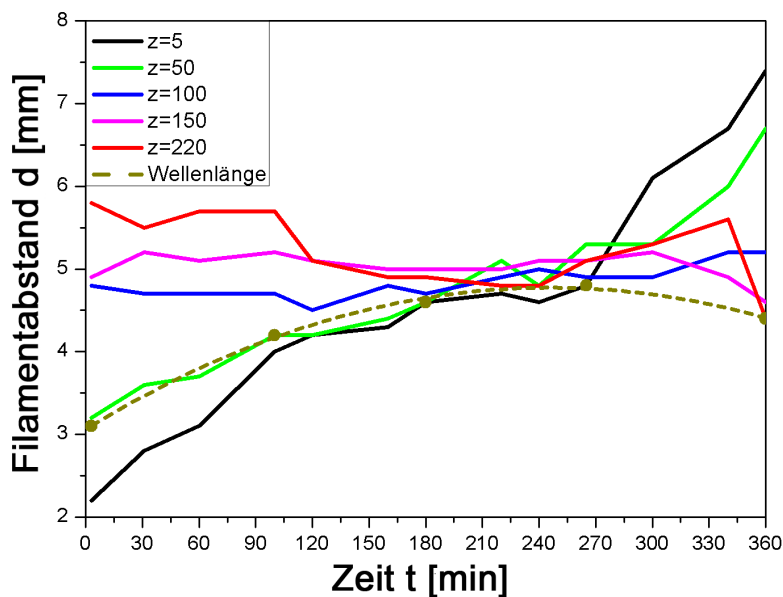


Abbildung 10.8.: Zeitliche Entwicklung der Abstände d zwischen zwei Filamenten in 5 verschiedenen Ebenen z der Scrollwellen. Die hier dargestellten Abstände entsprechen dem gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paar aus Abbildung 10.7 mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Die Scrollwellen befinden sich in einem BZ-Medium, welches starre, kreisförmige Trajektorien ermöglicht (230 mM H_2SO_4). Die gemittelte Wellenlänge $\bar{\lambda}$ entspricht der gestrichelten Linie. Ebene $z = 5$ markiert den oberen Bereich der Scrollwellen 5 px bzw. 0,5 mm unterhalb des Deckels des Reaktors. $z = 220$ px bzw. 22,0 mm entspricht dem unteren Bereich der Scrollwellen in der Nähe des Bodens des Reaktors.

Die Filamentabschnitte, die einen Abstand aufweisen, der geringer ist als die Wellenlänge der Scrollwellen, stoßen sich voneinander ab. Innerhalb der ersten 180 Minuten vergrößert sich der Abstand zwischen den Filamenten in den Ebenen $z = 5$ und $z = 50$ auf $d = 4,6 \pm 0,1$ mm. Dieser Abstand entspricht der Wellenlänge λ der Scrollwellen zu diesem Zeitpunkt. 3 Stunden nach dem Beginn der Messung besitzen somit die Filamente der zwei Scrollwellen in allen Ebenen z einen Abstand, der größer bzw. gleich der Wellenlänge der Scrollwellen ist.

Nach dem Erreichen eines Abstandes zwischen den Filamenten, der der Wellenlänge der Scrollwellen entspricht, rotieren die zwei Scrollwellen zwischen der 180. und 240. Minute ungestört voneinander (siehe auch Abbildung 10.7 h). Die Abstände der Filamente sind in allen Ebenen annähernd gleich und ändern sich nur geringfügig.

Fluktuationen in der Erregbarkeit des BZ-Mediums führen im Verlauf des Experiments zum Symmetriebruch der Rotationsfrequenzen der Spiralwellen innerhalb einer x,y -Ebene. Diese Fluktuationen können durch Störstellen im Gel-Medium, beispielsweise durch CO_2 -Blasen, hervorgerufen werden. Aus diesem Grund vergrößert sich nach ca. 240 Minuten der Abstand zwischen den Filamenten in Abbildung 10.8 in den Ebenen $z = 5$ und $z = 50$ bis zum Ende der Messung. Zuerst vergrößert sich nach $t = 270$ Minuten der Abstand zwischen den Filamenten in der Ebene $z = 5$ mit einer Geschwindigkeit von $c_5 = 1,5 \pm 0,2$ mm h^{-1} . 30 Minuten später nimmt dann der Abstand zwischen den Filamenten in der Ebene $z = 50$ mit einer Geschwindigkeit von $c_{50} = 1,4 \pm 0,3$ mm h^{-1} zu. Obwohl in beiden Ebenen z die Distanz zwischen den Filamenten größer ist als die Wellenlänge der Scrollwellen, nimmt der Abstand zwischen den Filamenten zu. Dieses Verhalten ist somit auf die Verdrängung der Scrollwellen mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen zurückzuführen.

Der Abstand der Filamente in den Ebenen $z = 100, 150$ und 220 ist über die Dauer des Experiments durchgehend größer als die Wellenlänge der Scrollwellen und ändert sich nur geringfügig um $\Delta d = 1 \pm 0,1$ mm. In diesen Bereichen rotieren die Scrollwellen somit durchgehend ungestört voneinander. Der Verdrängungsprozess hat in diesem Bereich der Scrollwellen noch nicht eingesetzt.

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

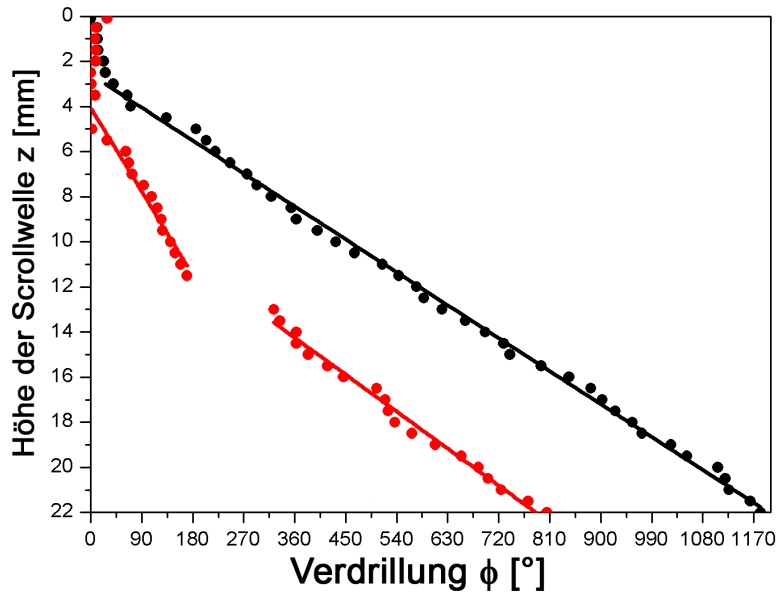


Abbildung 10.9.: Verdrillung der Scrollwellen aus Abbildung 10.7 360 Minuten nach dem Beginn der Messung. Die schwarze Kurve entspricht der Verdrillung der Scrollwelle mit der größeren Rotationsfrequenz über die Höhe z und die rote Kurve zeigt die Verdrillung der verdrängten Scrollwelle. Die Messwerte der schwarzen Kurve verlaufen linear über die komplette Höhe z , während sich der Verlauf der roten Kurven bei $z \sim 12$ mm ändert. Zwischen $z = 11,5 - 12,5$ mm konnte die Verdrillung der verdrängten Scrollwelle nicht bestimmt werden.

In Abbildung 10.9 ist die Gesamtverdrillung der beiden Scrollwellen aus Abbildung 10.7 (f) nach 360 Minuten über die Höhe der Scrollwellen dargestellt. Die Verdrillungsrate ergibt sich durch eine lineare Regression der Messwerte und aus Gleichung (8.9). Die dominante Scrollwelle ist regelmäßig von $z = 3 - 22$ mm verdrillt und die Verdrillungsrate beträgt $\omega \approx 61^\circ \text{ mm}^{-1}$. Die Verdrillungsrate ω übersteigt den kritischen Grenzwert ω_k , so dass das Filament der dominanten Scrollwelle wellenförmig bzw. helikal ist. Bei der verdrängten Scrollwelle hingegen liegt eine unregelmäßige Verdrillung vor. Zwei lineare Regressionsen, einmal von $z = 4 - 12$ mm und einmal von $z = 12 - 22$ mm, decken zwei verschiedene Verdrillungsraten auf. Der obere Bereich der verdrängten Scrollwelle ($z = 4 - 12$ mm) besitzt eine Verdrillungsrate von $\omega_{oben} \approx 24^\circ \text{ mm}^{-1}$, während der untere Bereich der Scrollwelle ($z = 12 - 22$ mm) eine Verdrillungsrate von $\omega_{unten} \approx 55^\circ \text{ mm}^{-1}$ besitzt.

Die unterschiedlichen Verdrillungsraten ω_{oben} und ω_{unten} , mit $\omega_{oben} < \omega_{unten}$, zeigen, dass die Verdrillungsrate der verdrängten Scrollwelle durch den Verdrängungsprozess abnimmt. Weiterhin deuten zwei verschiedene Verdrillungsraten (ω_{oben} und ω_{unten}) bei der verdrängten Scrollwelle darauf hin, dass die Verdrängung einer Scrollwelle durch eine andere nicht gleichmäßig über die Höhe z des BZ-Mediums erfolgt. Im unteren Bereich des Reaktor unterscheiden sich die Verdrillungsraten der dominanten und der verdrängten Scrollwellen nur geringfügig voneinander (ab $z \sim 12$ mm, siehe auch Abbildung 10.7 f), so dass der Verdrängungsprozess in diesem Bereich noch nicht begonnen hat.

Treten im homogenen zweidimensionalen Medium keine Fluktuationen auf, kommt es zu keiner weiteren Wechselwirkung zwischen zwei Spiralwellen, solange der Abstand mindestens eine Wellenlänge beträgt [54]. Abbildung 10.10 soll anhand der Korrelation der Phasen helikaler Filamente zeigen, dass sich auch Scrollwellen im dreidimensionalen homogenen Medium wie Spiralwellen verhalten. Die Darstellung der Phasen helikaler Filamente, wie sie bei verdrillten Scrollwellen mit Erregbarkeitsgradienten vorkommen können, ist ein Merkmal, welches in 2D kein Analogon besitzt, im Gegensatz zur Wellenlänge, Periodendauer oder Ausbreitungsgeschwindigkeit.

Abbildung 10.10 zeigt die Daten zweier verdrillter Scrollwellen-Paare mit Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, wobei ein Scrollwellen-Paar entgegengesetzt und das andere Paar gleichsinnig rotiert. Solange keine Fluktuationen im BZ-Medium auftreten und der Ab-

stand der Filamente größer bzw. gleich der Wellenlänge der Scrollwellen ist, entwickeln sich die Scrollwellen identisch und rotieren ungestört voneinander (Abbildung 10.10 a,b und e,f). Die helikalen Filamente sind sowohl bei den entgegengesetzt (Abbildung 10.10 c) als auch bei den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen (Abbildung 10.10 g) deutlich ausgeprägt. Da sich die Rotationsrichtungen von entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen unterscheiden, entstehen bei der Verdrillung dieser Scrollwellen-Paare sowohl linksgängige als auch rechtsgängige helikale Filamente. Die Phasenwinkel dieser helikalen Filamente weisen daher unterschiedliche Vorzeichen auf. Die Vorzeichen der Phasenwinkel der helikalen Filamente gleichsinnig rotierender Scrollwellen unterscheiden sich dagegen nicht.

Aus der Änderung des Phasenwinkels Ψ der Helices über der Höhe z in Abbildung 10.10 (d und h) ergeben sich die Verdrillungsraten der Helices. Die helikalen Filamente der entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen besitzen eine Verdrillungsrate von $\frac{d\Psi}{dz}_1 = 122,8 \pm 0,5^\circ \text{ mm}^{-1}$ und $\frac{d\Psi}{dz}_2 = -122,3 \pm 0,4^\circ \text{ mm}^{-1}$. Beide Verdrillungsraten unterscheiden sich nur durch ihr Vorzeichen. Die Ganghöhen h beider Helices, die einer kompletten Windung um 360° entsprechen, betragen somit $h = 2,9 \text{ mm}$.

Bei dem Beispiel der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen fällt der Radius der blauen Helix in Abbildung 10.10 (g) zwischen dem Bereich $z = 60 - 80$ Pixeln unter 1 Pixel (gestrichelte Linie), d.h. unter die Auflösungsgrenze der experimentellen Apparatur. In diesem Bereich in Abbildung 10.10 (h) kann daher keine gesicherte Aussage über den Verlauf der Phase und der Ganghöhe dieser Helix getroffen werden. Im Bereich zwischen $z = 20 - 60$ Pixeln sind die Phasen der beiden Helices phasenverschoben. Die Verdrillungsraten beider helikalen Filamente beträgt in diesem Bereich $\frac{d\Psi}{dz}_3 = -99,4 \pm 1,6^\circ \text{ mm}^{-1}$ und $\frac{d\Psi}{dz}_4 = -98,5 \pm 0,9^\circ \text{ mm}^{-1}$. Die Ganghöhen h der Helices, bei der der Radius durchgehend größer als 1 Pixel ist, betragen $h = 3,6 \text{ mm}$.

Die Verdrillungsraten $\frac{d\Psi}{dz}$ der helikalen Filamente der entgegengesetzt rotierenden und der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paare sind jeweils 320 Minuten nach der Initiierung stark korreliert. Diese Korrelation führt zu einem Indiz dafür, dass sich die Ganghöhen der jeweiligen helikalen Filamente nicht voneinander unterscheiden und zum anderen ist es ein Indiz dafür, dass sich die Filamente beider Scrollwellen im homogenen Medium identisch entwickeln. Obwohl sich die Periodendauern der Scrollwellen von Schichtebene zu Schichtebene durch den Erregbarkeitsgradienten unterscheiden können, entwickeln sich die verdrillten Scrollwellen ungestört voneinander, da sich die Periodendauern innerhalb der einzelnen Schichtebenen nicht deutlich voneinander unterscheiden.

Die topologische Ladung N (Kapitel 5) gerader und paralleler Scrollwellen-Paare verändert sich über die Dauer der Experimente nicht und bleibt, sofern es zu keiner Auslöschung einer Scrollwelle an der Reaktorwand kommt, erhalten. Ebenso findet keine Veränderung der topologischen Ladung bei parallelen und verdrillten Scrollwellen-Paaren statt.

10. Wechselwirkung zweier gerader paralleler Scrollwellen

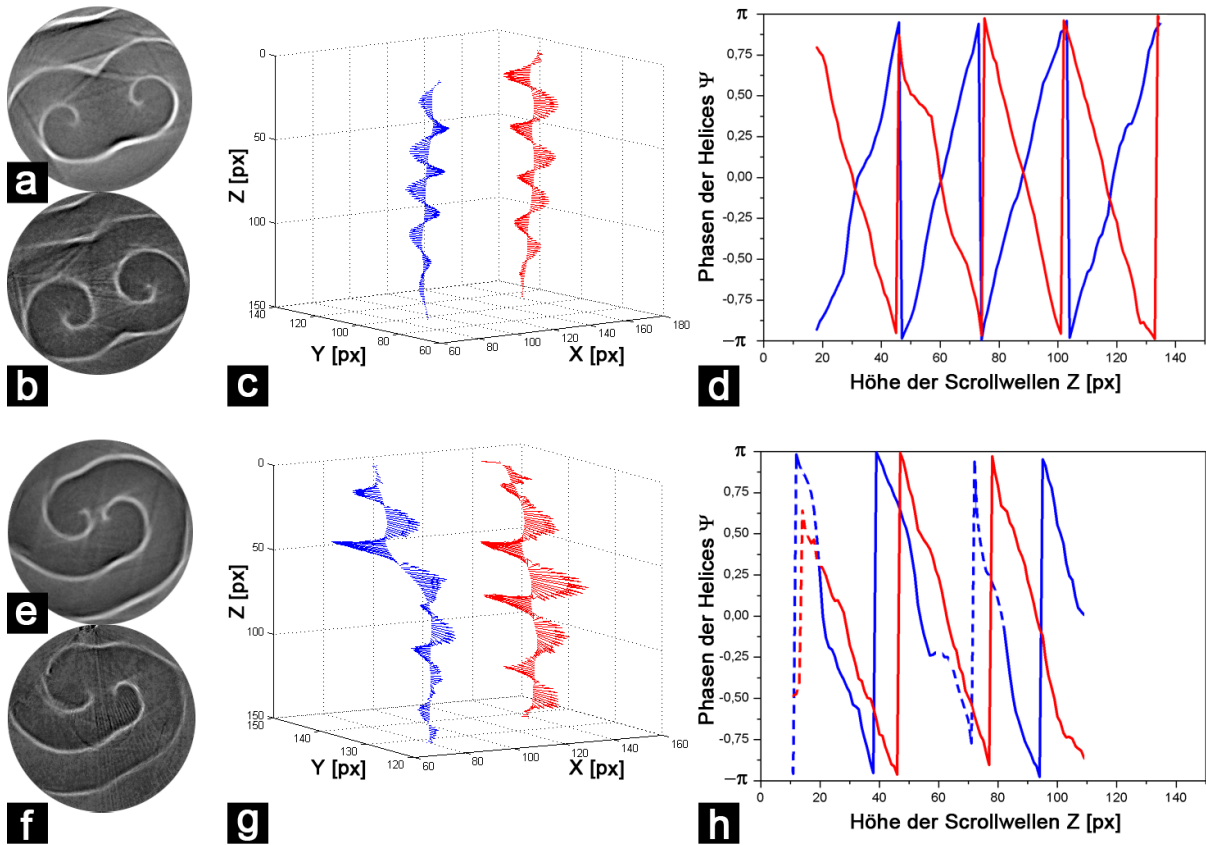


Abbildung 10.10.: Korrelation zweier verdrillter Scrollwellen-Paare mit Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten, wobei ein Scrollwellen-Paar entgegengesetzt (a - d) und das andere Paar gleichsinnig (e - h) rotiert. (a) und (b) zeigen die Draufsichten auf zwei entgegengesetzt rotierende Scrollwellen und (e) und (f) auf zwei gleichsinnig rotierende Scrollwellen. (a), (e) 100 Minuten und (b), (f) 320 Minuten nach dem Beginn der Messung. (c) und (g) zeigen die Helixstrukturen der Filamente nach $t = 320$ Minuten. (d) und (h) zeigen die Phasenwinkel Ψ der Helices über die Höhe z der Scrollwellen nach $t = 320$ Minuten. Bereiche, in denen die Radien kleiner als 1 Pixel sind, sind gestrichelt eingezeichnet. Die Verdrillungsraten der Helices in (d) sind nach $t = 320$ Minuten im oberen Bereich von $z = 20 - 130$ px und in (h) von $z = 20 - 60$ px stark korreliert. Der durchschnittliche Abstand \bar{d} zwischen den Filamenten der entgegengesetzt und der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen ist nach 320 Minuten größer als die durchschnittliche Wellenlänge $\bar{\lambda}$ der Scrollwellen und wurde jeweils über die ersten 15 mm der Scrollwellen gemittelt. (b) $\bar{d} = 7,5$ mm und $\bar{\lambda} = 4,8$ mm, (f) $\bar{d} = 5,4$ mm und $\bar{\lambda} = 4,7$ mm

11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen

Thema dieses Kapitels sind die Wechselwirkungen von gekreuzten Scrollwellen mit zueinander geometrisch verkippten Filamenten. Dazu wurden ausschließlich Scrollwellen in BZ-Medien betrachtet, die stets 180 mM Schwefelsäure enthielten, welche in zweidimensionalen Medium zu mäandrierenden Spiralspitzentrajektorien führen. Dieses eher schwach erregbare BZ-Medium erzeugt Scrollwellen-Paare mit Periodendauern um $T \sim 300$ s, so dass eventuelle Wechselwirkungen langsamer vonstatten gehen als in erregbareren Medien und so über einen längeren Zeitraum dokumentiert werden können. Weiterhin wurden alle Experimente in Reaktoren durchgeführt, die nicht durch einen Deckel verschlossen waren. Diese Vorgehensweise erlaubt die Untersuchung der Wechselwirkung von gekreuzten Scrollwellen ohne zusätzliche Phänomene, wie sie beispielsweise durch Erregbarkeitsgradienten hervorgerufen werden.

Die Idee hinter der Untersuchung von Scrollwellen mit zueinander verkippten Filamenten ist, die Filamente der Scrollwellen an einem Ort möglichst dicht zusammenzuführen. Bei der Initiierung paralleler Filamente konnten keine Abstände zwischen den Filamenten erzielt werden, die kleiner als $d \approx 2,2$ mm waren. Die Initiierung von verkippten und somit überkreuzten Filamenten ermöglicht dagegen die experimentelle Untersuchung der Wechselwirkung von Scrollwellen, bei denen die Abstände zwischen den Filamenten lokal beliebig klein werden ($d \rightarrow 0$ mm). J. Tyson und S. Strogatz [101] haben angedeutet, dass theoretisch die Verbindung von Filamenten möglich ist. B. Fiedler und R. Mantel [124] haben in ihrer theoretischen Arbeit gezeigt, dass zwei überkreuzte Filamente aufreißen und sich neu verbinden können und im Anschluss zwei neue nicht-überkreuzte Filamente entstehen.

Die durchgeführten Experimente sollten aufdecken, ob die einzige Wechselwirkung zwischen den verkippten Scrollwellen in der Abstoßung liegt oder ob es die Möglichkeit der Trennung und anschließenden Neu-Verbindung der Filamente gibt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Versuchsreihen haben gezeigt, dass beide Verhaltensweisen der Filamente beobachtet werden können. Mit den verwendeten Anfangsbedingungen trat der Fall des Trennens und neu Verbindens der Filamente deutlich seltener auf (20 % der durchgeführten Experimente). Wenn es zur Neu-Verbindung der Filamente gekommen ist, dann erfolgte die, bei den zu Grunde liegenden experimentellen Bedingungen immer innerhalb der ersten 90 Minuten nach dem Beginn der Messung. Haben sich die Filamente bis zu diesem Zeitpunkt nicht verknüpft, konnte nur noch die Abstoßung der Scrollwellen beobachtet werden. Aus diesem Grund wurden die Experimente im Durchschnitt über einen Zeitraum 180 Minuten verfolgt.

Die Verkippfung der Filamente ermöglicht Filamente, die an der seitlichen Reaktorwand verankert sind. Somit sind nicht nur Spiralstrukturen in den x,y -Ebenen sichtbar, sondern auch in den Ebenen, die mit der z -Achse aufgespannt werden (siehe Abbildung 8.6 e, f). Auf Grund der Tatsache, dass der Rotationssinn und die topologische Ladung N von Scrollwellen von der gewählten Perspektive abhängig sind, ist die eindeutige Bestimmung, ob ein gekreuztes Scrollwellen-Paar gleichsinnig oder entgegengesetzt rotierend ist, nicht möglich. Die Rotationsrichtung gekreuzter Scrollwellen ändert sich lokal je nach gewählter Perspektive.

Abbildung 11.1 zeigt zwei Paar gekreuzter Scrollwellen aus zwei verschiedenen Perspektiven. Zur besseren Veranschaulichung des Rotationssinn der Scrollwellen-Paare, sind Abschnitte der Scrollwellen streckenweise parallel und streckenweise senkrecht zur z -Achse des Reaktors dargestellt. Die hier nicht dargestellte Überkreuzung der Filamente wäre in einer y,z -Ebene erkennbar (siehe Abbildung 8.6 h). Bei dem gekreuzten Scrollwellen-Paar in Abbildung 11.1 (a) handelt es sich in der Draufsicht um zwei lokal gleichsinnig rotierende Scrollwellen, wobei beide Scrollwellen im Uhrzeigersinn rotieren und lokal identische topologische Ladungen $N = +1$ besitzen. Dasselbe gekreuzte Scrollwellen-Paar ist bei einem Wechsel der Perspektive zu einer seitlichen

11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen

Ansicht (Abbildung 11.1 b) lokal entgegengesetzt rotierend. Aus dieser Perspektive rotiert die grau dargestellte Scrollwelle lokal im Uhrzeigersinn ($N = +1$) und die rot dargestellte Scrollwelle lokal gegen den Uhrzeigersinn ($N = -1$). Das gekreuzte Scrollwellen-Paar ist somit zur selben Zeit sowohl gleichsinnig als auch entgegengesetzt rotierend.

Bei dem gekreuzten Scrollwellen-Paar in Abbildung 11.1 (c) handelt es sich in der Draufsicht um zwei lokal entgegengesetzt rotierende Scrollwellen. Die grau dargestellte Scrollwelle rotiert lokal im Uhrzeigersinn ($N = +1$), während die blau dargestellte Scrollwelle lokal gegen den Uhrzeigersinn rotiert ($N = -1$). Auch in diesem Beispiel ändern sich die Rotationsrichtungen der gekreuzten Scrollwellen zueinander bei einem Wechsel der Perspektive zu einer seitlichen Ansicht (Abbildung 11.1 d). In der seitlichen Ansicht sind die Scrollwellen lokal gleichsinnig rotierend.

Über die Bereiche der Scrollwellen-Paare in Abbildung 11.1, die streckenweise parallel zur y -Achse (Abbildung 11.1 a,c) und parallel zur z -Achse (Abbildung 11.1 b,d) verlaufen, lassen sich in der jeweiligen Perspektive keine Aussagen zum Drehsinn treffen. Die Initiierung gekreuzter Scrollwellen im Experiment bringen dagegen Filamente hervor, die im Bereich der Überkreuzung nicht parallel zueinander verlaufen. Im Experiment wäre das Scrollwellen-Paar in Abbildung 11.1 (a) in der Draufsicht in allen x,y -Ebenen gleichsinnig rotierend und in der seitlichen Ansicht in Abbildung 11.1 (b) in allen x,z -Ebenen entgegengesetzt rotierend. Analoges gilt für das Scrollwellen-Paar in Abbildung 11.1 (c) und (d).

Abbildung 11.2 zeigt die rekonstruierten Schichtbilder ein und desselben gekreuzten Scrollwellen-Paares aus zwei Perspektiven. In der Draufsicht (Abbildung 11.2 a) ist das Scrollwellen-Paar in allen x,y -Ebenen gleichsinnig rotierend. Die verkippten Filamente der Scrollwellen sind in der y,z -Ebene so orientiert, dass sie x-förmig verlaufen. Durch diesen x-förmigen Verlauf nimmt der Abstand zwischen den Filamenten von $z = 0$ mm zu $z = 12$ mm ab, bevor er von $z = 12$ mm auf $z = 23$ mm wieder zunimmt. In der Mitte des Reaktors ($z = 12$ mm) ist der Abstand zwischen den Scrollwellen am geringsten. In der seitlichen Ansicht (Abbildung 11.2 b) ist das Scrollwellen-Paar entgegengesetzt rotierend. Somit ist ein gekreuztes Scrollwellen-Paar im Experiment je nach Perspektive sowohl lokal gleichsinnig als auch lokal entgegengesetzt rotierend.

Es ist bei der Untersuchung gekreuzter (x-förmigen) Scrollwellen-Paaren gleichgültig, ob ein lokal gleichsinnig oder ein lokal entgegengesetzt rotierendes Paar initiiert wird, da das lokale Rotationsverhältnis ein und desselben Scrollwellen-Paares zueinander nur von der gewählten Perspektive abhängt. Durch die Drehung eines gekreuzten Scrollwellen-Paares um 90° können die Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander für eine feste Betrachtungsperspektive verändert werden. Ein gekreuztes Scrollwellen-Paar, welches beispielsweise in der Draufsicht (x,y -Ebenen) lokal gleichsinnig rotierend und in der Seitenansicht (x,z -Ebenen) lokal entgegengesetzt rotierend ist, kann durch eine Drehung um 90° in ein Scrollwellen-Paar überführt werden, welches in der Draufsicht (x,y -Ebenen) lokal entgegengesetzt rotiert und in der Seitenansicht (x,z -Ebenen) lokal gleichsinnig rotiert. Voraussetzungen für die Überführung der Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander für eine feste Perspektive sind, dass die zwei x-förmigen Filamente der gekreuzten Scrollwellen in einer Ebene liegen (beispielsweise in der y,z -Ebene) und dass die Achse, um die die Drehung ausgeführt wird, durch den Schnittpunkt der Filamente in der y,z -Ebene verläuft (siehe Abbildung 11.3).

Neben der Topologie der Scrollwellen-Paare ist der Anfangszustand der Experimente von großer Bedeutung. Der Abstand und der Winkel zwischen den verkippten Filamenten sind zwei Kenngrößen, die analysiert und teilweise von außen beeinflusst werden können. Der Abstand zwischen den Filamenten wird während der Initiierung, durch den Abstand der Silberdrähte zueinander, festgelegt. Dieser Abstand ist nur bedingt von außen variierbar. Der Winkel zwischen den Filamenten wird ebenfalls während der Initiierung durch die Verkippfung der Silberdrähte festgelegt. Der Initiierungswinkel zwischen den Filamenten lässt sich im Gegensatz zum Abstand manipulieren. Abbildung 11.4 zeigt vier Projektionen (y,z -Ebene) verkippter Scrollwellen mit überkreuzten Filamenten unmittelbar nach der Initiierung, deren Anfangszustand durch verschieden gebogene Silberdrähte beeinflusst wurde.

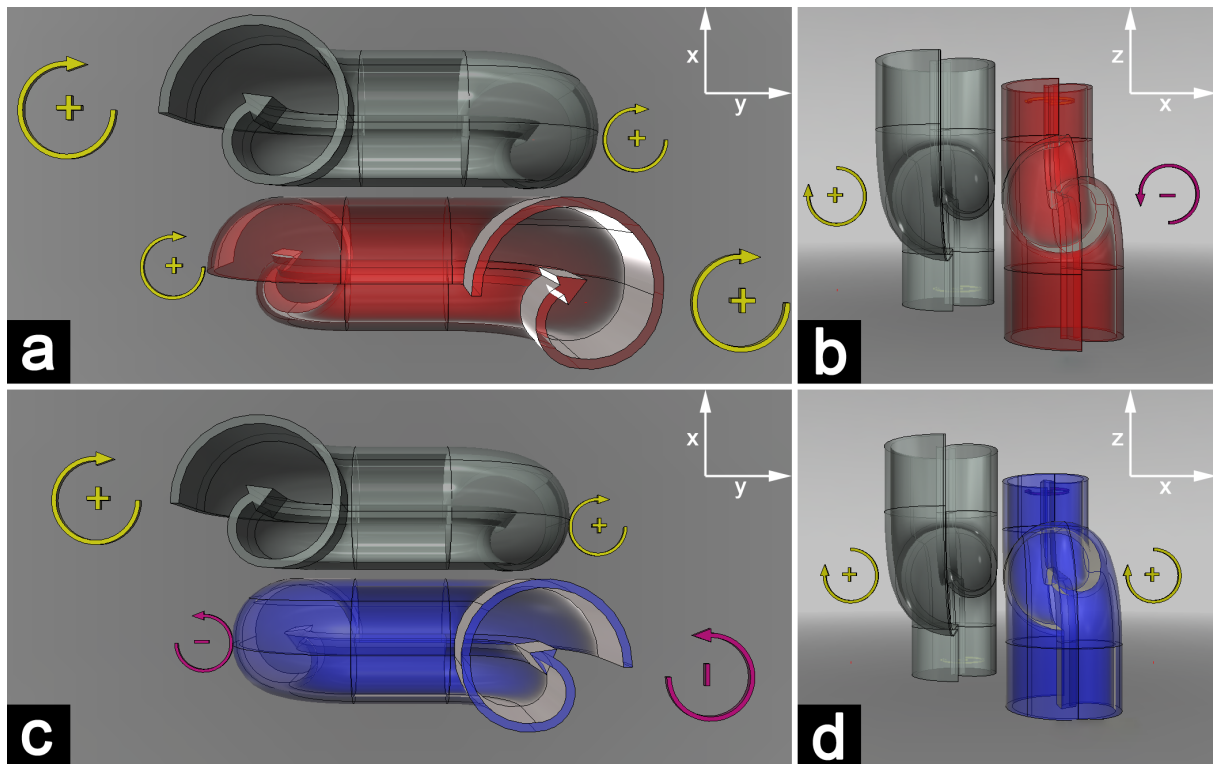


Abbildung 11.1.: Topologische Ladung von jeweils zwei gekreuzten Scrollwellen-Paaren aus zwei verschiedenen Perspektiven. Die Pfeilrichtungen der Scrollwellen und zusätzlich die Pfeile neben den Scrollwellen markieren die Rotationsrichtungen. Die positiven, gelben Pfeile entsprechen einem Rotationssinn im Uhrzeigersinn und die negativen, pinken Pfeile entsprechen einem Rotationssinn gegen den Uhrzeigersinn. (a) und (c) zeigt eine Perspektive, bei der die Scrollwellen-Paare von oben (x,y -Ebene) und (b) und (d) von der Seite (x,z -Ebene) betrachtet werden. Der Rotationssinn der Scrollwellen ist abhängig von der gewählten Perspektive. Das Scrollwellen-Paar in (a) ist von oben betrachtet lokal gleichsinnig rotierend, während es in (b), von der Seite betrachtet, lokal entgegengesetzt rotierend ist. Analoges gilt für ein Scrollwellen-Paar, welches von oben betrachtet (c) lokal entgegengesetzt rotiert. Die seitliche Ansicht (d) offenbart, dass dieses Paar lokal gleichsinnig rotiert.

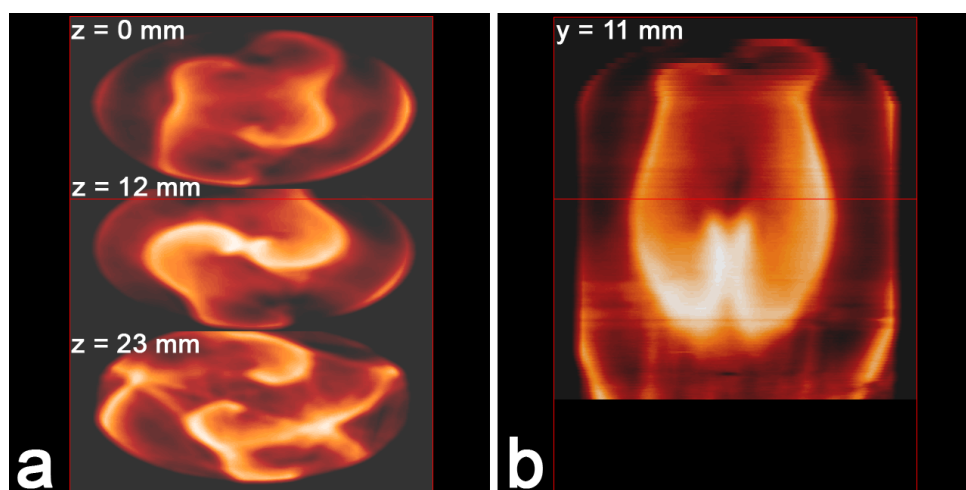


Abbildung 11.2.: Rekonstruierte Schichtbilder ein und desselben gekreuzten Scrollwellen-Paares aus zwei Perspektiven. Die Erregungswellen sind weiß/gelb und das erregbare BZ-Medium ist rot/schwarz eingefärbt. (a) zeigt die Draufsicht (x,y -Ebene) auf das Scrollwellen-Paar in drei verschiedenen Höhen, $z = 0$ mm, $z = 12$ mm und $z = 23$ mm. Die Scrollwellen sind in dieser Perspektive lokal gleichsinnig rotierend. (b) zeigt die seitliche Ansicht (x,z -Ebene) auf das Scrollwellen-Paar für $y = 11$ mm. Das Scrollwellen-Paar ist in dieser Perspektive lokal entgegengesetzt rotierend.

11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen

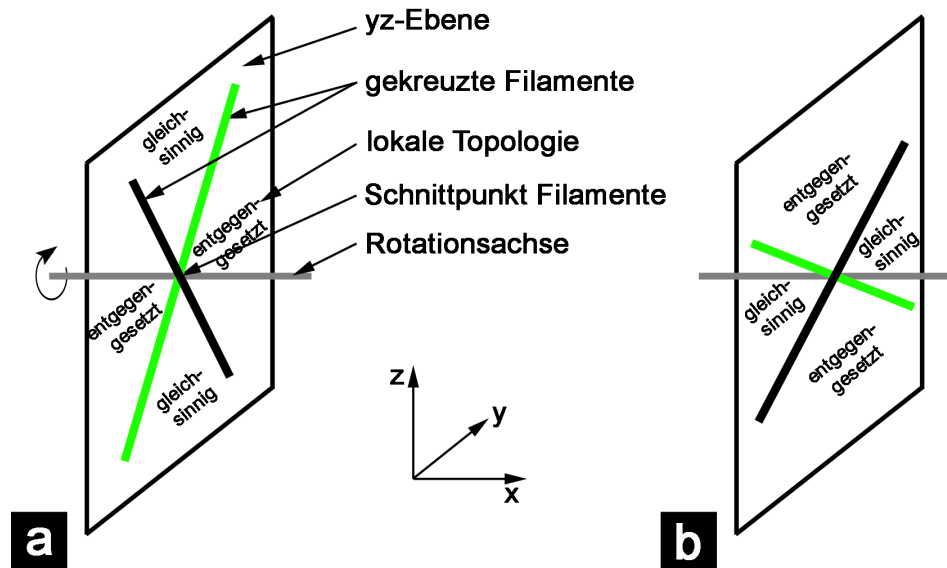


Abbildung 11.3.: Schematische Darstellung zur Drehung eines gekreuzten (x -förmigen) Scrollwellen-Paares um 90° . Das Scrollwellen-Paar in (a) rotiert in den x,y -Ebenen gleichsinnig und in den x,z -Ebenen entgegengesetzt zueinander. Nach einer Drehung des Scrollwellen-Paares um 90° rotiert dasselbe Scrollwellen-Paar in (b) in den x,y -Ebenen entgegengesetzt und in den x,z -Ebenen gleichsinnig zueinander. Die Überführung des lokalen Rotationssinnes eines Scrollwellen-Paares von lokal gleichsinnig zu lokal entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen für eine feste Perspektive ist nur möglich, wenn die gekreuzten Filamente in einer Ebene liegen und die Rotationsachse senkrecht durch den Schnittpunkt der Filamente in dieser Ebene verläuft.

Die Isokonzentrationsflächen gekreuzter Scrollwellen-Paare für verschiedene Initiierungswinkel α sind in Abbildung 11.5 aus verschiedenen Perspektiven dargestellt. Reihe (a,b,c) in Abbildung 11.5 zeigt ein Scrollwellen-Paar mit einem spitzen Winkel α , Reihe (d,e,f) ein Scrollwellen-Paar mit einem rechten Winkel α und Reihe (g,h,i) ein Scrollwellen-Paar mit einem stumpfen Winkel α während der Initiierung.

Bei der Untersuchung der Winkel verkippter Filamente gibt es neben dem Initiierungswinkel α noch drei weitere Winkel (β , γ , δ), die durch die Überschneidung der Filamente in der Projektionsebene erzeugt werden. Die Projektionsebene (eine y,z -Ebene) entspricht der Ebene, in der sich die PET-Folie während der Initiierung befand. Die durch die Initiierung erzeugten gekreuzten Scrollwellen-Paare (siehe Abbildung 7.3) beschreiben in den x,y -Ebenen lokal gleichsinnig rotierende Scrollwellen und in den x,z -Ebenen lokal entgegengesetzt rotierende Scrollwellen. Die auf eine Ebene projizierten Filamente verlaufen in der y,z -Ebene. Damit eine einheitliche Beschreibung der vier Winkel in der Projektionsebene erfolgen kann, sind die Winkel wie folgt definiert: Die Winkel α und γ beschreiben immer die Winkel zwischen den gekreuzten lokal gleichsinnig rotierenden Scrollwellen und die Winkel β und δ beschreiben stets die Winkel zwischen den lokal entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen.

In Abbildung 11.6 (a) sind exemplarisch die vier Winkel in die Projektionsebene der sich überschneidenden Filamente eingezeichnet. Die Scrollwellen sind entlang der z -Achse in den x,y -Ebenen lokal gleichsinnig rotierend. Aus diesem Grund werden die Winkel zwischen den Filamenten mit α und γ bezeichnet. Der z -Achse von $z = 0$ mm folgend, entspricht α , dem Winkel bis zum Schnittpunkt und γ dem Winkel ab dem Schnittpunkt. Entlang der y -Achse sind die Scrollwellen in den x,z -Ebenen lokal entgegengesetzt rotierend und daher werden die Winkel zwischen den Filamenten mit β und δ bezeichnet. Der y -Achse von $y = 0$ mm folgend, entspricht δ , dem Winkel bis zum Schnittpunkt und β dem Winkel ab dem Schnittpunkt.

Abbildung 11.6 zeigt die überkreuzten Filamente von zwei verschiedenen Scrollwellen-Paaren zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Die überkreuzten Filamente sind in den y,z -Ebenen sichtbar. Die Filamente des einen Scrollwellen-Paares sind an der oberen und unteren Grenzschicht des BZ-

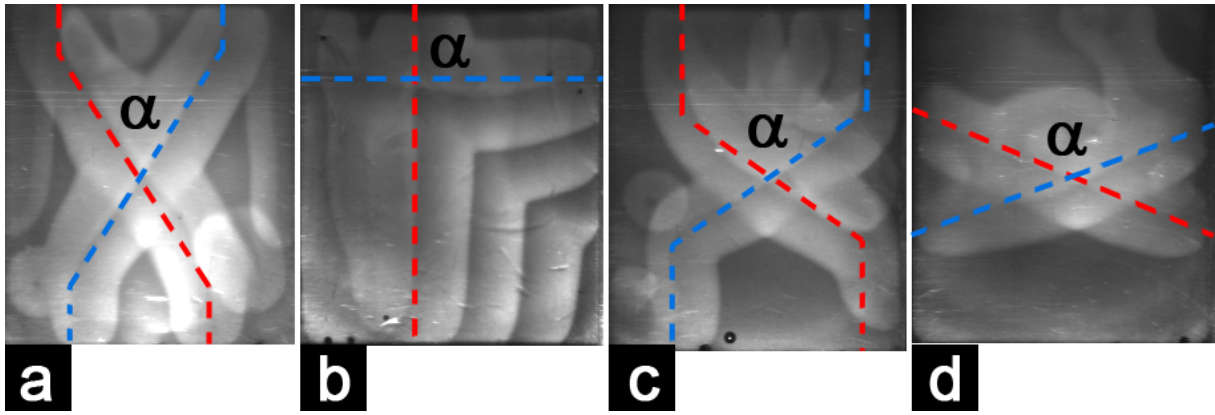


Abbildung 11.4.: Projektionen (y,z -Ebene) verkippter Scrollwellen mit überkreuzten Filamenten unmittelbar nach der Initiierung. Die rot und blau eingefärbten, gestrichelten Linien entsprechen den Positionen der Silberdrähte während der Initiierung. Die Wellenfronten in diesen Projektionen sind hellgrau bis weiß und das umliegende erregbare BZ-Medium ist dunkelgrau dargestellt. Der Winkel α zwischen den Scrollwellen wird durch den Verkippungswinkel der Silberdrähte während der Initiierung festgelegt und beträgt in (a) $\alpha \sim 64^\circ$, (b) $\alpha \sim 90^\circ$, (c) $\alpha \sim 106^\circ$ und (d) $\alpha \sim 135^\circ$.

Mediums verankert (Abbildung 11.6 a und b), während die Filamente des anderen Scrollwellen-Paares an den seitlichen Reaktorwänden verankert sind (Abbildung 11.6 c und d). Der Verlauf der Filamente in den x,z -Ebenen (gestrichelte Linie in Abbildung 11.6 a und c) zeigt, dass die Filamente zu Beginn der Messung im Bereich der Überkreuzung annähernd parallel zueinander sind. Der parallele Verlauf der Filamente ist eine wichtige Voraussetzung für die Bestimmung der Winkel. Nur wenn die Filamente in den x,z -Ebenen annähernd parallel zueinander verlaufen, erzeugt die Projektion der Filamente auf eine Ebene die perspektivisch nicht verzerrten Winkel. Die parallele Ausrichtung der Filamente in den x,z -Ebenen kann sich im Verlauf des Experiments durch die gegenseitige Abstoßung ändern.

Der Ort der Verankerung der Scrollwellen und die durch die Initiierung hervorgerufene Krümmung der Filamente ist für die zeitliche Entwicklung der Filamente von Bedeutung. In Tabelle 11.1 sind die vier verschiedenen Winkel der gekreuzten Scrollwellen aus Abbildung 11.6 zu Beginn und am Ende der Messung dargestellt. Obwohl die Winkel zu Beginn der Messung bei beiden Scrollwellen-Paaren ähnliche Werte einnehmen, unterscheiden sich die Winkel am Ende der Messung. Die in Abbildung 11.6 (a) dargestellten Filamente sind auf Grund der Initiierung am oberen und unteren Ende des BZ-Mediums verankert und stark gekrümmt. Die positive Linienspannung bewirkt, dass sich die Filamente strecken und somit verkürzen. Mit der Streckung der Filamente verändert sich auch der Winkel zwischen den Filamenten. Der Winkel α in Abbildung 11.6 (a) verkleinert sich beispielsweise von 140° auf 77° innerhalb von 180 Minuten. Der Winkel α in Abbildung 11.6 (c) vergrößert sich dagegen von 140° auf 157° innerhalb von 150 Minuten. Trotz ähnlicher Winkel zu Beginn der Messungen können sich die Winkel im Verlauf der Experimente unterschiedlich entwickeln. Die Veränderung der Winkel mit der Zeit sind Abhängig vom Ort der Verankerung der Filamente im BZ-Medium und von der Krümmung der Filamente.

Abbildung	Zeit t [min]	α [°]	β [°]	γ [°]	δ [°]
Abb. 11.6 (a)	5,4	140	40	132	48
Abb. 11.6 (b)	177,7	77	97	84	102
Abb. 11.6 (c)	1,5	140	42	137	41
Abb. 11.6 (d)	154,9	157	36	141	26

Tabelle 11.1.: Darstellung der zeitlichen Entwicklung der Winkel zweier überkreuzter Scrollwellen-Paare am Schnittpunkt. Der Fehler der Winkel wird mit $\pm 5^\circ$ abgeschätzt.

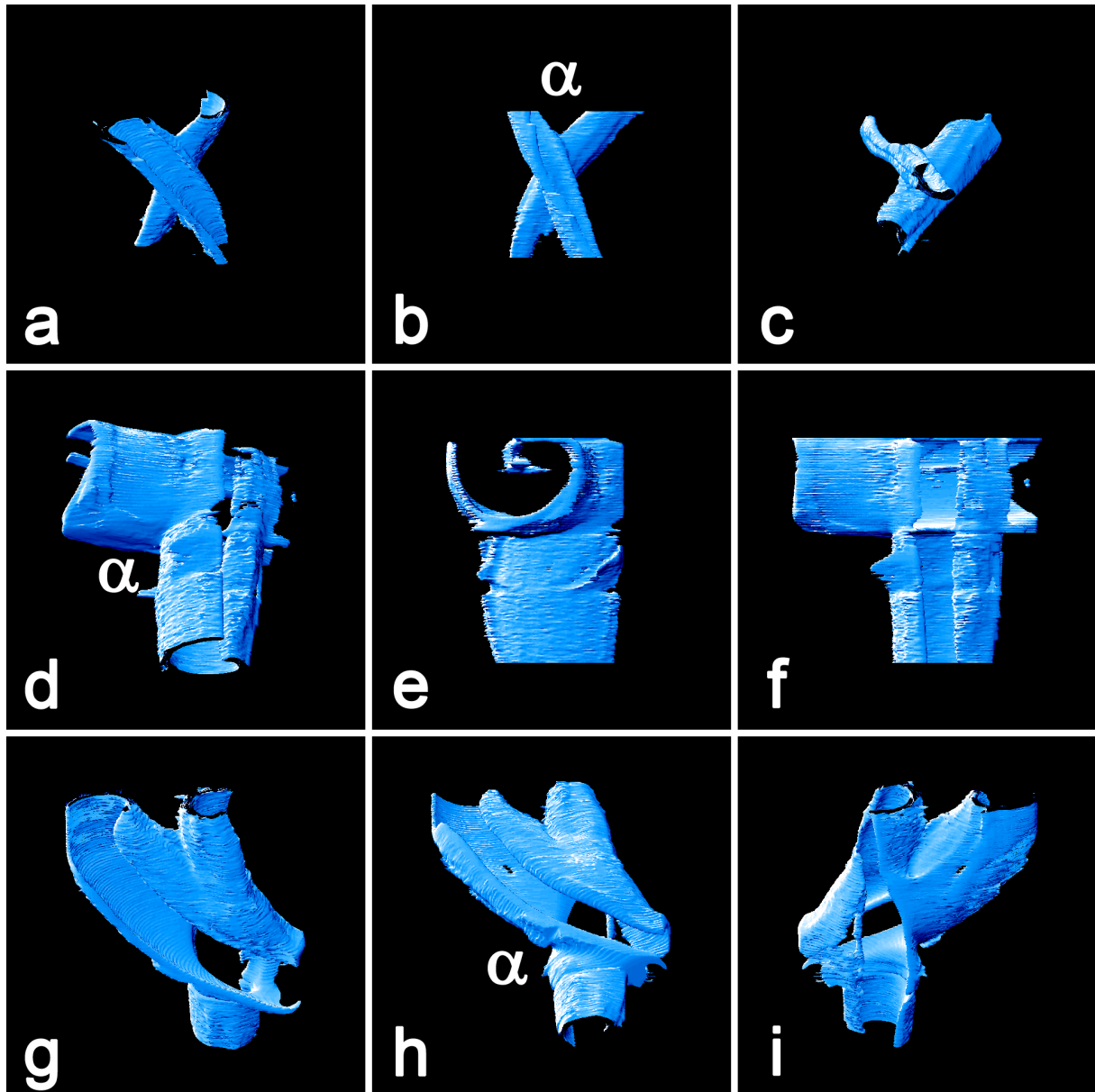


Abbildung 11.5.: Isokonzentrationsflächen drei verschieden gekreuzter Scrollwellen-Paare aus jeweils drei Perspektiven. Reihe (a,b,c) zeigt ein Scrollwellen-Paar 90 Minuten nach der Initiierung. In diesem Beispiel beträgt der Winkel α zwischen den Scrollwellen $\alpha \sim 75^\circ$. Bildausschnitte: $\sim 14 \times 9 \times 14 \text{ mm}^3$. Reihe (d,e,f) zeigt ein Scrollwellen-Paar 90 Minuten nach der Initiierung. In diesem Beispiel beträgt der Winkel α zwischen den Scrollwellen $\alpha \sim 90^\circ$. Bildausschnitte: $\sim 21 \times 15 \times 21 \text{ mm}^3$. Reihe (g,h,i) zeigt ein Scrollwellen-Paar 30 Minuten nach der Initiierung. In diesem Beispiel beträgt der Winkel α zwischen den Scrollwellen $\alpha \sim 116^\circ$. Bildausschnitte: $\sim 17 \times 9 \times 25 \text{ mm}^3$.

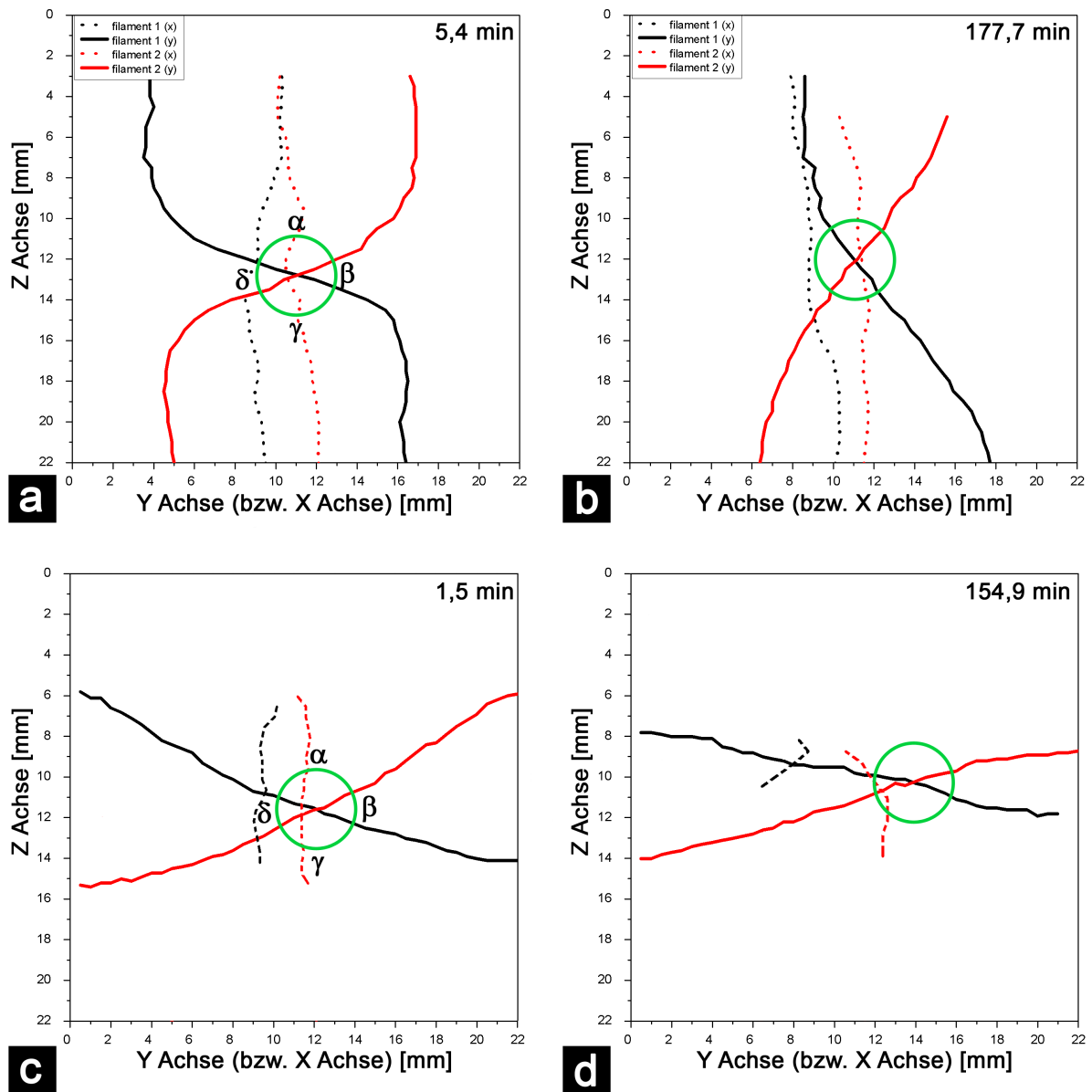


Abbildung 11.6.: Überkreuzte Filamente zweier Scrollwellen-Paare zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Auf den Ordinatenachsen sind die Höhe z und auf den Abszissenachsen sind die Breite des BZ-Mediums entlang der y - bzw. x -Achsen dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen dem Filamentverlauf in der y,z -Ebene und die gestrichelten Linien entsprechen den Filamentverlauf in der x,z -Ebene. Die Koordinaten des einen Filaments sind dabei schwarz und die des anderen rot dargestellt. Der grüne Kreis am Schnittpunkt der gekreuzten Filamente in der y,z -Ebene markiert den Bereich, innerhalb dessen die Winkel zwischen den Filamenten ausgelesen wurden. Der Mittelpunkt des Kreises liegt auf dem Schnittpunkt und der Durchmesser beträgt 4 mm. Die Überkreuzung der Filamente ist in den y,z -Ebenen sichtbar. Die Filamente in (a) und (b) sind an der oberen und unteren Grenzschicht des BZ-Mediums verankert, während die Filamente in (c) und (d) an den seitlichen Reaktorwänden verankert sind. (a) zeigt die Filamente zu Beginn nach $t = 5,4$ min und (b) am Ende der Messung nach $t = 177,7$ min. (c) zeigt ein anderes Filament-Paar zu Beginn nach $t = 1,5$ min und (d) am Ende der Messung nach $t = 177,7$ min.

11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen

Der Abstand zwischen zwei x-förmig verkippten Filamenten zu einem bestimmten Zeitpunkt ist abhängig von der Höhe z des BZ-Mediums. Durch die X-Form laufen die Filamente aufeinander zu, erreichen einen minimalen Abstand d_{min} und entfernen sich dann wieder voneinander. Im Folgenden wird nur der minimale Abstand zwischen den verkippten Filamenten untersucht, welcher im Bereich der Überkreuzung am geringsten ist. Der Abstand d_{min} zwischen den Filamenten wird aus den Koordinaten der Filamente nach Gleichung (8.7) bestimmt. Bei 80% der Experimente mit verkippten Scrollwellen vergrößert sich der minimale Abstand zwischen den Filamenten im Laufe der Zeit. Abbildung 11.7 (a) zeigt den typischen Verlauf des minimalen Abstandes d_{min} über die Dauer t der Experimente für fünf verschiedene Messungen. Zu Beginn eines Experiments ist der minimale Abstand zwischen den Filamenten klein, bevor er im Verlauf der Messung zunimmt. Die Scrollwellen-Paare entfernen sich voneinander. Aus den Anstiegen der Geraden in Abbildung 11.7 (a) ergeben sich die Geschwindigkeiten, mit denen sich die Filamente am Ort der Überkreuzung voneinander entfernen. Die Spannweite der Geschwindigkeiten in den dargestellten Fällen variiert von $\frac{dd}{dt} = 0,3 \pm 0,1 \text{ mm h}^{-1}$ bis $\frac{dd}{dt} = 1,3 \pm 0,3 \text{ mm h}^{-1}$.

In ca. 20% der durchgeführten Experimente konnte dagegen das Aufreißen zweier verkippter Filamente beobachtet werden. Sofort nach dem Aufreißen haben sich die Filamente neu verbunden. Bei diesen Experimenten wird der minimale Abstand zwischen den Filamenten unmittelbar vor der Verbindung sehr klein ($d_{min} \rightarrow 0 \text{ mm}$).

In Abbildung 11.7 (b) sind die jeweils kleinsten minimalen Abstände d_{min} zwischen zwei Filamenten mit dem dazugehörigen Zeitpunkt t für jedes durchgeführte Experiment dargestellt. In den meisten Experimenten (ca. 66%) ist der Abstand zwischen den verkippten Filamenten unmittelbar nach der Initiierung am kleinsten. Alle minimalen Abstände sind kleiner als die Wellenlänge λ der Scrollwellen. Die gemittelte Wellenlänge der Scrollwellen wird aus den x,y - und x,z -Schichtbildern bestimmt und sie beträgt zu Beginn der Messungen $\bar{\lambda} = 3,6 \pm 0,3 \text{ mm}$ und nimmt dann bis zur 180. Minute auf $\bar{\lambda} = 5,3 \pm 0,3 \text{ mm}$ zu. Die in Abbildung 11.7 (b) dargestellten Experimente, bei denen es zur Verbindung der Filamente kommt, zeigen die Abstände zwischen den Filamenten unmittelbar vor der Trennung (30 - 60 Sekunden). Der größte minimale Abstand kurz vor der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente ist $d_{min} \sim 1,1 \pm 0,2 \text{ mm}$. Alle Filamente, die sich neu verbunden haben, näherten sich somit mindestens auf eine Distanz von $d_{min} 1,1 \pm 0,2 \text{ mm}$ an.

Abbildung 11.8 zeigt die Isokonzentrationsflächen eines Scrollwellen-Paares, bei denen sich die Filamente getrennt und neu verbunden haben, aus drei verschiedenen Perspektiven. Die obere Reihe (a,b,c) in Abbildung 11.8 zeigt das gekreuzte Scrollwellen-Paar unmittelbar nach der Initiierung und vor der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente. Die eine Scrollwelle in Abbildung 11.8 (b) ist an der oberen und unteren Grenzfläche des Reaktors verankert, so dass sie gerade von oben nach unten verläuft. Die andere Scrollwelle ist verkippt und an der oberen und seitlichen Reaktorwand verankert. Sie verläuft somit von links oben nach rechts unten. Der Initiierungswinkel α , welcher zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen vorliegt, beträgt $\alpha = 120^\circ$. In der dargestellten Perspektive sind die Scrollwellen von oben betrachtet (Abbildung 11.8 c und f) lokal entgegengesetzt rotierend. Die untere Reihe (d,e,f) in Abbildung 11.8 zeigt das ursprünglich gekreuzte Scrollwellen-Paar nach der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente aus drei verschiedenen Perspektiven. Die Trennung und anschließende Verbindung der Filamente erzeugt zwei neue, nicht gekreuzte Scrollwellen. Eine Scrollwelle ist mit beiden Enden an der oberen Grenzfläche verankert und bildet mit ihrem Filament einen Halbkreis. Die andere Scrollwelle ist mit der unteren und der seitlichen Grenzfläche des Reaktors verankert. Auch hier bildet das Filament ein Kreissegment. Die neu geformten Scrollwellen entsprechen Scrollringsegmenten.

In Abbildung 11.9 sind die Filamente der gekreuzten Scrollwellen aus Abbildung 11.8 zu verschiedenen Zeitpunkten vor und nach der Neu-Verbindung dargestellt. Die Graphen zeigen die y,z -Ebene, in der die auf eine Ebene projizierten Filamente überkreuzt sind. Unmittelbar nach der Initiierung, in den ersten 8 Minuten des Experiments, sind die Scrollwellen gekreuzt. Abbildung 11.9 (a) und (b) zeigen die ursprünglichen Filamente nach der Initiierung. Nachdem sich

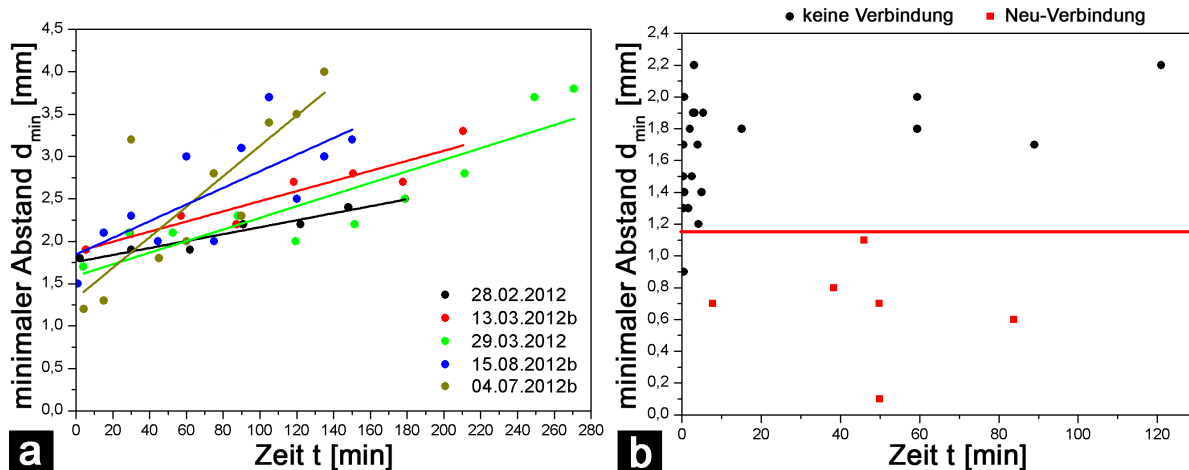


Abbildung 11.7.: (a): Typischer Verlauf des minimalen Abstandes d_{min} über die Dauer t der Experimente für fünf verschiedene Messungen. Unmittelbar nach der Initiierung der gekreuzten Scrollwellen-Paare ist der Abstand zwischen den Filamenten am kleinsten ($d = 1,2 - 1,9$ mm). Im Verlauf der Experimente nimmt dann der Abstand Δd um $0,7 - 2,8$ mm zu.

(b): Darstellung der kleinsten vorkommenden minimalen Abstände d_{min} mit dem dazugehörigen Zeitpunkt t für alle durchgeführten Experimente. Die schwarzen Punkte entsprechen Experimenten, bei denen es innerhalb der Messzeit zu keiner Trennung und anschließender Neu-Verbindung der Filamente gekommen ist und die roten Quadrate markieren Experimente, bei denen die Filamente aufgerissen sind und sich neu verbunden haben. Die Messpunkte der roten Quadrate entsprechen dabei den Abständen zwischen den Filamenten unmittelbar vor der Trennung ($\sim 30 - 60$ Sekunden). Die horizontale rote Linie markiert den Abstand $d_{min} \sim 1,1$ mm, unterhalb dessen alle Filamente gefallen sind, bevor sie sich neu verbunden haben. Der Fehler der minimalen Abstände wird mit $\pm 0,2$ mm abgeschätzt.

die Filamente getrennt und neu verbunden haben, entstehen zwei neue Scrollwellen mit neu orientierten Filamenten. Die Filamente nach der Neu-Verbindung sind in den Abbildungen 11.9 (c) bis (f) dargestellt. Die Längen L der Filamente nach $t = 1$ Minute (Abbildungen 11.9 a), die sich aus den Koordinaten der Filamente und Gleichung (8.3) ergeben, betragen für beide Filamente $L \approx 24$ mm. Nach der Neu-Verbindung der Filamente sind die Filamente stark gekrümmt und nicht an gegenüberliegenden Grenzflächen verankert. Die positive Linienspannung bewirkt, dass sich die Länge des blau markierten Filaments mit einer Geschwindigkeit von $\frac{dL}{dt} = 8,9 \pm 1,0$ mm h^{-1} verkürzt und die des grün markierten Filaments mit $\frac{dL}{dt} = 8,3 \pm 2,2$ mm h^{-1} .

Für die Fragestellung, warum sich einige Filamente neu verbinden und andere nicht, konnte bereits gezeigt werden, dass die Distanz zwischen den Filamenten mindestens $d_{min} \approx 1,1$ mm betragen muss. Ein Vergleich aller Experimente mit gekreuzten Scrollwellen hinsichtlich des minimalen Abstandes d_{min} und des Winkels α zwischen den Filamenten ist in Abbildung 11.10 dargestellt. Der Winkel α ist der Winkel zwischen den lokal gleichsinnig rotierenden Scrollwellen. Abbildung 11.10 (a) zeigt die Messwerte der verschiedenen Experimente unmittelbar nach der Initiierung (1 - 5 Minuten) und Abbildung 11.10 (b) zeigt die Abstände und Winkel am Ende der jeweiligen Experimente ($\sim 150 - 180$ Minuten). Die durchgeführten Experimente deckten nach der Initiierung (Abbildung 11.10 a) ein Winkelbereich von $\Delta\alpha = 75 - 165^\circ$ ab, wobei der Abstand d_{min} zwischen den Filamenten von $d_{min} = 0,7 - 2,6$ mm variierte. Die minimalen Abstände in den Experimenten, bei denen es zu keiner Trennung der Filamente gekommen ist, variierten dabei zwischen $d_{min} = 0,9 - 2,6$ mm. Im Vergleich dazu variierten die Abstände in den Experimenten, bei denen es zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente gekommen ist, zwischen $d_{min} = 0,7 - 2,3$ mm. Somit unterscheiden sich die minimalen Abstände zwischen den Filamenten nach der Initiierung kaum voneinander. In den Messreihen, bei denen es zu keiner Trennung der Filamente kommt, nimmt dann der Abstand zwischen den Filamenten im Verlauf der Experimente auf mindestens $d_{min} = 2$ mm zu und die Winkel decken dabei einen Bereich von $\alpha = 60 - 180^\circ$ ab (Abbildung 11.10 b). Die Betrachtung der Winkel α in den Experimenten, bei denen es zu einer Trennung und Neu-Verbindung der Filamente kommt, zeigt dagegen,

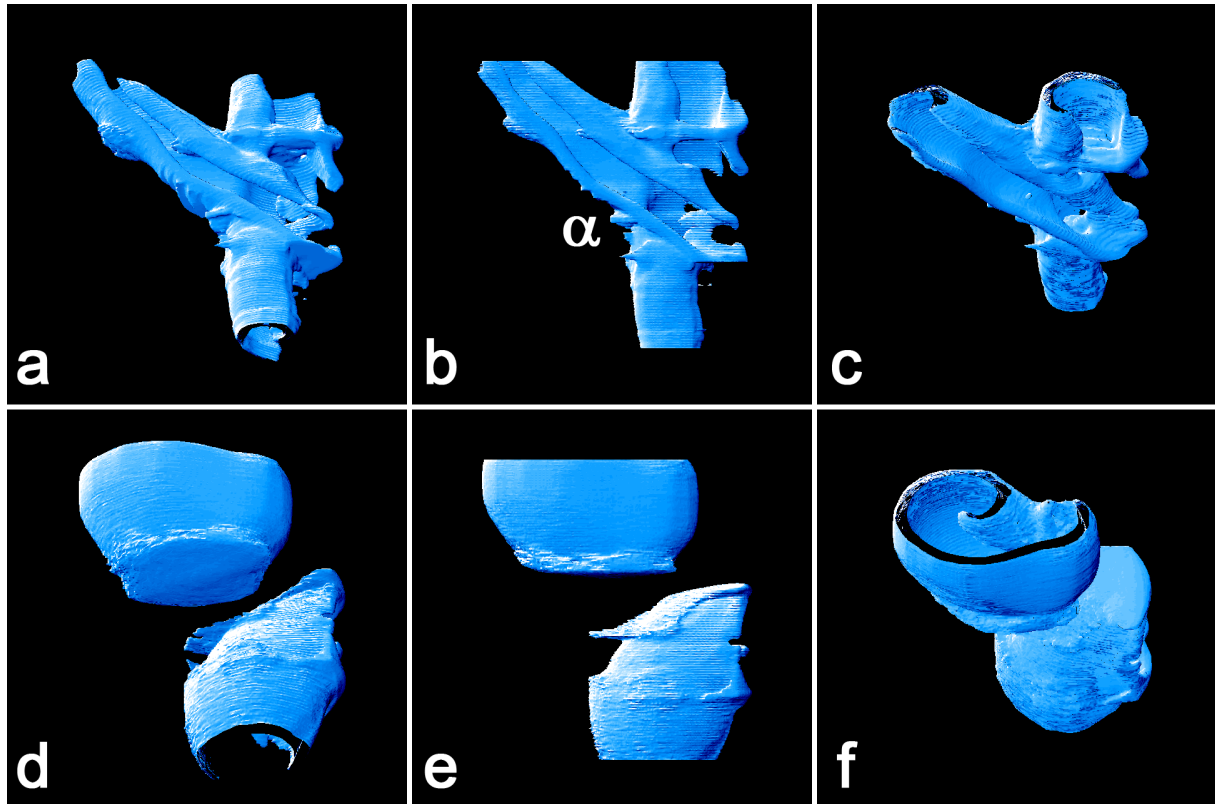


Abbildung 11.8.: Isokonzentrationsflächen eines Scrollwellen-Paares, bei denen sich die Filamente getrennt und neu verbunden haben. Die obere Reihe (a,b,c) zeigt das gekreuzte Scrollwellen-Paar unmittelbar nach der Initiierung ($t \sim 60$ Sekunden) und vor der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente aus drei verschiedenen Perspektiven. Der Initiierungswinkel betrug $\alpha = 120^\circ$. Die untere Reihe (d,e,f) zeigt die neu entstandenen Scrollwellen nach der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente ($t \sim 75$ Minuten nach der Initiierung und ca. 68 Minuten nach der Neu-Verbindung) aus drei verschiedenen Perspektiven. Vor der Trennung der Filamente (a,b,c) verlaufen die Scrollwellen gekreuzt zueinander. Nachdem sich die Filamente getrennt und neu verbunden haben (d,e,f), entstehen zwei neue, nicht gekreuzte Scrollwellen. Die neuen nicht überkreuzten Scrollwellen entsprechen Scrollringsegmenten. Bildausschnitte: $\sim 23 \times 23 \times 25 \text{ mm}^3$.

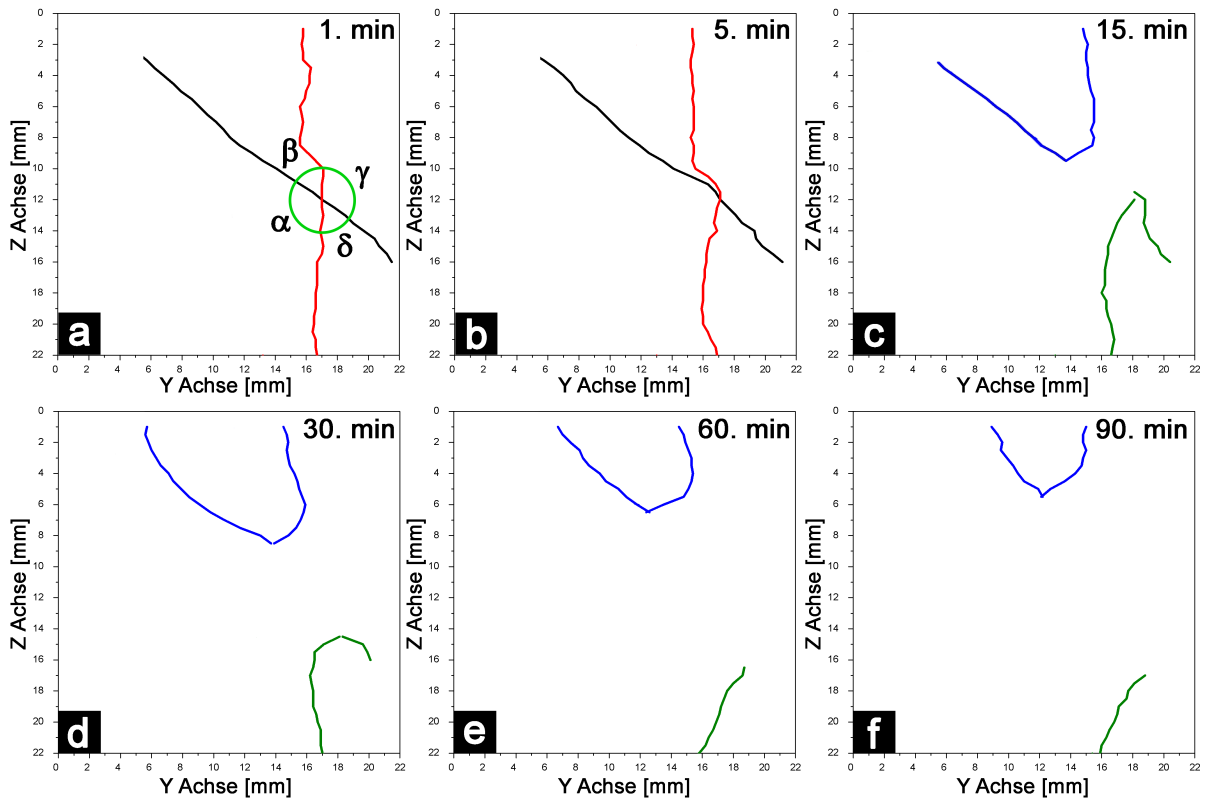


Abbildung 11.9.: Darstellung der Filamente gekreuzter Scrollwellen aus Abbildung 11.8 zu verschiedenen Zeitpunkten. Die Graphen zeigen die y,z -Ebene, in der die auf eine Ebene projizierten Filamente überkreuzt sind. (a) und (b) zeigen die ursprünglichen Filamente vor der Trennung und Neu-Verbindung (rote und schwarze Linien) $t = 1$ und $t = 5$ Minuten nach der Initiierung. In (a) ist zusätzlich ein grüner Kreisbereich eingezeichnet, innerhalb dessen die Winkel bestimmt wurden. Nach der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente entstehen zwei Scrollwellen mit neu orientierten Filamenten. Diese Filamente sind in (c) bis (f) als blaue und grüne Linien dargestellt. (c) $t = 15$ min, (d) $t = 30$ min, (e) $t = 60$ min und (f) $t = 90$ min nach der Initiierung. Nach der Neu-Verbindung der Filamente sind die Filamente stark gekrümmt. Die positive Linienspannung bewirkt, dass sich die Länge der neuen Filamente im Laufe des Experiments verkürzen. Das blau markierte Filamente verkürzt seine Länge von $L = 23,2 \pm 0,5$ mm nach $t = 15$ min (c) auf eine Länge von $L = 11,9 \pm 0,5$ mm nach $t = 90$ min (f). Das grün markierte Filament ändert seine Länge in derselben Zeit von $L = 19 \pm 0,5$ mm auf $L = 7,5 \pm 0,5$ mm.

11. Wechselwirkung gekreuzter Scrollwellen

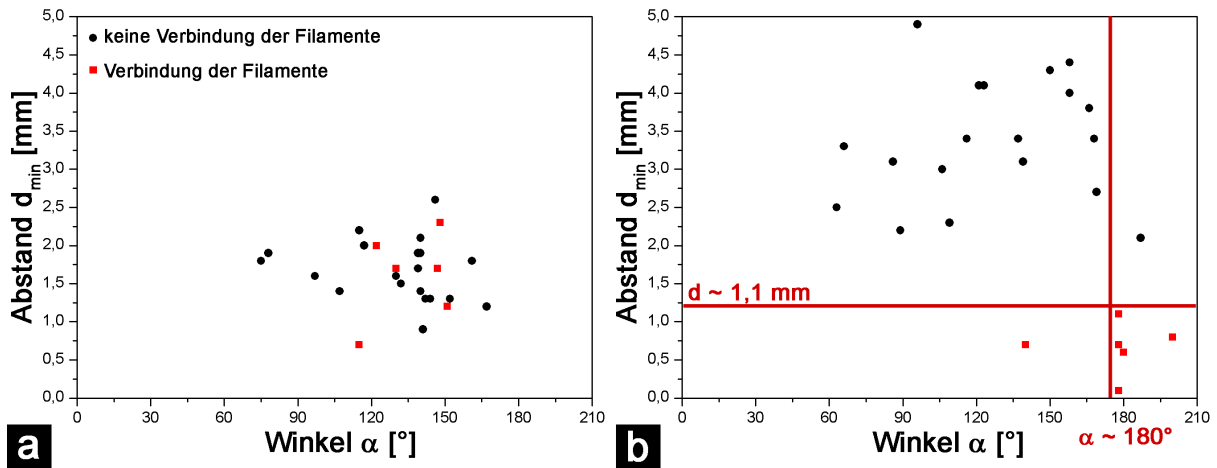


Abbildung 11.10.: Darstellung des Winkels α und des Abstandes d_{min} aller Experimente mit gekreuzten Scrollwellen zu Beginn (a, 1 - 5 Minuten nach Initiierung) und am Ende (b, nach $\sim 150 - 180$ Minuten) der Experimente. Die schwarzen Punkte repräsentieren Experimente, bei denen es zu keiner Verbindung der Filamente gekommen ist und die roten Quadrate repräsentieren Experimente, bei denen es zu einer Verbindung zwischen den Filamenten gekommen ist. Der Winkel α entspricht dem Winkel zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen. (a) Experimente konnten in einem Winkelbereich von $\Delta\alpha = 75 - 165^\circ$ durchgeführt werden, während der Abstand d_{min} zwischen den Filamenten von $d_{min} = 0,7 - 2,6$ mm variiert wurde. Die roten Linien in (b) markieren die Bedingungen, die erfüllt sein sollten, damit es zu einer Verbindung der Filamente kommt. Sofern der Abstand kleiner als $d_{min} \sim 1,1$ mm ist und der Winkel $\alpha \rightarrow 180^\circ$, kann es zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente kommen.

dass die Winkel in den meisten Fällen unmittelbar vor der Trennung $\sim 180^\circ$ betragen. In dem Bereich wo α (bzw. γ) $\rightarrow 180^\circ$ geht, sind die Filamente lokal parallel zueinander ausgerichtet. Sobald α (der Winkel zwischen lokal gleichsinnig rotierenden Scrollwellen) gegen 180° geht, besitzt das Scrollwellen-Paar in diesem Bereich, unabhängig von der gewählten Perspektive, keine lokal gleichsinnig rotierende Komponente mehr. Das Scrollwellen-Paar ist somit in diesem parallelen Bereich unmittelbar vor der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente nur noch lokal entgegengesetzt rotierend.

In Abbildung 11.11 sind die überkreuzten Filamente von vier verschiedenen Experimenten unmittelbar vor dem Aufreißen und Neu-Verbinden der Filamente dargestellt. Eine detailliertere Untersuchung der Überkreuzung der Filamente zeigt, dass der Bereich, in dem die Filamente lokal annähernd parallel verlaufen, mindestens eine Ausdehnung von $0,5$ mm hat. Innerhalb dieser Ausdehnung ist der Abstand der Filamente immer kleiner als $d = 1,1$ mm und die Scrollwellen sind lokal nur entgegengesetzt rotierend.

Damit sich überkreuzte Filamente trennen und anschließend Neu-Verbinden, müssen mehrere Voraussetzungen erfüllt sein. Die Filamente müssen einen lokalen Bereich aufweisen in dem sie (A) mindestens $0,5$ mm annähernd parallel zueinander verlaufen (d.h. $\alpha \rightarrow 180^\circ$). Innerhalb dieses parallelen Bereichs müssen die Scrollwellen (B) unterschiedliche topologische Ladungen besitzen. (C) der Abstand zwischen den parallelen Filamenten der entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen muss kleiner als $1,1$ mm sein.

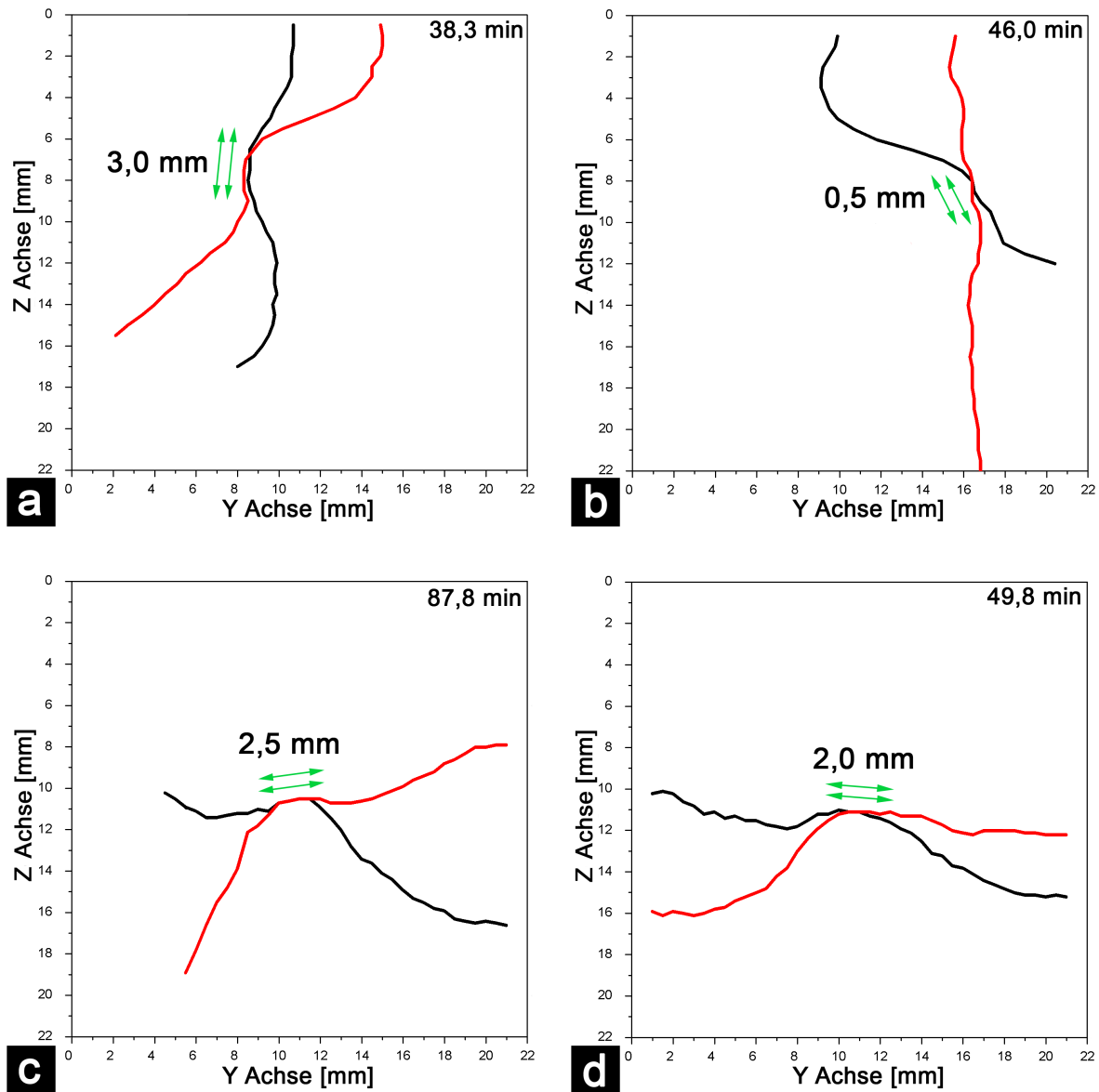


Abbildung 11.11.: Die Graphen (a) bis (d) zeigen vier Experimente unmittelbar vor dem Aufreißen und Neu-Verbinden der Filamente ($\sim 30 - 60$ Sekunden). Die roten und schwarzen Linien entsprechen den auf eine Ebene projizierten Filamenten. Die grünen Doppelpfeile deuten den nahezu parallelen Verlauf der Filamente innerhalb der y,z -Ebene an. Die Längenangaben neben den Doppelpfeilen entsprechen der Ausdehnung des parallelen Bereichs der Filamente, innerhalb dessen der Abstand zwischen den Filamenten kleiner als $1,1$ mm ist. In dem Abschnitt, in denen die Filamente parallel verlaufen, ist der Winkel $\alpha \rightarrow 180^\circ$ und die Scrollwellen sind in diesem Bereich nur lokal entgegengesetzt rotierend. Der Winkel α befindet sich in den Graphen dort, wo die Doppelpfeile eingezeichnet sind.

Teil V.

Zusammenfassung und Diskussion

12. Diskussion

Die Anregung der Wellenfronten beim Initiierungsprozess im BZ-Medium mit einem Silberdraht erzeugt pro eingetauchtem Silberdraht immer zwei Wellenkanten, die sich in entgegengesetzte Richtungen an der PET-Folie ausbreiten. Soll nun eine einzige Scrollwelle im Medium erzeugt werden, muss solange abgewartet werden, bis eine der beiden Wellenkanten die seitliche Reaktorwand berührt und sich dadurch auslöscht. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Wellenkanten dabei entlang der PET-Folie ausbreiten, ist abhängig von der Erregbarkeit des BZ-Mediums und von der Temperatur, mit der das Medium in den Reaktor gefüllt wurde. Der Ausbreitungsprozess der Wellenkanten muss nach Augenmaß eingeschätzt werden, so dass der Zeitpunkt für das Entfernen der PET-Folie abgeschätzt werden muss. Dies kann zur Folge haben, dass die zweite Wellenkante die seitlichen Reaktorwand noch nicht berührt hat, wodurch eine ungewollte Scrollwelle beim Entfernen der PET-Folie entsteht. Befindet sich diese Scrollwelle sehr dicht an der Reaktorrand, kann es zur Auslöschung dieser Scrollwelle innerhalb der ersten 180 Minuten nach dem Beginn der Messung kommen. Bei der Initiierung eines Scrollwellen-Paares hat dagegen das Abschätzen des Zeitpunktes zum Entfernen der PET-Folie zur Folge, dass der Abstand zwischen den Filamenten nicht gezielt variiert werden kann. Gleichsinnig rotierenden Scrollwellen werden durch das Eintauchen von zwei Silberdrähten auf gegenüberliegenden Seiten der PET-Folie in das BZ-Medium erzeugt. In diesem Fall besteht die Möglichkeit, dass beim Entfernen der PET-Folie neben den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen-Paar noch zwei weitere Scrollwellen am Reaktorrand entstehen. Auch diese ungewollten Scrollwellen können sich im Verlauf des Experiments an der Reaktorwand auslöschen.

Die Wechselwirkung von ungewollten Scrollwellen bzw. Scrollwellensegmenten mit den eigentlich zu untersuchenden Scrollwellen führt zu Beginn der Experimente zu leicht deformierten Filamenten. Diese leicht deformierten bzw. gebogenen Filamente strecken und verkürzen sich im Laufe des Experiments auf Grund der positiven Linienspannung. Weiterhin bewirken zusätzliche Scrollwellensegmente im BZ-Medium einen vermehrten Umsatz der BZ-Reaktion. Jede Erregungswelle führt zum Verbrauch der BZ-Reagenzien, wodurch die Alterung des BZ-Mediums vorangetrieben wird. Dies wiederum hat zur Folge, dass im BZ-Medium zeitiger CO_2 -Gasblasen entstehen, die sowohl die Qualität der tomografischen Aufnahmen beeinflussen als auch den durch CO_2 erzeugten Erregbarkeitsgradienten. Ein BZ-Medium mit einer Scrollwelle altert daher langsamer als dasselbe BZ-Medium mit zwei Scrollwellen.

Bei der Initiierung von Scrollwellen in schwach erregbaren Medien ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 160 - 180 \text{ mM}$), bei denen Spiralwellen im zweidimensionalen Medium mäandrieren, muss der Silberdraht bei der Anregung ca. 40 - 60 Sekunden in das BZ-Medium getaucht werden, bis eine Erregungswelle entsteht. Bei einer Anregungen von ca. 60 Sekunden besteht die Möglichkeit, dass sich Silberbromid in das Medium abscheidet, welches gerade zu Beginn des Experiments zu ungewollten oszillatorischen Störungen führt. Der Silberdraht sollte daher nicht länger als 60 Sekunden in das Medium getaucht werden. Bei der Initiierung von Scrollwellen im stark erregbaren Medium ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 230 - 250 \text{ mM}$), welches im zweidimensionalen Medium starre, kreisförmige Spiralspitzen trajektorien hervorbringt, muss der Silberdraht nur ca. 20 Sekunden in das Medium getaucht werden, bis eine Erregungswelle entsteht. Bei diesen Schwefelsäurekonzentrationen besteht dagegen die Möglichkeit, dass innerhalb dieser 20 Sekunden mehr als eine Erregungswelle durch den Silberdraht ausgelöst wird. Dies wiederum hat zur Folge, dass nicht nur zwei sondern vier Wellenkanten pro Silberdraht erzeugt werden, die sich beim Entfernen der PET-Folie zu Scrollwellen aufwickeln.

Experimente im zweidimensionalen BZ-Medium mit Spiralwellen dienen als Referenz für die Messungen im dreidimensionalen BZ-Medium. Bei den 2D Spiralwellen konnten Periodendauer

T , Wellenlänge λ , Ausbreitungsgeschwindigkeit c und Spiralspitzentrajektorie ermittelt werden. Über die Spiralspitzentrajektorie kann eine Aussage zur Dynamik der Spiralwellen für ein bestimmtes BZ-Medium getroffen werden. So konnte aufgedeckt werden, dass die 2D Spiralwellen in einem BZ-Medium mit 160 - 180 mM Schwefelsäure mäandrieren, während sie in einem BZ-Medium mit 210 - 230 mM Schwefelsäure starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben. Im dreidimensionalen BZ-Medium führt dagegen die Rekonstruktion der Filamenttrajektorie zu keinem Erfolg. Die Trajektorien der 2D Spiralwellen konnten auf der Grundlage von Bildern ausgewertet werden, die mit einer Auflösung von $\sim 50 \mu\text{m px}^{-1}$ alle 2 Sekunden aufgezeichnet wurden. Die zu Grunde liegenden tomografischen Schichtbilder besitzen dagegen eine Auflösung von $0,1 \text{ mm px}^{-1}$ und wurden alle 10 Sekunden aufgezeichnet. Eine gesicherte Aussage, ob beispielsweise ein Filamente in einem BZ-Medium mit 160 mM Schwefelsäure mäandriert, kann nicht getroffen werden. Rückschlüsse auf die Trajektorie der Filamente in 3D sind daher nur durch den Vergleich der Periodendauer, Wellenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit möglich.

Der zeitliche Abstand zwischen den tomografischen Aufnahmen bestimmt die zeitliche Auflösung der Scrollwellen. Bei allen durchgeführten 3D-Messungen betrug der zeitliche Abstand zwischen den Aufnahmen 10 Sekunden. Für die Aufnahme von 100 Projektionen über einen Winkel von 180° werden 4 Sekunden benötigt. Somit wäre theoretisch eine Verkürzung des zeitlichen Abstandes zwischen den tomografischen Aufnahmen auf 4 Sekunden möglich. Ein verbesserte zeitliche Auflösung würde dabei zum einen eine genauere Bestimmung der Periodendauer der Scrollwellen ermöglichen und zum anderen könnte eventuell die Trajektorie der Filamente bestimmt werden. Die durch die Kamera mit einer Auflösung von $0,1 \text{ mm px}^{-1}$ in 4 Sekunden aufgezeichneten Bilder haben Größe von $\sim 6 \text{ MB}$ und der verwendete PC benötigt für den Speichervorgang der Bilder ca. 6 Sekunden. Aus diesem Grund ist eine tatsächliche Verkürzung des zeitlichen Abstandes zwischen den tomografischen Aufnahmen unter 10 Sekunden nicht möglich. Die Verwendung einer Kamera mit einer größeren räumlichen Auflösung, wie sie nötig wäre für die Bestimmung der Filamenttrajektorie, würde dagegen Bilder erzeugen, die eine noch größere Speicherkapazität benötigen. Die Vergrößerung der räumlichen Auflösung würde somit bei der vorhandenen Apparatur zur Verringerung der zeitlichen Auflösungen führen. Mit der Abnahme der zeitlichen Auflösung ist die Rekonstruktion der Filamente durch eine Überlagerung der Schichtbilder nicht mehr möglich.

Das Filament ist das Organisationszentrum einer Scrollwelle, wobei es zwei verschiedene Möglichkeiten der Definition des Filaments gibt. In der einen Definition entspricht das Filament einer Scrollwelle der Verbindungslinie aller Spiralspitzen der Spiralwellen in den x,y -Ebenen über die Höhe z . Diese Spiralspitzen ergeben sich technisch aus den Konturlinien zweier zeitlich aufeinanderfolgender Spiralwellen. Der Schnittpunkt der Konturlinien entspricht dem Ort der höchsten Krümmung, der Spiralspitze. Diese Methode zur Ermittlung der Spiralspitze ist sehr genau und wurde bei den räumlich und zeitlich hoch aufgelösten Experimenten im 2D-Medium verwendet. In der anderen Definition entspricht das Filament einer Scrollwelle der Verbindungslinie aller Kernbereiche der Spiralwellen in den x,y -Ebenen über die Höhe z . Die Kernbereiche der Spiralwellen in den einzelnen Ebenen ergeben sich technisch aus einer Überlagerung der Bilder mit Spiralstrukturen, die einer vollen Periode entsprechen. Der Kernbereich entspricht dann dem Bereich, in den die Spiralwellen während einer vollen Periode nicht eintauchen. Das Filament ergibt sich dann aus dem geometrischen Schwerpunkt dieser Fläche. Diese Methode wurde verwendet, um die Filamente der Scrollwellen im 3D-Medium zu rekonstruieren, da in diesen Experimenten die räumliche und zeitliche Auflösung, bedingt durch den tomografischen Aufbau, geringer ist. Beide Definitionen des Filaments finden in der Literatur Verwendung [103].

Die Ermittlung der Koordinaten verkippter Filamente durch das manuelle Auslesen der Spiralspitzen entspricht ungefähr den Filamentkoordinaten aus der Methode mit der Überlagerung der Schichtbilder über eine volle Periode. Im Anhang ist in Abbildung A.5 der Abstand d zwischen zwei verkippten Filamenten über die Höhe z aufgetragen. Der Abstand d wurde aus Gleichung (8.7) ermittelt, wobei zum Vergleich einmal die Koordinaten aus der Methode mit der Überlagerung der Schichtbilder verwendet wurden und einmal die Koordinaten aus dem manuellen Aus-

lesen. Die Koordinaten aus beiden Methoden reproduzieren einen ähnlichen Abstand zwischen den Filamenten und einen ähnlichen Verlauf der Abstände über z . Die Abstände unterscheiden sich maximal um $\Delta d = 1$ mm. Der minimale Abstand zwischen den Filamenten ist bei der Methode mit dem manuellen Auslesen der Filamentkoordinaten kleiner als bei der Methode mit der Überlagerung der Schichtbilder. Die Methode mit dem manuellen Auslesen der Koordinaten der Spiralspitzen ist geeignet, um die Koordinaten verkippter Filamente zu ermitteln.

Die Visualisierung der helikalen Struktur der Filamente verdrehter Scrollwellen durch eine Reihe von Matlab-Prozeduren erzeugt ein „approximiertes Filament“ (siehe Abbildung 9.18 b). Zur Erzeugung dieses „approximierten Filaments“ werden die ursprünglichen Koordinaten des Filaments durch Mittelwertbildung der x,y -Koordinaten über eine Spannweite von 25 Pixeln geglättet. Ein Vektorplot von den Koordinaten des „approximierten Filaments“ zu den originalen Filamentkoordinaten offenbart dann die helikale Struktur des Filaments. Die Variation der Spannweite, über die die Koordinaten geglättet werden, verändert die sichtbare Ausprägung der helikalen Struktur. Dagegen werden die Eigenschaften der Helix, wie die Verdrehungsrate $\frac{d\Psi}{dz}$ oder die Ganghöhe h kaum durch die Variation der Spannweite beeinflusst. Die Methode des „approximierten Filaments“ ist gut zur Visualisierung der Filamente verdrehter Scrollwellen geeignet.

Während der BZ-Reaktion, welche das organische Substrat Malonsäure enthält, wird Kohlenstoffdioxid produziert. In geschlossenen Systemen ohne Gasaustausch nimmt die Erregbarkeit des BZ-Mediums mit der Zeit zu. Die Zunahme der Erregbarkeit konnte sowohl im 2D-BZ-Medium (Abbildungen 9.1 und 9.2) als auch im 3D-BZ-Medium (Abbildung 9.3) durch die Abnahme der Periodendauern und die Änderung der Spiralspitzen trajektorien gezeigt werden. Die Einflüsse äußerer Störquellen, wie Licht- oder Temperaturgradienten, wurden untersucht und konnten als Grund für die Zunahme der Erregbarkeit ausgeschlossen werden. Als Lichtquelle in den 2D-Experimenten dient ein Multimedia LCD Projektor (Hitachi CP-S860) mit einer Lichtintensität am Ort des Reaktors von $\sim 0,1 \text{ mW cm}^{-2}$. Die BZ-Reaktion mit Malonsäure und Ferroin verändert erst ab einer Intensität von 20 mW cm^{-2} ihre Erregbarkeit [86]. In den 3D-Experimenten wird eine einzige blaue LED als Lichtquelle verwendet, welche am Ort des Reaktors ein Lichtintensität von $\sim 1,0 \text{ mW cm}^{-2}$ aufweist. Zusätzlich ist der Reaktor mit dem BZ-Medium in eine Küvette getaucht, in der sich eine Lösung zum Brechungsindexabgleich befindet. Aus diesem Grund kann auch eine Temperaturerhöhungen durch die LED ausgeschlossen werden.

Eine Besonderheit des 2D-Reaktors besteht darin, dass er so konstruiert ist, dass kein Gasaustausch mit der Atmosphäre stattfinden kann. Dies bewirkt zum einen, dass kein Sauerstoff in das BZ-Medium eindringen kann, welches die BZ-Reaktion inhibiert und zum anderen kann das bei der BZ-Reaktion gebildete CO_2 nicht entweichen. Das CO_2 im BZ-Medium steht über Gleichung (G.4) mit Hydroniumionen im Gleichgewicht. Eine Zunahme von Kohlenstoffdioxid im BZ-Medium hat somit eine Zunahme der Protonen im BZ-Medium zur Folge, so dass die Erregbarkeit des BZ-Mediums erhöht wird. Bei Experimenten mit der tomografischen Apparatur ist das Gel-Medium in einen Reaktor eingebettet, welcher nur an der oberen Öffnung einen Gasaustausch mit der Atmosphäre gestattet. Durch die dreidimensionale Ausdehnung des Gel-Mediums kann zusätzlich nur ein kleiner Volumenbereich des BZ-Mediums, der Bereich an der Öffnung des Reaktors, mit der Atmosphäre Gas austauschen. Ein Großteil des BZ-Mediums kann kein Gas mit der Atmosphäre austauschen, wodurch das CO_2 im Medium verbleibt und die Erregbarkeit erhöht wird. Durch den luftdichten Verschluss des Reaktors mit einem Deckel wird der Gasaustausch mit der Atmosphäre komplett verhindert.

Die Zunahme der Erregbarkeit des BZ-Mediums durch CO_2 in Reaktoren ohne Gasaustausch ist bisher noch nicht dokumentiert. Der Reaktionsmechanismus der BZ-Reaktion ist bis heute noch nicht vollständig geklärt, so dass ein Einfluss von CO_2 auf die Erregbarkeit des BZ-Mediums durchaus denkbar ist. BZ-Experimente mit dem organischen Substrat Cyclohexandion, mit dem kein CO_2 entsteht, könnten den Einfluss von CO_2 auf die Erregbarkeit des BZ-Mediums überprüfen.

12. Diskussion

Auf Grund der Beobachtung, dass das CO_2 im Reaktor zur globalen Erhöhung der Erregbarkeit des BZ-Mediums führt, kann das bei der BZ-Reaktion gebildete CO_2 genutzt werden, um einen Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten aufzubauen. Zum Aufbau dieses CO_2 -Gradienten im Reaktor ist es notwendig, lokal einen Überschuss an CO_2 zu erzeugen. Im Schwerfeld können sich sehr kleine CO_2 -Bläschen, auf Grund ihrer geringeren Dichte im Vergleich zum umliegenden Medium, an die Oberfläche des BZ-Mediums bewegen. Diese Advektion der CO_2 -Bläschen kann durch das Tensid Natriumdodecylsulfat (SDS) beeinflusst werden. Das Tensid SDS baut sich in der Medium-Bläschen-Grenzschicht ein und setzt die Oberflächenspannung der Bläschen herab, so dass das CO_2 wieder im flüssigen Medium gelöst werden kann. Im Gravitationsfeld können dann über einen längeren Zeitraum diese sehr kleinen Bläschen an die Oberfläche des Reaktors transportiert werden. Ist der Reaktor durch einen Deckel verschlossen, sammeln sich lokal CO_2 -Bläschen unterhalb des Deckels des Reaktors an. Es entsteht ein CO_2 -Gradient, welcher über das Gleichgewicht (G.4) einen Protonen/Erregbarkeitsgradienten erzeugt. Dieser Gradient ist parallel zur z -Achse des Reaktors ausgerichtet. Bei Experimenten in Reaktoren, die nicht durch einen Deckel verschlossen sind, ist dieser Gradient dagegen kaum ausgeprägt. Ob eine signifikanter Erregbarkeitsgradient im BZ-Medium entsteht, ist somit nur davon abhängig, ob der Reaktor durch einen Deckel verschlossen wird oder nicht.

Die Konzentration des verwendeten Tensides SDS beeinflusst den Erregbarkeitsgradienten und somit die Entwicklung der Scrollwellen (siehe Abbildung 9.5 und Tabelle 9.3). Bei geringen SDS-Konzentrationen $\sim 0,05$ mM SDS wird im Medium kein CO_2 -Gradient aufgebaut, da die CO_2 -Bläschen durch die geringe Tensidkonzentration nicht wieder gelöst werden können. Die CO_2 -Bläschen entstehen dann im BZ-Medium homogen verteilt. Bei SDS-Konzentrationen von $\sim 0,20$ mM SDS führt die Advektion des CO_2 , bedingt durch das SDS, im verschlossenen Reaktor zur Ausbildung eines Erregbarkeitsgradienten. Experimente oberhalb der kritischen Mizellenkonzentration ($\text{cmc} \approx 0,25$ mM SDS) beeinflussen die Kinetik der BZ-Reaktion durch selektives Einschließen von Ferroin in den Mizellen [74]. Die Herabsetzung der Oberflächenspannung der CO_2 -Bläschen bewirkt zusätzlich eine Verlängerung der Messzeit, in der saubere tomografische Rekonstruktionen, ohne Bildartefakte, durchgeführt werden können.

Die Erregbarkeit des BZ-Mediums bestimmt die Dynamik der Filamente der Scrollwellen. Ein BZ-Medium mit einer hohen Erregbarkeit führt zu Filamenten, die starre, kreisförmige Trajektorien beschreiben und eines mit einer geringen Erregbarkeit erzeugt dagegen mäandrierende Filamenttrajektorien. Die Erregbarkeit eines BZ-Mediums kann durch die Schwefelsäurekonzentration im Medium verändert werden. Die unterschiedlichen Trajektorien der Filamente, die nur für das zweidimensionale Medium ausgewertet werden konnten, haben keinen erkennbaren Einfluss auf die zeitliche Entwicklung der Scrollwellen. Die Periodendauern und Ausbreitungsgeschwindigkeiten der Wellenfronten der Scrollwellen ist ein Maß für die Erregbarkeit des BZ-Medium. Ein stark erregbares Medium mit einer hohen Schwefelsäurekonzentration führt zu kleineren Periodendauern und größeren Ausbreitungsgeschwindigkeiten im Vergleich zu BZ-Medien mit einer geringen Erregbarkeit.

Die zeitliche Entwicklung von ursprünglich geraden, einzelnen Scrollwellen wird durch die Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten beeinflusst. Bei Experimenten in BZ-Medien ohne Erregbarkeitsgradienten bleiben ursprünglich gerade Scrollwellen mit ihren geraden Filamenten über die Dauer der Versuche gerade. Ein Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten gerader Scrollwellen führt dagegen zu BZ-Medien, in denen sich die Periodendauern der Scrollwellen in Abhängigkeit der Höhe z der Medien ändern. Der durch CO_2 induzierte Erregbarkeitsgradient hat zur Folge, dass das BZ-Medium unterhalb des Reaktordeckels erregbarer ist als das BZ-Medium am Boden des Reaktors. Die Scrollwellen rotieren im Bereich höherer Erregbarkeit schneller als im Bereich niedrigerer Erregbarkeit, so dass die Scrollwellen im Verlauf des Experiments verdrillen. Die Scrollwellen verdrillen dabei von oben nach unten bis die komplette Scrollwelle verdrillt ist.

CO_2 -Bläschen entstehen bevorzugt an der Grenzfläche BZ-Medium/Reaktor. Wenn die Bläschen an den seitlichen Reaktorwänden entstehen, wandern sie im Schwerfeld nach oben. Entstehen

die Bläschen am Boden des Reaktors und können sie durch das Tensid SDS nicht wieder aufgelöst werden, so bleiben diese CO₂-Bläschen am Boden gefangen. Diese CO₂-Bläschen haben am Ende einiger Experimente eine Verdrillung der Scrollwellen vom Boden des Reaktors aus induziert (siehe Abbildung 10.1 d und l). Diese Verdrillung ist, im Vergleich zur absichtlich herbeigeführten Verdrillung vom Deckel aus, gering (Gesamtverdrillung $\omega_g \sim 180^\circ$), da nur die CO₂-Blasen zum Erregbarkeitsgradienten beitragen können, die direkt am Boden entstehen. Entstehen die CO₂-Blasen im Medium in der Nähe der Filamente, führt dies zum Aufreißen der Scrollwellen bzw. der Filamente an den CO₂-Blasen. Die aufgerissenen Filamente verkürzen sich auf Grund der positiven Linienspannung und die Scrollwellen verschwinden. Diese direkte Wechselwirkung der CO₂-Blasen mit den Filamenten war der häufigste Grund für das vorzeitige Beenden der Experimente.

Die Verdrillungsrate ω der Scrollwellen bei Experimenten mit Erregbarkeitsgradient ist abhängig von der Stärke des Gradienten. Da die CO₂-Blasen ab einer bestimmten Größe im Gel-Medium eingefangen werden, entstehen lokale Störstellen, die die Erregbarkeit des BZ-Mediums lokal verändern. Durch die lokale Veränderung der Erregbarkeit besteht die Möglichkeit, dass sich der Erregbarkeitsgradient im Verlauf der Versuche wieder abbaut, wodurch die Verdrillungsrate ω ebenfalls abnimmt (siehe Abbildung 9.9 blaue Kurve). Gleiche Anfangsbedingungen bei den Experimenten können somit zu unterschiedlichen Verdrillungsraten der Scrollwellen führen.

Während sich die Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen in Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten sofort verdrillen, bleiben die Filamente dieser verdrillten Scrollwellen so lange gerade bis die kritische Verdrillungsrate ω_k erreicht wird. Dieses Verhalten kann so interpretiert werden, dass die lokale Krümmung des Filaments durch zwei Effekte beeinflusst wird. Auf der einen Seite minimiert die positive Linienspannung die Länge des Filaments, während auf der anderen Seite ein Gradient die Verbiegung des Filaments induziert. Unterhalb der kritischen Verdrillungsrate wird die Form des Filaments durch die positive Linienspannung bestimmt. Oberhalb der kritischen Verdrillungsrate ist der Effekt des Gradienten größer als der Effekt der positiven Linienspannung und die Form des Filaments wird maßgeblich durch den Gradienten beeinflusst. Sobald die Verdrillungsrate den kritischen Wert ω_k überschreitet, nehmen die Filamente eine helikale Struktur an. Die kritische Verdrillungsrate beträgt $\omega_k \approx 41 - 44^\circ \text{ mm}^{-1}$. Eine präzisere Bestimmung der kritischen Twistrate ist nicht möglich, da die wellenförmige Deformation des Filaments mit einer kleinen Amplitude einsetzt.

Wellenförmige Deformationen von Filamenten deuten auf zwei verschiedene Instabilitäten hin. Eine dieser Instabilitäten ist die 3D-Mäander Instabilität, welche bei geraden Scrollwellen mit mäandrierenden Filamenten zickzackförmige bzw. helikale Filamente induziert [107]. Die andere Instabilität ist die Sproing-Instabilität, eine Twist-induzierte Instabilität, welche bei verdrillten Scrollwellen helikale Filamente induziert [111]. Die wellenförmige Deformation der Filamente ist nur bei Experimenten mit Erregbarkeitsgradient aufgetreten, aber auch nur dann, wenn die Scrollwellen ausreichend stark verdrillt waren. Sofern die Verdrillungsraten der Scrollwellen den kritischen Grenzwert ω_k überschritten haben, nahmen sowohl mäandrierende als auch starre, kreisförmig rotierende Filamente eine helikale Form an. Aus diesem Grund entspricht die beobachtete wellenförmige Deformation des Filaments einer Twist-induzierten Instabilität. Der Mechanismus, der dieser Instabilität zu Grund liegt, ist noch nicht vollständig geklärt [107]. In einem Medium mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten variiert die Rotationsgeschwindigkeit der Spiralwellen in den einzelnen Ebenen der Scrollwelle. Das Filament einer Scrollwelle wird durch die Bewegungsrichtung der Spiralkerne in den Ebenen beeinflusst, so dass das Filament vorsichtig durch die unterschiedlich schnell rotierenden Spiralwellen deformiert wird. Die helikale Struktur der Filamente resultiert somit wahrscheinlich aus unterschiedlichen Rotationsgeschwindigkeiten der einzelnen Spiralwellen in den Ebenen z der Scrollwellen. Unter der Annahme einer kritischen Verdrillungsrate von $\omega_k = 41^\circ \text{ mm}^{-1}$ und den durchschnittlichen Wellenlängen $\bar{\lambda}$ beim Einsetzen der Filamentdeformation von $\bar{\lambda} = 4,3 - 5,5 \text{ mm}$ liegt die Twistrate der Destabilisierung des Filaments zwischen 0,5 - 0,7 volle Verdrillungen/Wellenlänge. Durchgeführte Experimente von Mironov et. al. [116] an einzelnen BZ-Scrollwellen mit einem

Temperaturgradienten parallel zu den Filamenten deckten einen kritischen Grenzwert von 0,7 volle Verdrillungen/Wellenlänge auf, bevor das Filament eine helikale Struktur annimmt. Die helikale Deformierung von Filamenten scheint somit ein typisches Verhalten von stark verdrillten Scrollwellen zu sein. Die ermittelten Anstiegswinkel der Helices betragen $\alpha \sim 80^\circ$. Bei den Filamenten verdrillter Scrollwellen handelt es sich somit um lange, schmale Helices mit einer geringen Krümmung und Torsion.

Nachdem eine einzelne Scrollwelle hinsichtlich der Filamentdynamik (mäandrierende oder starre, kreisförmige Trajektorie) und der An- bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten eingeteilt und untersucht werden kann, kommt bei der Untersuchung von Scrollwellen-Paaren ein weiteres Unterscheidungsmerkmal hinzu. Dieses Unterscheidungsmerkmal sind die Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander. Bei gleichsinnig rotierenden Scrollwellen besitzen beide Scrollwellen denselben Rotationssinn, während entgegengesetzt rotierende Scrollwellen einen unterschiedlichen Drehsinn haben. Die topologische Ladung von sowohl geraden und parallelen Scrollwellen-Paaren und von parallelen und verdrillten Scrollwellen-Paaren bleibt über die Dauer der Experimente erhalten.

Bei der Wechselwirkung von geraden und zueinander parallelen Scrollwellen-Paaren wurden zwei wesentliche Verhaltensweisen festgestellt. Die erste Verhaltensweise tritt zu Beginn der Experimente in Erscheinung, wenn der Abstand zwischen den Filamenten kleiner ist als die Wellenlänge der Scrollwellen. Ist der Abstand zwischen den Filamenten kleiner als die Wellenlänge der Scrollwellen kommt es zu einer Vergrößerung des Abstandes, bis die Distanz mindestens der Wellenlänge entspricht. Die Vergrößerung des Abstandes zwischen den Filamenten ist dabei lokal auf die Bereiche der Scrollwellen begrenzt, wo der Abstand kleiner ist als die Wellenlänge der Scrollwellen. Die Abstände in den Bereichen der Scrollwellen, in denen die Abstände bereits größer als die Wellenlänge sind, ändern sich im Verlauf der Experimente nur geringfügig. Diese geringfügigen Änderungen der Filamentabstände sind auf die Streckung und Verkürzung von leicht gekrümmten Filamenten durch das Wirken der positiven Linienspannung zurückzuführen.

Die zweite Verhaltensweise bei Scrollwellen-Paaren, die studiert werden konnte, tritt häufig erst gegen Ende der Experimente auf und bezeichnet die Verdrängung einer Scrollwelle durch die andere. Bei der Verdrängung ist der Abstand zwischen den Filamenten bereits größer als die Wellenlänge der Scrollwellen. Zu Beginn der Experimente unterscheiden sich die Scrollwellen hinsichtlich ihrer Rotationsfrequenzen nicht voneinander. Im Verlauf der Experimente kommt es zu Fluktuationen in der Erregbarkeit des BZ-Mediums, welches zu unterschiedlichen Rotationsfrequenzen der Spiralwellen innerhalb einer x,y -Ebene führt. Bei Scrollwellen mit unterschiedlichen Rotationsfrequenzen wird die Scrollwelle mit der geringeren Frequenz durch diejenige mit der größeren Rotationsfrequenz verdrängt. Der Verdrängungsprozess kann dabei in zwei Phasen eingeteilt werden. In der ersten Phase der Verdrängung erfolgt das Abwickeln der Scrollwellen mit der geringen Rotationsfrequenz durch die Scrollwelle mit der größeren Frequenz. In dieser Phase dringen die Wellenfronten der schnelleren Scrollwelle mit jeder Umdrehung tiefer in den Bereich der Scrollwelle mit der geringeren Rotationsfrequenz vor, bis die Wellenfronten der schnelleren Scrollwelle mit dem Filament der langsameren Scrollwelle wechselwirken. Sobald es zur Wechselwirkung des Filaments mit den Wellenfronten kommt, setzt die zweite Phase der Verdrängung ein und das Filament der Scrollwelle mit der geringeren Rotationsfrequenz beginnt zu driften. Während der ersten Phase der Verdrängung, der Abwicklung der langsameren Scrollwelle, bleibt der Abstand zwischen den Filamenten konstant. Erst in der zweiten Phase der Verdrängung, der Drift des langsameren Filaments, vergrößert sich der Abstand zwischen den Filamenten. Der Verdrängungsprozess der 3D-Scrollwellen ist lokal auf die Ebenen der Scrollwellen begrenzt, innerhalb derer unterschiedliche Rotationsfrequenzen vorliegen. So können sich die Rotationsfrequenzen der Scrollwellen im oberen Bereich des Reaktors voneinander unterscheiden, während sie im unteren Bereich des Reaktors noch annähernd identisch sind. Dies wiederum hat zur Folge, dass beispielsweise eine Scrollwelle im oberen Bereich des Reaktors durch eine andere verdrängt wird, während beide Scrollwellen im unteren Bereich des Reaktors ungestört nebeneinander rotieren (siehe Abbildung 10.7 f). Da der Verdrängungsprozess in den Experi-

menten frühestens nach 5 bis 6 Stunden einsetzt und sich nur langsam entwickelt, konnte eine vollständige Verdrängung einer Scrollwelle durch eine andere mit anschließender Auslöschung an der Reaktorwand nicht dokumentiert werden. Die Betrachtung des Verdrängungsprozess der Scrollwellen in den einzelnen x,y -Schichtebenen deutet darauf hin, dass sich die Verdrängung innerhalb einer Ebenen nicht vom zweidimensionalen Fall unterscheidet [54, 55]. Auf Grund der zeitlichen Auflösung der tomografischen Apparatur von $\Delta t \pm 10$ s konnte der genaue Rotationsfrequenzunterschied zwischen zwei sich verdrängenden Scrollwellen nicht bestimmt werden.

Die Untersuchung der Scrollwellen-Paare hinsichtlich Filamentdynamik, Rotationssinn und Anwesenheit bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten hat gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen den Paaren hauptsächlich durch die Anwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten beeinflusst wird. Periodendauer und Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wellenfronten der Scrollwellen sind ein Maß für die Erregbarkeit des BZ-Mediums und somit auch ein Maß für die Dynamik der Filamente. Wechselwirkungen zwischen Scrollwellen im stark erregbaren Medium finden im Vergleich zu BZ-Medien mit einer geringen Erregbarkeit früher und schneller statt. Das Verhältnis der Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander ist bei der Wechselwirkung von untergeordneter Bedeutung. Sowohl gleichsinnig rotierende als auch entgegengesetzt rotierende Scrollwellen-Paare vergrößern ihren Abstand, wenn die Distanz zwischen den Filamenten kleiner ist als die Wellenlänge. In beiden Fällen konnte auch der Verdrängungsprozess beobachtet werden.

Scrollwellen-Paare mit einem Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten verdrillen im Verlauf der Experimente. Die kritische Verdrillungsrate ω_k zur Ausbildung helikaler Filamente unterscheidet sich nicht von der kritischen Verdrillungsrate einzelner Scrollwellen. Sobald die kritische Verdrillungsrate ω_k überschritten wird, entstehen je nach Topologie der verdrillten Scrollwellen linksdrehende bzw. rechtsdrehende helikale Filamente. 70% der Experimente, bei denen ein Verdrängungsprozess beobachtet werden konnte, waren Versuchsreihen mit einem Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten. Dies ist ein Hinweis, dass ein Erregbarkeitsgradient mögliche Fluktuationen in der Erregbarkeit des BZ-Medium begünstigen. Bei der Verdrängung von verdrillten Scrollwellen verkleinert sich die Verdrillungsrate der verdrängten Scrollwelle in dem Bereich, wo die Abwicklung der Scrollwelle bereits begonnen hat.

Solange dagegen die Anzahl an lokalen Störstellen im BZ-Medium gering ist, sind Fluktuationen der Erregbarkeit im BZ-Medium ebenfalls klein. Spiralwellen im 2D-Medium rotieren in einem Medium ohne Fluktuationen ungestört voneinander, so lange der Abstand größer als eine Wellenlänge ist [54]. Um zu untersuchen, wie ähnlich sich Scrollwellen-Paare im 3D-Medium ohne Fluktuationen sind, wurde die Korrelation der Phasen helikaler Filamente verdrillter Scrollwellen (siehe Abbildung 10.10 d und h) bestimmt. Die Phasen der Helices ist ein Merkmal, welches in 2D kein Analogon besitzt. Die identischen Phasen der Helices 320 Minuten nach dem Beginn der Messungen sprechen für eine ungestörte Entwicklung der Scrollwellen, obwohl sich die Rotationsfrequenzen der Scrollwellen von Schichtebene zu Schichtebene durch den Erregbarkeitsgradienten unterscheiden können. Es kommt zu keiner weiteren Wechselwirkung zwischen diesen verdrillten Scrollwellen, da sich die Rotationsfrequenzen innerhalb der Schichtebenen wahrscheinlich nicht deutlich voneinander unterscheiden. Im Experiment beobachtete Verhaltensweisen von geraden und parallelen 3D Scrollwellen-Paaren entsprechen somit teilweise den Verhaltensweisen von 2D Spiralwellen-Paaren (identische Entwicklung im homogenen Medium, d.h. voneinander ungestörte Rotation, wenn der Abstand größer ist als eine Wellenlänge und das Phänomen der Verdrängung, sobald im Medium Fluktuationen in der Erregbarkeit stattfinden). Dieses analoge Verhalten festigt die von J. Keener aufgestellte Annahme der Betrachtung von 3D Scrollwellen als ein Stapel von 2D Spiralwellen. Mit dieser Annahme publizierte er 1988 die Bewegungsgleichungen für Filamente von Scrollwellen [102]. Neben den Gemeinsamkeiten von Scrollwellen und Spiralwellen gibt es Unterscheidungsmerkmale, die im dreidimensionalen Medium kein zweidimensionales Pendant besitzen, wie beispielsweise die Verdrillung der Isokonzentrationsflächen oder die helikalen Filamente.

12. Diskussion

Die Initiierung von Scrollwellen mit zueinander verkippten Filamenten ermöglicht die Untersuchung gekreuzter Scrollwellen, bei denen sich die Filamente lokal sehr nahe kommen. Wie bei der Initiierung von geraden und parallelen Scrollwellen kann der Abstand zwischen den verkippten Filamenten vor dem Beginn der Experimente nicht gezielt festgelegt werden. Die Abstände zwischen den Filamenten unmittelbar nach der Initiierung variierten am Ort der Überkreuzung zwischen $d = 0,7 - 2,6$ mm. Die Abstände sind somit im Bereich der Überkreuzung immer kleiner als die durchschnittliche Wellenlänge der gekreuzten Scrollwellen ($\bar{\lambda} = 3,6 \pm 0,3$ mm). Der Initiierungswinkel zwischen den gekreuzten Scrollwellen kann dagegen durch das gezielte Verformen der Silberdrähte in Kombination mit dem Ort der Verankerung der Filamente beeinflusst werden. Die durch die Verkipfung der Silberdrähte bei der Initiierung hervorgerufenen Winkel zwischen den Filamenten variierten zwischen $\alpha = 75 - 165^\circ$.

Die Variation der Größe des Initiierungswinkels ist durch den Initiierungsprozess eingeschränkt. Durch die Initiierung gekreuzter Scrollwellen mit zwei Silberdrähten (Abbildung 7.3) entstehen zwei halb zylindrische Erregungswellen auf gegenüberliegenden Seiten der PET-Folie mit insgesamt vier Wellenkanten. Bei der Erzeugung von spitzen Initiierungswinkeln berühren die Silberdrähte zum einen den Boden des Reaktors und zum anderen das obere Ende des Reaktionsmediums. Dabei sind die Abstände der Silberdrähte zur seitlichen Reaktorwand am Boden des Reaktors kleiner als im oberen Bereich des Reaktors (Abbildung 7.3 b). Das hat zur Folge, dass die Wellenkanten im unteren Bereich des Reaktors die seitliche Reaktorwand früher berühren als die Wellenkanten im oberen Bereich. Sobald sich die Wellenkanten im unteren Bereich des Reaktors mit der seitlichen Reaktorwand verankern, wird die PET-Folie entfernt und die Wellenkanten verschwinden mit der Zeit (Abbildung 7.3 c, gestrichelte Linie). Damit also kein zweites Paar gekreuzter Scrollwellen im Reaktor entsteht, müssen die verkippten Silberdrähte diese spezielle geometrische Anforderung erfüllen. Eine Verkleinerung des Initiierungswinkels α unter 65° ist daher nicht gelungen. Bei der Erzeugung von stumpfen Initiierungswinkeln berühren dagegen die zwei Silberdrähte die seitliche Reaktorwand. Auch in diesem Fall entstehen zwei halb zylindrische Erregungswellen mit vier Wellenkanten. Davon breiten sich zwei Wellenkanten nach unten, in Richtung Boden des Reaktors, aus und zwei Wellenkanten nach oben. Sobald die beiden nach unten wandernden Wellenkanten den Boden berühren, wird die PET-Folie entfernt und es entsteht ein gekreuztes Scrollwellen-Paar im oberen Bereich des Reaktors. Bei dieser Vorgehensweise können Initiierungswinkel bis 180° erzeugt werden, wobei ein Winkel von 180° einem parallelem Scrollwellen-Paar senkrecht zur z -Achse des Reaktors entspricht.

Die verkippten Filamente der gekreuzten Scrollwellen entsprechen zwei Geraden im kartesischen Raum, die sich nicht schneiden. Um aber eine Aussage zu den Winkeln zwischen den Filamenten treffen zu können, werden die Filamente auf eine Ebene projiziert. In dieser Projektion überschneiden sich die Filamente und es können vier verschiedene Winkel ausgelesen werden. Damit die perspektivisch nicht verzerrten Winkel zwischen den Filamenten korrekt auf eine Ebene projiziert werden, müssen die Filamente in annähernd parallelen Ebenen zueinander verlaufen. Die Ebene, auf die die Filamente dabei projiziert werden, entspricht der Ebene, in der sich die PET-Folie während der Initiierung befand. Zu Beginn der Experimente sind die Filamente im Bereich der Überkreuzung immer annähernd parallel. Durch Wechselwirkungen der Filamente miteinander oder durch den Einfluss der positiven Linienspannung kann sich der parallele Verlauf der Filamente im Experiment verändern. Dabei ändert sich der parallele Verlauf vorwiegend an den Filamentenden, im Bereich der Überkreuzung der Filamente bleiben die Filamente dagegen annähernd parallel. Die Winkel zwischen den Filamenten konnten in allen Experimenten bestimmt werden. Bei der Bestimmung der Winkel ist die Größe der Winkel abhängig von dem Durchmesser des Einheitskreises (siehe Abbildung 11.6 a). Ein Einheitskreis mit einem größeren oder kleineren Durchmesser könnte je nach Verankerungsort der Filamente unterschiedlich große Winkel hervorbringen. Damit die Winkel aus allen Experimenten miteinander verglichen werden können, wurde stets der gleiche Durchmesser von 4 mm verwendet.

Die Betrachtung von gekreuzten Scrollwellen zeigt, dass das Verhältnis des lokalen Rotationssinnes der Scrollwellen-Paare abhängig von der gewählten Perspektive ist. Die Initiierung durch die

zuvor beschriebene Partitionsmethode erzeugt gekreuzte Scrollwellen-Paare, welche in der Draufsicht lokal gleichsinnig rotieren. Dasselbe gekreuzte Scrollwellen-Paar ist von der Seite betrachtet lokal entgegengesetzt rotierend. Ein gekreuztes Scrollwellen-Paar mit zueinander verkippten Filamenten ist daher je nach Perspektive entweder lokal gleichsinnig oder lokal entgegengesetzt rotierend. Eine eindeutige Unterscheidung wie bei parallelen Scrollwellen-Paaren ist nicht mehr möglich. In einem festen Referenzsystem ändert sich die topologische Gesamtladung der gekreuzten Scrollwellen-Paare über die Dauer der Experimente nicht. Neben der zuvor beschriebenen Initiierung gekreuzter Scrollwellen konnte ein zweites Initiierungsverfahren entwickelt werden, bei dem das gekreuzte Scrollwellen-Paar in der Draufsicht lokal entgegengesetzt rotierend und von der Seite betrachtet lokal gleichsinnig rotierend ist (siehe Abbildung 11.5 g). Bei diesen Scrollwellen-Paaren ändert sich der Winkel zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen entlang der y -Achse und nicht entlang der z -Achse (Vergleiche Abbildungen 11.11 a und b mit c und d). Die gekreuzten Scrollwellen aus diesem Initiierungsverfahren unterscheiden sich nicht von den gekreuzten Scrollwellen des zuvor vorgestellten Initiierungsverfahren, da die Scrollwellen-Paare für eine feste Perspektive durch eine Rotation um 90° ineinander überführt werden können (siehe Abbildung 11.3).

In 80% der durchgeführten Experimente bestand die einzige Wechselwirkung zwischen den überkreuzten Filamenten in der Vergrößerung des minimalen Abstandes zwischen den Filamenten, wobei am Ende der Experimente (nach ca. 150 - 180 Minuten) mindestens ein Abstand von $2,0 \pm 0,2$ mm vorliegt. Die zeitliche Entwicklung der Winkel zwischen den Filamenten wird durch die positive Linienspannung und dem Ort der Verankerung der Filamente bestimmt. Die Winkel gekrümmter überkreuzter Filamente ändern sich dabei deutlicher als die Winkel zwischen geraden überkreuzten Filamenten. Am Ende der Experimente deckten die Winkel einen Bereich von $\alpha = 60 - 180 \pm 5^\circ$ ab.

Bei 20% der durchgeführten Experimente mit gekreuzten Scrollwellen konnte dagegen eine Trennung der überkreuzten Filamente mit anschließender Neu-Verbindung beobachtet werden. Diese neu verknüpften Filamente sind nicht mehr überkreuzt und bilden zwei Scrollwellensegmente. Die neuen Filamente dieser Scrollwellensegmente sind gekrümmt und nicht an gegenüberliegenden Grenzflächen verankert. Die Länge dieser Filamente verkürzt sich daher mit der Zeit und die Scrollwellensegmente verschwinden.

Damit es zur Trennung und Neu-Verbindung der gekreuzten Filamente kommt, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein. Im Bereich der Überkreuzung richten sich die Filamente parallel zueinander aus, wobei der Winkel α zwischen den lokal gleichsinnig rotierenden Scrollwellen gegen 180° geht. Durch die parallele Ausrichtung der Filamente kann das Rotationsverhältnis zwischen den Scrollwellen in diesem parallelen Bereich eindeutig bestimmt werden. Die Scrollwellen rotieren in diesem parallelen Abschnitt nur noch entgegengesetzt zueinander. Der Abstand zwischen den parallel verlaufenden Filamenten ist kleiner als 1,1 mm und die Ausdehnung über die das Scrollwellen-Paar parallel verläuft, beträgt mindestens 0,5 mm. Sind alle diese Kriterien erfüllt, kann es zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente kommen.

In einigen Experimenten, bei denen es nicht zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente gekommen ist, konnte ebenfalls eine annähernd parallele Ausrichtung der Filamente beobachtet werden. In diesen Experimenten geht der Winkel zwischen den gleichsinnig rotierenden gekreuzten Scrollwellen gegen 180° (Abbildung 11.10 b), allerdings ist der Abstand zwischen den Filamenten in diesen Experimenten größer als 1,1 mm.

Der Abstand von 1,1 mm zwischen den Filamenten, der unterschritten werden muss damit es zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente kommen kann, ist vermutlich auf den Filamentdurchmesser der Scrollwellen zurückzuführen. Der Durchmesser der räumlichen Ausdehnungen der Trajektorien der Spiralspitzen in den 2D-Referenzmessung (siehe Abbildung 9.2) mit denselben Anfangsmolaritäten variiert je nach Zeitpunkt zwischen $0,83 - 1,30 \pm 0,05$ mm und liegt somit genau in dem Bereich von 1,1 mm. Sobald sich die Kernbereiche der Filamente berühren, können die Filamente direkt miteinander wechselwirken.

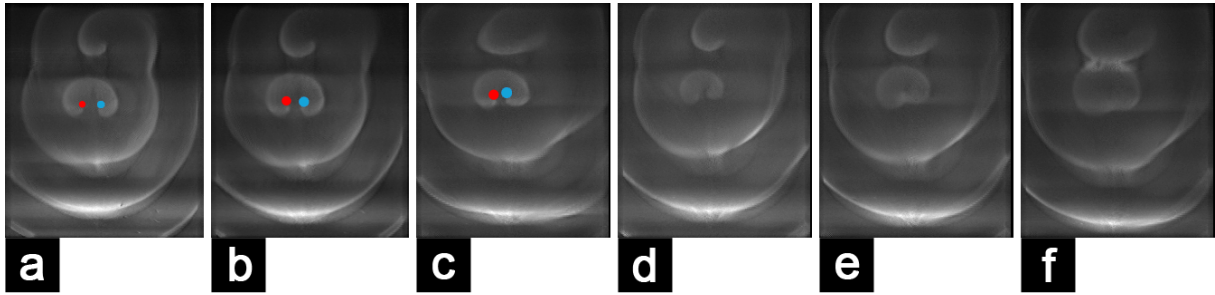


Abbildung 12.1.: Positionen der Filamente verkippter Scrollwellen in der x,z -Ebene für $y = 10,9$ mm zu sechs verschiedenen Zeitpunkten. In den x,z -Ebenen ist das Scrollwellen-Paar lokal entgegengesetzt rotierend. In den dargestellten Ebenen beginnt die Auslöschung der entgegengesetzt rotierenden Spiralwellen. (a) - (d) zeigen die Spiralwellen vor der Auslöschung: (a) 25 Minuten, (b) 12 Minuten, (c) 200 Sekunden und (d) 30 Sekunden vor der Auslöschung der Spiralwellen. (e) markiert den Zeitpunkt, bei dem zuletzt Spiralstrukturen erkennbar waren und (f) zeigt eine annähernd kreisförmige Erregungswelle nach der Auslöschung. In (a) - (c) sind die Kernbereiche der Spiralwellen in rot und blau dargestellt. Bildausschnitte: $22,0 \times 25,9$ mm².

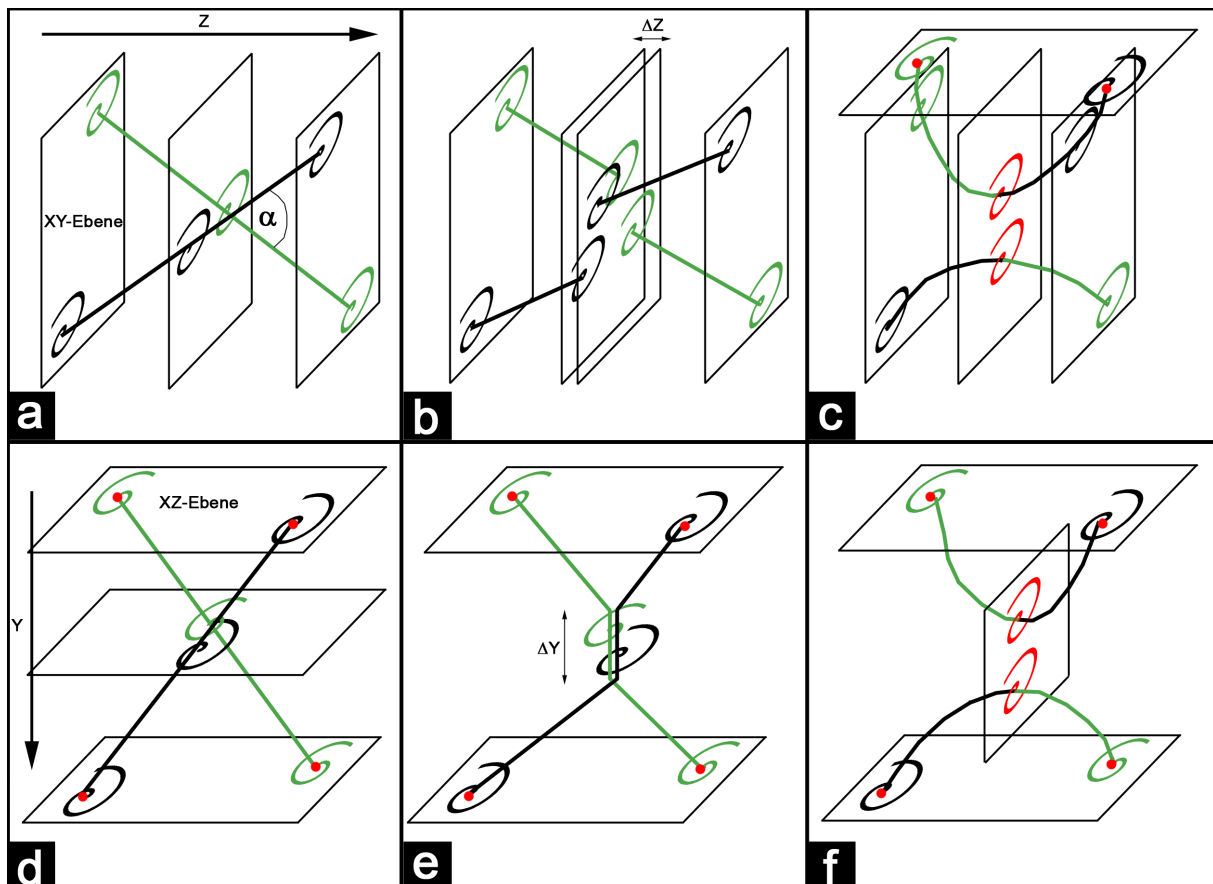


Abbildung 12.2.: Schematische Darstellung eines gekreuzten Scrollwellen-Paares aus zwei verschiedenen Perspektiven vor der Trennung und nach der Neu-Verbindung der Filamente. Abbildungen (a) - (c) zeigen das gekreuzte Scrollwellen-Paar in den x,y -Ebenen, in denen sie gleichsinnig rotieren und die Abbildungen (d) - (f) zeigen dasselbe Scrollwellen-Paar in den x,z -Ebenen, in denen sie entgegengesetzt rotierend sind. In den Abbildungen (a) und (d) ist der ursprüngliche Verlauf der verkippten Filamente dargestellt. (b) und (d) zeigen die Filamente unmittelbar vor der Trennung, bei der die Filamente streckenweise parallel zueinander verlaufen. In (c) und (f) sind die Filamente nach der Neu-Verbindung dargestellt, wobei jedes Filament ein Scrollringsegment bildet. In (a) und (d) ist jeweils eine und dieselbe Scrollwellen grün und die andere schwarz dargestellt. Der Verlauf der Filamente wird durch die grünen und schwarzen Linien repräsentiert. Der Winkel α in (a) entspricht dem Winkel zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen. Die roten Punkte an den Filamentenden markieren die Ebenen, mit der die Filamente verankert sind. ΔY und ΔZ markieren den Bereich, in dem die Filamente parallel zueinander verlaufen und näher als 1,1 mm sind.

Der Mechanismus hinter der Trennung der überkreuzten Filamente ist die Auslöschung zweier entgegengesetzt rotierender Spiralwellen in der x,z -Ebene. Diese Auslöschung führt zur Trennung der Filamente der überkreuzten Scrollwellen. Die Auslöschung eines entgegengesetzt rotierenden Spiralpaares in der x,z -Ebene ist in Abbildung 12.1 dargestellt. Die Spiralspitzen kommen sich mit jeder Umdrehung näher, bis sich die Kernbereiche der Spiralwellen berühren. Mit der Berührung der Kernbereiche tauchen die Spiralwellen in den refraktären Bereich der jeweils anderen Spiralwelle ein und löschen sich aus.

In Abbildung 12.2 ist der Verlauf der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente in den x,y - und x,z -Ebenen illustriert. Vor dem Aufreißen der Filamente sind die Scrollwellen gekreuzt. In den x,y -Ebenen sind die Scrollwellen lokal gleichsinnig rotierend (Abbildung 12.2 a) und in den x,z -Ebenen lokal entgegengesetzt rotierend (Abbildung 12.2 d). Die Filamentenden sind in den x,z -Ebenen verankert. Unmittelbar vor der Verbindung verlaufen die Filamente streckenweise parallel zueinander (Abbildung 12.2 e). Entlang der parallelen Ausdehnung ΔY in Abbildung 12.2 (e) rotieren die Scrollwellen lokal entgegengesetzt. Abbildung 12.2 (b) zeigt den Verlauf der gleichsinnig rotierenden Scrollwellen unmittelbar vor der Trennung. Im Bereich ΔZ verlaufen die Filamente parallel zueinander, wodurch es nicht möglich ist den Rotationssinn der Scrollwellen in den x,y -Ebenen zu bestimmen. In den Ebenen vor und hinter ΔZ rotieren die Scrollwellen noch immer gleichsinnig. Die Auslöschung der Spiralstruktur findet dann in jeder x,z -Ebene statt, wo sich die Kernbereiche der Filamente berühren (ΔY bzw. $d < 1,1$ mm). Die Spiralstrukturen in den x,z -Ebenen davor und dahinter bleiben bestehen. Die offenen Filamentenden in der x,z -Ebene vor und hinter ΔY verbinden sich und bilden zwei neue Filamente, die zwei Scrollringsegmenten entsprechen (Abbildung 12.2 c und f). Die Filamente der Scrollringsegmente sind stark gekrümmt, so dass sie sich auf Grund der positiven Linienspannung verkürzen, bis sie letztendlich verschwinden.

In allen Experimenten mit Trennung und anschließender Neu-Verbindung der Filamente waren die Scrollwellen im Bereich der parallelen Ausdehnung entgegengesetzt rotierend. Es konnte nie die gegenseitige Auslöschung zweier parallel verlaufender gleichsinnig rotierender Scrollwellen beobachtet werden. Der Erhalt der lokalen topologischen Gesamtladung erlaubt nur eine Auslöschung ($N = 0$) zweier entgegengesetzter rotierender Spiralwellen mit $N = +1$ und $N = -1$.

Bei den neu entstandenen Scrollwellensegmente handelte es sich im Experiment immer um Scrollringsegmente. Wenn die Filamentenden in den Ebenen verankert sind, in denen sich die entgegengesetzten Spiralwellen auslöschen (Abbildung 12.2 e), dann entstehen zwei Scrollringsegmente. Theoretisch wäre es möglich, nach der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente ein annähernd paralleles gleichsinnig rotierender Scrollwellen-Paar zu erhalten. Dafür müssten die Ebenen, in denen die Auslöschung der Spiralwellen stattfinden, senkrecht zu den Ebenen stehen, in denen die Filamente verankert sind. Im Anhang ist in Abbildung A.6 solch ein gekreuztes Scrollwellen-Paar illustriert. Diese zwei möglichen Resultate gekreuzter Scrollwellen hätten in der Kardiologie bei einigen Herzrhythmusstörungen, bei denen Scrollwellen mit elektrischer Aktivität von Bedeutung sind, unterschiedliche Konsequenzen. Zwei Scrollringsegmente, die mit der Zeit verschwinden, sind weniger gefährlich als zwei parallel verlaufende Scrollwellen, die sich nicht auslöschen.

Die experimentellen Beobachtungen der Trennung und Neu-Verbindung von Filamenten bestätigen die theoretischen Vorhersagen von J. Tyson und S. Strogatz [101], sowie die Simulationen von B. Fiedler und R. Mantel [124]. Überkreuzte Scrollwellen können sich neu verbinden, wodurch zwei neue nicht überkreuzte Scrollwellen entstehen.

13. Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit der tomografischen Untersuchung von dreidimensionalen (3D) Erregungswellen, welche in einem Agarose-Gel-Medium eingebettet sind. In diesem Gel-Medium läuft die Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion) ab, bei der es in räumlich ausgedehnten Systemen zur Musterbildung kommen kann. Diese 3D-Muster sind komplexer und dynamisch vielfältiger als Muster im zweidimensionalen (2D) Medium. Bei den untersuchten Erregungswellen in dieser Arbeit handelt es sich um Scrollwellen, die dem 3D Analogon der 2D Spiralwellen entsprechen. Scrollwellen besitzen ein Organisationszentrum, das Filament, um das sie rotieren. Die Entwicklung des Filaments ist verantwortlich für die Dynamik der Scrollwellen. Die Ergebnisse dieser Dissertation werden in drei Kapiteln vorgestellt. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung von einzelnen Scrollwellen, der zweite Teile befasst sich mit den Wechselwirkungen von geraden und parallelen Scrollwellen-Paaren und der letzte Teil behandelt die Untersuchung von gekreuzten Scrollwellen-Paaren mit verkippten Filamenten.

Im ersten Abschnitt der Dissertation werden einzelne gerade Scrollwellen, deren Filamente ebenfalls gerade sind, studiert. Bei den Untersuchungen dieser Scrollwellen wird hinsichtlich mäandrierender oder starrer, kreisförmiger Filamentdynamik unterschieden. Eine mäandrierende Filamentdynamik wird dabei in BZ-Medien mit einer geringen Erregbarkeit beobachtet, während starre, kreisförmige Filamente in stärker erregbaren Medien zu finden sind. Die Periodendauer, Wellenlänge und Ausbreitungsgeschwindigkeit sind ein Maß für die Erregbarkeit des BZ-Mediums. Die Untersuchung dieser drei Kenngrößen zeigt, dass Periodendauer und Wellenlänge mit der Zunahme der Erregbarkeit abnehmen, während die Ausbreitungsgeschwindigkeit steigt. Weiterhin hat die Analyse dieser drei Größen aufgedeckt, dass die Erregbarkeit des BZ-Mediums in einem geschlossenen Reaktor, in dem kein Gasaustausch mit der Atmosphäre möglich ist, im Verlauf des Experiments immer zunimmt. Diese Zunahme der Erregbarkeit konnte auch in 2D-Referenzmessungen beobachtet werden und ist auf eine Gleichgewichtsreaktion zwischen dem bei der BZ-Reaktion entstehenden CO_2 und Hydroniumionen zurückzuführen. Neben der Untersuchung der Scrollwellen in Abhängigkeit der Filamentdynamik (mäandrierende oder starre, kreisförmige Trajektorien in 2D) wurde der Einfluss eines Erregbarkeitsgradienten parallel zu den Filamenten studiert. Ein Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten führt zur Verdrillung der Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen. Überschreitet dabei die Verdrillungsrate einen kritischen Grenzwert, nehmen die ursprünglich geraden Filamente eine helikale Form an. Die Verdrillung der Scrollwellen und die helikalen Filamenten entstehen unabhängig von der Filamentdynamik. Es konnte gezeigt werden, dass die untersuchte wellenförmige Destabilisierung des Filaments einer Twist-induzierten Instabilität, der Sproing-Instabilität, entspricht. Die kritische Verdrillungsrate beträgt $\omega_k \approx 41 - 44^\circ \text{ mm}^{-1}$, wobei dies einer Verdrillungsrate von 0,5 - 0,7 vollen Verdrillungen/Wellenlänge entspricht.

Der Erregbarkeitsgradient in den Experimenten wird durch einen lokalen Überschuss an CO_2 im Reaktor erzeugt. Die Zugabe des Tensides Natriumdodecylsulfat bewirkt das Herabsetzen der Grenzflächenspannung zwischen dem CO_2 und dem BZ-Medium, wodurch die CO_2 -Gasblasenbildung und die Advektion der CO_2 -Bläschen beeinflusst werden. Im Schwerfeld können die Gasbläschen im Reaktor durch das Tensid über einen längeren Zeitraum an die Oberfläche des BZ-Mediums wandern. Ist der Reaktor nicht durch einen Deckel verschlossen, entweicht das CO_2 in die Atmosphäre. Wird dagegen der Reaktor durch einen Deckel verschlossen, entsteht unterhalb des Deckels ein CO_2 -Überschuss, welcher wiederum einen Erregbarkeitsgradienten erzeugt. Ob im Verlauf der Experimente ein signifikanter Gradient entsteht, ist daher nur davon abhängig, ob der Reaktor verschlossen ist oder nicht.

Der zweite Teil der Dissertation behandelt die Wechselwirkung von geraden und zueinander parallelen Scrollwellen-Paaren. Die Wechselwirkungen wurden in Abhängigkeit der Filamentdynamik, dem Rotationssinn der Scrollwellen (gleichsinnige oder entgegengesetzte Rotationsrichtungen) und der An- bzw. Abwesenheit eines Erregbarkeitsgradienten studiert. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass es zwei verschiedene Wechselwirkungen zwischen den Scrollwellen-Paaren gibt. Zum einen vergrößert sich der Abstand zwischen den Filamenten, wenn die Distanz zwischen den Filamenten kleiner ist als die Wellenlänge der Scrollwellen und zum anderen können sich die Scrollwellen verdrängen, wenn sie unterschiedliche Rotationsfrequenzen besitzen. Bei beiden Wechselwirkungen vergrößert sich der Abstand zwischen den Filamenten. Das erste beobachtete Phänomen tritt meist zu Beginn der Experimente auf. Ist der Abstand zwischen den Filamenten kleiner als die Wellenlänge, vergrößert sich solange die Distanz zwischen den Filamenten, bis der Abstand der Wellenlänge der Scrollwellen entspricht. Die Vergrößerung des Abstandes ist dabei lokal auf die Bereiche der Scrollwellen begrenzt, wo der Abstand kleiner ist als die Wellenlänge. Ist der Abstand zwischen den Filamenten größer als die Wellenlänge, kommt es zu keiner weiteren Wechselwirkung und die Scrollwellen rotieren ungestört voneinander. Bei dem zweiten Phänomen vergrößert sich der Abstand zwischen den Filamenten, obwohl die Distanz zwischen den Filamenten größer ist als die Wellenlänge der Scrollwellen. Dieses Phänomen entspricht der Verdrängung einer Scrollwelle durch die andere und tritt häufig erst gegen Ende der Experimente auf. Ursprünglich besitzen beide Scrollwellen dieselbe Rotationsfrequenz. Fluktuationen in der Erregbarkeit des BZ-Mediums führen innerhalb einer Ebene der Scrollwellen zu unterschiedlichen Rotationsfrequenzen, so dass die Scrollwelle mit der größeren Rotationsfrequenz die Scrollwelle mit der geringeren Rotationsfrequenz verdrängt. Bei der Verdrängung beginnt das Filament der langsameren Scrollwelle zu driften. Auch die Verdrängung einer Scrollwelle durch die andere ist lokal auf den Bereich der Scrollwellen begrenzt, in denen die Scrollwellen unterschiedliche Rotationsfrequenzen aufweisen.

Beide Phänomene, die zur Vergrößerung des Abstandes zwischen den Filamenten führen, konnten in den Experimenten unabhängig vom Rotationssinn der Scrollwellen, der Filamentdynamik und dem Vorhandensein eines Erregbarkeitsgradienten dokumentiert werden. Die Filamentdynamik der Scrollwellen hat lediglich einen Einfluss darauf, wie schnell die Phänomene ablaufen. Scrollwellen mit kleineren Periodendauern (starre, kreisförmige Filamenttrajektorie) verdrängen sich schneller als Scrollwellen-Paare mit größeren Periodendauern (mäandrierende Filamente). Der Erregbarkeitsgradient parallel zu den Filamenten der Scrollwellen-Paare führt zur Verdrillung der Isokonzentrationsflächen der Scrollwellen. Sobald dabei die kritische Verdrillungsrate ω_k überschritten wird, nehmen die ursprünglich geraden Filamente eine helikale Form an.

Im letzten Teil der Dissertation werden gekreuzte Scrollwellen-Paare mit zueinander verkippten Filamenten untersucht. In diesen Experimenten kann der Abstand zwischen den Filamenten lokal beliebig klein werden. Bei der Betrachtung von gekreuzten Scrollwellen hat sich gezeigt, dass die Rotationsrichtungen der Scrollwellen zueinander abhängig von der gewählten Perspektive sind. Aus der einen Perspektive kann ein überkreuztes Scrollwellen-Paar lokal gleichsinnig rotieren, während dasselbe Scrollwellen-Paar aus einer anderen Perspektive lokal entgegengesetzt rotierend ist. Dies unterscheidet die gekreuzten Scrollwellen von den parallelen Scrollwellen, bei denen sich das Verhältnis der Rotationsrichtungen zueinander nicht in Abhängigkeit von der Perspektive ändert.

Bei ca. 80% der durchgeführten Experimente bestand die einzige Wechselwirkung zwischen den gekreuzten Scrollwellen in der Vergrößerung des minimalen Abstandes zwischen den Filamenten. In 20% der Experimente mit gekreuzten Scrollwellen konnte dagegen eine Trennung und anschließende Neu-Verbindung der Filamente beobachtet werden. Die neu verknüpften Filamente sind nicht mehr überkreuzt und bilden zwei Scrollringsegmente. Damit es zur Trennung und Neu-Verbindung der Filamente kommt, müssen sich die Filamente lokal parallel zueinander ausrichten. Innerhalb dieser parallelen Ausdehnung müssen dann die Scrollwellen entgegengesetzt zueinander rotieren und die Filamente einen Abstand unterschreiten, welcher der Größe der Kerndurchmesser der Filamente entspricht. Sind alle diese Bedingungen erfüllt, löschen sich

lokal die entgegengesetzt rotierenden Scrollwellen aus, welches wiederum zur Trennung der Filamente führt. Im Anschluss daran verbinden sich die verbleibenden Filamentenden neu.

Bei zukünftigen Experimenten sollte die tomografische Apparatur modifiziert werden. Diese Modifizierung sollte eine hochauflösendere Kamera und einen schnelleren Rechner enthalten. Mit dem Austausch der Kamera und des PCs müsste eventuell auch die Framegrabbercard ersetzt werden. Durch den Austausch der Hardware müssten teilweise die Software zur Ansteuerung des Schrittmotors und die Software zur Aufzeichnung der tomografischen Projektionen überarbeitet werden. Dieser Aufwand wäre jedoch lohnenswert, wenn sich dadurch die Filamenttrajektorie direkt aus dem 3D-Datensatz ermitteln lässt. Eine Erhöhung der zeitlichen Auflösung könnte zusätzlich dazu beitragen den Rotationsfrequenzunterschied zwischen zwei sich verdrängenden Scrollwellen genauer zu bestimmen.

Zur Überprüfung, ob der Erregbarkeitsgradient im verschlossenen 3D-Reaktor durch CO_2 induziert wird, sollten Vergleichsuntersuchungen durchgeführt werden, in denen das organische Substrat Malonsäure durch Cyclohexandion (CHD) ersetzt wird. Bei Experimenten mit CHD entsteht kein CO_2 , wodurch auch weniger Störstellen im BZ-Medium entstehen würden, an denen die Scrollwellen bzw. die Filamente aufbrechen könnten.

Weiterhin sollte untersucht werden, ob es bei der Trennung und Neu-Verbindung gekreuzter Filamente tatsächlich die Möglichkeit gibt, Scrollwellen zu erzeugen, die nach der Neu-Verbindung an gegenüberliegenden Grenzflächen verankert sind. In diesen Experimenten würde es nach der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente nicht zur Auslöschung der Scrollwellen kommen. Diese Experimente könnten somit zum besseren Verständnis der zeitlichen Entwicklung bestimmter Herzrhythmusstörungen beitragen.

A. Anhang

Aus den Absorptionsspektren des Katalysators in seiner reduzierten und oxidierten Form (Ferroin und Ferriin) ergeben sich aus Gleichung (6.1) die Extinktionskoeffizienten ϵ in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ , wobei gilt $\epsilon = \frac{A}{cx}$ und $A = \ln \frac{I_0}{I(x)}$. Die Extinktionskoeffizienten von Ferroin und Ferriin bei 22 ± 1 °C in Abhängigkeit von der Wellenlänge sind in Abbildung A.1 dargestellt. Desto größer der Extinktionskoeffizient, desto stärker wird Licht bei der Durchleuchtung abgeschwächt.

Die Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration (cmc) vom Tensid SDS im schwefelsauren Milieu erfolgte durch die Aufnahme mehrerer Absorptionsspektren für verschiedene SDS-Lösungen. Dabei wurden schwefelsaure Ferroin-Lösungen untersucht, bei denen die SDS-Konzentration von 0,00 bis 1,00 mM variiert wurde. Die Ferroinkonzentration betrug bei allen Messungen 0,5 mM und die Schwefelsäurekonzentration wurde von 180 bis 230 mM verändert. Abbildung A.2 zeigt Absorptionmessungen für verschiedene SDS-Konzentrationen bei einer Schwefelsäurekonzentration von $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 210$ mM. Die Absorption nimmt ab 0,25 mM SDS im Wellenlängenbereich von 300 - 700 nm durchgehend zu. Diese Zunahme der Absorption ist auf Lichtablenkung an Streuzentren zurückzuführen, wobei es sich bei diesen Streuzentren um SDS-Mizellen handelt. Die kritische Mizellenkonzentration im BZ-Medium bei Schwefelsäurekonzentrationen von 180 bis 230 mM liegt bei $\text{cmc} \approx 0,25$ mM.

In den Abbildungen A.3 und A.4 sind die CO_2 -Gasblasenbildung im BZ-Gel-Medium über die Dauer von sechs Stunden dargestellt. Die Anfangskonzentrationen in den Abbildungen A.3 und A.4 betragen 50 mM Natriumbromat, 50 mM Malonsäure, 180 mM Schwefelsäure und 0,5 mM Ferroin. Lediglich die Tensidkonzentration wurde von 0,00 bis 0,25 mM SDS variiert. In Abbildung A.3 ist die Anzahl der entstehenden CO_2 -Gasblasen über die Dauer der Experimente für verschiedene SDS-Konzentrationen dargestellt. Alle in Abbildung A.3 gezählten CO_2 -Gasblasen hatten mindestens einen Durchmesser von 1 mm. Abbildung A.4 zeigt die Anzahl und den Durchmesser der CO_2 -Gasblasen über die Dauer der Experimente für zwei verschiedene SDS-Konzentrationen (Abbildung A.4 (a) mit 0,05 mM SDS und Abbildung A.4 (b) mit 0,25 mM SDS). Zum einen verringert sich mit zunehmender SDS-Konzentration die Größe und Anzahl der CO_2 -Gasblasen und zum anderen entstehen erste Gasblasen zu einem deutlich späteren Zeitpunkt.

Abbildung A.5 zeigt den Abstand d zwischen zwei verkippten Filamenten über die Höhe z des Reaktionsmediums. Die Koordinaten, mit denen der Abstand berechnet wurde, wurden mit zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Zum einen wurden die Koordinaten durch die Überlagerung von Schichtbildern ermittelt, die einer Periode entsprechen und zum anderen wurden die Koordinaten manuell aus einzelnen Ebenen ausgelesen. Der Vergleich der Abstände, die sich aus den jeweiligen Methoden ergeben, zeigt indirekt, dass die Methode mit dem manuellen Auslesen der Koordinaten geeignet ist, die Filamente zu bestimmen.

Bei der Trennung und Neu-Verbindung der Filamente gekreuzter Scrollwellen besteht nach der Neu-Verbindung der Filamente die Möglichkeit, ein annähernd paralleles Scrollwellen-Paar zu erhalten. Es könnte bei der Neu-Verbindung der Filamente ein gleichsinnig rotierendes Scrollwellen-Paar entstehen, wenn die Ebenen in denen die Auslöschung der Spiralwellen stattfindet, senkrecht auf den Ebenen stehen, in denen die Filamente verankert sind. In Abbildung A.6 ist solch ein Scrollwellen-Paar vor der Trennung und nach der Neu-Verbindung der Filamente dargestellt. Das Scrollwellen-Paar rotiert in den x,y -Ebenen gleichsinnig und in den x,z -Ebenen entgegengesetzt zueinander. Im Bereich ΔY verlaufen die Filamente kurz vor der Trennung parallel zueinander und die Scrollwellen sind in diesem Bereich nur entgegengesetzt rotierend. Sobald sich die Kernbereiche der Spiralwellen in den x,z -Ebenen berühren, kommt es zur Auslöschung

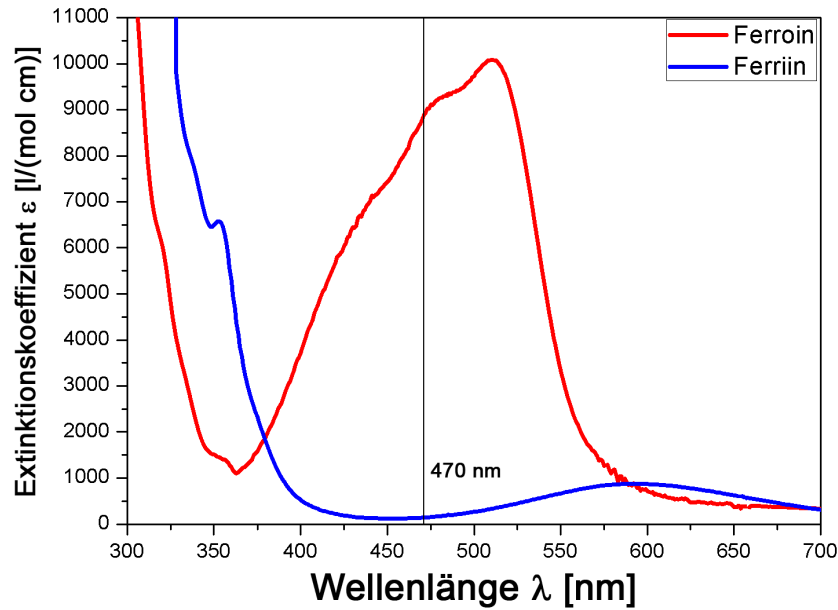


Abbildung A.1.: Darstellung der Extinktionskoeffizienten ϵ von Ferroin (rote Linie) und Ferriin (blaue Linie) in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ . $\epsilon = \frac{A}{cx}$, wobei die Absorption A von für Ferroin und Ferriin mit einem Spektrometer aufgenommen wurden (8453 UV-Visible Spectrometer von Agilent Technologie). Die Konzentrationen c von Ferroin und Ferriin betragen jeweils $c = 0,5$ mM und $x = 0,201$ cm. Die Wellenlänge der LED bei der tomografischen Durchleuchtung beträgt $\lambda = 470 \pm 50$ nm. In diesem Wellenlängenbereich unterschieden sich die Extinktionskoeffizienten um mehrere Größenordnungen. Licht der Wellenlänge 470 nm wird von Ferroin stärker abgeschwächt als von Ferriin.

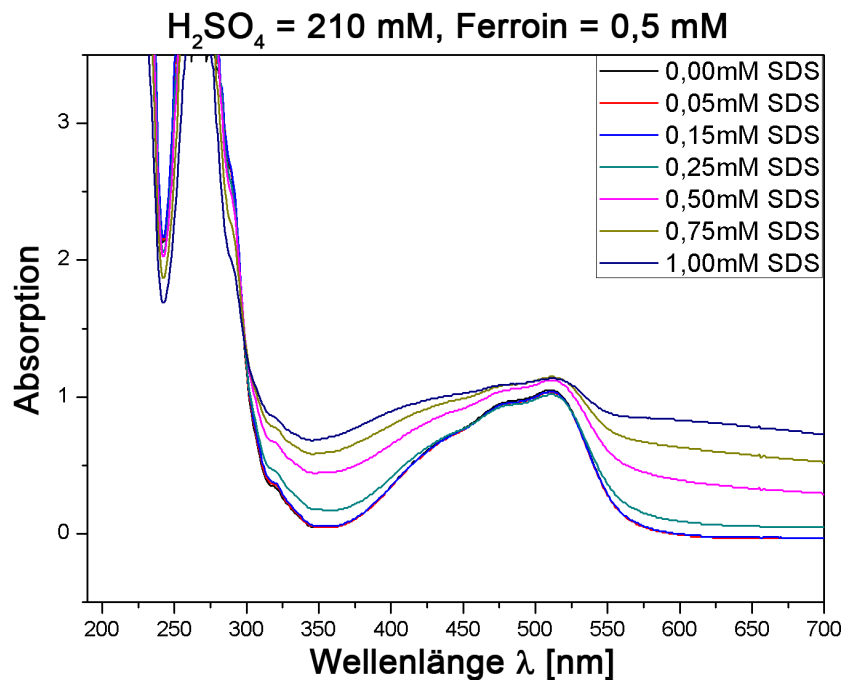


Abbildung A.2.: Darstellung von Absorptionsmessung einer Lösung mit 210 mM H₂SO₄, 0,5 mM Ferroin und verschiedenen Konzentrationen des Tensides SDS. Ab einer Konzentration von 0,25 mM SDS bilden sich Mizellen, die das Ferroin einschließen und das Licht im Wellenlängenbereich von 300 - 700 nm ablenken. Das Licht wird an den Mizellen gestreut, wodurch die Absorption der Lösung zunimmt. Für die Aufnahme der Spektren wurde das 8453 UV-Visible Spectrometer von Agilent Technologie verwendet.

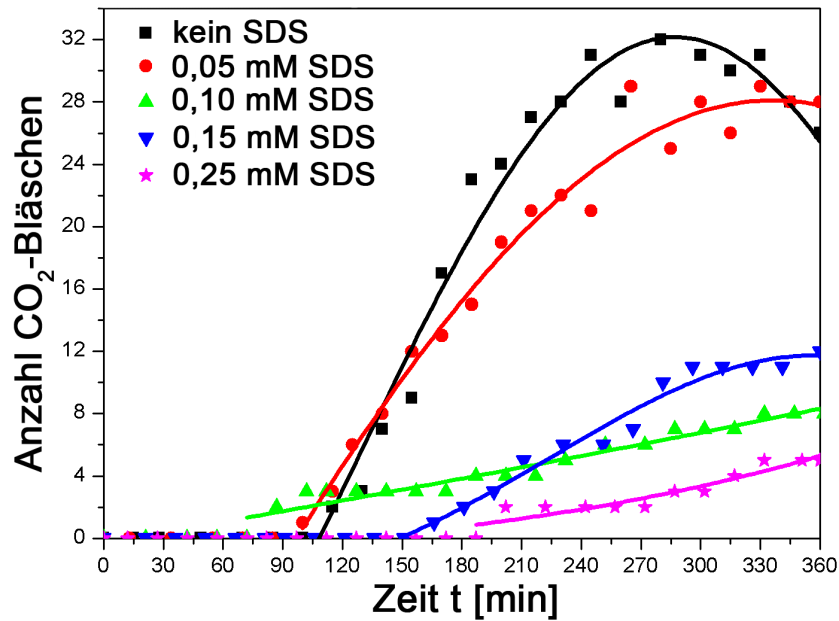


Abbildung A.3.: Anzahl der bei der BZ-Reaktion entstehenden CO_2 -Gasbläschen in BZ-Gel-Medien mit unterschiedlichen SDS-Konzentrationen bei $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 180 \text{ mM}$. Je größer die SDS-Konzentration im BZ-Medium, desto später entstehen die Bläschen und desto geringer ist die Anzahl der Bläschen. Bei geringen SDS-Konzentrationen nimmt die Anzahl der Bläschen am Ende der Experimente wieder ab. Die Abnahme resultiert aus dem Verschmelzen mehrerer kleiner Bläschen zu größeren. Das SDS kann die CO_2 -Gasbläschenbildung nicht verhindern.

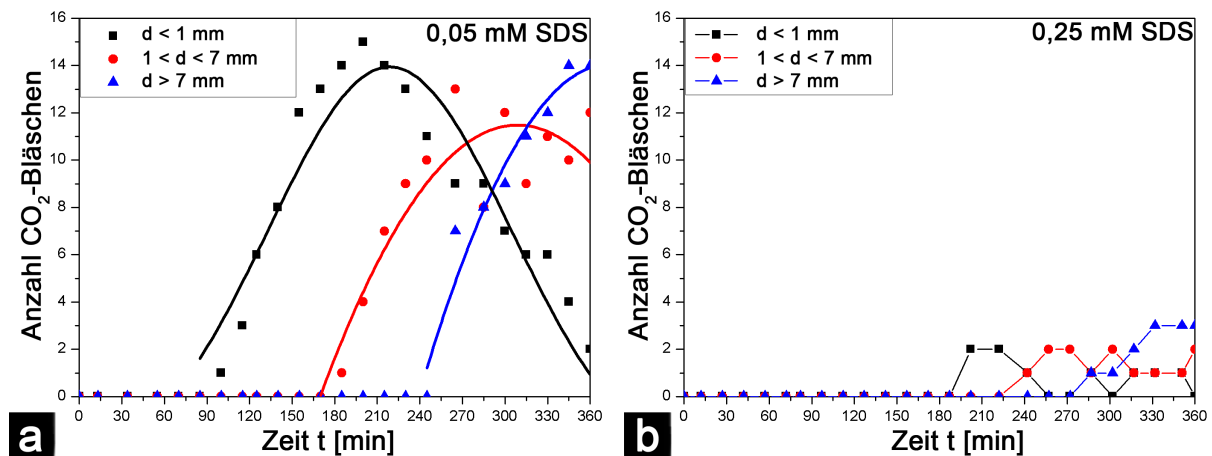


Abbildung A.4.: Anzahl und Durchmesser der bei der BZ-Reaktion im Gel-Medium entstehenden CO_2 -Bläschen bei $180 \text{ mM H}_2\text{SO}_4$ für zwei verschiedene SDS-Konzentrationen. (a) $[\text{SDS}] = 0,05 \text{ mM}$, nach ca. 90 Minuten entstehen die ersten Gasbläschen. Zwischen der 90. und 180. Minute entstehen hauptsächlich Bläschen mit einem Durchmesser $< 1 \text{ mm}$. Diese kleinen Bläschen verschmelzen miteinander und bilden größere CO_2 -Bläschen. (b) $[\text{SDS}] = 0,25 \text{ mM}$, nach ca. 180 Minuten entstehen die ersten kleinen Gasbläschen, die mit der Zeit zu größeren verschmelzen. Zum einen entstehen die Gasbläschen im BZ-Medium bei $0,25 \text{ mM SDS}$ wesentlich später und zum anderen entstehen deutlich weniger Gasbläschen.

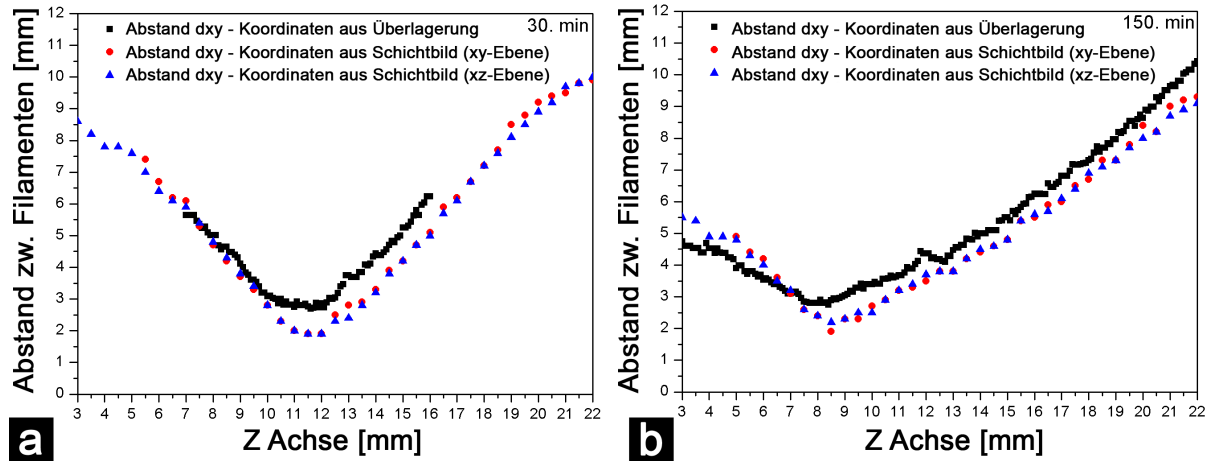


Abbildung A.5.: Abstand d zwischen zwei verkippten Filamenten ein und desselben Scrollwellen-Paares über die Höhe z des Reaktionsmediums zu zwei verschiedenen Zeiten (a) $t = 30$ Minuten und (b) $t = 150$ Minuten nach dem Beginn der Messung. Die Abstände zwischen den Filamenten ergeben sich aus den Koordinaten der Filamente und Gleichung (8.7). Die Koordinaten der Filamente wurden mit zwei verschiedenen Methoden ermittelt. Die schwarzen Quadrate entsprechen Abständen, bei denen die Koordinaten durch die Überlagerung der Schichtbilder über eine Periode rekonstruiert wurden. Die roten Kreise und blauen Dreiecke entsprechen Abständen, bei denen die Koordinaten zum einen aus den x,y - und zum anderen aus den x,z -Ebenen einzeln ausgelesen wurden. Der Verlauf der Abstände d zwischen den Filamenten über der Höhe z des Mediums zeigt, dass die Koordinaten aus beiden Methoden zu verschiedenen Zeiten (a) und (b) einen ähnlichen Abstand reproduzieren. Die Abstände unterscheiden sich maximal um $\Delta d = 1$ mm. Der minimale Abstand zwischen den Filamenten ist bei der Methode mit dem manuellen Auslesen (roten Kreise und blauen Dreiecke) der Filamentkoordinaten kleiner als bei der Methode mit der Überlagerung der Schichtbilder.

der Spiralwellen in diesen x,z -Ebenen. Die Filamente des Scrollwellen-Paares sind vor der Trennung und nach der Neu-Verbindung der Filamente in den x,y -Ebenen verankert. Die x,y -Ebenen stehen senkrecht auf den x,z -Ebenen, in denen die Auslöschung der Spiralwellen stattfinden. Es entstehen somit bei der Neu-Verbindung der Filamente ein gleichsinnig rotierendes, annähernd paralleles Scrollwellen-Paar, welches an gegenüberliegenden Enden des Reaktionsmediums verankert ist.

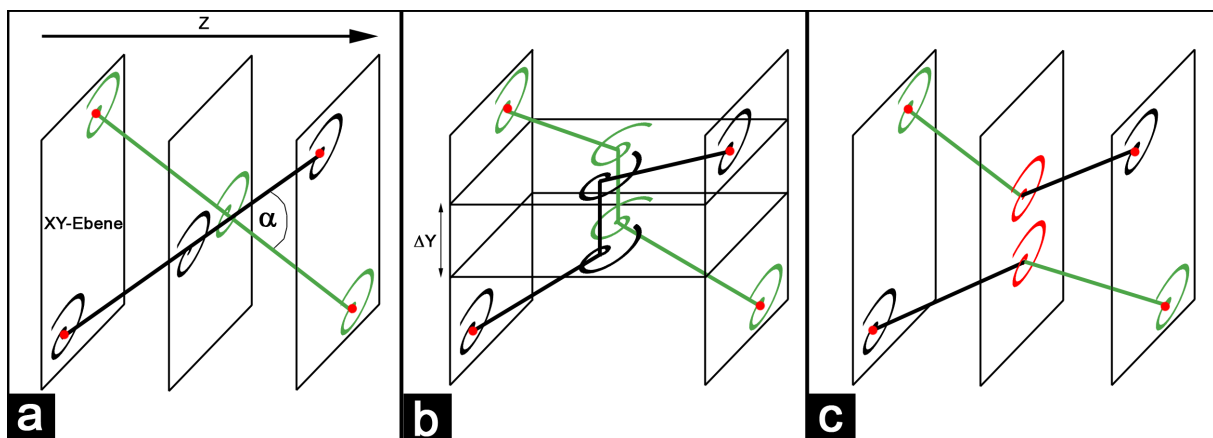


Abbildung A.6.: Schematische Darstellung eines gekreuzten Scrollwellen-Paares vor der Trennung und nach der Neu-Verbindung der Filamente. Abbildungen (a) - (c) zeigen ein gekreuztes Scrollwellen-Paar, dessen Filamentenden in den x,y -Ebenen verankert sind (rote Punkte). Das Scrollwellen-Paar rotiert in den x,y -Ebenen gleichsinnig und in den x,z -Ebenen entgegengesetzt zueinander. Abbildung (a) stellt den ursprünglichen Verlauf der verkippten Filamente dar, (b) zeigt die Filamente unmittelbar vor der Trennung und in (c) sind die Filamente nach der Neu-Verbindung dargestellt. Der Verlauf der Filamente wird durch die grünen und schwarzen Linien repräsentiert. Der Winkel α in (a) entspricht dem Winkel zwischen den gleichsinnig rotierenden Scrollwellen. ΔY markiert in (b) den Bereich, in dem die Filamente parallel zueinander verlaufen. Die Filamente nach der Neu-Verbindung bilden zwei zueinander annähernd parallel verlaufende gleichsinnig rotierende Scrollwellen.

Literaturverzeichnis

- [1] S. Nettesheim, A. Oertzen, H.H. Rotermund, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **98**, 9977 (1993)
- [2] F. Siegert, C. Weijer, *J. Cell Sci.* **96**, 325 (1989)
- [3] T. Mair, S.C. Müller, *J. Biol. Chem.* **271**, 2, 627 (1996)
- [4] M. Falcke, J.L. Hudson, P. Camacho, J.D. Lechleiter, *Biophys. J.* **77**, 37 (1999)
- [5] M.A. Dahlem, S.C. Müller, *Exp. Brain Res.* **115**, 319 (1997)
- [6] J. Keener, J. Sneyd, *Mathematical Physiology*, IAM Vol 8, Springer (1998)
- [7] R.A. Gray, J. Jalife, *Science* **270**, 1222 (1995)
- [8] R.A. Gray, A.M. Pertsov, J. Jalife, *Nature* **392**, 75 (1998)
- [9] F.H. Fenton, A. Karma, *Chaos* **8**, 1, 20 (1998)
- [10] F.H. Fenton, E.M. Cherry, H.M. Hastings, S.J. Evans, *Chaos* **12**, 3, 852 (2002)
- [11] P. Bittihn, G. Luther, E. Bodenschatz, V.I. Krinsky, U. Parlitz, S. Luther, *New J. Phys.* **10**, 103012 (2008)
- [12] P. Bittihn, A. Squires, G. Luther, E. Bodenschatz, V.I. Krinsky, U. Parlitz, S. Luther, *Phil. Trans. R. Soc. A* **368**, 2221 (2010)
- [13] S. Luther, F.H. Fenton, B.G. Kornreich, A. Squires, P. Bittihn, D. Hornung, M. Zabel, J. Flanders, A. Gladuli, L. Campoy, E.M. Cherry, G. Luther, G. Hasenfuss, V.I. Krinsky, A. Pumir, R.F. Gilmour Jr, E. Bodenschatz, *Nature* **475**, 235 (2011)
- [14] F.H. Fenton, A. Karma, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2, 481 (1998)
- [15] J.M. Davidenko, A.V. Pertsov, R. Salomonsz, W. Baxter, J. Jalife, *Nature* **355**, 349 (1992)
- [16] A.T. Winfree, *Science* **266**, 1003 (1994)
- [17] A. Karma, *Chaos* **4**, 461 (1994)
- [18] A.V. Panfilov, J.P. Keener, *Physica D* **84**, 545 (1995)
- [19] A.M. Zhabotinsky, *Chaos* **1**, 4, 379 (1991)
- [20] E.S. Hedges, *Nature* **128**, 3227, 398 (1931)
- [21] A.J. Lotka, *J. Phys. Chem.* **14**, 271 (1910)
- [22] A.J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* **27**, 1595 (1920)
- [23] V. Volterra, *Nature* **118**, 2972, 558 (1926)
- [24] W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1262 (1921)
- [25] W.C. Bray, H.A. Liebhafsky *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 38 (1931)
- [26] A. Turing, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **237**, 37 (1952)
- [27] I. Prigogine, G. Nicolis, *J. Chem. Phys.* **46**, 3542 (1967)
- [28] I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **48**, 1695 (1968)
- [29] J.J. Tyson, P.C. Fife, *J. Chem. Phys.* **73**, 2224 (1980)
- [30] A.N. Zaikin, A.M. Zhabotinsky, *Nature* **225**, 535 (1970)

- [31] A.T. Winfree, *Science* **175**, 634 (1972)
- [32] R.M. Noyes, R.J. Field, E. Körös, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 1394 (1972)
- [33] R.M. Noyes, R.J. Field, E. Körös, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 8649 (1972)
- [34] A.T. Winfree, *Science* **181**, 937 (1973)
- [35] B.J. Welsh, J. Gomatam, A.E. Burgess, *Nature* **304**, 611 (1983)
- [36] T.S. Briggs, W.C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* **50**, 496 (1973)
- [37] M.C. Cross, P.C. Hohenberg, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 851 (1993)
- [38] S.C. Müller, *Komplexe Systeme zwischen Atom und Festkörper*, 25. IFF-Ferienkurs Jülich, 1994
- [39] J. Ross, S.C. Müller, C. Vidal, *Science* **240**, 460 (1988)
- [40] A. Pagola, J. Ross, C. Vidal, *J. Phys. Chem.* **92**, 163 (1988)
- [41] J.D. Dockery, J.P. Keener, J.J. Tyson, *Physica D* **30**, 177 (1988)
- [42] O. Steinbock, S.C. Müller, *Physica A* **188**, 61 (1992)
- [43] J.M. Flesselles, A. Belmonte, V. Gáspár, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 851 (1998)
- [44] A.F. Taylor, V. Gáspár, B.R. Johnson, S.K. Scott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 4595 (1999)
- [45] J.P. Keener, J.J. Tyson, *Physica D* **21**, 307 (1986)
- [46] P. Foerster, S.C. Müller, B. Hess, *Science* **241**, 685 (1988)
- [47] P. Foerster, S.C. Müller, B. Hess, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **86**, 6831 (1989)
- [48] J.J. Tyson, J.P. Keener, *Physica D* **32**, 327 (1988)
- [49] M. Braune, H. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **204**, 257, (1993)
- [50] D. Barkley, I.G. Kevrekidis, *Chaos* **4**, 453 (1994)
- [51] K.I. Agladze, V.I. Krinsky, *Nature* **296**, 424 (1982)
- [52] V.I. Krinsky, K.I. Agladze, *Physica D* **8**, 50 (1983)
- [53] M.R. Villarreal, M.G. Gesteira, C. Souto, A.P. Muñuzuri, V.P. Villar, *Phys. Rev. E* **54**, 2999 (1996)
- [54] R.R. Aliev, V.A. Davydov, T. Kusumi, T. Yamaguchi, *Netsu Sokutei* **24**, 194 (1997)
- [55] M. Vinson, *Physica D* **116**, 313 (1998)
- [56] H. Brandtstädter, M. Braune, I. Schebesch, H. Engel, *Chem. Phys. Lett.* **323**, 145 (2000)
- [57] E.A. Ermakova, A.M. Pertsov, E.E. Shnol, *Physica D* **40**, 185 (1989)
- [58] I. Schebesch, H. Engel, *Phys. Rev. E* **60**, 6429 (1999)
- [59] M.L. Smoes, *J. Chem. Phys.* **71**, 11, 4669 (1979)
- [60] S. Kéki, I. Magyar, M.T. Beck, V. Gáspár, *J. Phys. Chem.* **96**, 1725 (1992)
- [61] K. Takahashi, F. Kusu, *J. Electroanal. Chem.* **262**, 1 (2009)
- [62] R.J. Field, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2001 (1974)
- [63] K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **85**, 440 (1981)
- [64] Z. Váradi, M.T. Beck, *J.C.S. Chem. Comm.* **30** (1973)
- [65] B. Neumann, S.C. Müller, M.J.B. Hauser, O. Steinbock, R.H. Simoyi, N.S. Dalal, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 6372 (1994)
- [66] T. Yamaguchi, L. Kuhnert, Z.N. Ungvarai, S.C. Müller, B. Hess, *J. Phys. Chem.* **95**, 5831 (1991)

- [67] L. Kuhnert, *Naturwissenschaften* **70**, 464 (1983)
- [68] O.U. Kheowan, V. Gáspár, V.S. Zykov, S.C. Müller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 4747 (2001)
- [69] O. Steinbock, S.C. Müller, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2, 248 (1992)
- [70] B. Schmidt, S.C. Müller, *Phys. Rev. E* **55**, 4, 4390 (1997)
- [71] C. Luengviriyaya, S.C. Müller, M.J.B. Hauser, *Phys. Rev. E* **77**, 015201 (2008)
- [72] C. Luengviriyaya, M.J.B. Hauser, *Phys. Rev. E* **77**, 056214 (2008)
- [73] N. Manz, B.T. Ginn, O. Steinbock, *J. Phys. Chem. A* **107**, 11008 (2003)
- [74] F. Rossi, R. Lombardo, L. Sciascia, C. Sbriziolo, M.L.T. Liveri, *J. Phys. Chem. B* **112**, 7244 (2008)
- [75] F.H. Quina, P.M. Nassar, J.B.S. Bonilha, B.L. Bales, *J. Phys. Chem.* **99**, 17028 (1995)
- [76] A. Paul, *J. Phys. Chem. B* **109**, 9639 (2005)
- [77] K.K. Csörgei, A.M. Zhabotinsky, M. Orbán, I.R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **100**, 5393 (1996)
- [78] T. Bánsági, O. Steinbock, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 198301 (2006)
- [79] N. Manz, S.C. Müller, O. Steinbock, *J. Phys. Chem. A* **104**, 5895 (2000)
- [80] C.T. Hamik, N. Manz, O. Steinbock, *J. Phys. Chem. A* **105**, 6144 (2001)
- [81] C.T. Hamik, O. Steinbock, *New J. Phys.* **5**, 58.1 (2003)
- [82] T. Bánsági, K.J. Meyer, O. Steinbock, *J. Chem. Phys.* **128**, 094503 (2008)
- [83] L. Kuhnert, *Nature* **319**, 393 (1986)
- [84] K. Agladze, V. Voignier, E. Hamm, F. Plaza, V.I. Krinsky, *J. Phys. Chem.* **100**, 18764 (1996)
- [85] L. Kuhnert, H.J. Krug, *J. Phys. Chem.* **91**, 730 (1987)
- [86] K.K. Csörgei, A.M. Zhabotinsky, M. Orbán, I.R. Epstein, *J. Phys. Chem.* **101**, 6827 (1997)
- [87] A. Lázár, Z. Noszticzius, H.D. Försterling, Z.N. Ungvárai, *Physica D* **84**, 112 (1995)
- [88] G. Biosa, S. Ristori, O. Spalla, M. Rustici, M.J.B. Hauser, *J. Phys. Chem. A* **115**, 3227 (2011)
- [89] V.K. Vanag, I.R. Epstein, *Science* **294**, 835 (2001)
- [90] E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 2. verbesserte Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York (1990)
- [91] R.J. Field, R.M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **60**, 5, 1877 (1974)
- [92] R.J. Field, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2001 (1974)
- [93] J.J. Tyson, *J. Phys. Chem.* **86**, 3006 (1982)
- [94] D. Edelson, R.J. Field, R.M. Noyes, *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 417 (1975)
- [95] D. Edelson, R.M. Noyes, R.J. Field, *Int. J. Chem. Kinet.* **11**, 155 (1979)
- [96] T. Turányi, L. Györgyi, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **97**, 1931 (1993)
- [97] J.J. Tyson, *Ann. NY Acad. Sci.* **316**, 279 (1979)
- [98] R.J. Field, R.M. Noyes, *Nature* **237**, 390 (1972)
- [99] D. Barkley, *Physica D* **49**, 61 (1991)
- [100] R. FitzHugh, *Biophys. J.* **1**, 445 (1961)
- [101] J.J. Tyson, S.H. Strogatz, *Int. J. Bif. Chaos* **1**, 723 (1991)
- [102] J.P. Keener, *Physica D* **31**, 269 (1988)

Literaturverzeichnis

- [103] V.N. Biktashev, A.V. Holden, H.Zhang, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **347**, 611 (1994)
- [104] F.H.C. Crick, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **73**, 2639 (1976)
- [105] A.T. Winfree, S.H. Strogatz, Physica D **9**, 333 (1983)
- [106] H. Henry, V. Hakim, Phys. Rev. Lett. **85**, 5328 (2000)
- [107] H. Henry, V. Hakim, Phys. Rev. E **65**, 046235 (2002)
- [108] S. Alonso, F. Sagúés, A.S. Mikhailov, J. Phys. Chem. A **110**, 12063 (2006)
- [109] C. Luengviriya, U. Storb, G. Lindner, S.C. Müller, M. Bär, M.J.B. Hauser, Phys. Rev. Lett. **100**, 148302 (2008)
- [110] A. Rusakov, A.B. Medvinsky, A.V. Panfilov, Phys. Rev. E **72**, 022902 (2005)
- [111] C. Henze, E. Lugosi, A.T. Winfree, Can. J. Phys. **68**, 683 (1990)
- [112] B. Echebarria, V. Hakim, H. Henry, Phys. Rev. Lett. **96**, 098301 (2006)
- [113] G. Rousseau, H. Chaté, R. Kapral, Chaos **18**, 026103 (2008)
- [114] M. Vinson, S. Mironov, S. Mulvey, A. Pertsov, Nature **386**, 477 (1997)
- [115] T. Amemiya, P. Kettunen, S. Kádár, T. Yamaguchi, K. Showalter, Chaos **8**, 872 (1998)
- [116] S. Mironov, M. Vinson, S. Mulvey, A. Pertsov, J. Phys. Chem. **100**, 1975 (1996)
- [117] U. Storb, C.R. Neto, M. Bär, S.C. Müller, Phys. Chem. Chem. Phys. **5**, 2344 (2003)
- [118] D. Stock, S.C. Müller, Physica D **96**, 396 (1996)
- [119] A.V. Kak, M. Slaney, Principles of Computerized Tomographic Imaging, Society of Industrial and Applied Mathematics 33, Philadelphia (2001)
- [120] C. Luengviriya, U. Storb, M.J.B. Hauser, S.C. Müller, Phys. Chem. Chem. Phys. **8**, 1425 (2006)
- [121] W.E. Lorensen, H.E. Cline, Computer Graphics **21**, 163 (1987)
- [122] S.C. Müller, T. Plesser, B. Hess, Science **230**, 661 (1985)
- [123] D. Kupitz, S. Alonso, M. Bär, M.J.B. Hauser, Phys. Rev. E **84**, 056210 (2011)
- [124] B. Fiedler, R.M. Mantel, Documenta Mathematica **5**, 695 (2000)

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die von mir eingereichte Dissertation zu dem Thema

Wechselwirkungen von Scrollwellen

selbständig verfasst, nicht schon als Dissertation verwendet habe und die benutzten Hilfsmittel und Quellen vollständig angegeben wurden.

Weiterhin erkläre ich, dass ich weder diese noch eine andere Arbeit zur Erlangung des akademischen Grades doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.) an anderen Einrichtungen eingereicht habe.

Magdeburg, 21. März 2013

Dennis Kupitz

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Name: Dennis Kupitz
Geschlecht: männlich
Geburtstag: 13. Januar 1985
Geburtsort: Magdeburg, Deutschland
Nationalität: deutsch

Studium

07/2010 - 03/2013 Promotion an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,
Fakultät für Naturwissenschaften,
Institut für Experimentelle Physik, Abteilung Biophysik
Thema: Wechselwirkungen von Scrollwellen
04/2009 - 04/2010 Diplomarbeit an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg,
Fakultät für Naturwissenschaften,
Institut für Experimentelle Physik, Abteilung Biophysik
Thema: Wechselwirkungen von Scrollwellen
10/2004 - 04/2010 Physikstudium an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg
Fakultät für Naturwissenschaften

Schule

09/1995 - 07/2004 Immanuel-Kant-Gymnasium, Magdeburg
09/1991 - 06/1995 Grundschule Am Elbdamm, Magdeburg