

Stochastische Resonanz in einer bistabilen chemischen Reaktion – die Kupfer(II)-katalysierte Autoxidation von Ascorbinsäure**

Peter E. Strizhak, Igor Demjanchyk, Frank Fecher, Friedemann W. Schneider und Arno F. Münster*

Der Begriff „stochastische Resonanz“ (SR) bezeichnet die Verstärkung eines schwachen periodischen Signals durch statistisches Rauschen in dynamischen Systemen, welche einen Schwellenwert aufweisen.^[1] Eine solche Schwelle in einer autokatalytischen chemischen Reaktion kann eine komplexe Funktion verschiedener Parameter sein, die verschiedene Zustände der Reaktion (wie zwei stabile stationäre Zustände) voneinander trennt. Wird der Schwellenwert eines geeigneten Parameters durch das Zusammenwirken des unterschwelligen periodischen Signals und des zugleich vorhandenen Rauschens überschritten, kommt es zur Verstärkung des schwachen Signals.^[2] Trotz einer steigenden Zahl von Veröffentlichungen über stochastische Resonanz in verschiedenen Teilbereichen der Wissenschaft^[1-3] gibt es bislang nur fünf experimentelle Arbeiten zu SR in chemischen Reaktionen im CSTR (continuous flow stirred tank reactor).^[4-8] Diese Arbeiten beschäftigen sich mit SR in verschiedenen nichtlinearen Reaktionen, bei denen sich das ungestörte System in einem stationären Zustand in der Nähe einer Hopf-Bifurkation befand; d. h., der Kontrollparameter wurde nahe an seinem kritischen Wert, an dem Oszillationen einsetzen, gewählt. Im Einzelnen wurden Experimente mit der Belousov-Zhabotinsky-Reaktion (BZ-Reaktion),^[4] dem minimalen Bromat-Oszillatator,^[5] der enzymkatalysierten Peroxidase-Oxidase-Reaktion^[6, 7] und der Kupfer(II)-katalysierten Autoxidation von NADH durchgeführt.^[8] Darüber hinaus wurde über einen positiven Effekt statistischer Fluktuationen auf die Propagation von Pulswellen in einer lichtempfindlichen Variante der BZ-Reaktion berichtet.^[9]

Der „klassische“ Fall stochastischer Resonanz tritt jedoch in bistabilen Systemen auf, d. h. in Systemen, welche Hysterese infolge der Koexistenz zweier stabiler stationärer Zustände zeigen.^[1-3, 10] Die hier vorgelegten experimentellen Beobachtungen zeigen erstmals SR in einem bistabilen chemischen System – der Autoxidation von Ascorbinsäure in Gegenwart katalytisch wirksamer Kupfer(II)-Ionen in einem CSTR. Die stochastische Resonanz wird durch eine Analyse von Verteilungsfunktionen und Fourier-Spektren

belegt und zusätzlich durch die Methode der Singulärwert-Zerlegung bekräftigt.

Bei der Autoxidation von Ascorbinsäure in Gegenwart von Kupfer(II)-Ionen in einem CSTR beobachteten wir, bei zyklischer Variation der Fließgeschwindigkeit, Hysterese. Abbildung 1 illustriert das Antwortverhalten der Reaktion auf Änderungen der Fließgeschwindigkeit (k_f). Bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten befindet sich die Reaktion in einem

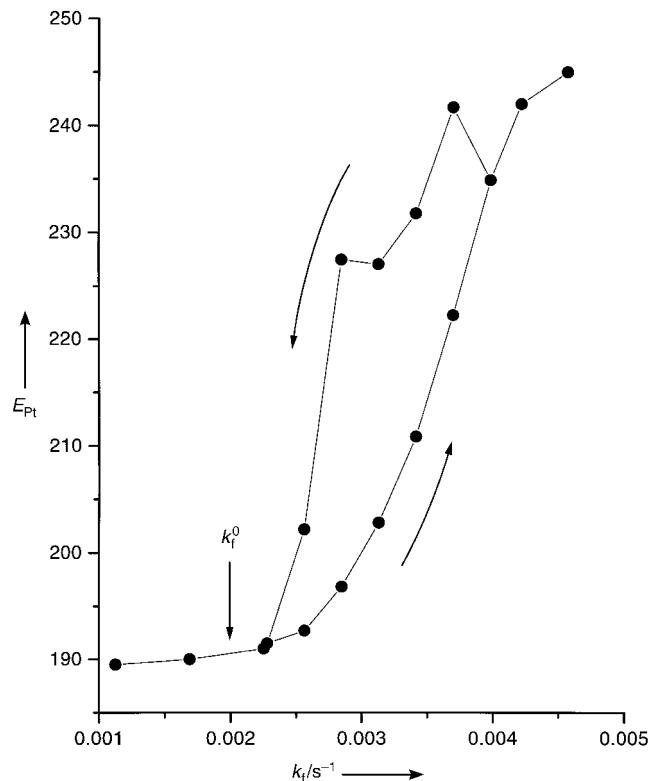


Abbildung 1. Zusammenhang zwischen dem Zustand der Reaktion und der Fließgeschwindigkeit k_f gemessen als Potential einer Pt-Elektrode. E_{Pt} (rel. Einheiten) für folgende Reaktorkonzentrationen: $[H_2Asc]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4} M$; $[Cu^{2+}]_0 = 2.0 \cdot 10^{-6} M$; $[H_2SO_4]_0 = 1.2 \cdot 10^{-4} M$; $[Na_2SO_4]_0 = 0.08 M$.

stationären Zustand mit niedrigem Pt-Potential. Erhöht man die Fließgeschwindigkeit, so folgt das Pt-Potential dem unteren Zweig in Abbildung 1 und erreicht schließlich einen zweiten stationären Zustand mit hohem Pt-Potential. Der Übergang vom „niedrigen“ zum „hohen“ Zweig wird bei einer Fließgeschwindigkeit von $k_f = 0.0037 s^{-1}$ beobachtet. Verringert man die Fließgeschwindigkeit wieder, so folgt das System dem Zweig mit hohem Pt-Potential, und die Rückkehr zum Zweig mit niedrigem Potential erfolgt bei $k_f = 0.0023 s^{-1}$. In einem Intervall von $k_f = 0.0023 - 0.0037 s^{-1}$ beobachtet man Hysterese, d. h., hier koexistieren zwei stabile stationäre Zustände unter identischen Bedingungen.

Periodische und stochastische Störungen der Fließgeschwindigkeit im niedrigen stationären Zustand wurden experimentell untersucht. Eine periodische Modulation der Fließgeschwindigkeit mit definierter Amplitude und Frequenz wurde zugleich mit einer statistischen Störung variabler Amplitude gemäß Gleichung (1) vorgenommen:

$$k_f = k_f^0 (1 + \alpha \sin(\omega t) + \beta R(\delta)) \quad (1)$$

[*] Dr. A. F. Münster, F. Fecher, Prof. Dr. F. W. Schneider
Institut für Physikalische Chemie
Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-6302
E-mail: phch030@phys-chemie.uni-wuerzburg.de
Prof. Dr. P. E. Strizhak, I. Demjanchyk
L. V. Pysarzhevsky Institut für Physikalische Chemie
Nationale Akademie der Wissenschaften der Ukraine
pr. Nauki 31, Kiew, 03039 (Ukraine)

[**] Diese Arbeit wurde durch das BMBF (UKR-015-98) und das Ukrainische Ministerium für Bildung und Wissenschaft (2M/168-99) im Rahmen des bilateralen Projekts „Stochastische Resonanz in der Chemischen Reaktionstechnik“ unterstützt.

Hier bedeutet k_f^0 die konstante mittlere Fließgeschwindigkeit, die mit dem in Abbildung 1 markierten stationären Zustand korrespondiert, ω ist die Frequenz der sinusförmigen Störung, α ist die Amplitude der periodischen Modulation, δ bezeichnet das Zeitintervall der aufgeprägten statistischen Fluktuationen, und β ist die Rauschamplitude. Typische Zeitreihen der periodisch und stochastisch modulierten Fließgeschwindigkeit finden sich in früheren Arbeiten (Abbildung 2 in Lit. [4] und Abbildungen 3 und 6 in Lit. [5]). In unseren Experimenten wurde β variiert, während alle übrigen

Parameter konstant gehalten wurden: $k_f^0 = 0.0020 \text{ s}^{-1}$; $\alpha = 0.086$; $\omega = 0.024 \text{ s}^{-1}$; $\delta = 2.6 \text{ s}$. Die Amplitude der sinusförmigen Modulation, α , wurde so klein gewählt, dass die periodische Störung den Schwellenwert zum bistabilen Bereich nicht überschreitet, d.h., ohne aufgeprägtes Rauschen ($\beta = 0$) bleibt die Reaktion stets in ihrem niedrigen stationären Zustand.

Abhängig von β zeigt die Reaktion unterschiedliches dynamisches Verhalten. In Abbildung 2 a, d, g, j werden Zeitreihen des Pt-Potentials bei steigender Rauschamplitude β

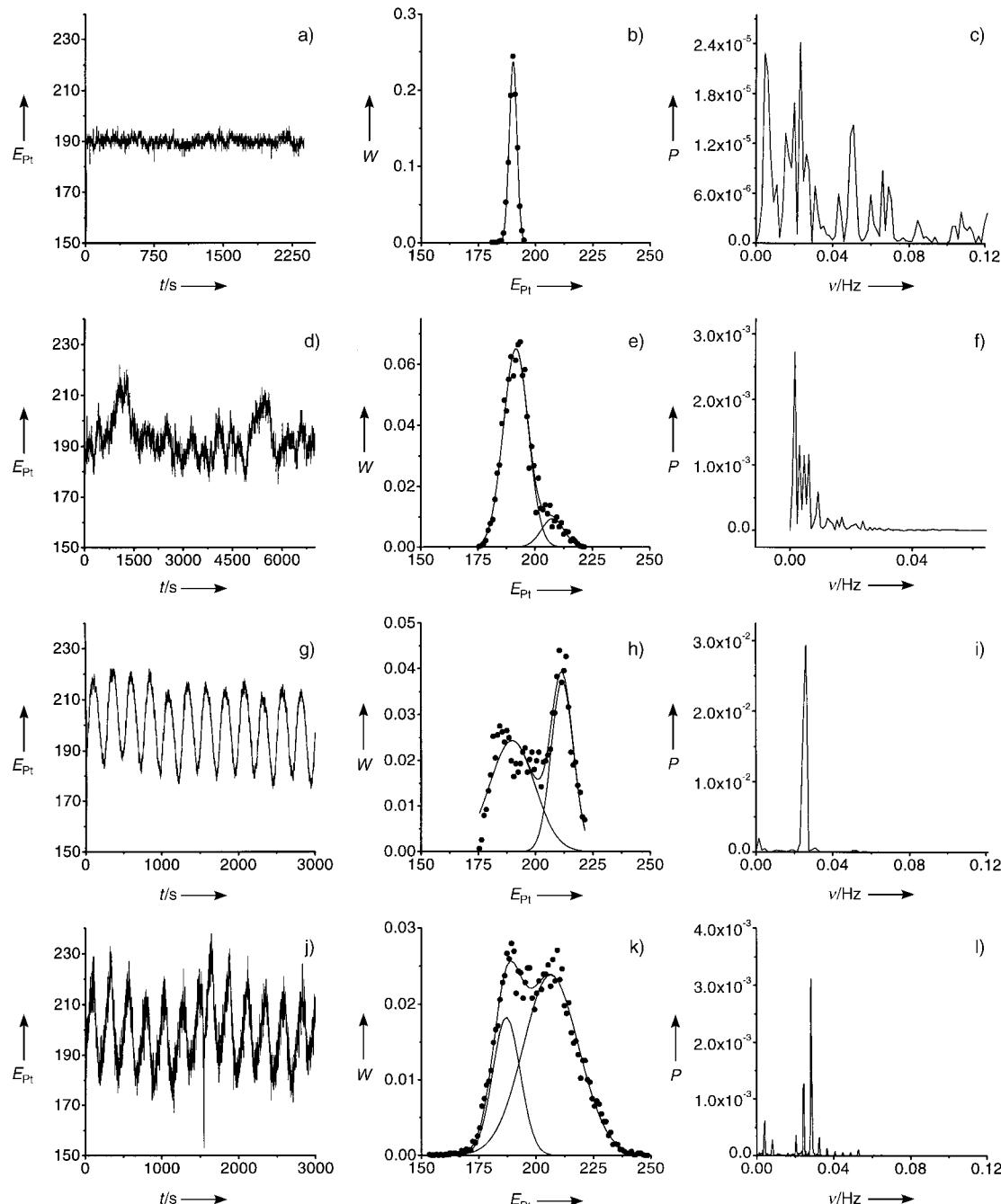


Abbildung 2. Zeitreihen, zugehörige Verteilungsfunktionen und Fourier-Spektren bei verschiedenen Rauschamplituden β . E_{Pt} bezeichnet das relative Potential, t die Zeit, W die Wahrscheinlichkeit und P die relative Energie. a–c): $\beta = 0.028$; d–f): $\beta = 0.057$; g–i): $\beta = 0.143$; j–l): $\beta = 0.257$. Die Reaktion wurde gemäß Gleichung (1) gestört, wobei folgende Parameter verwendet wurden: $k_f^0 = 0.0020 \text{ s}^{-1}$; $\alpha = 0.086$; $\omega = 0.024 \text{ s}^{-1}$; $\delta = 2.6 \text{ s}$. Die übrigen Bedingungen sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die durchgezogenen Linien zeigen die berechnete Verteilungsfunktion sowie die Wahrscheinlichkeitsverteilung der individuellen stationären Zustände.

gezeigt. Die mittlere Spalte in Abbildung 2 enthält die Verteilungsfunktion des Pt-Potentials für die gezeigten Zeitreihen. In der rechten Spalte werden die Fourier-Spektren der Zeitreihen gezeigt. Die Energie P wird in dimensionslosen Einheiten angegeben, wie bei der Fourier-Transformation endlicher, diskreter Zeitreihen üblich. Bei kleiner Rauschamplitude bleibt das System in seinem niedrigen stationären Zustand und man beobachtet keine Übergänge zum oberen Zweig (Abbildung 2a). Die entsprechende Verteilungsfunktion W (Abbildung 2b) wird durch eine Gauss-Glockenkurve mit einem Maximum beim Potential des niedrigen stationären Zustandes beschrieben. Dies zeigt, dass die Reaktion stets in einem Zustand verharrt. Im zugehörigen Energiespektrum der Zeitreihe (Abbildung 2c) findet man kein signifikantes Maximum, d.h., das Signal schwankt statistisch um seinen stationären Zustand. Erhöht man die Rauschamplitude, so kommt es zu gelegentlichen Übergängen in den oberen stationären Zustand (Abbildung 2d). Die zugehörige Verteilungsfunktion (Abbildung 2e) verbreitert sich, und es erscheint ein zweites Maximum. Abbildung 2f zeigt das Energiespektrum; das Zeitverhalten der Reaktion wird hier noch durch statistisches Rauschen dominiert. Dies ändert sich bei der „optimalen“ Rauschamplitude ($\beta = 0.143$), bei der stochastische Resonanz eintritt. Abbildung 2g zeigt eine Zeitreihe des Pt-Potentials unter SR-Bedingungen. Die Schwingungsform ist nahezu sinusförmig, und die Frequenz ω entspricht exakt der Modulationsfrequenz [Gl. (1)]. Die zugehörige Verteilungsfunktion (Abbildung 2h) weist zwei deutliche Maxima auf. Im Fourier-Spektrum zeigt sich eine scharfe Linie bei ω , der Frequenz der sinusförmigen Modulation. Die Antwort des Systems bei der „optimalen“ Rauschamplitude gibt also die schwache periodische Modulation der Fließgeschwindigkeit wieder.

Bei weiter steigender Rauschamplitude geht der Resonaneffekt verloren, und die Antwort der Reaktion wird zunehmend verrauscht (Abbildung 2j–l). Die beiden verbreiterten Maxima in der Verteilungsfunktion überlappen, und im Fourier-Spektrum tritt eine Vielzahl von Linien auf. Bei den höchsten Werten für β (nicht gezeigt) wird das gemessene Signal vollständig vom Rauschen überdeckt, d.h., die Verteilungsfunktion zeigt nur noch ein Maximum beim Potential des oberen stationären Zustandes, und das Fourier-Spektrum zeigt keine signifikanten Linien mehr.

Abbildung 2g–i gibt eine halbquantitative Beschreibung von SR bei $\beta = 0.143$ wieder. Typischerweise stützt sich die Analyse von SR auf Fourier-Spektren.^[1–10] Unter Resonanzbedingungen erscheint eine scharfe Linie bei der Frequenz des schwachen periodischen Signals. In Abbildung 3a ist die Intensität der Grundfrequenz ($|C_1|^2$) als Funktion der Rauschamplitude gezeigt. Dieser Wert wurde aus dem Quadrat des dimensionslosen Fourier-Koeffizienten bei der Frequenz der sinusförmigen Modulation ω errechnet. Die Intensität der Modulationsfrequenz steigt mit der Rauschamplitude bis zu einem Maximum an, um bei $\beta > 0.2$ wieder abzufallen. In einem Intervall der Rauschamplitude von $\beta = 0.143$ –0.200 tritt also stochastische Resonanz auf. Der Wert von β , an dem SR eintritt, kann auch durch die Analyse des zweiten Obertons im Fourierspektrum bestimmt werden. In Abbildung 3b ist dessen Intensität ($|C_3|^2$) als Funktion der

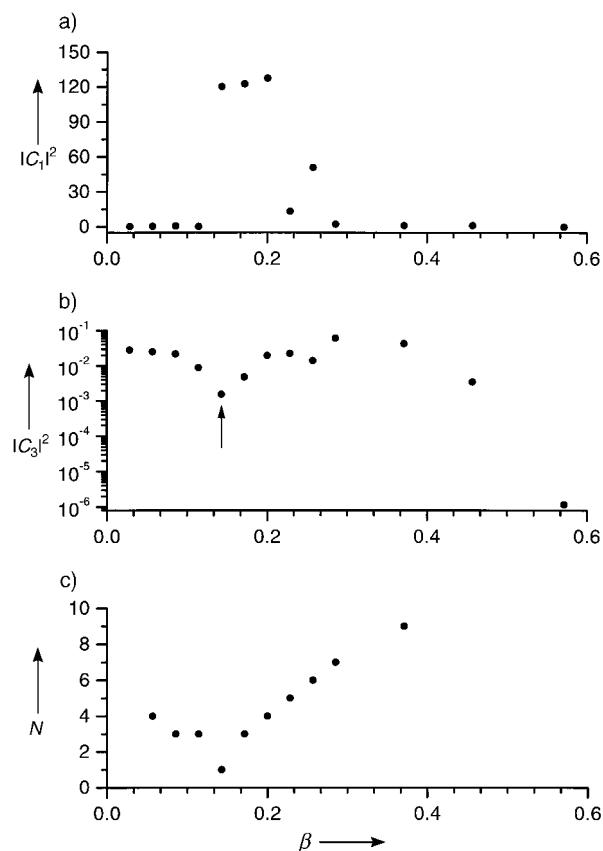


Abbildung 3. Quantitative Werte, die auf das Erscheinen stochastischer Resonanz bei $\beta = 0.143$ hinweisen: a) Amplitude der Grundfrequenz $\omega = 0.024 \text{ s}^{-1}$ und b) des zweiten Obertons im Fourier-Spektrum, c) Zahl der effektiven Freiheitsgrade des Systems als Funktion der Rauschamplitude β .

Rauschamplitude dargestellt. Tritt stochastische Resonanz ein, so durchläuft der zweite Oberton, im vorliegenden Fall bei einer Rauschamplitude von $\beta = 0.143$, ein Minimum (Abbildung 3b).^[11]

In Abbildung 3c ist die Zahl der effektiven Freiheitsgrade N des Systems als Funktion von β gezeigt. Diese Zahl kann mithilfe der Singulärwertzerlegung der Trajektorienmatrix (SVD-Methode)^[12] berechnet werden. Die Zahl der Freiheitsgrade hat ein Minimum bei $\beta = 0.143$, d.h. bei derselben Rauschamplitude, bei der die Intensität der Grundfrequenz maximal und die des zweiten Obertons im Fourier-Spektrum minimal wird.

Die in Abbildung 3 dargestellten Daten belegen, dass stochastische Resonanz nicht nur durch die Grundfrequenz im Fourier-Spektrum quantifiziert werden kann. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Analyse des Signal-Rausch-Verhältnisses in diesem System nicht von großem Nutzen ist: Das gemessene Pt-Potential steigt mit der Fließgeschwindigkeit an (siehe, Abbildung 1); daher kann das Signal-Rausch-Verhältnis ansteigen, auch wenn das System weit von SR entfernt ist. Stochastische Resonanz zeigt sich deutlich im Verhalten des zweiten Obertons (Abbildung 3b) oder der SVD-Moden, deren Zahl unter SR-Bedingungen mit $N = 1$ minimal wird (Abbildung 3c).

Die in dieser Arbeit untersuchte Reaktion ist ein typisches Beispiel für die Autoxidation eines organischen Substrats

unter dem katalytischen Einfluss von Metallionen. Ähnliche Reaktionen sind in technischen Anwendungen weit verbreitet. Wir dürfen daher annehmen, dass stochastische Resonanz in einer Reihe chemischer Prozesse von Bedeutung ist. Chemische Umsetzungen können unter geschlossenen, halboffenen oder offenen Reaktionsbedingungen durchgeführt werden, und ihr dynamisches Verhalten kann durch stets vorhandene statistische Fluktuationen^[13] beeinflusst werden. Statistisches Rauschen wird üblicherweise als Störfaktor betrachtet, der in einem chemischen Prozess möglichst minimiert werden sollte. Unsere Experimente zeigen jedoch, dass Rauschen durch stochastische Resonanz einen positiven Effekt ausüben kann. In bestimmten Fällen, bei denen ein großes Signal-Rausch-Verhältnis gewünscht wird, kann es nützlich sein, die Rauschamplitude zu erhöhen statt sie zu senken!

Experimentelles

Alle verwendeten Chemikalien waren von analytischem Reinheitsgrad (p.a.). Stammlösungen von $1.0 \cdot 10^{-3}$ M Ascorbinsäure (H_2Asc) und $4.0 \cdot 10^{-6}$ M Kupfer(II)-sulfat, jeweils mit $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 , wurden mit hochreinem Wasser (Millipore) hergestellt. Lösungen von Ascorbinsäure wurden unmittelbar vor Gebrauch angesetzt.

Alle Experimente wurden in einem CSTR bei konstanter Temperatur (298.0 ± 0.1 K) durchgeführt. Eine genaue Beschreibung des Versuchsaufbaus findet sich in Lit. [4–7]. Der Zustand der Reaktion wurde über die Messung des elektrochemischen Potentials mit einer Pt-Elektrode gegen eine Ag/AgCl-Referenzelektrode charakterisiert. Messwerte wurden in konstanten Zeitschritten von 0.1 s über einen Messverstärker und einen 16-bit-A/D-Wandler in einen Laborcomputer eingelesen. Wegen des zwischengeschalteten Messverstärkers werden die gemessenen Potentiale in dieser Arbeit in willkürlichen Einheiten angegeben.

Die Experimente wurden bei verschiedenen Fließgeschwindigkeiten und Rauschamplituden durchgeführt. Die Reaktionslösungen wurden mittels einer computergesteuerten, hochpräzisen Zweikanalpumpe in den Reaktor befördert. Kanal 1 enthielt $1.0 \cdot 10^{-3}$ M H_2Asc , $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 . Kanal 2 enthielt $4.0 \cdot 10^{-6}$ M Kupfer(II)-sulfat, $1.2 \cdot 10^{-4}$ M H_2SO_4 und 0.08 M Na_2SO_4 . Die Reaktorkonzentrationen nach dem Mischen, aber vor der Reaktion sind demnach: $[\text{H}_2\text{Asc}]_0 = 5.0 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 2.0 \cdot 10^{-6}$ M; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1.2 \cdot 10^{-4}$ M; $[\text{Na}_2\text{SO}_4]_0 = 0.08$ M.

Die Fließgeschwindigkeit wurde nach Gleichung (1) durch einen Laborrechner gesteuert.

Eingegangen am 28. Juni 2000 [Z15351]

- [1] L. Gammaitoni, P. Hänggi, P. Jung, F. Marchesoni, *Rev. Mod. Phys.* **1998**, *70*, 223–287; B. McNamara, K. Wiesenfeld, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 4854–4869; M. I. Dykman, D. G. Luchinsky, P. V. E. McClintock, N. D. Stein, N. G. Stocks, *Phys. Rev. A* **1992**, *46*, 1713–1716.
- [2] P. Jung, P. Hänggi, *Phys. Rev. A* **1991**, *44*, 8032–8042; K. Wiesenfeld, F. Moss, *Nature* **1995**, *373*, 33–36; T. Amemiya, T. Ohmori, M. Nakaiwa, T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3451–3454.
- [3] R. Benzi, G. Parisi, A. Sutera, A. Vulpiani, *Tellus* **1982**, *34*, 10–16; C. Nicolis, *Tellus* **1982**, *34*, 1–9; K. Wiesenfeld, *Phys. World* **1993**, *6*, 23–24; F. Moss, A. Bulsara, M. F. Shlesinger, *J. Stat. Phys.* **1993**, *70*, 1–512; A. D. Hibbs, A. L. Singsaas, E. W. Jacobs, A. R. Bulsara, J. J. Bekkedahl, F. Moss, *J. Appl. Phys.* **1995**, *77*, 2582–2590; J. J. Collins, T. T. Imhoff, P. Grigg, *J. Neurophysiol.* **1996**, *76*, 642–645.
- [4] A. Guderian, G. Dechert, K.-P. Zeyer, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4437–4441.
- [5] W. Hohmann, J. Müller, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 5388–5392.
- [6] A. Förster, A. Guderian, K.-P. Zeyer, G. Dechert, F. W. Schneider, *Int. J. Neural Sys.* **1996**, *7*, 385–391.

- [7] A. Förster, M. Merget, F. W. Schneider, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4442–4447.
- [8] A. V. Bazilchuk, P. E. Strizhak, *Theor. Exp. Chem. Engl. Transl.* **2000**, *36*, 95–100.
- [9] S. Kadar, J. Wang, K. Showalter, *Nature* **1988**, *391*, 770–772.
- [10] S. Fauve, F. Heslot, *Phys. Lett. A* **1983**, *97*, 5–7; R. F. Fox, *Phys. Rev. A* **1989**, *39*, 4148–4153; R. Bartussek, P. Hänggi, P. Jung, *Phys. Rev. E* **1994**, *49*, 3930–3939.
- [11] P. Jung, P. Talkner, *Phys. Rev. E* **1995**, *51*, 2640–2643.
- [12] J. E. Gentle in *Numerical Linear Algebra for Applications in Statistics*, Springer, Berlin, **1998**, S. 102–103; J. C. Nash in *Numerical Methods for Computers: Linear Algebra and Function Minimisation*, Adam Hilger, Bristol, **1990**, S. 30–48.
- [13] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, **1972**.

Bis(pentafluorophenyl)xenon, $\text{Xe}(\text{C}_6\text{F}_5)_2$ – ein homoleptisches Diarylxenon-Derivat**

Nicola Maggiarosa, Dieter Naumann* und Wieland Tyrra

Professor Herbert Jacobs zum 65. Geburtstag gewidmet

Als erstes Organoxenon(II)-Derivat wurde 1989 das $[\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}]^+$ -Ion in Form von Boraten synthetisiert.^[1, 2] In den folgenden Jahren konnten zahlreiche neue Xe-C-Verbindungen mit dem Strukturelement $[\text{Xe}-\text{C}]^+$ hergestellt und charakterisiert werden.^[3–8] Als bisher einzige $\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe}^{\text{II}}$ -Verbindungen mit zwei kovalenten Bindungen wurden $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeCl}$, $[(\text{C}_6\text{F}_5\text{Xe})_2\text{Cl}]^+[\text{AsF}_6]^-$ ^[9] und $\text{C}_6\text{F}_5\text{XeOCOC}_6\text{F}_5$ ^[10] beschrieben. Die Existenz einer Xe-Verbindung mit zwei Xe-C-Bindungen ist bisher nicht gesichert. Zwar wurde bereits 1979 die Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ beschrieben;^[11] diese Arbeit konnte jedoch nicht reproduziert werden und wird bis heute kontrovers diskutiert.

Untersuchungen über Substitutionen an XeF_2 ließen erwarten, dass die Synthese einer zumindest für einen spektroskopischen Nachweis ausreichend stabilen C-Xe-C-Verbindung ausgehend von Arylsilanen möglich ist, obwohl ältere Arbeiten an ähnlichen Systemen keine gesicherten Hinweise auf Verbindungen mit Xe-C-Einheiten lieferen.^[5, 12] Bei der Reaktion von XeF_2 mit Me_3SiCF_3 hatten wir die Bildung von C_2F_6 festgestellt, was sich mit einer intermediären Bildung von $\text{Xe}(\text{CF}_3)_2$ erklären lässt.^[13] Da Pentafluorphenylxenon-Derivate eine höhere thermische Stabilität als nicht-aromatische Perfluororganoxenon-Verbindungen aufweisen, haben wir die Reaktion von XeF_2 mit $\text{Me}_3\text{SiC}_6\text{F}_5$ untersucht.

[*] Prof. Dr. D. Naumann, Dr. N. Maggiarosa, Dr. W. Tyrra
Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
Fax: (+49) 221-470-5196
E-mail: d.naumann@uni-koeln.de

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.