



Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem
Villamosmérnöki és Informatikai Kar
Elektronikus Eszközök Tanszéke

Nagy átbecsátóképeségű nanokalorimetriás Lab-on-a-Chip platform vizsgálata

TDK-DOLGOZAT

Szerzők

Németh Márton, Egészségügyi Mérnök MSc
Pálovics Péter, Villamosmérnök BSc

Konzulensek

Ender Ferenc, Egyetemi Tanársegéd
Drozdy András, Doktorandusz

Budapest, 2013. október 25.

Kivonat

Az orvosbiológiai fejlesztések meghatározó iránya a nagy átbocsátóképességű bioanalitikai berendezések (HTS – High-Throughput Screening) fejlesztése. Az ilyen berendezések laboratóriumi körülmények között alkalmasak több tucat, esetleg több száz humán minta egyidejű vizsgálatára (pl. kórokozó jelenléte, vérkép eltérés, genetikai eltérés), vagy egy adott humán minta vizsgálatára több, különböző esetre (pl. különböző betegségekre jellemző kórokozók egyidejű vizsgálata ugyanazon a mintán).

Az ilyen vizsgálóberendezések szokásosan optikai elvű bioszenzorra épülnek, ami a célmolekulához kötődő fluoreszcens jelölőmolekulák kimutatására alkalmas. Az ún. jelöléses megközelítés alternatívájaként egyre több kutatócsoport foglalkozik jelölésmentes detektálási módszerek fejlesztésével. A jelölésmentes módszerek új lehetőségeket nyitnak a jelöléses módszerekkel (pl. jelöléses optikai) nem, vagy csak körülményesen kimutatható biomolekulák vizsgálatára. Az impedanciamérésen, impedancia spektroszkópián illetve elektrokémiai módszereken alapuló érzékelők mellett kiemelt szerep jut az úgynevezett kalorimetriás érzékelőknek, melyek a biokatalizátorok (pl. enzimek) működése során termelődő hőmennyiséget mérik.

A kalorimetriás berendezések hagyományosan alacsony áteresztőképessége az arányos méretcsökkentés illetve a mikrofluidika eszköztárának használatával nagyságrendekkel növelhető. A TDK dolgozat a nagy átbocsátóképességű kalorimetriás rendszerek alapvető konstrukciós kérdéseit tárgyalja:

- Enzimreakciók modellezése mikrofluidikai környezetben, falra, vagy nano-gyöngyre rögzített enzimekkel, csepp (droplet-) mikroreaktorban.
- A Lab-on-Chip alkalmazásnál releváns mintamennyiségek mellett a várható érzékenység, áteresztőképesség és felbontóképesség vizsgálata.

Az eszköz tervezéséhez meg kell határozni az enzimreakció által termelt hőt a csatornában. A feladathoz egyszerűsített kompakt modellt készítünk és az enzimkinetikai folyamatot kísérletekkel is verifikáljuk. Modellünk helyességét ANSYS FLUENT CFD szoftverrel ellenőrizzük. Első célkitűzésünk egy térfogati enzimreakció modellezése, majd összevetése a kompakt modellben számoltakkal, illetve a Michaelis-Menten modellel. További cél a kétfázisú csepp (droplet-) áramlás megvalósítása szimulációs környezetben. Végül a két problémát összekapcsolva multifizikai szimulációt tervezünk készíteni, mely közvetlenül a Lab-on-Chip eszközben lévő fizikai folyamatokat modellezi. Az eredményektől azt várjuk, hogy jó egyezést mutassanak az analitikus kompakt modellel, illetve a kísérleti mérési eredményekkel.

A Lab-on-Chip eszköz szimulációs vizsgálata során a MEMS (mikro-elektromechanikai rendszerek) eszközök tervezésére jellemző multidiszciplináris megközelítést alkalmazzuk.

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés, célkitűzések	4
1.1. A dolgozat helye a kutatásban	5
1.2. A mikrokaloriméterek mai lehetőségeinek áttekintése	6
1.3. A dolgozat célja	8
1.3.1. A vizsgált elrendezés	10
1.4. Modellezés lehetőségeinek áttekintése	10
1.4.1. Analitikus modellek	10
1.4.2. Kompakt modell	10
2. Elméleti összefoglaló	12
2.1. Folytonos közegek mechanikája	12
2.1.1. Megmaradási-tételek	13
2.2. Kétfázisú áramlások	14
2.2.1. Kétfázisú áramlások áttekintése	15
2.3. A szimulációs lehetőségek áttekintése	16
2.3.1. Kétfázisú áramlások CFD vizsgálata	16
2.3.2. Computational fluid dynamics (CFD)	20
2.3.3. Finite Volume Method (FVM)	21
2.3.4. Megoldók pontossága FLUENT-ben	22
2.3.5. Reakciókinetika FLUENT-ben	24
2.4. Reakciókinetikai összefoglaló	25
2.4.1. Enzimkinetika	26
2.5. Az enzim, mint bioszenzor	28
2.6. Hő- és tömegtranszfer	30
2.6.1. Konduktív anyagtranszport: A hővezetési és a diffúziós egyenletek	30
2.7. Abszorpció statisztikus fizikai leírása	31
2.7.1. Az abszorpció leírása	31
2.7.2. Abszorpció vizes oldat esetén	32
2.8. Kompakt modell működése	32
3. Eredmények volumetrikus reakció esetében	34
3.1. Végeselem szimulációs eredmények	34
3.1.1. Szimulációk ANSYS FLUENT-ben	34
3.1.2. Egycellás térfogati enzimreakció	36
3.1.3. Térfogati enzimreakció kétfázisú áramlással	39
3.2. Analitikus becslés eredményei	50
3.2.1. Michaelis-Menten modell közelítő megoldása	50
3.2.2. Hővezetési, és diffúziós karakterisztikus idők kör keresztmetszeten	50

3.2.3. Hőáram becslése	52
3.3. Kompakt modell eredmények	54
3.4. Enzimreakció mérésének eredménye	55
3.5. Összehasonlítás, értékelés	56
4. Eredmények felületi reakció esetében	58
4.1. Végeselem szimulációs eredmények	58
4.1.1. Egycellás felületi enzimreakció	58
4.1.2. Felületi enzimreakció kétfázisú áramlással mikrocsatornában	60
4.2. Numerikus modell	66
4.2.1. Numerikus modell eredmények	66
4.3. Összehasonlítás, értékelés	66
5. Összefoglalás, kitekintés	69
5.1. Célok, és eredmények	69
5.2. További fejlesztések	70
6. Függelék	72
6.1. A használt differenciál-egyenlet megoldási módszerek	72
6.1.1. Termodinamikai összefoglaló	75
6.2. A statisztikus fizika felépítése	77
6.3. Analitikus becslés eredményei kör keresztmetszetű peremfeltétel esetén, felületi reakcióra	79
6.3.1. Transzport kör keresztű csőben	79
6.4. Példa az FVM alkalmazására	82

1. fejezet

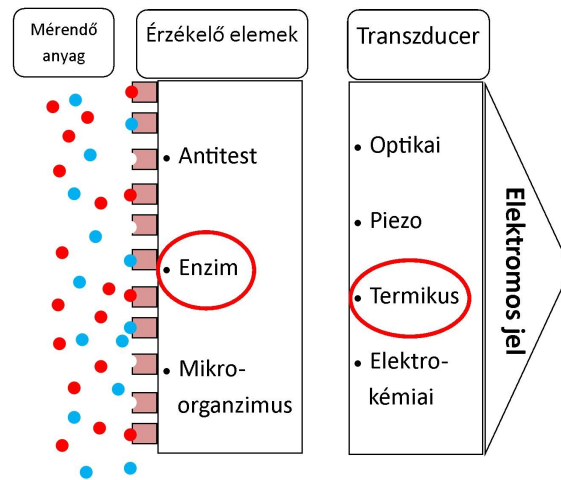
Bevezetés, célkitűzések

A dolgozat célja egy általános, orvosdiagnosztikai célú mikrofluidikai platform fejlesztésének és tervezésének támogatása. Az arányos méretcsökkentés fizikai effektusainak kiaknázásával lehetséges olyan eszköz gyártására, mely kis méretű, gyors, és akár az orvosi felhasználáshoz is elegendően pontos. A készülék működése a kalorimetria elvén alapszik. A feladatunk a leendő eszközben mérhető effektusok nagyságrendjének megadása, valamint erre építve a tervezési folyamatba illeszthető kompakt modell létrehozása. A mikro- és nanokaloriméterek esetén, az eszköz a bevitt anyag analitikai jellemzőit egy reakción keresztül, annak hőhatásának mérésével állapítja meg, míg a mért térfogat μl -es, illetve nl -es tartományban marad, így a szükséges mintamennyiség csökkenthető. Az eszközben egy néhány $100\mu\text{m}$ -es átmérőjű csőben (mikrocsatorna) kétfázisú áramlást hoznak létre. Az általunk vizsgált esetben az egyik fázis gáz, a másik vizes oldat. A kétfázisú áramlás egy speciális fajtáját, a droplet-áramlást valósítjuk meg¹, melyre jellemző, hogy a fázisok a cső tengelye irányában szeparáltak. Ezeket a folyadék darabokat cseppeknek, azaz dropletnek nevezzük, a cseppeket elválasztó gázfázisú darabokat pedig buborékoknak. A vizes fázisban szabályozott körülmények között lezajló biokémiai reakció révén minden egyes droplet úgynevezett *droplet mikroreaktor* valósít meg. A folytonos fázis cseppekre bontása speciális mikrofluidikai struktúrában történik. Megfelelő beállítások mellett biztosítható, hogy a cseppek azonos térfogattal rendelkezzenek. A cseppek önálló mikroreaktoroként működnek, ezért ezeken azonos mérések hajthatók végre egymás után tetszőleges alkalommal. Ennek következményeként a kis mintatérfogat ellenére a jel/zaj viszony jelentősen javulhat, ami végső soron lehetővé teszi a kalorimetriás megközelítést.

A bioanalitikai mérések alapelve 1.1. ábrán látható. Az analitikai jellemzőket kémiai reakció segítségével mérjük, ezek gyakran antitest-antigén, enzim-szubsztrát reakciók vagy nukleinsavak reakciói. A kémiai reakció lejátszódását jellemzően optikai, elektromos, vagy termikus eleven mérjük. Az érzékelő elemek jelközvetítésének módja szerint beszélünk *jelöléses* illetve *jelölésmentes* érzékelésről.

- jelöléses esetben nem közvetlenül a primer reakciót mérik, hanem egy annak hatására lezajló specifikus szekunder reakciót, melynek produktuma az alkalmazott transzducer által jól mérhető. A transzducer a szekunder reakció produktumkoncentrációját méri és alakítja elektromos jellé.
- jelölésmentes (label-free) vagy direkt esetben a reakció által a reakcióter valamely intenzív fizikai mennyiségében (hőmérséklet, vezetőképesség) előidézett változást mérik. A transzducer ezt a változást méri és alakítja elektromos jellé. A módszer egyértelmű előnye, hogy a jelöléses technika kaszkád reakciója által bevitt mérési bizonytalanság eltűnik, azonban a megfelelő érzékenység elérése rendszerint kihívás.

¹A szakirodalom erre az áramlástípusra a Taylor-áramlás vagy dugós-áramlás kifejezést használja. A biológiai alkalmazásban jobban elterjedt *segmented-droplet flow* elnevezéshez igazodva a dolgozatban a *droplet-áramlás* kifejezést is fogjuk használni.



1.1. ábra. A biológiai mérések alapelve

A mérés eredménye egy elektromos jel, melyet a mérőrendszer további egységei feldolgoznak. A feldolgozás alapvető lépése az elektromos jel szűrése, erősítése majd skálázása egy analitikai szempontból releváns mértékegységhez.

A bioanalitikai eszközök fejlesztésének alapvető törekvése az arányos méretcsökkentés által elérhető kisebb mintamennyiség és rövidebb mintafeldolgozási idő. Az integráltság fokának növelésével azonban egyre inkább előtérbe kerülnek a jelfeldolgozási kaszkád egyes elemeinek keresztcsatolása révén felmerülő problémák, melyek első sorban az eszköz érzékenységét ronthatják. Az említett keresztcsatolásokat ezért már az eszköz tervezése során figyelembe kell venni.

1.1. A dolgozat helye a kutatásban

Korunk egyik kiemelkedő kutatási területe foglalkozik az arányos méretcsökkentés által elérhető nagy-integráltságú rendszerek tervezési kérdéseivel. Különböző funkciójú elektronikai blokkok (CPU, digitális jelfeldolgozás, analóg jelkondíció, memória) szilícium alapú integrálása adja a System-on-a-Chip (SoC) technológia alapötletét. A mechanikai rendszerek arányos méretcsökkentése által kifejlesztett új eszközök összefoglaló neve a MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems). Folyadékokkal operáló MEMS rendszereket mikrofluidikai rendszernek nevezzük. A Lab-on-a-Chip (LoC) eszközökben lehetséges bioanalitikai funkcionalitások integrálása egy hordozóra mikrofluidikai módszerek használatával. Elektromos (pl. SoC), optikai, mechanikus (MEMS), biológiai (pl. LoC) alrendszerek egy tokba való integrálását értjük a System-on-Package (SoP) eszköz alatt [1]. A SoP eszközök tervezésének alap gondolata a különböző fizikai tartományokban (elektromos, termo dinamikai, optikai, áramlási, mechanikus stb.) leírható alrendszerek tervezésének összecsatolása a lehető legmagasabb elvonatkoztatási szinten [2].

A SoP tervezési sémája a az 1.2. ábrán látható. A digitális áramköri tervezés klasszikusnak mondható útja a HDL leírástól a gyártásig terjed (top-bottom módszer). A MEMS tervezési folyamat (bottom-up módszer) kész alkatelemekből építkezik. A MEMS eszköz végelem szimulátorral (FEM szimuláció) vizsgálható. A két tervezési folyamat összekapcsolása a regiszter-átviteli szinten történik a MEMS eszköz redukált modelljének (pl. kompakt modell) előállításával. A redukált modell a működést leíró egyenletrendszer szintjén egy speciális HDL nyelven (pl. VHDL Analog Mixed Signal) ábrázolható. A redukált modell használata nagyságrendekkel csökkenti a tervezési iterációs időt a FEM szimuláció² használatához

²Ezen a helyen a FEM, mint végelem szimuláció minden olyan módszerre vonatkozik, ahol a modell leírása a geometria diskretizálásán alapul.

képest.

A dolgozat orvosi diagnosztikai célú Lab-on-a-Chip mikrofluidikai eszköz, mint SoP rendszer tervezési módszerével foglalkozik. A dolgozat célja az ábrán pirossal kiemelt modellredukciós lépés megvalósítása nanokalorimetriás elvű droplet mikroreaktor LoC eszközök esetére. A kérdéskör tanulmányozása azért különösen időszerű, mert a probléma (kétfázisú áramlás és biológiai reakció multidomén modellezése) kezelése végeelem módszerekkel több napos (hetes) iterációs időt igényel. A dolgozatban bemutatjuk a problémát leíró végeelem modellt, illetve az analitikai megfontolások alapján készített enzimatikai kompakt modellt. Az enzimatikai modell kísérletes és szimulációs validációját követően bemutatjuk az enzimatikai modell egy lehetséges összekapcsolását a tanszéken már kifejlesztett droplet-hőtranszfer modellel.

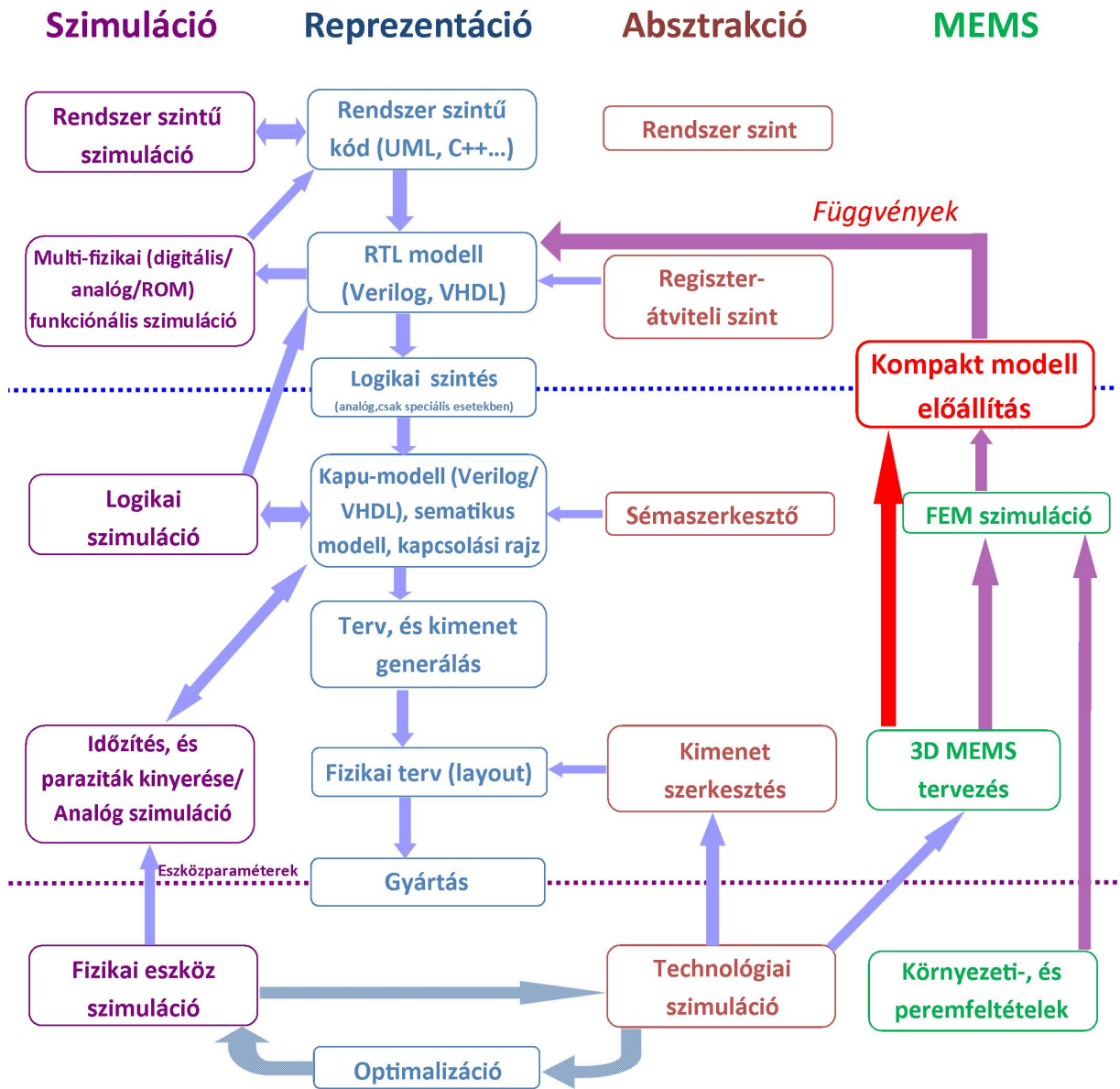
A kompakt modell kimenete a kezdeti és peremfeltételektől, időtől és helytől függő függvények, melyek a digitális és analóg alrendszereket leíró modell térben reprezentálhatók. Ezzel lehetséges a gyártandó eszköz tervezési, tesztelési eljárásait az elektromos tervezési folyamatnak megfelelően kezelni. A lehetséges alkalmazást jól példázza a bioreakció, a droplet mozgása, integrált hőmérő szenzor illetve az on-chip mérőerősítő hűdisszipációjának és jel-zaj viszonyának együttes kezelése. Ezek vizsgálata eddig külön-külön zajlott.

1.2. A mikrokakoriméterek mai lehetőségeinek áttekintése

A mikro-, és nanokalorimetriás eszközök működési elvével kapcsolatban rengeteg irodalmi példát találhatunk. Mikrokakorimetriai területen gyártási és tanulmányozási szempontból relevánsak a [4], [5], [6], [7], [8] cikkek, nanokaloriméterek tanulmányozásával foglalkoznak a [9], [10], [11] irodalmak. Bár a nanokalorimetriás mérési eljárások jelenleg az alacsony hőmérsékletű rendszerekben bevettek [12], [13], komoly erőfeszítések mutatkoznak arra, hogy ezeket általános körülmények között alkalmazzák [14], [15]. Az alkalmazások tekintetében az élő tudományok területéről példa a véredények és egyéb alkatrészek mozgásának leírása vérben [16], [17]. A tanszéken is kutatott optikai szeparációt tárgyalják [18] és [19] cikkeiben.

A dolgozat témájához igen közel álló, biológiai makromolekulák reakcióinak mikrokakorimetriás méréssel foglalkozó publikációk születtek az elmúlt néhány évben, ezek közül emblemikus a: [20], [21], [22] az általunk elképzelt elrendezéshez nagyon hasonlót terveznek [23], a mikrokakorimetriás mérési eljárásokról magyar-érdekltségű összefoglaló is készült [24]. Konkrét orvosi alkalmazásokban is akad néhány példa, csak a legfrissebbeket említve a [25] az aspergillus kimutatását célozta meg mikrokakorimetriás eljárással. A [26] pedig a lymphociták növekedését kíséri figyelemmel mikrokakorimetriás módszerrel, mely a daganat azonosításának patológiás alkalmazása lehet. A toxikológia területén végzett vizsgálatokról szól a [27], ezzel képesek például a podophylloxin (PPT) koncentrációját igen kis térfogatból meghatározni.

A mikrokakorimetriás méréseknél a mérési elrendezések igen változatosak lehetnek, általánosan elterjedt módszer, hogy a mikroreaktorban a reagensek összeadásával reakciót hoznak létre, ezt cseppekre bontják [28], és ennek hőeffektusait vizsgálják [29]. Egy másik elrendezés szerint a különböző reagensek egymás utáni cseppekben foglalnak helyet, és a reakciót ezek összeadásával indítják meg [30]. Az ilyen rendszerek használatához a lehetséges felhasználónak rendelkeznie kell a mérendő oldaton kívül valamilyen reagenssel is. Ezt kikerülendő létezik olyan elképzelés, miszerint olyan reaktort vizsgálhatunk, melyben az enzimreakció nem igényel utánpótlást. Ezt úgy oldhatjuk meg, hogy az enzimet a reaktor falára felviszük, így az nem jut ki a rendszerből, mivel reakció végén eredeti formájában előáll. A reakció utólagos kvantitatív leírásához a mikroreaktor hőmérsékletét kell mérni. A hőeffektus mérésére több lehetőségünk is van, elterjedt a thermopile vagy termisztor érzékelő használata. Fontos azonban előre leszögezni, hogy a hőmérsékletemelkedés mértéke nagyon alacsony, az ezzel kapcsolatos problémákat az Elektronikus Eszközök Tanszékén Takács Gábor, és Ender Ferenc doktoranduszok vizsgálták.



1.2. ábra. Az SoP tervezési folyamat, benne a MEMS tervezéssel, és pirossal az új módszer helyével [3]

Ha az enzimreakció volumetrikusan megy végbe, akkor a mérendő oldaton kívül szükségünk van reagens oldatra is. Ekkor a mikrofluidikai rendszerben azokat össze kell adni, melyre kész elrendezések találhatóak [31], [32]. A rengeteg mérési elrendezésen kívül további variációs lehetőség, hogy a reagenst milyen formában juttatják be a rendszerbe. Az említett, a cseppek egyesítésén alapuló eljárás leginkább a gyors reakció esetén célravezető, hiszen ekkor pont a hőmérsékleti szenzor előtt hozható létre a reakció, így a mérés igen pontos lehet. Egy másik lehetőség, hogy a mérendő oldatba a reagenseket úgynevezett nanogyöngyökre rögzítve visszük be. A nanogyöngy egy olyan szilárd, általában gömb alakú műanyagdarab, melynek mérete 500 nm alatt marad, ezért a nanogyöngy a folyadékkal szuszpenziót képez, azaz a nanogyöngyök akár órákig is oldatban maradhatnak. A nanogyöngyökre felvitt reagens esetén a reakció csak a nanogyöngyök felületén zajlik le. Emiatt ez a megoldás valószínűleg a gyorsabb enzimreakciók esetén működik jól.

1.3. A dolgozat célja

A mikrokcaloriméterek irodalmi áttekintése alapján a megvalósításhoz két elrendezés lehet célravezető. Az egyik, hogy a bioszenzorként működő enzimeket a cseppbe juttatva térfogati reakciót hozunk létre. Ebben az esetben az enzim stabilabb viselkedést mutat, ha szilárd fázishoz (nanogyöngyhöz) rögzített. A másik lehetőség, hogy az enzimeket a falhoz rögzítjük, és ekkor csak a fal mentén játszódik le a reakció. Utóbbi azért lehet előnyös, mert a falhoz kötött enzimek újra felhasználhatóak.

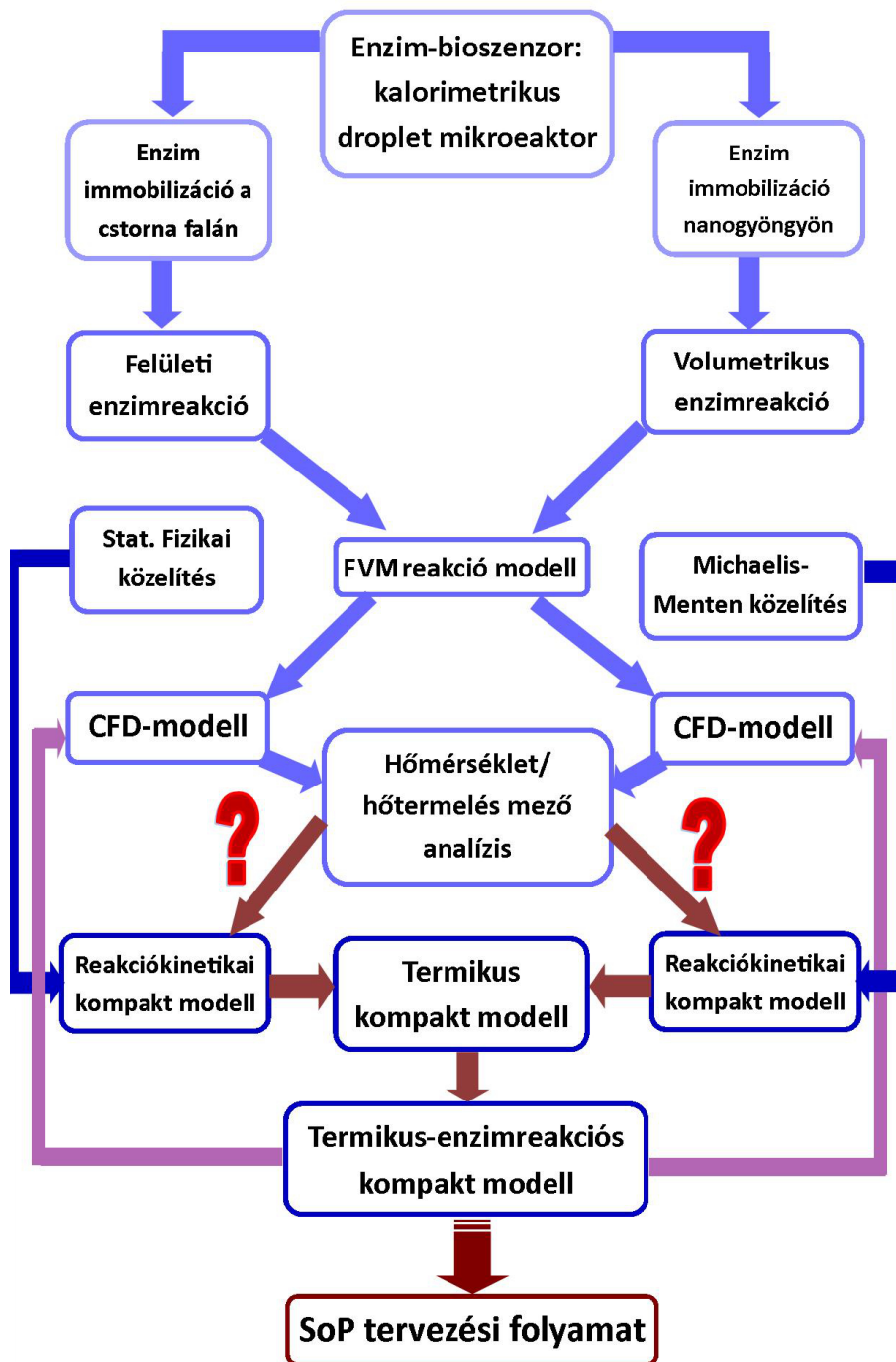
A dolgozat célja egy megvalósíthatósági tanulmány készítése. Ennek érdekében analitikus, numerikus, és szimulációs becslést adunk a térfogati, valamint a felületi enzimreakció hőeffektusainak nagyságrendjére. A dolgozat keretein belül a szimulációs és numerikus modellek megalkotásán túl, az Elektronikus Eszközök Tanszékén megalkotott termikus kompakt modellt is verifikáljuk. A dolgozat elkészültével komoly rálátásunk lesz arra, hogy az eszköz milyen módszerrel, milyen reakciókkal működhet, valamint, hogy milyen nagyságrendű analitikai kimutatásra lesz alkalmas. Végül összefoglalás képpen a további kutatás-fejlesztés irányát javasoljuk.

A kutatás folyamatát az az 1.3. ábrán láthatjuk. A bioszenzort (enzim-szubsztrát), a mérési elvet (kalorimetria) és a mikrofluidikai platformot (droplet mikroreaktor) adottnak tekintjük. Mint arra már rámutattunk, az enzimet célszerű szilárd fázishoz rögzíteni. A dolgozatban két esettel foglalkozunk:

- A falra rögzített enzimek esetén *felületi reakcióról* beszélünk. A mozgó vonatkoztatási rendszerben (droplet) lezajló enzimatikai reakció modellezésére statisztikus fizikai megközelítést választottunk. A konfiguráció végelem modellezéséhez Finite Volume Method (FVM) módszert használtunk.
- A droplet belsejében lejátszódó reakció esetén az enzimeket nanogyöngyre rögzítik. A reakció ekkor volumetrikus (térfogati) jellegű, melynek leírásához egy általános enzimkinetikai modellt, a Michaelis-Menten közelítést használtuk. A konfiguráció végelem modellezéséhez szintén Finite Volume Method (FVM) módszert választottunk.

A FVM reakciókinetikai és fluid dinamikai modell összekapcsolásából kapott Computational-Fluid-Dynamics (CFD) modell eredményei szolgáltatják a két konfiguráció tranziens hőtermelés és hőmérséklet értékeit. A későbbiekben ezeket az eredményeket használjuk verifikációs célból. Az analitikai megfontolásokon alapuló Michealis-Menten modell időfüggő hőtermelés adatot szolgáltat, melyet a CFD modell, és mérés alapján validáltunk. A hőmérséklet mező úgy kapható meg, hogy a reakciókinetikai modellt és a termikus kompakt modellt összekapcsoljuk. Az így kapott eredményt szintén a CFD modell validálja.

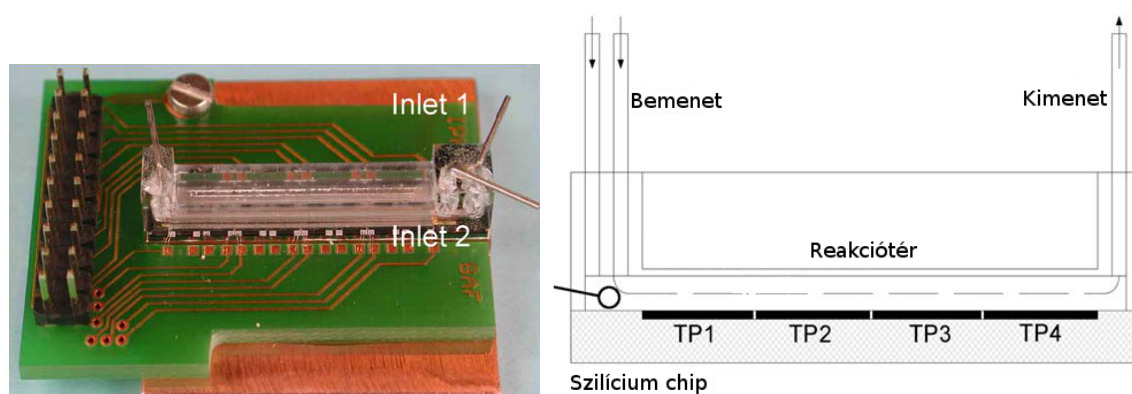
A két út közül a modell egyesítést csak abban az esetben végeztük el, ahol a megvalósíthatósági szempontok teljesültek. Vizsgálataink azt mutatták, hogy a volumetrikus megközelítés határfoka nagyságrendekkel jobb lehet. Az így kapott egyesített kompakt modell a SoP tervezési folyamatba illeszthető.



1.3. ábra. A kutatás folyamata

1.3.1. A vizsgált elrendezés

A vizsgálandó eszköz egy mikrokaloriméter, melyben egy mikrocsatornában valamilyen enzimreakció játszódik le, melynek hőeffektusát a kezdeti és végső hőmérséklet különbségével mérhetjük. Egy másik lehetőség, hogy iker-csatornát hozunk létre, és míg az egyikhez adunk reagenst, a másikhoz nem, így differenciális hőmérsékletet lehet mérni. Ez a mérési elrendezés a külső termikus zajokat nagy mértékben csillapítja. A modellezendő eszköz ennél jóval egyszerűbb. A modellben egy csőben kétfázisú áramlás jön létre, és a vizes fázisban enzimreakció zajlik le, melyhez az enzim vagy az oldatban, vagy a falon foglal helyet. Az oldatban lévő enzimek viselkedése jól közelíti a nanogyöngy szuszpenzióban lévő enzimek viselkedését. Utóbbit méréssel ellenőriztük. A modellezéssel lehetőségünk van a hőmérséklet folyamatos követésére. A csatornát polidimetilsiloxánból (PDMS) alakítják ki, ami egy szilikon-bázisú szerves polimer. Erősen hidrofób tulajdonságokkal rendelkezik, termikus és egyéb tulajdonságai jól ismertek. A leendőhöz hasonló eszköz, illetve elrendezés található az 1.4(a) illetve az 1.4(b) képeken.



(a) Tokozott kísérleti eszköz

(b) Kísérleti elrendezés vázlata

1.4. ábra. Folyamatos áramlású mikrokaloriméter szilícium hordozón kialakított thermopile (TP) érzékelőkkel [6]

1.4. Modellezés lehetőségeinek áttekintése

1.4.1. Analitikus modellek

Az analitikus modellek felállításánál megpróbáljuk a releváns effektusokat feltérképezni, ezzel együtt nagyságrendi becsléseket adni. A mai mérnöki gyakorlatban ennek az eljárásnak csak ritkán vagy helye, mert önmagukban általában kvantitatív számolásra az analitikus modellek nem alkalmasak. Azonban jó szolgálatot tesznek, ha gyorsítani akarunk a tervezési folyamatokban. Ekkor ugyanis elegendő csak a vezető nagyságrendet, vagy nagyságrendeket modellezni, és a többit a szimulációkból ki lehet hagyni. Annak eldöntésére, hogy mik lehetnek a vezető nagyságrendek, nem határozható meg szimulációs eljárással, mert azok nem kezelik a paramétereiket.

Mikrokaloriméterek analitikus leírásánál figyelembe vesszük a hővezetést, a diffúziót, a konvektív hő-, és tömegtranszfert, az abszorpciót, mely utóbbihoz statisztikus fizikai modellt készítettünk. Az analitikus modell eredményeit a kompakt modellezés kapcsán felhasználjuk.

1.4.2. Kompakt modell

A kompakt modellezés az analitikus modell és a multifizikai szimuláció előnyeit egyesíti. Valójában a kompakt modell egy olyan multifizikai modellt, mely kizárólag a releváns effektusokat és a csatolási együt-

thatókat veszi figyelembe, és ezzel végez egy multifizikai szimulációt. Ennek előnye a multifizikai szimulációval szemben a sebesség. A multifizikai szimulációk futtatása nem ritkán napos-hetes processzor-időt vesznek igénybe, de az általunk vizsgálthoz hasonló probléma esetén publikált 1460 órás processzoridő is [33]. Az analitikus modellel szembeni előny, a viszonylagos pontosság. A kompakt modell a releváns effektusokat és csatolási állandókat nem csak előre preparált, magas szimmetriájú peremfeltételek esetében képes megoldani. A kompakt modellezés egyik technikai megoldása, hogy az analitikus modelltől kapott differenciál-egyenlet rendszert egymáshoz csatolt villamos-rendszerek sorozataként értelmezzük, majd azt az ismert megoldókkal megoldjuk. Ez az eljárás általában sikeres, de elképzelhető, hogy a helyes végeredményhez egyéb intuitív módosítások szükségesek. Ezek a modellek a mikrofluidikában nem példa nélküliek [34], de ezek általában az elektromos, vagy áramlási tulajdonságokkal foglalkoznak. A kompakt modell elektromos áramkörtől való felépítése lehetővé teszi a közvetlen beágyazást más elektronikai tervező közegekbe. Ez különösen hatékony módja a tervezésnek.

A modelleket verifikálni kell. A verifikálás történhet már ismert és megbízható modellekkel, vagy valós kísérlettel is. Ebben a dolgozatban, csak a FLUENT-tel végzünk verifikációt, ugyanis az elvégzett kísérlet csak a kompakt modell hőtermelési bemenetének igazolására, azaz a kémiai modell igazolására szolgál.

2. fejezet

Elméleti összefoglaló

2.1. Folytonos közegek mechanikája

Folytonos közeg mechanikája alatt olyan anyag mozgásának leírását értjük, melynek alakja változtatható. A leíráshoz bevezetjük a (tömeg)sűrűség fogalmát. A sűrűség egy vektor-skalár függvény, melyre igaz, hogy bármely kis térfogat esetén

$$dm = \rho(\underline{r})dV, \quad (2.1)$$

ahol m a tömeg, ρ a sűrűség, és V a térfogat. Ezek szerint bármely anyagdarab tömege

$$m = \int_V \rho(\underline{r})dV \quad (2.2)$$

integrállal megadható. A tömegpontok azonosítása indexeléssel történhet, mivel a pontok mozognak, az aktuális koordináta nem jó index. Ezért vegyük a koordinátákat valamilyen t_0 időpontban. Ekkor az elmozdulás definiálható:

$$r(r_0, t) = r_0 + s(r, t), \quad (2.3)$$

ahol r_0 az indexelő koordináta, r a t időpontbeli koordináta, s az elmozdulás-mező. Fejtsük sorba s koordinátáit r koordinátái szerint:

$$s_i(x_j, t) = s_i(0, t) + s_{ik}x_k + \dots, \quad (2.4)$$

ahol az Einstein-konvenció szerint a kétszer előforduló indexekre összegzést értünk. A vizsgált pont környezetében a magasabb rendű tagokat elhagyhatjuk. Az s_{ik} elmozdulástenzor:

$$s_{ik} = \left(\frac{s_i(x_j, t)}{\partial x_k} \right) \Big|_{x_j=0}. \quad (2.5)$$

Az elmozdulástenzor felbontható egy szimmetrikus ϵ_{ik} , és egy antiszimmetrikus részre a_{ik} . Az antiszimmetrikus részről belátható, hogy egyszerű merev-test szerű forgást takar. A szimmetrikus rész diagonális elemei a megnyúlást, off-diagonálisai a torziót tükrözik. A sebesség-mezőt az alábbi definícióval vezethetjük be:

$$v(r, t) = \frac{\partial s(r, t)}{\partial t}. \quad (2.6)$$

A mozgási egyenletek felírásához szükségünk lesz az erők leírására is. A folyadéokra ható erőket két kategóriába soroljuk, egyrészt vannak térfogati erők, melyekre:

$$F = \int_V f(\underline{r})dV, \quad (2.7)$$

valamint felületi erők, melyekre

$$F = \int_{\partial V} \sigma(\underline{r})dA, \quad (2.8)$$

ahol σ a feszültséget jelenti. Részletesebb vizsgálatokkal kideríthető, hogy σ egy 3×3 tenzor.

2.1.1. Megmaradási-tételek

Legyen I valamilyen mérhető fizikai mennyiség. Ekkor a folytonos közegben felírható I megváltozása valamilyen térfogatban. A változást két féle képpen értelmezhetjük. Egyrészt vehetjük a térfogat határait állandónak, ekkor

$$\frac{\partial I}{\partial t} = \int \frac{\partial \rho_I}{\partial t} dV, \quad (2.9)$$

ahol ρ_I I térfogati sűrűsége. Másrészt vehetjük a térfogatot a közeggel együtt mozgóknak, ekkor

$$\frac{dI}{dt} = \int \frac{\partial \rho_I}{\partial t} dV + \oint_{\partial V} \rho_I v dA. \quad (2.10)$$

Ez utóbbit szubsztanciális deriválnak nevezzük. A második tagot Gauss-tétel segítségével átalakítva:

$$\frac{dI}{dt} = \int \left(\frac{\partial \rho_I}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_I v) \right) dV = \int \left(\frac{d\rho_I}{dt} + \rho_I \nabla \cdot v \right) dV. \quad (2.11)$$

Ez utóbbi valójában a kontinuitási egyenlet, megmaradó mennyiségek esetén a bal oldalon a forrásérték, jobb oldalon a szokásos $\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho v)$. Tömegre alkalmazva forrás nélkül:

$$\partial_t \rho + \nabla \cdot (\rho v) = d_t \rho + \rho \nabla \cdot v = 0, \quad (2.12)$$

Azaz a tömeg megmarad. A többi megmaradás felírásához vizsgáljuk meg azon mennyiségek időbeli változását, melyek arányosak a sűrűséggel, azaz legyen $\rho_I = A\rho$. Ekkor a szubsztanciális derivált:

$$\frac{dI}{dt} = \int \frac{\partial A\rho}{\partial t} + \nabla \cdot (A\rho v) dV, \quad (2.13)$$

a deriválásokat elvégezve és csoportosítva:

$$\frac{dI}{dt} = \int A \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho v) \right) + \rho \left(\frac{\partial A}{\partial t} + v \nabla \cdot A \right) dV. \quad (2.14)$$

Az első zárójeles tag a tömegmegmaradás miatt kiesik. Alkalmazzuk a szubsztanciális deriválást az impulzusra:

$$\frac{dP_i}{dt} = \int \rho \frac{dv_i}{dt} dV \quad (2.15)$$

Ez Newton II. miatt azonos az erőhatással:

$$\int \rho \frac{dv_i}{dt} dV = \int f_i d + \oint \sigma_{ij} dA_j. \quad (2.16)$$

Másrészt a (2.11)-t figyelembe véve és a felületi integrál divergenciává alakítása után:

$$\int \frac{\partial \rho v_i}{\partial t} + \frac{\partial \rho v_i v_j - \sigma_{ij}}{\partial x_j} = f_i \quad (2.17)$$

Ez az impulzusra felírt kontinuitási egyenlet. Tehát az impulzus forrása a térfogati erő, a divergencia alatti $\rho v_i v_j - \sigma_{ij}$ az impulzusáramsűrűség. Hasonló módon írható fel az impulzuszórára a megmaradási tétel, valamint az energiára:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho v_i v_i}{2} \right) + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\rho v_i v_i v_j}{2} - v_i \sigma_{ij} \right) = v_i f_i - \sigma_{ij} \frac{\partial \epsilon_{ij}}{\partial t}, \quad (2.18)$$

így az energia-áram sűrűségnek megváltozása a bejövő energiaáramtól, a térfogati erők teljesítményétől, és a deformációs munkától (sorrendben) változik az időben.

2.2. Kétfázisú áramlások

Tekintsük a (2.17) egyenletet lokálisan, és alakítsuk át σ_{ij} feszültségtenzort úgy, hogy a nyomát leválasszjuk. Így:

$$\sigma_{ij} = \delta_{ij} \frac{\sigma_{ii}}{3} + T_{ij}, \quad (2.19)$$

és vezessük be $\pi = -\sigma_{ii}/3$ „nyomást”, ezzel a mozgásegyenlet:

$$\rho \frac{dv_i}{dt} = f_i + \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_j} - \delta_{ij} \frac{\partial \pi}{\partial x_j}. \quad (2.20)$$

Ha feltesszük, hogy az anyag izotróp folytonos Newtoni folyadék, a feszültségtenzor arányos a deformációtenzonnal, valamint hogy $\partial_i T_{ij} = 0$, akkor összenyomhatatlan közegre

$$T_{ij} = \eta \left(\frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} - 2\delta_{ij} \frac{\partial v_k}{3\partial x_k} \right), \quad (2.21)$$

ahol η a viszkozitás. Az előzőt a mozgásegyenletbe helyettesítve, vektoros formában:

$$\rho \frac{d\mathbf{v}}{dt} = \underline{f} - \nabla \underline{p} + \frac{\eta}{3} (\nabla \circ \nabla) \mathbf{v} + \eta \Delta \mathbf{v} \quad (2.22)$$

Navier-Stokes egyenletet kapjuk. Ennek legegyszerűbb megoldása a kör keresztmetszetű csőben kialakult stacionér lamináris áramlás, ekkor

$$\frac{\eta}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dv}{dr} \right) = \frac{dp}{dz} \quad (2.23)$$

egyenletet kell megoldanunk a falon $v = 0$, és $\frac{\partial v}{\partial z} = 0$ feltételek mellett. Előbbi a határréteg tapadását, utóbbi a stacionér áramlási teret biztosítja. A megoldás, ha $\frac{dp}{dz}$ nem függ r -től,

$$v = -\frac{r_0^2}{4\eta} \frac{dp}{dz} \left(1 - \frac{r^2}{r_0^2} \right) \quad (2.24)$$

parabolikus profil. Az áramlási tér ritkán számítható ilyen egyszerűen. legtöbbször numerikusan oldják meg a Navier-Stokes-egyenletet. A numerikus megoldások eredményeként általában néhány jól definiált dimenzió nélküli számot szokás megadni. A továbbiakban ezekből választunk néhány számunkra fontosat.

Az első a Reynolds-szám:

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\mu}, \quad (2.25)$$

A Reynolds-szám az áramlás minőségét illetően nyújt felvilágosítást, ha kellően kicsiny (< 1500) az áramlás lamináris, mert a fajlagosan nagy sűrűdés a dinamikai rendszert adott fixpontban tartja. A mikro-kalorimetriában a kis keresztmetszetek miatt a Reynolds-szám általában kicsi. Egy másik fontos jellemző a kapilláris-szám, definíciója:

$$Ca = \frac{\mu v}{\sigma}, \quad (2.26)$$

ahol σ a felületi feszültség két fázis között. A kapilláris-szám azt adja meg, hogy milyen a viszony a térfogati és felületi erők között. Ha ez a szám kicsi, a felületi erők dominálnak. A konvektív- és konduktív hővezetés viszonyát jellemző szám a Nusselt-szám:

$$Nu = \frac{q D_h}{\lambda (T_{fal} - T_{foly})}, \quad (2.27)$$

ahol q a hőáram fluxusa, λ a hővezetési együttható, D_h a hidrodinamikai átmérő, T_{fal} és T_{foly} a fal, és a folyadék hőmérséklete. Arról van tehát szó, hogy a szilárd felszínen kialakuló áramlás mekkora hőt képes

elszállítani egységnyi hőmérséklet-különbség hatására, ahhoz képest, mintha az áramlás nem alakulna ki (álló folyadék). Így a Nusselt-szám a konvektív és a konduktív hőtranszport viszonyát adja meg:

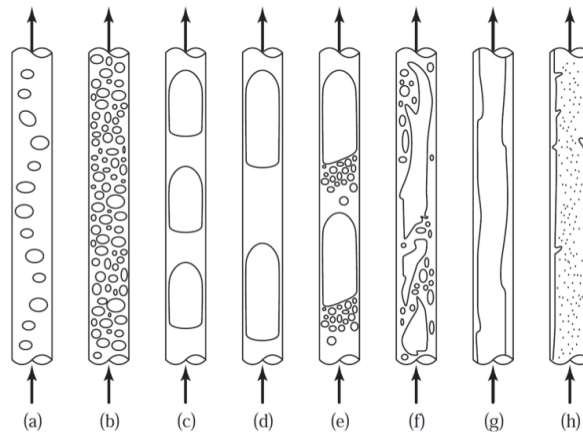
$$Nu = \frac{q_{konv}}{q_{kond}}, \quad (2.28)$$

Teljesen kifejlett lamináris áramlásnál, állandó felületi hőátadás esetén a Nusselt-szám értéke: 4,36 kör keresztmetszetre. [35]

2.2.1. Kétfázisú áramlások áttekintése

Kétfázisú áramlás esetében a homogén folyadék vagy gázáram helyett két anyag (fázis) vesz részt az áramlásban. Ez általában folyadék és gáz, de lehet folyadék-folyadék is (például olaj és víz). Számunkra a folyadék-gáz eset fontos, a továbbiakban ezzel foglalkozunk.

Egy kis keresztmetszetű hengeres csőben (kapilláris) kialakuló kétfázisú áramlás több típusú lehet [36].



2.1. ábra. [36] (a,b): buborékos áramlás, (c,d): Taylor-áramlás, (e): átmenet a Taylor- és habzó áramlás között, (f): habzó áramlás, (g): vékony filmes áramlás, (h): gyűrűs áramlás

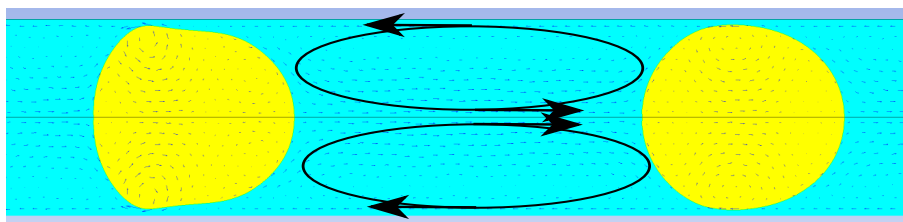
A 2.1 ábrán ezeket a típusokat láthatjuk. Az, hogy melyik áramlástípus alakul ki, a két fázis bemeneti sebességétől függ.

A kutatások nagy része a 2.1 ábrán felsorolt típusok közül a Taylor-áramlással foglalkozik és szimulációinkban mi is ezt állítjuk elő. A következőkben ezt tárgyaljuk.

Taylor-áramlás

Ilyen áramlásnál a buborék majdnem teljesen kitölti a csatorna keresztmetszetét. A buborék és a fal között vékony folyadékréteg van. Az egymás után jövő buborékok szétválasztják a folyadékrészeket, melyeket a továbbiakban ezért cseppeknek hívunk. A cseppek egymástól – a köztük lévő buborékokkal – el vannak választva, így egy-egy kicsi kémcsőhöz hasonlóan használva őket, lehetőség nyílik bennük különböző kémiai reakciók és biológiai mérések elvégzése. Mikrocsatornában, kis mérettartományban (csőátmérő néhány $100 \mu\text{m}$) a cseppek térfogata igen kevés, ezzel lehetőségünk adódik kis mennyiségű mintákkal (akár egyetlenként) mérni. A kis csepptérfogatból következően egyúttal nagyszámú mérést végezhetünk el [37].

A Taylor-áramlás szeparációs tulajdonsága mellett további előnye a cseppekben és buborékokban kialakuló köráramlás [37, 38]. Emiatt a keresztirányú hővezetés a fal irányában sokkal jobb, mint egy megegyező paraméterű lamináris áramlásé, az átlagos Nusselt-szám akár 2.4-szer nagyobb lehet [38, 39]. Ez a tulajdonság több esetben hasznos, egyrészt az előbb említett biológiai mérésekben (jó hőátadás a fal irányában és a cseppekben jó keveredés), másrészt hűtési célokra is alkalmas (például az elektronikában).



2.2. ábra. [40] Egy szimuláció eredménye: Az ábrán a Taylor-áramlás csepp (és buborék) fázisaiban kialakuló köráramlást láthatjuk (a buborékkal együtt mozgó vonatkoztatási rendszerből ábrázolva).

2.3. A szimulációs lehetőségek áttekintése

2.3.1. Kétfázisú áramlások CFD vizsgálata

A Taylor-áramlással kapcsolatos kutatások két részre bonthatóak:

- Kísérleti mérések
- CFD (Computational Fluid Dynamics) - numerikus áramlástani szimulációk

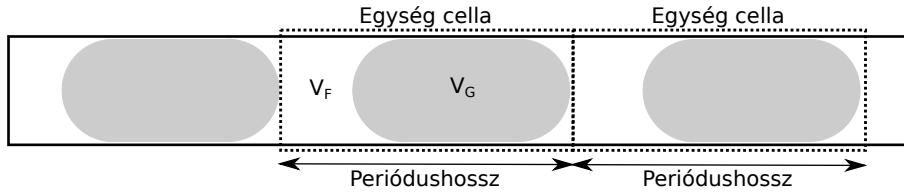
Az irodalomban mindkét módszerre számos példát találtunk. A szimulációs modellek eredményei gyakran kerültek összevetésre a kísérleti mérésekkel jó egyezést mutatva [41]. A Taylor-áramlást elsősorban szimulációval vizsgáljuk. A szimulátorok lehetnek saját készítésűek, vagy kereskedelmi szoftverek (ANSYS FLUENT, ANSYS CFX, TransAT, stb.).

Az irodalomból hasznos segítséget jelentettek [42, 43, 33, 41] cikkek, mert ezekben - mint esetünkben is - a kétfázisú áramlások vizsgálatára ANSYS FLUENT szoftvert használtak. A cikkeket író csoport szimulációs eredményeiket összevetette mások kísérleti eredményeivel, illetve saját mérésekkel validálták őket [41]. A kapott eredmények jó egyezést mutattak a mérésekkel, így ezen irodalmak referenciának vehetők CFD modelljeink beállításához. A továbbiakban ezekből a cikkekből foglaljuk össze a szimulációhoz szükséges elméleti tartalmat és beállításokat.

Szimulációs geometria

A szimulációt egy-, két-, vagy háromdimenziós tartományon végezzük el. A dimenziószám növekedése exponenciálisan növeli a szükséges cellák számát, és ezzel együtt a futási időt. Problémánkban egy egyenes, kör keresztmetszetű, hengerszimmetrikus mikrocsatornát modellezünk. A valóság legjobb közelítése az, ha a szimulációt a három dimenzióban (a csatornát a szoftverben három dimenzióban megrajzolva) végezzük el. Esetünkben ez a módszer, ahol időfüggő (nem stacionárius) folyamatokat vizsgálunk, nagyon nagy számítási igényű lenne. Egyszerűbb, és azonosan jó megoldás a cső hengerszimmetriáját kihasználva kétdimenziós axiszimmetrikus szimulációt készíteni. Az axiszimmetrikus szimuláció számításigénye azonos hálósűrűség mellett jóval kisebb, mint a háromdimenziós eseté, ezért elfogadható sebességgel futtathatjuk. Fontos kérdés, hogy milyen hosszú csövet modellezünk. Ez függ:

- A kétfázisú áramlásunk periódushosszától. Ez például két szomszédos buborék elejének a távolságaként definiálható. Az ehhez tartozó csőtér fogatot nevezük egységcellának. Az elnevezés abból ered, hogy teljesen kifejlett áramlás esetén ez a cella ismétlődik az áramlásban. A 2.3 ábrán ezt szemléltettük.
- A buborékok számától, mely a teljesen kifejlesztett áramláshoz szükséges.
- Az egy buborék által megtett úttól, ami után a buborék alakja már nem változik, a cseppben lévő áramlási és hőmérsékletmező pedig teljesen kifejlett lesz.

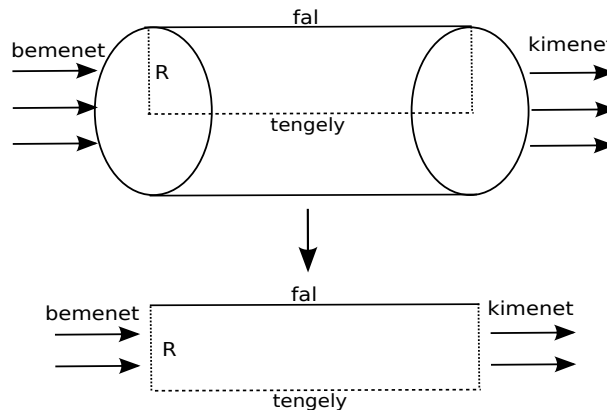


2.3. ábra. Az egységcella és periódushossz értelmezése

Mindezek tekintetében a csőhosszt érdemes a periódushossz többszörösére választani. Minél hosszabb a cső, annál biztosabban teljesül, hogy a cső vége fele teljesen kifejlett áramlást láthatunk. A pontos hosszt csak becsülni lehet: tapasztalataink szerint a periódushossz 3-4 szeresénél már kialakulhat a kifejlett áramlás. A hosszú cső azonban megnöveli a futási időt, a számítási pontok száma és a szimulálandó időintervallum növekedése miatt (hosszabb csövön több idő kell, míg a buborék végigmegy). Legegyszerűbb közelítésben, azonos hálósűrűségnél, ha az l_0 -t $l_1 = xl_0$ ($x > 1$) hosszra növeljük, akkor a futási idő x^2 -szeresére növekszik. Szimulációinkban ezen szempontok alapján kompromisszumra törekedtünk: a rövidebb futási idő érdekében igyekeztünk minél kisebb periódushosszakkal számolni úgy, hogy közel kifejlett áramlás legyen a cső végő szakaszán.

A gyakorlatban a kétfázisú áramlást ún. *T-mixer*-ben állítják elő, melynek lényege, hogy a különböző fázisok különböző csövekből indulnak, majd a csöveket összevezetik egy közös csőbe. Ebben a csőben a két fázis váltakozva jut be, így itt az áramlás már kétfázisú lesz. A több cső miatt ez a rendszer nem axiszimmetrikus, így kétdimenziós szimulációban a kétfázisú áramlást ezzel a módszerrel nem állíthatjuk elő, más megoldás szükséges. A [33] irodalomban ügyes trükköt alkalmaznak ennek kiváltására: az axiszimmetrikus cső bemenetén (speciális peremfeltétel segítségével) felváltva engedik a csőbe a fázisokat, úgy, hogy a beengedett fázistérfogatok és sebességek a kívánt nagyságúak legyenek. Ezzel a kísérletekkel azonos tulajdonságú áramlást hoznak létre a szimulációban. A leírt módszert (kissé módosítva) mi is alkalmaztuk.

Összegezve: Szimulációinkban axiszimmetrikus két dimenziós modellt fogunk használni, ahol a szimulációs tartomány egy téglalap. A téglalap peremei a 2.4 ábrán láthatóak. A szimulációs csőhossz minimum egy periódushossz háromszorosa, de ennél hosszabb is lehet. A csőhossz növelésével azonban a számítási igény gyorsan emelkedik.



2.4. ábra. A háromdimenziós probléma vizsgálata kétdimenzióban a hengersizimetriát kihasználva

Hálógenerálás

A numerikus egyenletek megoldásához (FVM módszer) szükséges a tartomány kis térfogatokra bontása. (Két dimenzióban természetesen a térfogatok helyett felületek lesznek). Itt két kérdés is felmerül:

- Milyen geometriájú legyen a háló (a véges térfogatok) alakja?
- Mekkora legyen a hálófelbontás?

Az első kérdés megválaszolásához a felületi feszültség számolása adhat választ. A két fázis határán szükséges a felületi feszültséggel számolni, mert ez határozza meg a buborék alakját, ami pedig döntően befolyásolja az áramlás alakulását. A felületi feszültség minél pontosabb számolásához (a cső tengelyhez közeli részén) *négyyszögletes* háló ajánlott [42].

A második kérdés megválaszolására a Taylor-áramlás jellegéből indulhatunk ki. A 2.1 ábrán látható, hogy a buborék és fal között igen gyakran egy vékony folyadékfilm alakul ki. A jól működő szimulációban ennek a filmnek meg kell jelennie. Erre csak akkor van lehetőség, ha a radiális hálófelbontás a fal mellett legalább olyan finom, mint a film vastagsága. Helyes számolásokhoz a [42] irodalomban azt ajánlják, hogy a falnál a radiális hálófelbontás a film vastagságának maximum $\frac{1}{5}$ -e legyen. A film vastagságát kis Reynolds-számok esetén becsülhetjük [44]:

$$\frac{\delta_F}{R} = \frac{1.34Ca^{2/3}}{1 + 2.5(1.34Ca^{2/3})} \quad (2.29)$$

ahol δ_F a keresett filmvastagság, R a cső sugara, Ca a kapilláris szám (itt most a korábbtól eltérő definícióval):

$$Ca = \mu_L \frac{u_{mix}}{\alpha}, \quad (2.30)$$

ahol μ_L a folyadék viszkozitása (anyagi paraméter), α felületi feszültség állandó (anyagi paraméter) és u_{mix} a kétfázisú keverék sebessége. Látható tehát, hogy a δ_F filmvastagság becsülhető a megadott adatokból.

Ezzel megadtuk a háló szükséges radiális felbontását a fal mentén. A faltól távolodva a cső belseje felé ennél durvább felbontással is számolhatunk.

A cső axiális irányban eltolási szimmetriával rendelkezik, ezért az axiális irányú hálófelbontás egyenletes sűrűségűre vehető. Sűrűségét a radiális felbontás tengelyközeli felbontására érdemes választani, mert a tengely közelében így kapunk négyzetes hálót.

Összegezzve: A háló a tengelyhez közeli tartományban legyen négyzetes geometriájú, radiális felbontása pedig a falhoz közeli tartományban δ_F filmvastagság $\frac{1}{5}$ -nél legyen kisebb. A háló a faltól távolodva durvább felbontású is lehet. Az axiális hálófelbontást válasszuk egyenletesnek úgy, hogy a tengely közelében négyzetes rácsgeometriát kapjunk.

Anyagi paraméterek

Kétfázisú áramlásban folyadék és gáz van jelen. A FLUENT adatbázisból számtalan anyagot használhatunk, melyeknek a szükséges paraméterei már előre definiálva vannak. A buborékok és cseppek alakjának helyes számolásához a két fázis közötti felületi feszültség nagyságát és a falnál lévő fázisok kontaktszögét szükséges megadnunk [45].

Áramlási paraméterek

Adott eddig egy R sugarú mikrofluidikai cső, melyben kétfázisú áramlást állítunk elő. A következőkben az áramlást jellemző legfontosabb paramétereket és összefüggéseket jellemezzük.

Határozzuk meg, hogy áramlásunkat milyen paraméterek jellemzik!

- V_G gáz- és V_F csepptérfogat. A két térfogat határozza meg azt, hogy a csőben milyen hosszú lesz a buborék és a csepp. A csepp hossza fontos a hőfelvétel szempontjából [33]. A két térfogat összege a már korábban mutatott egységcella térfogata (2.3 ábra): $V_E = V_G + V_F$
- ε_G gáz térfogat arány, mutatja, hogy az egységcella térfogatának hányad része a buboréktérfogat.

$$\varepsilon_G = \frac{V_G}{V_G + V_F} = \frac{V_G}{V_E} \quad (2.31)$$

- u_{GS} gáz felületesebesség (a bemeneten):

$$u_{GS} = \frac{1}{R^2\pi} \frac{dV_G}{dt}$$

ahol $\frac{dV_G}{dt}$ ha nem állandó, akkor az időbeli átlagát kell venni. u_{GS} *nem* a buborék valódi sebessége, hanem egy, a cső teljes keresztmetszetére normált sebességmennyiség. Ez akkora sebesség, mellyel a gázt az egész $R^2\pi$ területű csőkeresztmetszeten juttatva azonos $\frac{dV_G}{dt}$ térfogatváltozást kapnánk, mint valójában. Ebből következik, hogyha a gázt valóban a teljes keresztmetszeten juttatjuk be a csőbe, akkor a valódi és felületesebesség megegyezik. Ha a gázt azonban csak a keresztmetszet felén juttatjuk be, akkor $u_{GS} = \frac{1}{2}u_G$, ahol u_G a gáz valódi sebessége. Hasonlóan definiálhatjuk ezt a mennyiséget a folyadékokra is.

- u_{FS} folyadék felületesebesség (a bemeneten):

$$u_{FS} = \frac{1}{R^2\pi} \frac{dV_F}{dt}$$

ahol $\frac{dV_F}{dt}$ ha nem állandó, akkor az időbeli átlagát kell venni.

- u_{MIX} átlagos keverék-sebesség:

$$u_{MIX} = u_{GS} + u_{FS}$$

Vegyük most a két fázist együttesen egy folyadéknak, mint egy keveréknek. Az előző két definícióból könnyen belátható, hogy a bemeneten bejövő u_{MIX} átlagos keverék-sebesség a két fázis felületesebességeinek összege. Írjuk fel ugyanis a keverék sebességét a bemeneten:

$$u_{MIX} = \frac{1}{A} \frac{dV_{összes}}{dt} = \frac{1}{A} \frac{dV_G}{dt} + \frac{1}{A} \frac{dV_F}{dt}$$

Mivel a keverék mindig a teljes keresztmetszeten áramlik be, ezért $A = R^2\pi$, és így:

$$u_{MIX} = \frac{1}{R^2\pi} \frac{dV_{összes}}{dt} = \frac{1}{R^2\pi} \frac{dV_G}{dt} + \frac{1}{R^2\pi} \frac{dV_F}{dt} = u_{GS} + u_{FS}$$

$$u_{MIX} = u_{GS} + u_{FS}$$

Szemléltessük az előzőeket egy egyszerű példával, mely a 2.5 ábrán látható. A gáz a cső közepén r_G sugarú körön áramlik be állandó u_G sebességgel, míg körülötte a maradék területen folyadék folyik u_F sebességgel. Határozzuk meg az egyes felületesebességeket és a keverék sebességét.

A gáz térfogatváltozása a bemeneten: $\frac{dV_G}{dt} = u_G R_G^2 \pi$

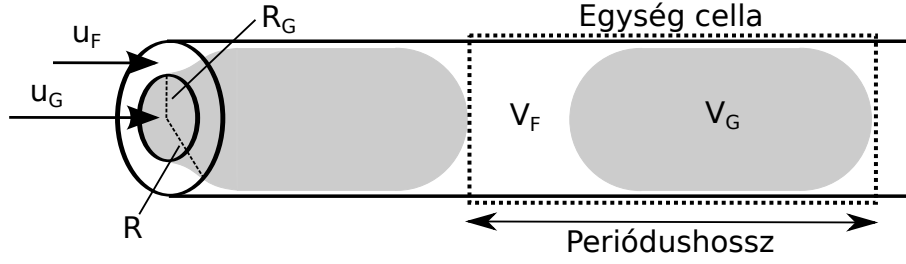
Így felületesebessége:

$$u_{GS} = \frac{1}{R^2\pi} (u_G R_G^2 \pi) = \left(\frac{R_G}{R}\right)^2 u_G$$

Látható, hogy mivel $R_G < R$, ezért $u_{GS} < u_G$

A folyadék felületesebessége ebből már könnyen meghatározható:

$$u_{FS} = \left(1 - \left(\frac{R_G}{R}\right)^2\right) u_F$$



2.5. ábra. Az egység cella és periódushossz értelmezése

Így a keverék átlagos sebessége a bemeneten:

$$u_{MIX} = u_{GS} + u_{FS} = \left(\frac{R_G}{R}\right)^2 u_G + \left(1 - \left(\frac{R_G}{R}\right)^2\right) u_F$$

Megjegyezzük, hogy ha a FLUENT-ben sebesség típusú peremfeltételt állítunk be a cső bemenetén, akkor az u_{MIX} és az ε_G gáz-térfogatarány mennyiségeket szükséges megadnunk.

- Re Reynolds-szám, és Ca kapilláris szám. A két mennyiséget és jelentésüket már korábban definiáltunk. Kiszámításuk azért hasznos, mert szimulációs eredményeink többek közt ezen értékekkel egyeztetethetők mások eredményeivel az irodalomban.

Ellenőrzés szempontjából fontos lehet a következő összefüggés:

$$\varepsilon_G = \lambda \frac{U_{GS}}{U_{GS} + U_{FS}} \quad (2.32)$$

ahol a λ helyére különböző értékek tartozhatnak:

- Az Armand-összefüggés szerint $\lambda = 0.833$.
- A [43] irodalom szerint $0.833 < \lambda < 1$, továbbá függ Ca -tól és $\frac{U_{GS}}{U_{GS} + U_{LS}}$ -től is.
- A [41] irodalom szerint kísérleti és CFD szimulációs eredményeik a [46] irodalomban leírt összefüggéssel korrelálnak (az Armand-összefüggésénél jobban):

$$\lambda = 1 - 0.61Ca^{0.33}$$

A (2.32) egyenlet a következőképp lehet hasznos. Az egyenlet jobb oldalát Ca -ból, u_{GS} és u_{FS} -ből meg tudjuk határozni a szimuláció inicializálásával, ezen értékeket mi adjuk meg. Az egyenlet bal oldalán pedig az ε_G gáztérfogat-arány van, melyet a szimuláció eredményéből könnyen meghatározhatunk (a térfogatokat megbecsüljük a fázisábra alapján). Ez a módszer tehát egy egyszerű ellenőrzés szimulációnk helyességére.

2.3.2. Computational fluid dynamics (CFD)

Az úgynevezett Computational Fluid Dynamics (számításos folyadék dinamika) módszerek komoly áttörést jelentettek a 20. században a folyadékok illetve gázok dinamikájának tanulmányozásában. A számításos folyadék dinamika azóta is töretlenül fejlődik, a számítási kapacitás fejlődésével támogatva. Számos olyan probléma van, amit a legegyszerűbb geometriákra sem lehet analitikusan kezelni. A numerikus módszerek a folyadék dinamikai vizsgálatok harmadik pillérévé váltak a kísérleti vizsgálatok és az elmélet mellett. A numerikus módszerek fokozatosan átveszik kísérletek szerepét és csökkentik a költséges áramlási csatornás kísérletek számát [47].

Áramlástanai szimulációk esetén számos CFD algoritmus - numerikus módszer ismeretes a probléma számolására. Az, hogy pontosan milyen módszerrel számolunk problémafüggő. Az ANSYS FLUENT szoftver többféle megoldóval rendelkezik, melyek a Finite Volume Method (FVM) technikán alapszanak. A következőkben a [48, 49] irodalmak alapján az FVM-et ismertetjük röviden, majd a módszer ANSYS FLUENT szoftver általi használatát és pontosságát részletezzük. A módszert a Függelékben egy példával is illusztráljuk (6.4 alfejezet, szintén a [48] irodalom alapján).

2.3.3. Finite Volume Method (FVM)

Általános működés [48, 49]

Az FVM egy numerikus módszer, melyet áramlástanai problémák megoldására fejlesztettek ki. Lényege, hogy számítási tartományt kis térfogatokra bontva, az áramlástan megmaradási törvényit ezen kis térfogatokra használva számítja ki a megoldást numerikusan.

Az FVM lépései:

- A keresett tartományt kis térfogatokra (két dimenzió esetén síkidomokra) bontjuk. Ezen elemeket a továbbiakban *celláknak* hívjuk. A módszerrel a sebességteret is diszkrétizáljuk, például minden egyes cella közepébe definiálva *egy* sebességet. A többi sebességértéket (például a cellák határain) a diszkrétizált sebességértékekből interpoláljuk.
- Az áramlástan három megmaradási törvénye (Függelékben bővebben):
 - Kontinuitási egyenlet - tömegmegmaradás törvénye
 - Navier-Stokes egyenlet - impulzusmegmaradás törvénye
 - Energiamegmaradás törvénye

Ezen egyenletekből vesszük a számunkra fontos(akat) a probléma típusától függően. Az egyenleteket egy cellára írjuk fel integrális formában úgy, hogy divergencia jellegű mennyiségeket felületi integrálókká alakítjuk. Minden mennyiséget a diszkrétizált értékekkel adunk meg (térfogat, határfelület nagysága, sebességet interpoláljuk a cellaközépi diszkrét sebességértékekből, stb.). A diszkrét mennyiségeket tartalmazó egyenletek felírását minden cellára elvégezzük. Így végül egy összefüggő egyenletrendszerrel kapunk (a szomszédos cellák egyenleteiben lesznek azonos változók).

- Időfüggés esetén az időt is diszkrétizálni kell. Választhatunk fix nagyságú időlépést vagy változó időlépést is (Courant–Friedrichs–Lewy feltétel [50]), mellyel az időlépés nagysága dinamikusan változik az áramlás függvényében. Ezt később részletesen tárgyaljuk.
- Egyenletrendszerünk ezzel még nem megoldható, szükség van a problémát meghatározó *peremfeltételekre* is. Ezen feltételeket kell „bevinni” az egyenletrendszerünkbe, mellyel az már megoldható lesz.
- Az egyenletrendszer algoritmikusan megoldjuk, és ebből megkapjuk a keresett változók diszkrétizált értékét (például sebességvektorok a cellák középpontjában). Egyéb pontokon (ahol nem diszkrétizáltunk) a megoldás változóit interpolációval kaphatjuk meg.

A Függelékben a [48] irodalom alapján egy newtoni, összenyomhatatlan folyadék csőben kialakult lamináris áramlásának FVM-el való megoldását ismertetjük. A példa a módszer megértéséhez nagy segítséget nyújt, de a területi korlátok miatt itt nem közöljük.

FVM a FLUENT-ben

A FLUENT megoldói az FVM-en alapszanak. A megoldás lépései egyeznek az FVM-nél leírtakkal [51]:

- A tartomány cellákra bontása.
- A keresett változók diszkretizálása.
- Egyenletek linearizálása, majd megoldása a változók értékeinek frissítése érdekében.

FLUENT-ben két numerikus megoldótípus áll rendelkezésünkre:

- Nyomás alapú megoldó: Eredetileg csak összenyomhatatlan folyadékok áramlásának vizsgálatára alkalmazták. A megoldó a sebességmezőt a Navier-Stokes egyenletből számolja, a nyomásmezőhöz a nyomásegyenletet használja, melyet a kontinuitási és Navier-Stokes egyenletekből fejezhetünk ki.
- Sűrűség alapú megoldó: Eredetileg csak összenyomható gázok áramlására alkalmazták. A sebességmezőt a Navier-Stokes egyenletből, a sűrűségmezőt a kontinuitási egyenletből, a nyomásmezőt pedig az állapotegyenletből számolja.

Mindkét megoldó az FVM-en alapszik és az említett alkalmazások mellett még számos esetben használhatjuk őket. Esetünkben (kétfázisú áramlás gázzal) a nyomás alapú megoldót használtuk.

2.3.4. Megoldók pontossága FLUENT-ben

Iteratív technika és pontossága [48, 52]

Az FVM-nél leírtuk, hogy a szoftver a utolsó megoldási lépésként egy algebrai egyenletrendszer megoldásával számolja ki a keresett diszkrét változókat. Az algoritmikus megoldás során iteráció több okból is előfordulhat:

- Nemlineáris differenciálegyenletekből nemlineáris algebrai egyenleteket kapunk. Ezeket egy becsült érték körül linearizálva, iteratív technikával oldhatjuk meg [48].
- A linearizált algebrai egyenletrendszer, a Függelék (6.74)-alapján is:

$$\underline{A} \underline{v} = \underline{b} \quad (2.33)$$

ahol \underline{v} a keresett megoldásvektor, \underline{A} -t és \underline{b} -t ismerjük.

Koncentráljunk a második esetre. Pontos megoldását \underline{v} -nek \underline{A} mátrixinverziójával számolhatjuk. Sok számítási pont esetén a mátrix mérete nagyon nagy lehet, így az inverz mátrix kiszámítása nagy számítási igénybe ütközik. A FLUENT ehelyett a **Gauss-Seidel** iteratív technikát használja. A módszer előnye, hogy kevésbé számításigényes. A következőkben az algoritmikus működését ismertetjük röviden ([52, 48] alapján).

Bontsuk fel \underline{A} mátrixot $\underline{A} = \underline{L}_* + \underline{U}$ mátrixokra, melyeknél \underline{L}_* a főátló és az alatti a_{ij} elemeket, \underline{U} pedig a főátló feletti a_{ij} elemeket tartalmazza. A mátrixokban minden más elem értéke 0.

A (2.33) egyenlet alapján:

$$\underline{L}_* \underline{v} = \underline{b} - \underline{U} \underline{v} \quad (2.34)$$

Ebben az egyenletben keressük \underline{v} megoldásvektort. Definiáljuk az iterációt: becsüljük meg kezdetben \underline{v} értékét, ez legyen \underline{v}_0 . A (2.34) egyenlet alapján frissítsük \underline{v} értékét úgy, hogy a bal oldalon \underline{v} új értékét keressük, a jobb oldalon a régi, becsült \underline{v}_0 értéket használva:

$$\underline{v}^{(1)} = \underline{L}_*^{-1} \left(\underline{b} - \underline{U} \underline{v}^{(0)} \right) \quad (2.35)$$

Ezt a műveletet többször is elvégezhetjük, a jobb oldalon az előző iteráció $\underline{v}^{(n-1)}$ eredményét használva:

$$\underline{v}^{(n)} = \underline{L}_*^{-1} \left(\underline{b} - \underline{U} \underline{v}^{(n-1)} \right) \quad (2.36)$$

Bizonyítható, hogy az iterációk számának növelésével a valódi (2.33) \underline{v} megoldásához jutunk (\underline{A} -ra bizonyos feltételeknek teljesülnie kell [52]). A módszer előnye \underline{L}_* és \underline{U} mátrixok alakjából következően, hogy az n -ik iterációnál \underline{v} i -ik eleme egyszerűen számolható [52]:

$$v_i^{(n)} = \frac{1}{a_{ii}} \left(b_i - \sum_{j<i} a_{ij} v_j^{(n)} - \sum_{j>i} a_{ij} v_j^{(n-1)} \right) \quad (2.37)$$

Végezzük a frissítést az n -ik iterációban i szerint növekedve. Ekkor az adott i -ik elem számolásánál az összes $j < i$, $v_j^{(n)}$ frissített elem rendelkezésre áll, míg a $j > i$ esetre az előző $n - 1$ -ik iteráció értékeit használhatjuk fel.

A Gauss-Seidel technika egyszerűen programozható, számításigénye sokkal kisebb, mint a mátrixinverzióé. Kérdés azonban a módszer pontossága, ez attól függ hogy hány iterációt végzünk el. A konvergencia egyszerű mérésére lesz alkalmas a következő mennyiség [48]:

Számoljuk ki a két iteráció közötti eltérést az összes M db u_i értékre, majd skálázzuk ezt a mennyiséget u értékek összegére:

$$R^u = \frac{\sum_{i=1}^M |u_i^n - u_i^{n-1}|}{\sum_{i=1}^M |u_i^{n-1}|} \quad (2.38)$$

Ez az érték a konvergencia miatt n iterációs szám növelésének függvényében csökken. Definiáljunk egy számot R^u -ra amit a programnak el kell érnie, attól függően, hogy milyen pontos megoldást szeretnénk elérni. Kisebb érték pontosabb megoldást, de egyben több iterációt (hosszabb futási időt) jelent.

Maradék (hiba) mennyiségek FLUENT-ben [51]

Szimulációinkat nyomás alapú megoldóval végeztük. A következőkben ezen megoldóhoz tartozó maradék tagok (hibák) mérését ismertetjük. A korábbiakban írtuk, hogy az FVM az egyes fizikai mennyiségek megmaradási törvényein alapszik. A maradék tagok - hiba mérésénél az eljárás hasonló ehhez.

Tegyük fel, hogy egy iterációban kiszámoltunk egy eredményt, tehát van számolt sebességterünk, hőmérsékleteloszlásunk, stb. A maradék tagok, vagy hibák számítása úgy történik, hogy a megmaradási tételekbe behelyettesítjük a kapott értékeket (cellánként), majd megvizsgáljuk, hogy mennyire tér el egymástól az egyenlet jobb és bal oldala. A két oldal el fog térni egymástól, mert megoldásunkat numerikus közelítéssel kaptuk. Nevezzük a két oldal különbségét maradék tagnak (residual). Ezeket maradék tagokat a (2.38) egyenlethez hasonlóan összegezhethetjük és skálázhatjuk a teljes térre, ez lesz a skálázott maradék tag (scaled residual).

A FLUENT-ben erre a mennyiségre határértéket adhatunk meg, melyet, ha a Gauss-Seidel iterálás során a megoldó elér, konvergensenek tekinti az egyenletet. A megmaradási törvényekre alapbeállítás esetén ez $1 \cdot 10^{-3}$ (az energiatörvényre kisebb: $1 \cdot 10^{-6}$). Ha ezen értékeket elérjük, a konvergenciát jó eséllyel biztosítjuk. A skálázott maradék tagokat ábrázoltathatjuk a megoldás folyamata közben, mely hasznos információt nyújt szimulációnk konvergenciájáról. További lehetőség a maradékok normalizálása (és ábrázolása) az első M iteráció maximum maradék tag értékéhez képest. Másik lehetőség a maradék tagokra az, hogy ha a (2.38) egyenlettel szemben nem skálázzuk, hanem csupán összegezzük őket. A konvergenciának jó jele, hogyha a kezdeti értékéhez képest ez az érték több (például 3) nagyságrendet csökken az iterációkkal.

Időlépés beállítása FLUENT-ben [51, 50]

Időfüggő problémák esetén az időt diszkrétizálni kell. Ha van egy számolt megoldásunk t_1 -ben, a megoldónak „tudnia kell” a következő $t_2 = t_1 + \Delta t$ időpontot, ahol a továbbiakban számol. Könnyen látható, hogy túl nagy időlépéssel numerikus hibáink olyan nagyok lesznek, hogy megoldásunk divergálni fog, eredményeink nem lesznek jók. Túlságosan kis időlépés pedig a futási idő felesleges megnövekedését okozza. Az időlépés helyes beállítása tehát fontos kérdés. A FLUENT-ben Δt lehet:

- Állandó nagyságú, általunk megadva.
- Változó nagyságú, a program által számolva.

Állandó nagyságú időlépés akkor alkalmazható, ha ismerjük, hogy időfüggő problémánk milyen időskálán van és a helyes futáshoz mekkora időfelbontás szükséges. Esetünkben ez például a kémiai reakció szimulációjakor volt alkalmazható, ahol az analitikus megoldás alapján tudtuk, hogy a reakció mennyi idő alatt fog lefutni (3.1.2, 4.1.1 alfejezetek). A koncentráción és a hőmérsékleten kívül egyéb időfüggő változás nincs. Az időlépést így a reakció idejének századára vagy ezredére véve helyes eredményeket kaptunk.

Más a helyzet olyan problémánál, ahol áramlás is van (3.1.3, 4.1.2 alfejezetek). Itt a szükséges időlépés nagyságát nehéz megbecsülni, változó időléptetést kell beállítanunk. Ennek számolására szolgál a már korábban említett Courant–Friedrichs–Lewy feltétel [50], melyet a FLUENT (Volume of Fluid modell esetén) a következőképp alkalmaz:

- Vegyük az adott t időpontban a megoldást. Számoljuk ki azt az időt egy cellára, mely ahhoz kellene, hogy a cellahatáron lévő anyagfluxus teljesen megtöltse az üres cellát. Ezt végezzük el minden cellára.
- A kapott idők közül válasszuk ki a legkisebbet. Ezt nevezzük el t_{kar} karakterisztikus időnek.
- A Courant-szám a szükséges időlépés és a karakterisztikus idő hányadosa [45]:

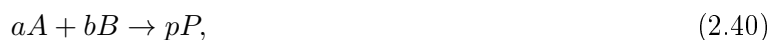
$$C = \frac{\Delta t}{t_{kar}} \quad (2.39)$$

C nagysága különböző lehet. Mi mindig explicit sémával számoltunk [51], ehhez az irodalomban $C = 0.25$ érték ajánlott [42, 43]. Ezt az értéket megadva, a program minden időlépésnél képes (az előzőekkel számolva) meghatározni t_{kar} karakterisztikus időt és a két szám szorzatából a szükséges Δt időlépés nagyságát.

2.3.5. Reakciókinetika FLUENT-ben

A FLUENT-ben lehetőségünk van reakciókat is modellezni. Ehhez több megoldóból is választhatunk. Esetünkben a turbulens hatásokkal *nem* számoló *Laminar finite-rate model*-el végeztük szimulációinkat. A következőkben egy kémiai reakció számolásához szükséges beállításokat mutatjuk be [51].

Tekintsünk egy kémiai reakciót:



ahol X a vegyjel és x a sztöchiometriai arány. Definiáljuk egy anyag koncentrációját

$$[X] = \frac{1}{V} \frac{N_x}{N_A} \quad N_A = 6 \cdot 10^{23}, \quad (2.41)$$

ahol V a térfogat és N_A az Avogadro-szám. A (2.40) egyenletből a tömeghatás törvénye miatt következik, hogy

$$-\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{p} \frac{d[P]}{dt}. \quad (2.42)$$

A keletkező anyag koncentráció-változása a reakciósebesség:

$$\frac{d[P]}{dt} = k[A]^{\mu_1}[B]^{\mu_2}, \quad (2.43)$$

ahol μ_1 és μ_2 a reakciótól függő hatványkitevők, összegük a reakció rendjét határozzák meg. k a reakciósebesség-együttható, nagyságát az Arrhenius-képletből számolja a modell:

$$k = AT^\beta e^{-\frac{E_a}{RT}}, \quad (2.44)$$

ahol A a pre-exponens, T a hőmérséklet (K-ben), β a hőmérséklet-exponens, E_a az aktivációs energia és R az univerzális gázállandó ($R = 8.314 \frac{\text{J}}{\text{molK}}$). A modellnek energetikai okból meg kell adni reakcióban részt vevő anyagok ΔS szabad entrópiáját és ΔH szabad-entalpiáját. A modell reverzibilis reakciót is képes számolni, melyet majd az enzimreakcióban kihasználunk.

Összegezve:

Egy kémiai reakció számolására az alábbiakat meg megadunk a Laminar finite-rate model-nek:

- A reakcióban részt vevő anyagokat (a szükséges fizikai paramétereikkel, például ΔS standard keletkezési entrópia és ΔH standard keletkezési entalpia), továbbá sztöchiometriai arányukat.
- A reakciósebességet befolyásoló (2.43) egyenletben szereplő μ_i hatványkitevőket.
- A (2.44) Arrhenius-egyenletben definiált tagokat: A pre-exponenst, β hőmérsékleti exponenst és E_a aktivációs energiát.
- A reakció reverzibilis-e.

A felsorolt beállításokkal a modell már képes kémiai reakciót modellezni.

2.4. Reakciókinetikai összefoglaló

Ebben a részben összefoglaljuk a szükséges reakciókinetikai ismereteket, beleértve az enzimkinetikát is. Egy termodinamikai összefoglalót csatoltunk a dolgozathoz, ez a függelékben található.

A reakciók lefolyásának időbeli elemzésével a reakciókinetika foglalkozik. Részletes leírás található bármely fizikai-kémia könyvben, itt csak a megértéshez szükséges ismereteket foglaljuk össze.

Homogén reakciók kinetikája

Egy egyszerű reakció létrejöttéhez általában¹ megfelelő energiájú ütközés szükséges. A reakció lejátszódásához szükséges molekulák száma adja a reakció rendjét. Homogén gázelegy esetén a reakciósebességet leíró modell egyszerű. Ha a reakció létrejöttéhez szükséges energia E_a (egy molekulára jutó aktiválási energia), akkor csak az e feletti kinetikus energiával rendelkező reagensek ütközése hoz létre reakciót. Adott T hőmérsékleten az E_a -t elérő molekulák aránya a Boltzmann-eloszlásból:

$$N_a \sim \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.45)$$

ahol N_a az aktivált molekulák száma és k_B a Boltzmann-állandó. Az ütközések száma (nevezhetjük találkozási valószínűségnek) arányos a reakcióban részt vevő molekulák koncentrációjával (db/m^3), hiszen

¹Egyszerű bomlás esetén természetesen nem szükséges ütközés

a molekulák véletlen bolyongás útján találkoznak, és homogén módon oszlanak el. Ezért bármely molekulának a többi molekulára mért hatáskeresztmetszete függ a többi molekula koncentrációjától. Ezek szerint homogén koncentráció-eloszlású gázban lezajló reakció esetén igaz a

$$\frac{dc_0}{dt} \sim \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) c_1 c_2 \dots \quad (2.46)$$

arányosság, ahol c_0 a vizsgált reagens, a reakcióhoz szükséges $c_1, c_2 \dots$ -hoz tartozó molekulák egyidejű ütközése, amennyiben valamely molekulából több ütközésére is szükség van a reakció lezajlásához, az a szorzatban ennek megfelelően többször szerepel.

Heterogén reakciók kinetikája

Heterogén rendszereknek nevezzük azokat a rendszereket, melyeknél a reagensek különböző fázisokban vannak jelen. A kísérlettervezési jelentősége miatt csak a szilárd-folyadék határfelületen lejátszódó reakciókat tanulmányozzuk. Ez annak az esetnek felel meg, amikor az egyik reagenst a falhoz, vagy nanogyöngyhöz rögzítjük. A szilárd-gáz határfelület hasonlóképpen tárgyalható, azonban a folyadék-gáz határfelület a beoldódás miatt eltér.

A felületi reakciók esetében az egyik reagens, vagy a katalizátor a felülethez rögzül, ezért a reakció csak a határfelületen mehet végbe. A reakcióhoz a folyadék- vagy gázfázisban oldott reagensnek:

- A felülethez kell vándorolnia
- A felületen meg kell kötődni, és ha az ütközés megfelelő energiájú a kémiai reakció lejátszódik valamilyen P valószínűséggel
- El kell távolodnia a felülettől

A reakció sebessége hasonló arányossággal írható le, mint homogén esetben, ezek szerint, a sebesség függ az ütközés energiájától, és a koncentrációtól. A homogén esettől eltérően heterogén esetben csak a határfelületi réteg a reakciózóna. Határfelületi rétegen a gáz- vagy folyadékfázis azon térfogatát értjük, mely a szilárd-folyadék felület megvastagodása úgy, hogy a vastagsága a fluidban mérhető átlagos szabad úthossz. (Technikai szempontból a határfelület vastagságát úgy határozzuk meg, hogy adott időfelbontás esetén a határfelületen kívülről diffundáló reagensek már nem képesek reakciót létrehozni. Már most megjegyezzük, hogy a fenti definíciók különböznek az áramlástan határréteg definícióktól.) Csak a határfelületi rétegben kialakuló egyensúlyi koncentráció határozza meg a reakció sebességét. Tehát reakció folyamata, hogy a reagens konvektív, vagy konduktív anyagtranszporttal eléri a felszínt, és ott reagál. Ha feltételezzük, hogy e két folyamat sebessége között lényeges eltérés mutatkozik, elegendő csak a lassabb folyamat időfüggésével foglalkoznunk (ez a sebességmeghatározó lépés).

Először azzal az esettel foglalkozunk, amikor a tömegtranszfer legalább egy nagyságrenddel lassabban szállítja az új reaktánsokat, mint ahogyan azok reagálnának. Ekkor **diffúzió kontrollált** esetről beszélünk. Ebben az esetben meg kell határoznunk milyen mennyiségű reaktáns érkezik a határrétegbe. Ezzel a problémával a diffúziós egyenlet megoldása kapcsán külön alfejezetben foglalkozunk. **Folyamatkontrollált** esetben a diffúzió, vagy konvekció gyorsabban hoz új molekulákat, minthogy azok elreagálnának. Ekkor meg kell vizsgálnunk, hogyan függ a felületi reakció sebessége a hőmérséklettől, és egyéb viszonyoktól.

2.4.1. Enzimkinetika

Az általános reakciókinetika után rátérünk a konkrét enzimkinetikai modell ismertetésére. A vizsgálandó reakció egy enzim-reakció. Az enzimek olyan biológiai molekulák, melyek az egyébként is létrejövő reakciókat katalizálják. Az enzimek által katalizált kémiai reakciók általában magas aktivációs energiával

rendelkeznek, ezen a katalizátor új reakció-út megnyitásával segít. A magas aktivációs energia-szint azt eredményezi, hogy a biokémiában szokásos körülmények között a vizsgált reakciók szinte kizárólag csak enzim segítségével mennek végbe. Az enzimek működése specifikus, azaz csak néhány megfelelő folyamatot katalizálhatnak. Ezek az információk azért fontosak, mert így az enzimeket bioszenzoroknak tekinthetjük, ezekkel analitikai mérések végezhetőek.

Michaelis-Menten-modell

Az előforduló enzimreakciókat a Michealis-Menten modellel tanulmányozzuk, ez igen elterjedten használt, és egyszerű modell. Az általunk vizsgált reakció a következő kémiai képlettel írható le:



ahol E az enzimet, S a szubsztrátot, ES az enzim-szubsztrát komplexet, P a produktumot reprezentálja. A folyamat időbeli lejtárszódását a produktum keletkezési sebességével jellemezhetjük, tehát:²

$$v_{total} = \frac{dc_{prod}}{dt} = \frac{d[prod]}{dt} \quad (2.48)$$

A Michaelis-Menten-modell feltevései [53] szerint a $[P]$ produktum koncentráció kicsiny, vagyis a produktum nem alakul vissza, ez leginkább a folyamat kezdetekor igaz, a másik feltételezés, hogy a $[S]$ szubsztrát-koncentráció nagyságrendekkel meghaladja az $[E]$ enzimkoncentrációt. A második feltevés erősen támadható, ha heterogén reakciót vizsgálunk. Például felületen végbemenő reakció esetén, hiszen ekkor az enzim-koncentráció nem értelmezhető, és a felület közelében a felületre felvitt anyag túlsúlya nyilvánvaló. A feltétel azért szükséges, hogy az $E + P \rightarrow ES$ reakció sebessége elhanyagolható legyen. A modell megtartása mégsem reménytelen, ha teljesül, hogy az $ES \rightarrow E + P$ reakció erősen extenzív, mert nagy az energia-nyereség a visszafelé irányú reakció esetén, magas aktivációs energiát jelent. Ebben az esetben minden megkötés nélkül igaz, hogy az egyensúly erősen jobbra tolódott. Kalorimetriás körökben vizsgálódva természetes feltevés, hogy a reakciók erős hőeffektussal játszódnak le, ezért a kalorimetriás vizsgálat alá vetett enzimreakciók esetén a modell használható.

A modell helytállóságának igazolása után felírhatjuk a reakcióhoz tartozó differenciálegyenlet-rendszert:

$$\frac{d[S]}{dt} = -k_1[E][S] + k_2[ES] \quad (2.49)$$

$$\frac{d[E]}{dt} = -k_1[E][S] + k_2[ES] + k_3[ES] \quad (2.50)$$

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - k_2[ES] - k_3[ES] \quad (2.51)$$

$$\frac{d[P]}{dt} = k_3[ES], \quad (2.52)$$

ahol k_1 az $E + S \rightarrow ES$ reakcióhoz tartozó, míg k_2 a fordított irányhoz tartozó, k_3 az $ES \rightarrow E + P$ reakcióhoz tartozó sebességi állandó. Az egyenlethez adjuk meg a kezdeti feltételeket, melyek:

- $[P]_{t=0} = 0$
- $[ES]_{t=0} = 0$
- $[E]_{t=0} = c_1$
- $[S]_{t=0} = c_2$

²A koncentráció jelölésére gyakran használják a [anyag] jelölést

Ezek után egyszerűsíthetjük az egyenletrendszert az alábbi észrevételekkel:

- $[E] = c_1 - [ES]$, ezért $\frac{d[ES]}{dt} = -\frac{d[E]}{dt}$
- $[P] = c_2 - [S] - [ES]$, ezért $\frac{d[P]}{dt} = -\frac{d[S]}{dt} - \frac{d[ES]}{dt}$

Az első feltétel alapján $[ES]$ -t, valamint a (2.51) egyenletet eliminálhatjuk. Ezután a második észrevétellel megpróbálhatjuk eliminálni $[S]$ -t, helyettesítsük be a feltételt (2.49) egyenletbe a deriválásokat elvégezve:

$$[\dot{E}] - [\dot{P}] = -k_1(c_2 - [P] - c_1 + [E])[E] + k_2c_1 - k_2[E], \quad (2.53)$$

ahol az időderiváltak jelölésére áttértünk a $[\dot{E}]$ jelre. Figyelembe véve a (2.52) egyenletet, áttérhetünk egyetlen $[P]$ -ben másodrendű differenciálegyenletre, ehhez felhasználjuk az $k_3(c_1 - [E]) = [\dot{P}]$ azonosságot, így:

$$-\frac{[\ddot{P}]}{k_3} - [\dot{P}] = -k_1 \left(c_2 - c_1 - [P] + \frac{k_3c_1 - [\dot{P}]}{k_3} \right) \frac{k_3c_1 - [\dot{P}]}{k_3} + k_2c_1 - k_2 \frac{k_3c_1 - [\dot{P}]}{k_3}. \quad (2.54)$$

A fenti differenciálegyenletnek analitikus megoldását nem ismerem, de numerikusan kezelhető, esetlegesen a nemlinearitás a konkrét állandók ismeretében kiküszöbölhető.

A Michaelis-menten modell alkalmazása esetén gyakori, hogy az oldat szubsztrátban gazdag, enzimből viszont szegény. Ebben az esetben a (2.47) első reakciója erősen jobbra tolódott, és a (2.51) egyenletben $[S]$ időfüggése a kis átalakulási ráta miatt elhanyagolható. Ekkor az enzim-szubsztrát koncentráció nem változik időben, mert az oda és visszaalakulás, valamint a produktum-képzés egyensúlyt tartanak egymással. Ezzel a (2.51) egyenlet bal oldala 0-vá válik. Ekkor felállíthatóak a Michaelis-egyenletek.

$$k_1([ES] - [E]_0)[S] = (k_2 + k_3)[ES], \quad (2.55)$$

ahol felhasználtuk az enzimek megmaradását $[E] + [ES] = [E]_0$, ezzel

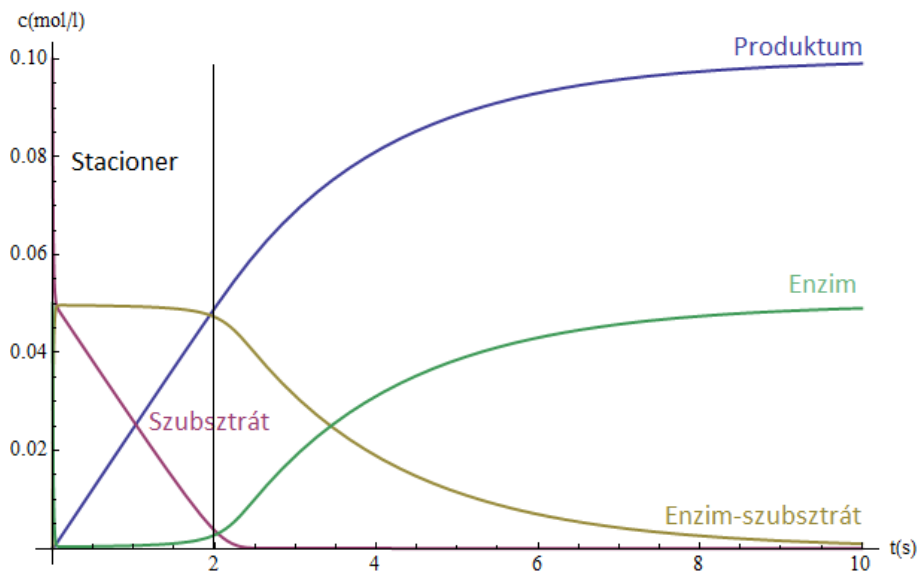
$$v_{total} = [\dot{p}] = \frac{[E]_0[S]}{K_m + [S]} \quad (2.56)$$

adódik, ahol $K_m = \frac{k_2+k_3}{k_1}$. A teljes egyenletrendszer megoldása a 2.6. ábrán látható. A közelítés hatása a 2.7. ábrán található meg.

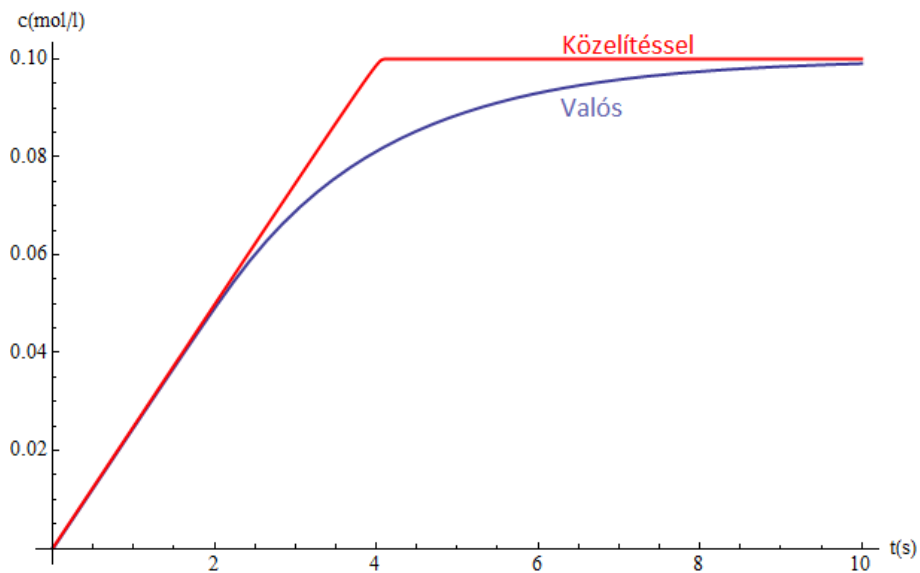
2.5. Az enzim, mint bioszenzor

Az enzim, mint biokatalizátorok, illetve bioszenzorok nem egészen követik a fent bevezetett képet. Az enzimek fehérjék, és ennek megfelelően igen sokfélék lehetnek. Egy adott enzim vizsgálatánál felmerülő kérdések:

- Mennyire specifikusak? Ez a kérdés gyakran felmerül, mert az enzimek nagy része képes hasonló geometriájú molekulákkal reagálni, és adott esetben teljesen eltérő reakciókat katalizálni. Ezen felül egy enzimnek több aktív helye is lehet. A biokémiában gyakran találkozhatunk olyan enzimmal, mely egy teljes reakciósort katalizál.
- Milyen hatékonyak? Ezt a kérdést mérésrel lehet tisztázni, amikor adott szubsztrátkoncentrációk mellett mérjük a produktum-koncentráció időbeli deriváltját. Ezzel a (2.56) egyenlet segítségével K_m és v_{max} meghatározhatóak. Az első paraméter azon szubsztrátkoncentrációval egyezik meg, ami mellett a végsebesség fele mérhető. v_{max} paraméter a legmagasabb szubsztrátkoncentráció esetén kialakuló produktum-keletkezési sebességgel arányos.



2.6. ábra. A Michaelis-Menten modell megoldása numerikusan, közelítés nélkül, pepsin enzimre



2.7. ábra. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, közelítés nélkül (kék) és közelítéssel (piros), pepsin enzimre

- Milyen anyagok segítik, illetve gátolják az enzim működését? Az enzimek esetén meglehetősen széles a paletta, ha aktiváló és inhibitor anyagokat keresünk. Ezek egy része képes az enzim működését csak felfüggeszteni azzal, hogy hozzá kötődik egy aktív helytől különböző ponton. Ezt a gátlási lehetőséget allostérikus gátlásnak nevezzük. Egy másik lehetőség, hogy a gátló anyag a szubsztrátot utánozza geometriailag, így az enzim aktív helyéhez köt, de azzal nem reagál. Ezt nevezzük kompetitív gátlásnak. Az aktivációra hasonló lehetőségek kínálóznak. Számunkra azért fontos a gátlási mechanizmusok ismerete, mert ezzel a reakciók kezdete, valamint a sebessége úgy állítható be, hogy a maximális érzékelhető effektus a hőmérséklet-érzékelő közelében következzen be.

Az enzimeknek ezeken kívül, rengeteg érdekes tulajdonsággal rendelkeznek, de az eszköz-tervezés szempontjából ezek a legfontosabbak. A kísérlettervezés szempontjából még fontos megvizsgálni, hogy az adott enzim hogyan reagál a szubsztrát enantiomer-párjával. Az enantiomer-pár a szubsztrát tükörképe, mely enzim-gyártási folyamat során általában azonos mennyiségben keletkezik. Ez az anyag is reagál az enzimmel, de nem azonos hatásfokkal. Ennek hatását ki kell küszöbölni, ha megbízható eredményt szeretnénk elérni. Ugyanezen effektus jöhet létre az enzimek esetén is. Az enzimek gyártásánál a működő enzimek hatásfoka nem 100%-os, és aktivitásukban is jelentős szórás tapasztalható. Ennek részleges kiküszöbölésére alkalmazható az enzim nanogyöngyre felvitele. Ekkor a tapasztalatok szerint a szórás csökken. A nanogyöngyök alkalmazását az is indokolja, hogy a nanogyöngyre rögzített enzim a szabaddal ellentétben nem bomlik gyorsan, így ipari felhasználás esetén a nanogyöngy előre elkészíthető, és tárolható.

2.6. Hő- és tömegtranszfer

2.6.1. Konduktív anyagtranszport: A hővezetési és a diffúziós egyenletek

A diffúzió sebessége a falra felvitt enzim esetében nagy jelentőséggel bír, hogy meg tudjuk becsülni, hogy mi a diffúziós folyamatok időskálája.

Diffúzió alatt az anyag erőmentes terjedését értjük, vagy mikroszkópiusan szemlélve a Brown-mozgást. Ebben a dolgozatban a diffúzió leírásához nem használunk statisztikus leírást. A diffúzió kontinuum leírásához írjuk fel a Fick-I. egyenletet:

$$J_c = -D\nabla c, \quad (2.57)$$

ahol J_c a anyag-áramsűrűség $[\frac{\text{mól}}{\text{m}^2\text{s}}]$, D a diffúziós együttható $[\frac{\text{m}^2}{\text{s}}]$, mely függ a hőmérséklettől, valamint a részecske méretétől és alakjától, felhasználva a Stokes-Einstein-összefüggést [54]:

$$D = \frac{k_B T}{f}, \quad (2.58)$$

ahol f alaki tényező, mely gömb alakra a Stokes törvényből ismert $6\pi\eta r$ ahol r a gömb sugara, η a viszkozitás. Számunkra a legfontosabb tanúság, hogy a diffúziós együttható első rendben a hőmérséklettel egyenes arányban növekszik. A hőre vonatkozó Fick-I. egyenlet nagyon hasonló:

$$J_Q = -\alpha\nabla T, \quad (2.59)$$

Ahol α a hődiffúziós koefficiens.

A Fick-I. törvényhez hozzávéve a kontinuitási egyenletet:

$$\nabla \cdot J + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (2.60)$$

ahol ρ az anyag-sűrűség, azaz a koncentráció, a jobb oldal zérus, mert az anyag megmaradó mennyiség. A (2.57) és a (2.60) egyenleteket összevetve:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c \quad (2.61)$$

Fick-II. törvényét. Az egyenlet megoldása megadja $c(x, t)$ függvényt, a megfelelő kezdeti és peremfeltételekkel. A megoldás megkeresése történhet numerikus módszerek segítségével, de megfelelő közelítéseket véve analitikusan is megpróbálkozhatunk a megoldással.

2.7. Abszorpció statisztikus fizikai leírása

2.7.1. Az abszorpció leírása

A statisztikus fizikai leíráshoz egy statisztikus fizika összefoglaló található a függelékben. Ennek felhasználásával, csak az abszorpcióra vonatkozó megfontolásokat közöljük törzsszövegben, a terjedelmi korlátok miatt.

Egyetlen abszorbenst tekintve a rendszer két-állapotúként fogható fel, E_0 , és $E_0 + E_{kot}$ energiaszintekkel, ekkor a nagykanonikus-állapotösszeget egyetlen részecskére rögtön felírhatjuk:

$$\zeta = \exp\left(-\frac{E_0}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{E_0 + E_{kot} - \mu}{k_B T}\right), \quad (2.62)$$

ha $E_0 = 0$ -nak vesszük, amit bármikor megtehetünk, mert az energiaskála eltolható,

$$\zeta_0 = 1 + \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right) \quad (2.63)$$

Az N_{tot} kötőhelyre számított nagykanonikus állapotösszeg:

$$\zeta = 1 + N_{tot} \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right) + N_{tot}(N_{tot} - 1) \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right)^2 \dots \quad (2.64)$$

ahol N_{tot} összes rácshelyre helyezzünk N azonos részecskét, így a kialakuló betöltöttség $\frac{N_{tot}!}{N!(N_{tot}-N)!}$ féle képpen lehetséges. A binomiális együttható miatt az ansatz felírható:

$$\zeta = \left(1 + \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right)\right)^{N_{tot}} = \zeta_0^{N_{tot}} \quad (2.65)$$

A termodinamika és a statisztikus fizika közt a kapcsolatot várhatóérték értelemben, azaz termodinamikai limeszben (TDL) a következő egyenlet teremt kapcsolatot:

$$\Phi = -k_B T \ln(\zeta), \quad (2.66)$$

ahol Φ a (6.17) egyenlet által adott nagykanonikus potenciál. Eszerint:

$$\langle N \rangle = -\frac{\partial(-k_B T \ln(\zeta))}{\partial \mu} \quad (2.67)$$

A fenti kifejezésbe behelyettesítve az eddigieket:

$$\langle N \rangle = N_{tot} \frac{\exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (2.68)$$

Ezzel megtaláltuk a relatív felületi borítottság egyensúlyi értékét:

$$\Theta = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{kot} - \mu}{k_B T}\right)}, \quad (2.69)$$

Fermi függvény.

2.7.2. Abszorpció vizes oldat esetén

A további problémát a kémiai potenciál megállapítása jelenti. Ehhez követjük [55] cikket. Ha egyensúlyi helyzetet keresünk, a kémiai potenciál konstans a folyadék-fázisban és a falnál, azaz

$$\mu = \mu_{aq}, \quad (2.70)$$

ahol μ_{aq} a vizes fázis kémiai potenciálja. Híg ideális oldatok kémiai potenciálja a Raoult-törvény szerint

$$\mu_{aq} = \mu^0 + k_B T \ln(x_a), \quad (2.71)$$

ahol R az univerzális gázállandó, x_a az oldott anyag móltörtje. Ezzel:

$$\Theta = \frac{\exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu^0 + k_B T \ln(x_a)}{k_B T}\right)}{1 + \exp\left(-\frac{E_{kot} - \mu^0 + k_B T \ln(x_a)}{k_B T}\right)} \quad (2.72)$$

μ_0 -t meghatározhatjuk, ha figyelembe vesszük, hogy az oldószer víz, és kémiai potenciálja egyensúlyt tart az ideális gáznak vehető gőzével, az ideális gáz kémiai potenciálja:

$$\mu_{idgaz} = -k_B T \ln\left(\frac{k_B T}{p} \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2}\right)^{3/2}\right), \quad (2.73)$$

ahol h a Planck-állandó, m egy részecske tömege, p az egyensúlyi nyomás. A tiszta víz gőznyomása folyadékfázis felett közelíthető:

$$p(T) = \exp\left(-6094,464T^{-1} + 21,125 - 0,02725T + 1,685 \cdot 10^{-5}T^2 + 2,458 \ln T\right) \quad (2.74)$$

300K-en a gőznyomás ~ 3566 Pa, ezzel a tiszta oldószer kémiai potenciálja: $\mu_{viz} = -7,57 \cdot 10^{-20}$ J. A kötési energiát homogén reakciókinetikai környezetben ki lehet számítani, ugyanis az Arrhenius-egyenlet alapján az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandó:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.75)$$

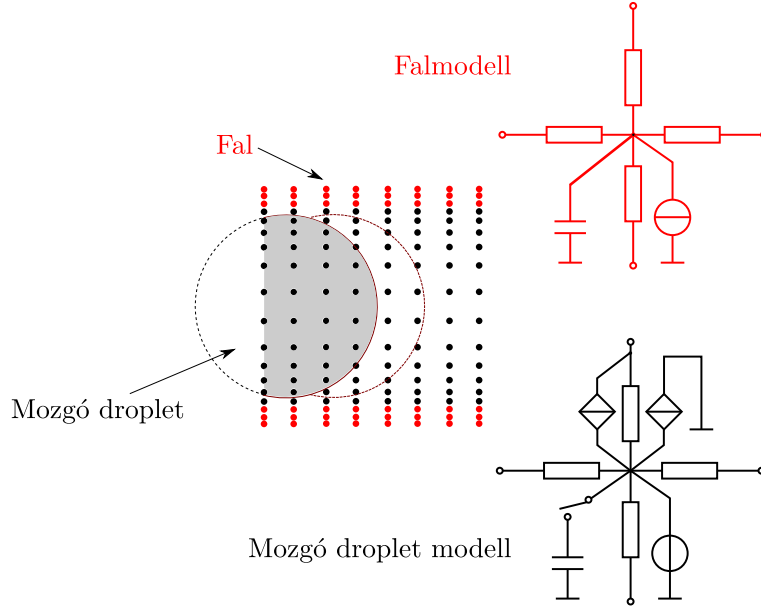
melyből E_a számítható.

2.8. Kompakt modell működése

A kompakt modell Ender Ferenc konzulenshez köthető, a modellezés megértéséhez itt csak röviden összefoglaljuk a működését.

A kompakt modellt elsősorban termikus szimulációra tervezték, a modell képes megoldani az alábbi problémákat:

- A hőtranszfer modellezése a mikroszatórnában, melyben akár több csepp is mozog.
- Tranziens szimuláció, esetleg időfüggő hőtermeléssel.
- Bármilyen típusú határfeltétel kezelése, fali hővezetés kezelése.
- Komplex struktúrákba való beágyazás.
- Gyorsan elérhető, kellő pontosságú eredmény.



2.8. ábra. Kompakt RC modell felépítése [37]

A modell egyik legfontosabb egyenlete az energia-mérleg egyenlet, integrális formában:

$$\int \dot{q} dV = \frac{d}{dt} \int \rho h dV + \int (-\alpha k \nabla T) dA + \int \rho h \vec{v} dA, \quad (2.76)$$

ahol \dot{q} a térfogategységre eső hőtermelés másodpercenként, ρ a sűrűség, h az entalpia sűrűség (J/kg), \vec{v} a sebesség. Az egyenlet bal oldala a termelt hő az adott térfogatban, a jobb oldal első tagja a belső entalpia megváltozása, a második a hővezetéssel átadott hő, a harmadik a konvekcióval átadott hő másodpercenként. Az integrális egyenletet differenciál-egyenletté alakíthatjuk, felhasználva a $\rho h = c_V T$ összefüggést, ahol C_V az izochor fajhő, valamint a Stokes-tételt:

$$\dot{q} = c_V \frac{dT}{dt} + \nabla \cdot (-k \nabla T) + C_V \vec{v} \nabla T. \quad (2.77)$$

Ha a fenti differenciálegyenletre alkalmazzuk a véges differenciák módszerét, olyan egyenleteket kapunk melyekkel a modell ellenállásokkal, kapacitásokkal és generátorokkal felépíthető.

Ezzel azt az esetet, melyben a folyadék nem mozog meg is oldottuk. Ekkor minden felvett elemi részhez tartozik egy-egy ellenállás, kapacitás és generátor. Az áramlás hatását úgy modellezhetjük, hogy a cellákhoz tartozó, hőkapacitásban tárolt hőmennyiséget áthelyezzük a droplet áramlási képnek megfelelően a következő cellára. Termikus modell esetén ez azt jelenti, hogy egy hőáramot generálunk két cella közt az alábbi értékkel:

$$\Delta q = q_{n+1} - q_n = c(T_{n+1} - T_n), \quad (2.78)$$

ahol c a hőkapacitás. Ezzel egy mozgó modell is felépíthető. A modell részletesebb felépítése megtalálható a [37] irodalomban. A villamos modell felépítésének demonstrálása látható a 2.8. ábrán. Látható, hogy minden cellát egy-egy RC-kör modellez, ezek mindegyike a síkban körülötte lévő 4 másik elemmel kapcsolódik. Az áramköri elemek értéke függ az geometriai helyüktől (axiszimmetrikus elrendezés) és az anyagi minőségüktől. A kapott RC modellt már a bevett áramköri feldolgozók kezelik.

3. fejezet

Eredmények volumetrikus reakció esetében

3.1. Végeelem szimulációs eredmények

3.1.1. Szimulációk ANSYS FLUENT-ben

Bevezetés

A FLUENT szoftverben összesen négy szimulációt futtatunk le, melyek a tervezés irányának megszabására és a kompakt modell eredményeinek verifikálására készültek. A négy reakció a probléma típusa szerint:

1. Egycellás térfogati enzimreakció
2. Egycellás felületi enzimreakció
3. Térfogati enzimreakció kétfázisú áramlással mikrocatornában
4. Felületi enzimreakció kétfázisú áramlással mikrocatornában

A négy szimulációt egyenként tárgyaljuk. A reakcióparaméterek mind a négy szimulációnál megegyeznek (kivétel: a reakció helye (fali vagy térfogati), illetve a koncentrációk), ezért az enzimreakciók modellezését a négy szimulációra összegezve tárgyaljuk.

A CFD szimulációkhoz kapcsolódó elméleti részek:

- 2.3.1 alfejezet: Kétfázisú áramlások CFD vizsgálata
- 2.3.5 alfejezet: Reakciókinetika FLUENT-ben
- 2.3.3 és 2.3.4 alfejezetek: CFD numerikus módszerei

Enzimreakciók modellezése FLUENT-ben

A felsorolt négy szimulációban két típusú enzimreakciót vizsgáltunk: térfogatit és felületit. Ebben a részben ezen reakciók beállítását ismertetjük, a 2.3.5 alfejezetben leírtakat felhasználva.

Tekintsünk egy enzimreakciót:



ahol E az enzim, S a szubsztrát, ES az enzim-szubsztrát és P a produktum. k_i az adott reakciósebesség-együttható.

A 2.3.5 alfejezetben ismertettük a reakciókinetikát modellező *Laminar finite-rate model*-t. Az enzimreakciók számításához ezt a modellt használtuk. Az enzimreakció mindig vízben, mint folyékony közegben ment végbe (ami a reakcióban természetesen nem vesz részt). A reakcióhoz szükséges anyagok és a víz paraméterei a FLUENT mértékegységrendszerében:

Megegyező mennyiségek					
	E	S	ES	P	H ₂ O
Halmazállapot	Folyadék				
Sűrűség ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	998.2				
Fajhő ($\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$)	4182				
Hővezetési tényező ($\frac{\text{W}}{\text{mK}}$)	0.6				
Viszkozitás ($\frac{\text{kg}}{\text{ms}}$)	0.001003				
Standard keletkezési entrópia ($\frac{\text{J}}{\text{kmolK}}$)	0				
Referencia hőmérséklet (K)	298.15				
Eltérő mennyiségek					
	E	S	ES	P	H ₂ O
Moláris tömeg ($\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$)	18.0152	18.0152	32.0304	18.0152	18.0152
Standard keletkezési entalpia ($\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$)	0	0	-1 · 10 ⁷	-2.01 · 10 ⁷	0

3.1. táblázat. A FLUENT-ben megadott értékek az egyes anyagokra

A 3.1 táblázatból látható, hogy az anyagok számos paraméterét a víz megegyező mértékegységű paraméterére választottuk. Híg oldatok esetén ez megtehető. Az ettől eltérő mennyiségek a fumaráz enzim-reakció anyagainak paramétereire lettek választva (az analitikus számolásokkal összhangban). Az enzim-szubsztrát moláris tömege éppen az enzim és szubsztrát moláris tömegének összege, mert a tömegmegmaradás törvényének a reakcióban teljesülnie kell. Az összes standard keletkezési entrópiát 0-nak választottuk. Megjegyezzük, hogy a víz esetében a standard keletkezési entrópia és entalpia mennyisége lényegtelen, mert az anyag nem vesz részt a reakcióban.

A 2.3.5 alfejezetben leírtuk, hogy az anyagi paraméterek mellett milyen mennyiségek megadása szükséges egy reakció számolásához. A következőkben ezt ismertetjük a szimulált fumaráz enzim-reakcióra. A (3.1) reakciót azonban nem egy, hanem *két* különböző reakciónak modellezzük:

1. reakció:



ahol k_1 az $E + S \rightarrow ES$ reakciósebesség állandója, míg k_{-1} a reverzibilis reakcióé ($ES \rightarrow E + S$). A reakcióhoz szükséges paraméterek (2.3.5 alfejeztben részletezve):

	E	S	ES
Sztöch. koefficiens	1	1	1
μ_i hatványkitevő	1	1	0
Arrhenius-egyenlet			
A ($\frac{\text{mol}}{\text{s}}$)	1		
β	0		
E_a ($\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$)	-28563124.6		
Reakció visszafele	Igen		

3.2. táblázat. Az 1. reakció paraméterei

2. reakció:



ahol k_2 a reakciósebesség-állandó. A reakcióhoz szükséges paraméterek:

	ES	P	E
Sztöch. koefficiens	1	1	1
μ_i hatványkitevő	1	0	0
Arrhenius-egyenlet			
A ($\frac{\text{mol}}{\text{s}}$)	1		
β	0		
E_a ($\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$)	-16538762.7		
Reakció visszafele	Nem		

3.3. táblázat. A 2. reakció paraméterei

Ahhoz, hogy reakciónk működjön, az öt anyagot (E, S, ES, P és víz) egy elegybe (*mixture*) kell definiálni a FLUENT-ben. Az elegy az alkotók alapján folyadék halmazállapotú lesz. Ennek szükséges beállításai a következők:

- Milyen anyagokat tartalmaz az elegy, és az anyagok a térfogatban (*species*) vagy a falon definiáltak (*site species*).
- Milyen reakciókat definiáltunk benne.
- Az egyes reakciók a térfogatban vagy a falon mennek-e végbe.
- Az elegy fizikai paraméterei. A program az értékek nagyrészt súlyozással számolja a komponensek azonos típusú paramétereiből (több módszer közül választhatunk). Megadhatunk konstans értékeket is. Esetünkben a sűrűséget térfogati súlyozással számoltattuk, a diffúziós állandó értéke $3.05 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, minden más paramétert a víz megegyező mértékegységű paraméterére választottunk (viszkozitás, hővezetés, stb).

A további beállítások (kezdeti koncentrációk, reakció helye) már eltérnek az egyes szimulációkban, ezért ezeket külön-külön tárgyaljuk.

3.1.2. Egycellás térfogati enzimreakció

Elsőként egy térfogati enzimreakciót számoltunk ki FLUENT-ben. Az eredménytől azt várjuk, hogy megegyezzen az azonos feltételekkel indított analitikus modell eredményeivel. A szimuláció ezenkívül alkalmas a FLUENT beállításainak tesztelésére.

A szimuláció két dimenziós, melyben az enzimreakcióra koncentrálnak. A reakció térfogati és helyfüggetlen (a közeg homogén és minden pontban áll), csak a koncentrációk időbeli alakulása és a hőmérsékletváltozás érdekel minket. Tehát kiterjedt geometria és háló helyett elegendő csupán néhány ponton számolni, a futási időt ezzel csökkentve.

Geometria és háló

A geometria egy 1x1 mm-es négyzet. Kevés számítási pontunk lesz, ha a háló maga a négyzet és annak szimmetriatengelyei. A háló a négyzetet négy darab kisebb négyzetre bontja. (A szimuláció tehát négy cellából áll, az „egycellás” elnevezéssel a helyfüggetlen problémára próbáltunk utalni).

Anyagok és reakció

A 3.1.1 alfejezetben ismertetett E, S, ES, P és víz anyagok. Az enzimreakcióban részt vevő anyagok egyenletesen vannak a vízben (térfogatban) eloszlva. Az enzimreakció a térfogatban megy végbe (nem pedig a falon).

Peremfeltételek és kezdeti értékek

Peremfeltételek: A tartományt álló fal veszi körül, melyen 0 hő és anyagfluxus peremfeltételeket állítottunk be. Ezt azért tettük, hogy a reakció által termelt hőt könnyen mérhessük a folyadék hőmérsékletének emelkedésével.

Kezdeti feltételek: Kezdeti értéként meg kell adnunk az egyes anyagok koncentrációját. Kezdetben csak enzim és szubsztrát van valamekkora koncentrációban, az enzim-szubsztrát és produktum koncentrációja 0. Ennek megfelelően legyen:

$$C_E = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_S = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_{ES} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_P = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (3.4)$$

A hőmérséklet kezdeti értéke minden számítási ponton 298.15 K, azaz 25 °C. A közeg teljesen kitölti a tartományt és nincs folyadékáramlás.

Megoldók és időlépés

A megoldóalgorithmus választása az egycellás szimuláció miatt nem volt nagy fontosságú kérdés (nincs áramlás, ellentétben a későbbi kétfázisú áramlások szimulációival). A [42, 43] irodalmak alapján nyomás alapú megoldót alkalmaztunk Fractional-Step technikával. Az energiára és az egyes anyagokra Second Order Upwind közelítést állítottunk be a jobb pontosság érdekében. A kémiai modellt Laminar finite-rate model-el számoltuk.

Az azonos paraméterekkel indított analitikus számolás eredményei szerint a folyamat kb. 0.25 s alatt zajlik le. Kezdetben a gyors futás érdekében fix. $\Delta t = 0.01$ s időléptetést használtunk. A kapott eredmények igen jó egyezést mutattak a vártakkal. Később az időlépés nagyságát lecsökkentettük $\Delta t = 0.001$ s-ra, ezzel a kezdeti gyors enzimcsökkenést is sikerült (nagyobb ugrás nélkül) „előállítani”.

Eredmények

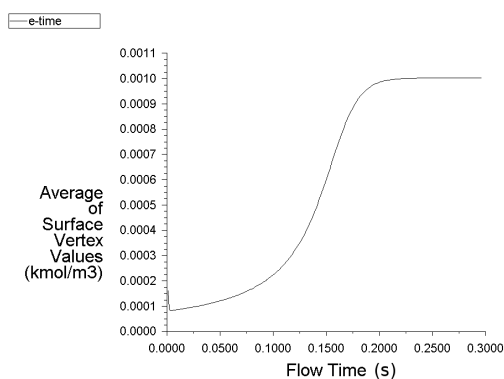
A következő ábrákon a $\Delta t = 0.001$ s fix időléptetéses szimuláció eredménye látható. Numerikus eredményt kaptunk E, S, ES, P anyagok időbeli koncentráció-változására és T hőmérséklet változására. Mivel célunk az analitikus modell verifikálása, ezért a következő ábrákon az enzim-, szubsztrát-, produktum-koncentrációt és az elegy átlagos hőmérsékletét ábrázoljuk az idő függvényében. A kapott koncentráció-idő görbék jó egyezésben vannak az analitikus számolással. A hőmérsékletemelkedésre ez szintén igaz ($\Delta T \approx 0.5$ K).

A görbékről jól leolvasható az enzimreakció menete:

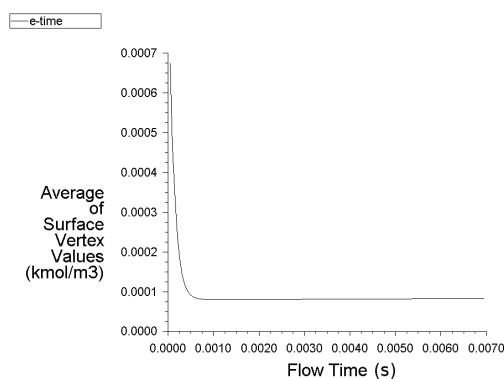
- A kezdeti enzim (és szubsztrát) gyors fogyásával az enzim-szubsztrát mennyisége hirtelen megegyezik. A kezdeti enzimkoncentráció $C_E = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -ről való gyors fogyása nem látszik jól a

teljes reakcióról készült ábrán (3.1/a), ezért ezt a szakaszt egy jobb: $\Delta t = 0.0005$ s felbontású szimulációval készített ábrán láthatjuk (3.1/b). Az enzim-szubsztrát a folyamat elején szintén gyorsan növekszik 0-ról maximumáig (a teljes szakasz a 3.2/b ábrán látható, a kezdeti gyors növekedést itt nem nagyítottuk ki).

- A megnövekedett enzim-szubsztrát mennyiségből folyamatosan kezd enzim és produktum keletkezni (3.1/a, 3.3/a). Ezzel az enzim mennyisége a kezdeti gyors fogyás után ismét növekedni kezd. A szubsztrát mennyisége eközben végig csökken (3.2/a).
- A szubsztrát a $t \approx 0.19$ s időben elfogy (3.2/a), majd ezután nemsokkal, $t \approx 0.22$ s-nál az enzim-szubsztrát is (3.2/b). Így a produktum- és enzim-koncentráció növekedés megáll, értékük időben konstans lesz (3.1/a, 3.3/a).
- A reakció hőt termel, mely a hőszigetelő falak miatt teljes egészében az elegy hőmérsékletét emeli. A reakció végén a hőmérsékletnövekedés megszűnik (3.3/b). Kalorimetriás szempontból vizsgálva tehát a volumetrikus enzimreakció jól mérhető hőmérsékletváltozást okoz.

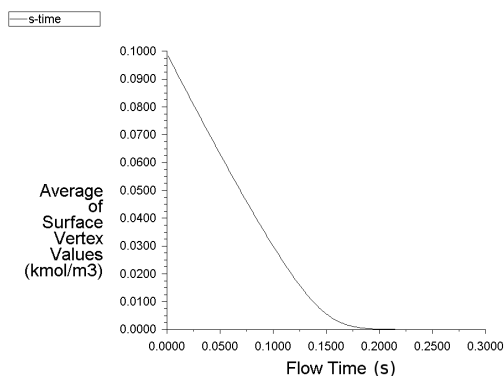


(a) $C_{\text{enzim}} - t$ a reakció közben

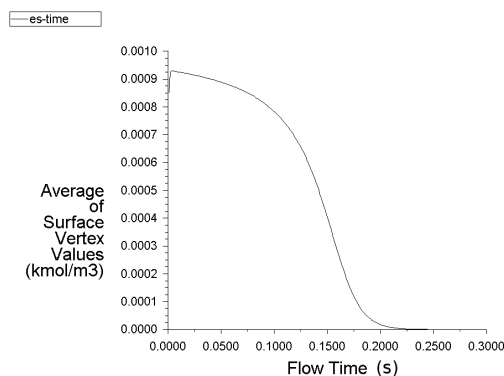


(b) $C_{\text{enzim}} - t$, a reakció kezdetén

3.1. ábra. Enzimkoncentráció a reakció során és a kezdeti gyors csökkenés

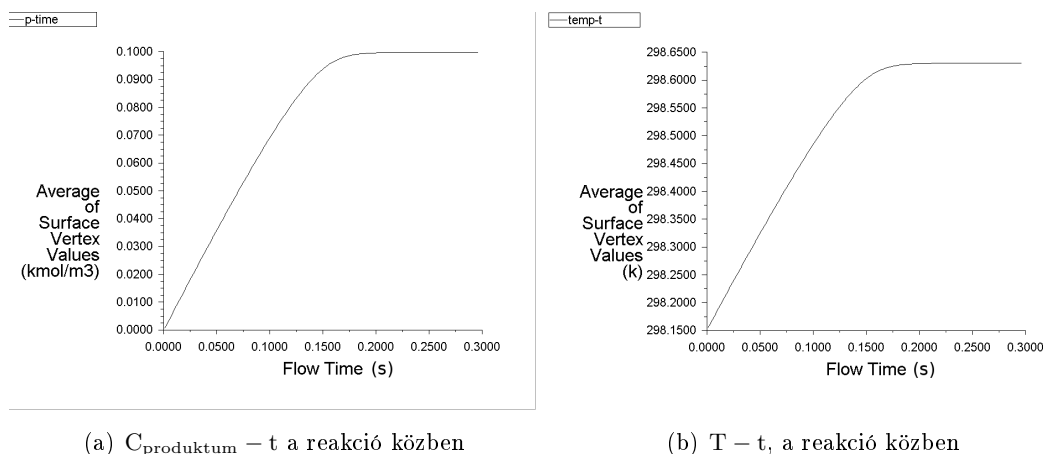


(a) $C_{\text{szubsztrát}} - t$ a reakció közben



(b) $C_{\text{enzim-szubsztrát}} - t$, a reakció közben

3.2. ábra. Szubsztrát és enzim-szubsztrát koncentráció a reakció során



3.3. ábra. Produktum-koncentráció és hőmérséklet a reakció során

3.1.3. Térfogati enzimreakció kétfázisú áramlással

A szimuláció térfogati enzimreakció modellezésére készült mikrocsatornában, melyben kétfázisú Taylor-áramláshoz hasonló áramlást állítunk elő. A modellezni kívánt problémát két részre bontjuk:

- Kétfázisú áramlás előállítás.
- Enzimreakció beállítása.

A következőkben a kétfázisú áramlás modell szintű beállításait mutatjuk be. Az ehhez kapcsolódó elméletet a 2.3.1 alfejezetben foglaltuk össze, számos beállításunkra ott található magyarázatot. A kétfázisú áramlás CFD szimulációjában sok segítséget nyújtott a [40] irodalom. Az enzimreakció nagymértékben egyezik az egycellás térfogati enzimreakcióval, amit a 3.1 alfejezetben részletesen ismertettünk. Így ennek beállításáról csak a legfontosabbakat összszegezzük.

Kétfázisú áramlás térfogati enzimreakciónál

Modellezett kétfázisú áramlásunkban a folyadékfázis a 3.1 alfejezetben ismertetett elegy, melyben térfogati enzimreakció folyik. A gázfázis nitrogén ([33, 40] alapján), melyben természetesen nincs reakció.

A Taylor-áramlásban az egyes fázisok egymást váltva haladnak nagy, a csatornát teljesen kitöltő cseppek, illetve majdnem teljesen kitöltő buborékok formájában. Modellünkben azonban itt **eltérünk** a szokványos Taylor-áramlástól, ugyanis esetünkben a csatorna fala (PDMS anyag) hidrofób, azaz víztaszító tulajdonságú. Ez azt okozza, hogy a gázbuborékok és cseppek alakja felcserélődik: a konvex geometriájú, gömbölyű alakú buborék konkáv alakú lesz, míg a cseppek geometriája éppen ellentétesen változik. A folyadékcsepp és a fal között vékony gázfilm réteg alakulhat ki. Ennek hatása azonban elhanyagolható, így mi faltól-falig terjedő cseppeket modelleztünk. Ezek után a felületi feszültséggel kell foglalkoznunk. A FLUENT-ben lehetőség van a víz-PDMS kontaktszögét a falnál konstans értékre beállítani, a szükséges értéket irodalomból vettük. Az alfejezetben kissé előrébb, a 3.6/a ábrán látható a kétfázisú áramlás modellezése hidrofób falra.

Geometria és fázistérfogatok

A vizsgálni kívánt tartomány egy kör keresztmetszetű $R = 162.0521 \mu\text{m}$ sugarú mikrofluidikai cső. (R sugarat a [40] irodalomból vettük, mely jó referenciának szolgált). Az axiális szimmetriát kihasználva két dimenziós axiszimmetrikus szimulációt készítünk, melynek számításigénye jóval kisebb a háromdimenziós

esetnél (2.3.1 alfejezet). A szimulációs tartomány egy téglalap lesz, melynek alsó oldala a cső szimmetriatengelye, felső oldala a csőfal, két oldalsó lapja pedig a befolyási és kifolyási rész (2.3.1 alfejezet). Kérdés még a szimulált csőhossz. Ennek megadásához a kétfázisú-áramlás paramétereit kell meghatároznunk:

- Elsőnek az egységcella hosszát, más néven az áramlás periódushosszát kell eldöntenünk, melyet a 2.3.1 alfejezetben definiáltunk. Ennek nagyságát mi $l_e = 7.5 \cdot 10^{-4}$ m-nek választottuk, ami nem túl nagy érték (a cső sugarának csupán 4.7-szerese). Rövidebb hosszal azonban kisebb szimulációs tartományt kapunk, ami gyorsabb futási időt eredményez. Az egységcella térfogatát ebből számolhatjuk:

$$V_{cella} = 7.5 \cdot 10^{-4} R^2 \pi \approx 6.1876 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (3.5)$$

- ε_G gáztérfogat arányt igyekeztünk kisebb értékre venni, hogy csepphosszainkat az egységcellán belül növeljük. Ez kalorimetriás szempontból fontos: nagyobb csepp több hőt képes a csatorna falán leadni. Túlságosan kis gáztérfogat azonban a szomszédos cseppek összeállását okozhatja. Így végül

$$\varepsilon_G = 0.2764 \quad (3.6)$$

térfogatarányt választottuk. Ezzel a buborék térfogata:

$$V_G = 0.2764 V_{cella} \approx 1.7103 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (3.7)$$

A csepptérfogat a cellatérfogat és a buboréktérfogat különbsége:

$$V_F = V_{cella} - V_G \approx 4.4773 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (3.8)$$

- A 2.3.1 alfejezetben részleteztük, hogy a szimulációs csőhosszt a periódushossz minimum 3-4-szeresére szükséges választani ahhoz, hogy teljesen kiépült áramlást kapjunk a cső vége fele. Hosszabb csőhosszal megbízhatóbb eredményt kaphatunk, de ugyanakkor hosszabb futási idővel kell számolnunk. Ezt a két elvet figyelembe véve $L = 2500 \mu\text{m}$ csőhosszal végeztük szimulációinkat.

Összegezve: Három dimenziós körszimmetrikus problémát modellezzük két dimenziós axiszimmetrikus szimulációval. A szimulációs tartomány egy $R = 162.051 \mu\text{m}$ magas, $L = 2500 \mu\text{m}$ hosszú téglalap.

Háló

A 2.3.1 alfejezetben a hálógenerálás problémáját részletesen ismertettük. Ennek megfelelően a háló szögletes rács, azaz a cellák kis téglalapok. A tengely közelében a cellák négyzet alakúak, a fal fele azonban besűrűsödnek: a cellák radiális hossza csökken. A háló elkészítésél nagy segítséget jelentettek [40, 42] irodalmak, melyeknél a kétfázisú áramlás szimulációja sikeres volt. Hálónkat a [40] irodalom alapján készítettük el. A [40] irodalomban a háló axiális irányban (tengelytől falig) 65 cellát tartalmaz és (egyik) célja a vékony folyadék-filmréteg helyes modellezése. Emiatt szükséges a viszonylag sűrű háló. Esetünkben azonban, - mint ahogy korábban is írtuk - nem számolunk az esetleges vékony gázfilmmel, ezért számunkra durvább hálófelbontás is elegendő. Hálónkat a [40] irodalom hálójának lefelezésével vettük, azaz a háló 2-szer ritkább. Ezzel a futási idők töredékére csökkentek.

A háló adatai:

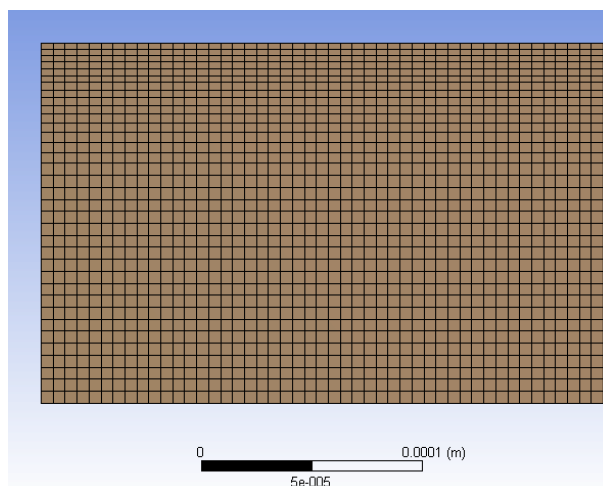
Tartomány: $2500 \mu\text{m} \cdot 162.0521 \mu\text{m}$ téglalap

Axiális felbontás: egyenletes $\Delta x = \frac{R}{30} \approx 5.40173666 \mu\text{m}$

Radiális felbontás: változó, összesen 35 db cella

- A tengelynél $(\Delta r)_{max} = \Delta x = \frac{R}{30} \approx 5.40173666 \mu\text{m}$

- A falnál besűrűsödik $(\Delta r)_{min} \approx 2.72 \mu\text{m}$



3.4. ábra. A tartományra felvett rács alakú háló részlete. Axiális irányban egyenletes felbontású, míg radiális irányban a fal fele sűrűsödik

Anyagok és kémiai reakció

Két fázisunk van. Az első, folyadék fázis a 3.1.1 alfejezetben ismertetett elegy, mely az E, S, ES, P és víz anyagokat tartalmazza. Az enzimreakcióban részt vevő anyagok egyenletesen vannak az elegyben (térfogatban) eloszlva. Az enzimreakció szintén a térfogatban megy végbe. Az enzimreakció paraméterei megegyeznek 3.1.1 és 3.1.2 alfejezetekben leírtakkal. A második fázis nitrogén. Ennek szükséges adatait a 3.4 táblázatban összegeztük. A standard keletkezési entrópiát és entalpiát 0-ra állítottuk, de értékük valójában lényegtelen, mert a nitrogén nem vesz részt reakcióban.

	Nitrogén
Halmazállapot	Gáz
Sűrűség ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	1.138
Fajhő ($\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$)	piecwise-polynomial (T függő)
Hővezetési tényező ($\frac{\text{W}}{\text{mK}}$)	0.0242
Viszkozitás ($\frac{\text{kg}}{\text{ms}}$)	$1.663 \cdot 10^{-5}$
Moláris tömeg ($\frac{\text{kg}}{\text{kmol}}$)	28.0134
Standard keletkezési entrópia ($\frac{\text{J}}{\text{kmolK}}$)	0
Standard keletkezési entalpia ($\frac{\text{J}}{\text{kmol}}$)	0
Referencia hőmérséklet (K)	298.15

3.4. táblázat. A nitrogén modellezéshez szükséges paraméterei

A fázishatáron felületi feszültség van, melynek nagysága ([33]):

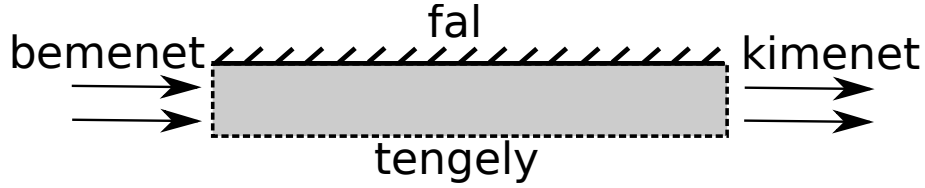
$$\alpha = 0.072 \frac{\text{N}}{\text{m}} \quad (3.9)$$

A PDMS falnál az elegyre konstans kontaktszöget adhatunk meg, melyet mi [56, 45] irodalmak alapján:

$$\beta = 107.5^\circ \quad (3.10)$$

nagyságú értékre választottunk.

Peremfeltételek és kezdeti feltételek



3.5. ábra. A tartomány négy pereme. Bal oldal a bemenet, felső oldal a fal, alsó oldal a szimmetriatengely és a jobb oldal a kimenet.

A FLUENT-ben lehetőségünk van az egyes peremeknek peremfeltétel-típust definiálni, mellyel a peremfeltételek könnyebben beállíthatók. A 3.5 ábrán látható peremek típusai:

- Bemenet: Sebesség típusú bemeneti perem
- Fal: (Nem mozgó) fal típusú perem
- Kimenet: Kifolyási (*outflow*) típusú perem
- Tengely: Tengely típusú (*axis*) perem

A kimenet és tengely peremek nem igényelnek további beállításokat, a fal és a bemenet azonban igen. A következőkben ezeket ismertetjük részletesen.

Sebesség: Az analitikus modellből (és az egycellás volumetrikus szimulációból) tudjuk, hogy a térfogati enzimreakció $t \approx 0.2 - 0.25$ s alatt megy végbe. Kétfázisú szimulációkban az enzimreakció a cseppekben fog végbemenni. Célunk az, hogy amíg egy csepp megtesz három egységcella-hosszt, addig az enzimreakció lezajlódjon benne. Ezért a bemeneten homogén és állandó axiális sebességű anyagáramot állítottunk be, mely sebesség nagysága:

$$v = \frac{3 \cdot L_{cella}}{0.25 \text{ s}} = \frac{3 \cdot 7.5 \cdot 10^{-4}}{0.25 \text{ s}} = 0.009 \frac{\text{m}}{\text{s}} \quad (3.11)$$

A fázisok a bemenet teljes tartományán (tengelytől a falig) folynak be a megadott $v = 0.009 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ sebességgel. Adott időpillanatban mindig csak *egy* fázis folyik be. Ahhoz, hogy elérjük a kívánt buborék-csepp-buborék képet, a fázisok a bemeneten *időben váltakozva* folynak be. A bemenetre egy C nyelven írt User Defined Functiont (UDF) kell használnunk, melyet a [40] irodalom alapján írtunk meg. Az UDF célja az, hogy a gázfázisból mindig a korábban kiszámolt V_G buboréktérfogat és az elegyfázisból a V_F csepptérfogat folyjon be. Ehhez az UDF-ben a következőt kellett beállítanunk:

- Ha az idő t és

$$k \cdot \frac{L_{cella}}{v} < t < (k + \varepsilon_G) \cdot \frac{L_{cella}}{v}, \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3.12)$$

akkor a bejövő fázis legyen gáz, ha azonban

$$(k + \varepsilon_G) \cdot \frac{L_{cella}}{v} < t < (k + 1) \cdot \frac{L_{cella}}{v}, \quad k \in \mathbb{Z} \quad (3.13)$$

akkor a bejövő fázis legyen elegy.

A feltételek UDF-ben vett megírásával a fázisok időbeli váltakozását sikeresen megoldottuk.

A falnál a fázisok sebessége 0.

Kezdeti feltételként a csövet vízzel töltjük meg, és minden pontban axiális irányú, $v = 0.009 \frac{\text{m}}{\text{s}}$ nagyságú sebességet inicializálunk.

Hőmérséklet és hőfluxus: A falon 0 hőfluxust állítottunk be, hogy a reakció hőtermelését minél jobban láthassuk. Kezdetben a csatornát 298.15 K hőmérsékletű víz tölti ki. A bejövő elegy hőmérséklete szintén ekkora.

Enzimreakció: Megegyezik az egycellás térfogati enzimreakcióban leírtakkal. Egyedüli különbség a koncentrációk beállításánál van:

- A bemeneten befolyó elegy koncentrációi:

$$C_E = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_S = 0.1 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_{ES} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_P = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (3.14)$$

- Kezdetben a csatornát víz tölti ki, melyben az E, S, ES, P koncentrációk értéke 0.

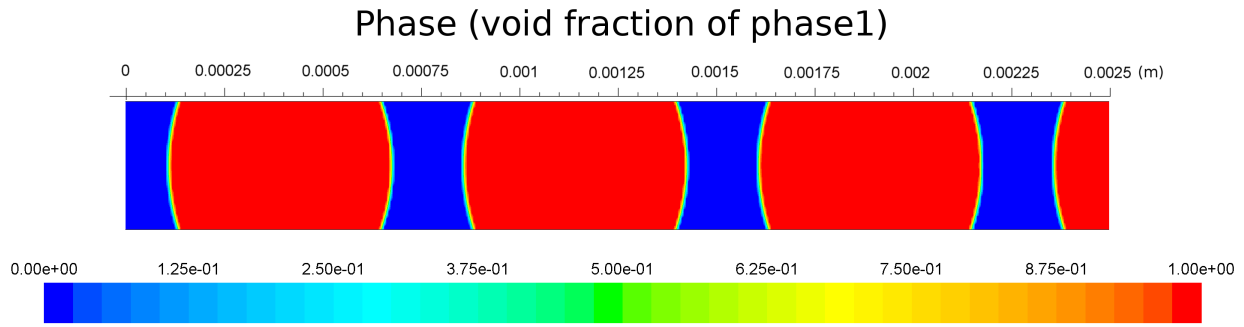
Megoldók és időlépés:

A kétfázisú áramláshoz a [51], [42] irodalmak alapján a fázisok és fázishatárok számolásához Volume of Fluid modell ajánlott. Ezt csak nyomás-alapú megoldóval használhatjuk. Időfüggő többfázisú áramlások esetén PISO megoldó algoritmust használtunk a megmaradási egyenletek számolására ([51] alapján). A megoldó beállításai közül az E, S, ES, P anyagokra vonatkozó Relaxation Factor értéket az alapértelmezett 1 értékről 0.9-re csökkentettük. (Ezt azért tettük, mert korábban, Fractional-Step használatával ezen anyagokra a program néhányszor divergencia-számolási problémákba ütközött, melyet ezen érték csökkentésével kerülhetünk el).

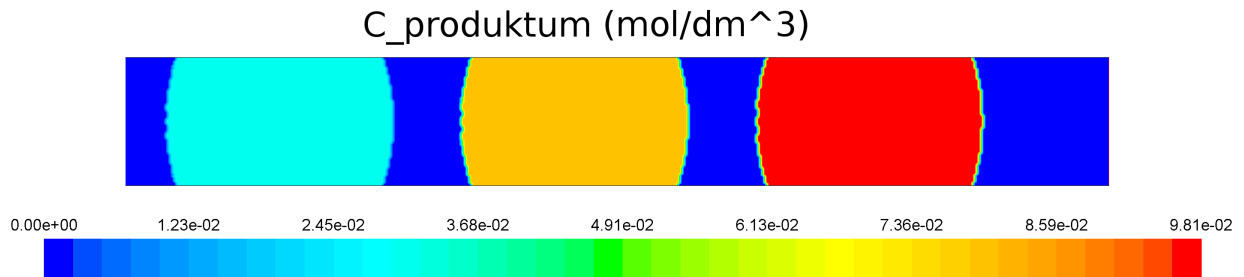
Az időlépés nagysága változó, a program 2.3.4 alfejezetben ismertetett Courant-szám megadásával képes a következő Δt -t minden egyes időlépésben számolni. A Courant-szám értékét 0.25-re választottuk, az a 2.3.4 alfejezetben leírtak szerint.

Eredmények

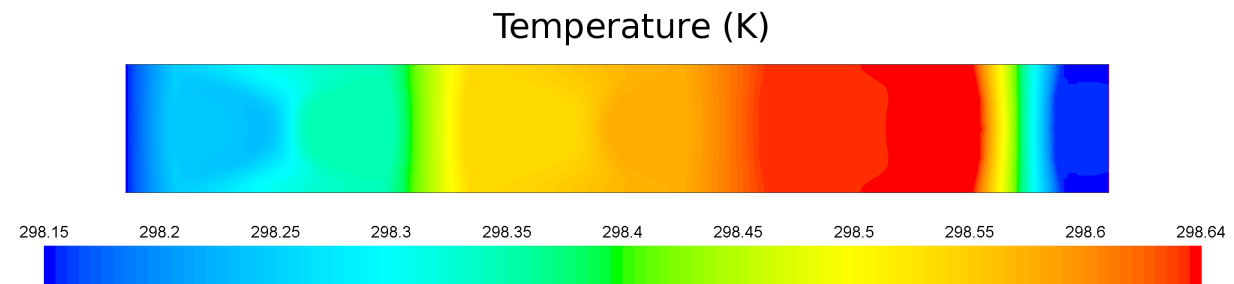
A feladatot $t \approx 0.27$ s szimulációs időig számoltuk, ezzel az első cseppben a kémiai reakció lezajlott. A következő ábrán a $t = 0.2635$ s időpontnál lévő állapotot láthatjuk.



(a) Fáziskép, szintérték szerint. Az ábrán a folyadékfázis helyfüggő térfogatarányát láthatjuk. Piros szín: folyadék (a folyadék térfogataránya 1), kék szín: nitrogén (a folyadék térfogataránya 0).



(b) $C_{\text{produkulum}}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)



(c) Hőmérsékleti kép K-ben

3.6. ábra. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2635$ s időpontban

A 3.6 ábra alapján az alábbi megjegyzéseket tehetjük:

- A 3.6/a ábrán látható, hogy a felvett időpontban 3 cseppünk van a csatornában. (A cső jobboldali szélén lévő folyadékfázis a kezdeti enzim- és szubsztrátmentes vízfázis). A fázishatárok alakja megfelel a vártaknak, a falnál lévő kontaktszög egyezik a beállítottal. Az UDF függvényvel generált bemenet helyes buborék és csepptérfogatokat állít elő, amit a következőképp ellenőrizhetünk. A 3.6/a ábrán a fázisábra felett ábrázoltunk egy axiális mérőskálát, mellyel lemérhetjük az egységcella hosszát. Példaként a középső és jobb oldali cseppek elejének távolságát véve:

$$L_E \approx 0.00215 \text{ m} - 0.0014 \text{ m} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ m}, \quad (3.15)$$

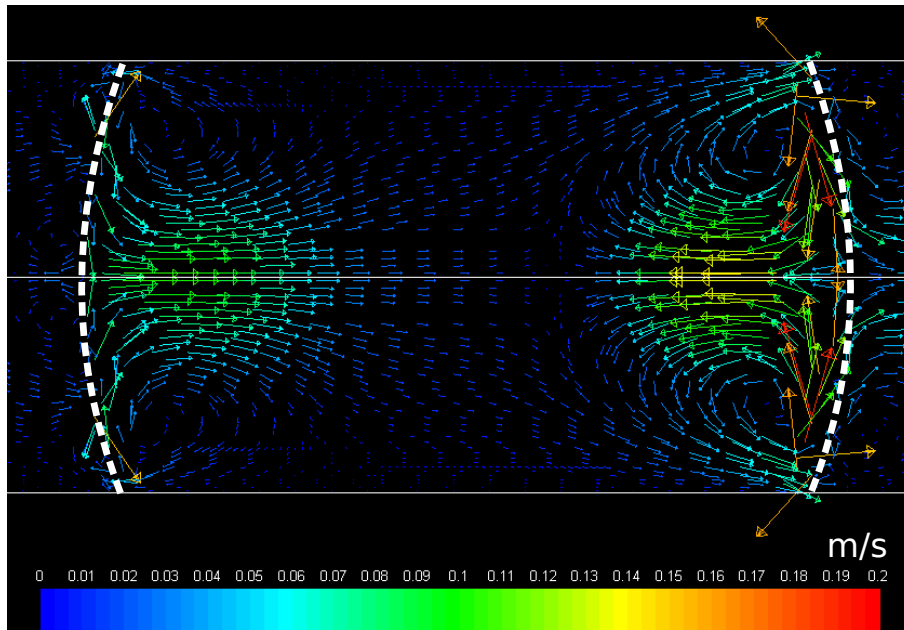
ami éppen a beállított érték, ezt tehát sikeresen modelleztük. Az ε_G térfogatarányt hasonlóan ellenőrizhetjük a buborékosság lemérésével közelítőleg, a buborékot egy csatornát teljesen kitöltő hengerrel közelítve.

- A jobb oldali cseppben (ami még teljesen a csatornában van) az enzimreakció már nagyjából lezajlott, mert a csepp eleje $t \approx 0.023$ s-nál lép be a bemenetnél, azaz a cseppben a reakció már

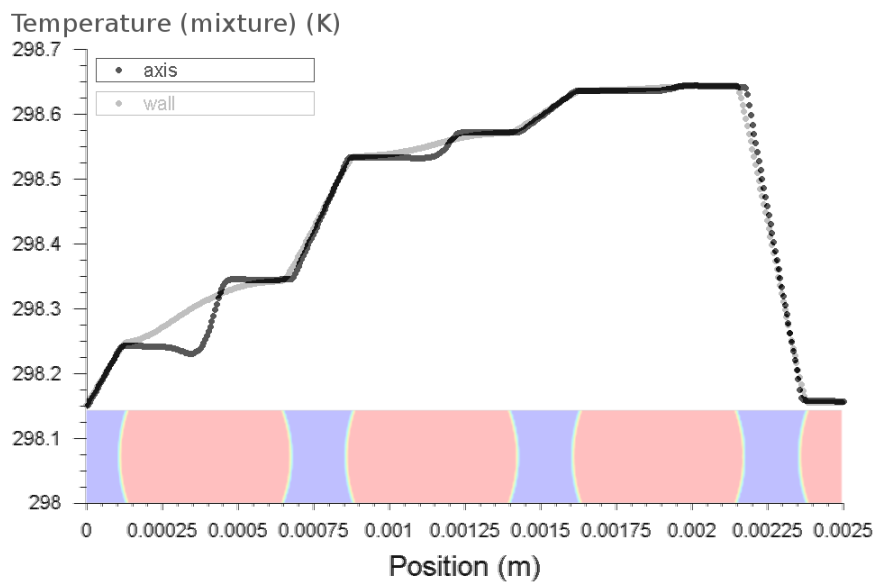
$t \approx 0.23$ s ideig zajlott. A másik két csepp később érkezett a csatornába, bennük a reakció még zajlik. A reakció során keletkezett produktum koncentrációja ezért jobbról balra haladva a cseppekben kisebb, a 3.6 b) ábrán ezt láthatjuk. Megállapítható, hogy a keletkezett produktum koncentrációja a jobboldali cseppben körülbelül $0.098 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ ami nagyon jó egyezésben van az analitikus modell és egycellás szimuláció produktum végértékével. A 3.6/b ábráról az is megállapítható, hogy a produktum koncentráció az egyes cseppekben egyenletes nagyságú, valószínűleg a diffúzió miatt. A nitrogénben, mint második fázisban a produktum koncentrációja 0.

- A 3.6/c hőmérsékletképről megállapítható, hogy a reakció hőt termel. A legmagasabb hőmérséklet a jobboldali cseppben van. Ez megfelel a vártakkal, mert a reakció ott már lezajlott, így több hő keletkezett, mint a később érkezett cseppekben. A reakció végén a cseppben lévő hőmérsékletemelkedés maximuma $\Delta T = 0.49$ K, ami nagyon jó egyezést mutat az analitikus modell és az egycellás térfogati reakció eredményével. Az ábráról az is leolvasható, hogy a cseppek a köztük lévő nitrogénbuborékokat felfűtik. Figyelmesebben megvizsgálva látható, hogy a köztük lévő nitrogénbuborékok hőmérséklete nagyobb, mint a tőle balra lévő cseppeké, tehát a buborékokat elsősorban a tőlük jobbra lévő cseppek fűtik fel. A 3.6/c ábra jobb oldali végén még a kezdeti, inicializált vízmennyiség van, ami a kezdeti „hideg” 298.15 K hőmérsékleten maradt. A bal oldalon pedig a bejövő elegy és gáz fázisok azért „hidegek”, mert ezt mi állítottuk be peremfeltételnek (mindig 298.15 K-es anyagáram áramlik be). Megállapítható, hogy a gáz nem vezet el lényeges hőt, azaz nincs, vagy csak nagyon kicsi a szomszédos cseppek között a hőtranszfer. Ezt az alábbiak miatt állítjuk:
 - A nitrogén gáz, ezáltal rossz hővezető (ezt befolyásolhatja azonban a benne kialakuló áramlási mező).
 - A nitrogén sűrűsége közel három nagyságrenddel kisebb, mint a vízé és a fajhője is kisebb ($c_{N_2} \approx 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$ [57]). Felfűtése az elegyhez képest tehát csak nagyon kis energiát igényel.
 - A 3.6/c hőmérsékletábrán a fázisok kontúrvonalai halványan kivehetőek. Ez azt jelenti, hogy a fázishatárokon a két fázis között hőmérsékletkülönbség van, azaz a határ rossz hővezető.
 - A 3.6/c hőmérsékletábra jobb szélén lévő kezdeti vízfázis hőmérséklete csak nagyon kicsit emelkedett.
- A 3.6/c ábrán látható, hogy egy cseppen belül a hőmérsékleteloszlás nem homogén. A továbbiakban ezt az áramlási mező képével magyarázzuk.

Vizsgáljuk meg a cseppben kialakuló **sebességmezőt**:



(a) Cseppben kialakuló sebességmező. A fázishatárokat szaggatott vonallal jelöltük, a középső vékony vonal a szimmetriatengely

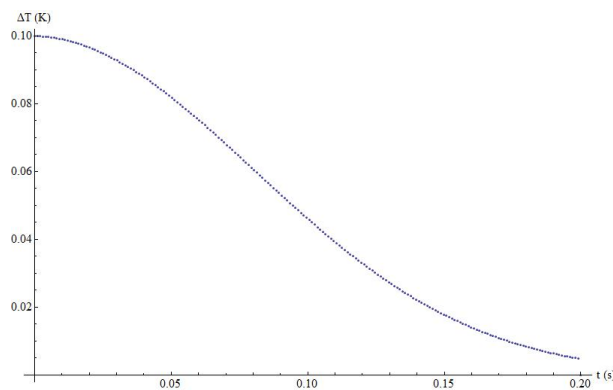


(b) Fali és tengelyhőmérsékletek összevetése az axiális koordináta függvényében

3.7. ábra. Csepp sebesség mezeje és hőmérsékletgrafikonok a $t = 0.2635$ s időpontban

A 3.7/a ábrán egy cseppben kialakuló sebességmezőt láthatjuk a $t = 0.2635$ s időpontban. Számunkra a kapott kép meglepő volt, ezért hasonló próbaszimulációkat végeztük sűrűbb hálófelbontással, parabolikus sebesség-peremfeltétellel majd végül a csatornában inicializált cseppekkel és buborékokkal is, de az áramlási kép minden esetben hasonló volt az ábrázoltnak.

A 3.7/a ábrán látható, hogy az áramlást a csepp első és hátsó részén kifejlődött nagy örvények jellemzik, melyek az óramutató járásával egyező irányban örvénylenek. A két örvény a csepp teljes keveredését gátolja. Figyeljük meg ugyanis, hogy a két örvény között egy ~ 0 sebességű réteg alakul ki. A sebességmezőben látható két örvény tehát áramlástanilag és hőtanilag két részre bontja a csatornát. Hőtanilag ezt úgy modellezhetjük, hogy a csepp elkülönülő részekre oszlik az örvények szerint, melyek között



3.8. ábra. Az örvények közti hőmérséklet-különbség időbeli alakulása

valamekkora csatolás létesül. Az áramlással szállított hő domináns a hővezetéssel szemben, ezt igazolja az, hogy a 3.6/c ábrán mindhárom cseppben megfigyelhető az áramláskép által okozott inhomogén hőmérsékleteloszlás.

A kialakuló sebesség- és hőmérsékletmező kapcsolatát szemléltettük a 3.7/b ábrán, ahol a fal és tengelyhőmérsékleteket ábrázoltuk az axiális koordináta függvényében. A 3.7/b ábra alapján megállapítható, hogy

- A befolyó és kezdeti víz hőmérséklete valóban 298.15 K.
- A nitrogénben a hőmérséklet az axiális koordináta szerint lineárisan változik.
- A tengely mentén vizsgálva a hőmérsékletet, látható, hogy a cseppen belüli hőmérsékletkülönbség kezdetben (baloldali csepp) jelentős. Ennek magyarázatát az áramlási kép adja: a bemeneten a cseppben lévő hátsó örvény később alakul ki az elől lévőhöz képest. Az elől lévő (zárt) örvényben az enzimek előrébb tart, több hő termelődött, így magasabb a hőmérséklet. Ezen felül a szimuláció hibájára is rámutat a hőmérsékleti ábra. A bemeneten 0.1 mól/l-es koncentrációjú szubsztrátoldat jön be a rendszerbe. A diffúziós együttható viszont igen magas, így a szubsztrát gyakorlatilag a teljes cseppben azonos értéket vesz fel. Ebből az következik, hogy abban a részben amelyik előbb ér be a rendszerbe (elől lévő, kisebb örvény), a fogyasztott szubsztrát az új elegyből pótlódik.

Az utolsó pont igazolásához egy kalkulációt végeztünk arra vonatkozólag, hogy a két örvény között megfigyelt hőmérséklet-különbség milyen gyorsan tűnik el vezetési hővezetéssel. Ehhez az elől lévő, kisebb örvény alakjára a sebességtérből azt feltételezhetjük, hogy egy kúp, melynek sugara $162\mu\text{m}$, magassága $200\mu\text{m}$. Ennek térfogata nem egyezik, de felülete jó egyezésben lehet a kisebb örvény felületével. A térfogatot egy félgömb ráillesztésével jobban közelíthetjük. A hőáram nagyságának becsléséhez a hőmérsékleti gradienst kell még becsülnünk, ehhez pedig az álló réteg vastagságát. Az $r/2$ -nél megmértük, $dx = 300\mu\text{m}$. Ez utóbbit a két plató közti távolság lemérésével megtudhatjuk. Ezekből a hőáramot a (2.59) egyenlet alapján megállapíthatjuk. Az eredmények grafikus formában a 3.8. ábrán látható, 0,1 K-es kezdeti hőmérséklet-különbség esetén. A platók közti különbségeket szemlélve, a számított és a szimulációs adatok jól egyeznek. Ezzel a hőmérsékleti anomáliát tisztáztuk.

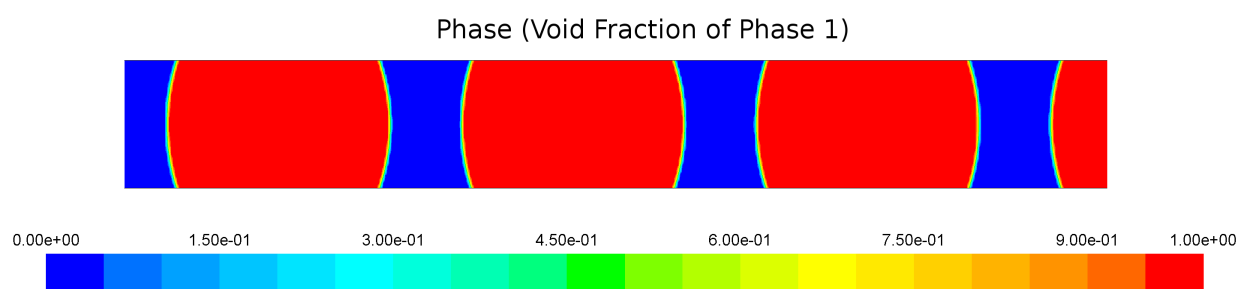
Térfogati enzimreakció hőfluxussal

Szimulációnk elvégzése után felmerült a kérdés, hogy hővezető, valóságos falak esetén hogyan alakul a hőmérséklet, mennyire melegszik a csatorna. Szimulációnkat megismételtük, de a falon 0 hőfluxus peremfeltétel helyett $d = 0.001\text{ m}$ vastag PDMS falat állítottunk be. A PDMS anyag szükséges adatai:

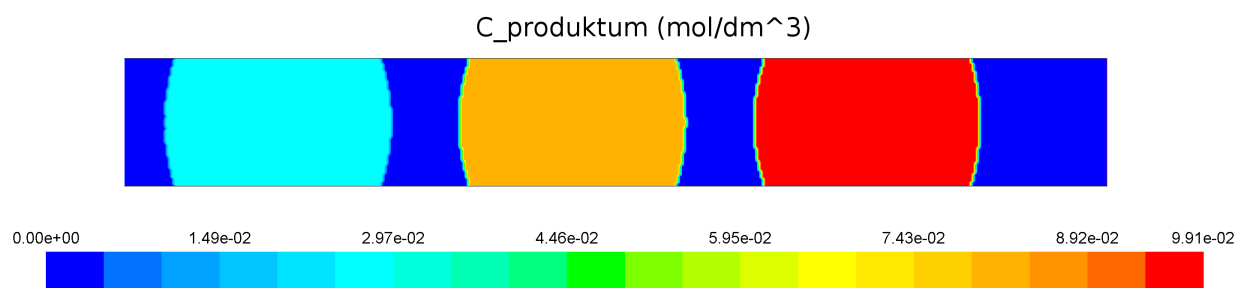
	PDMS
Sűrűség ($\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$)	965
Fajhő ($\frac{\text{J}}{\text{kgK}}$)	1460
Hővezetési tényező ($\frac{\text{W}}{\text{mK}}$)	0.15

3.5. táblázat. A FLUENT-ben megadott paraméterek a PDMS falra

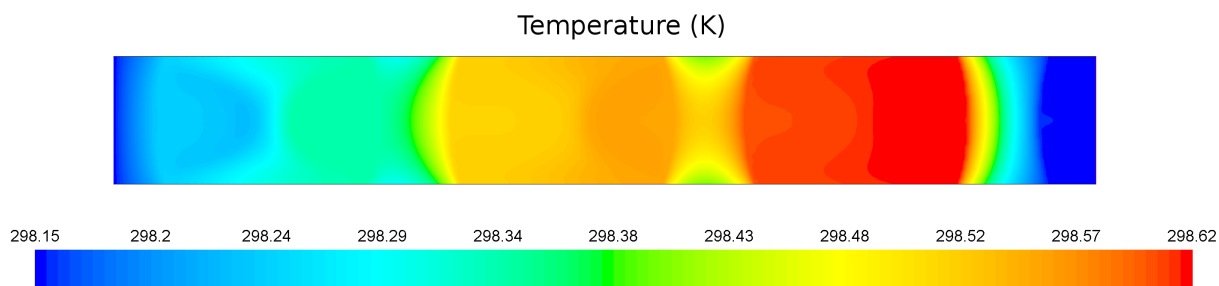
A fal külső határán 298.15 K konstans hőmérsékletet adtunk meg. A szimuláció minden egyéb beállítására megegyeztet a 0 hőfluxusos esettel. A kapott eredmények közül a $t = 0.2634$ s időpontot ábrázoljuk, mert mentett időpontjaink közül ez esett legközelebb az előző szimuláció $t = 0.2634$ s-nál ábrázolt eredményeihez. A kapott megoldások:



(a) Fáziskép, szintérték szerint. Az ábrán a folyadékfázis helyfüggő térfogatarányát láthatjuk. Piros szín: folyadék (a folyadék térfogataránya 1), kék szín: nitrogén (a folyadék térfogataránya 0).



(b) $C_{\text{produktum}}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)



(c) Hőmérsékleti kép K-ben

3.9. ábra. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2634$ s időpontban

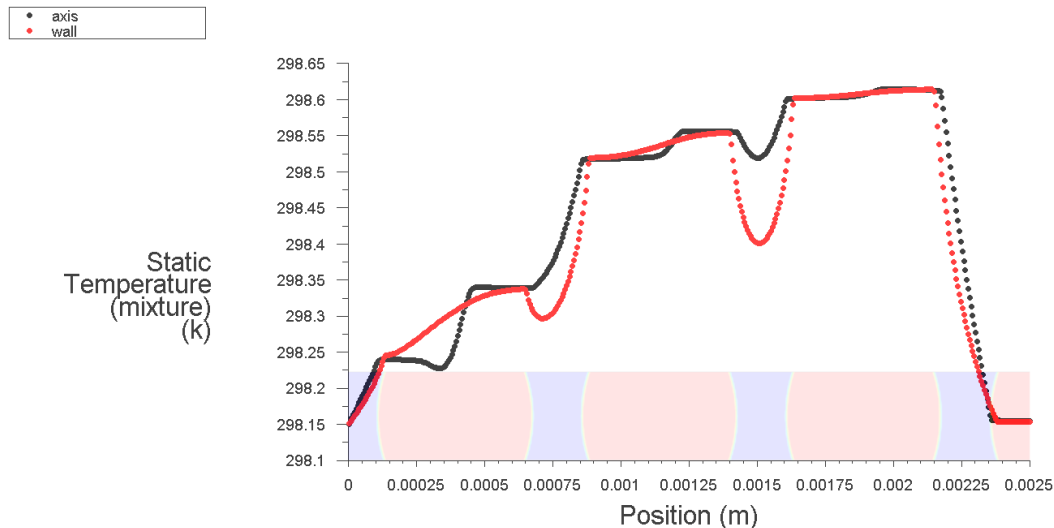
A 3.9/a ábrát a 3.6/a ábrával összevetve elmondható, hogy a fáziskép közel azonos a két szimulációban. Várakozásainknak ez megfelel, mert majdnem ugyanazt az időpontot vizsgáljuk. A 3.9/b ábrán a

produktum-koncentrációt láthatjuk, mely szintén jó egyezést mutat a 3.6/b ábrával.

A hőmérsékleti képek azonban eltérnek egymástól:

- Mivel a fal most hővezető, ezért a cső várhatóan kevésbé melegszik fel, mint a 0 hőfluxusos esetben. Valóban, a 3.9/c ábrán látható, hogy a csúcshőmérséklet 298.62 K, ami 0.02 K-el kisebb, mint a másik esetben. A viszonylag kis eltérést két okkal magyarázzuk. Az első, hogy a PDMS rossz hővezető. A második, hogy a mikrofluidikai cső $R = 162.0521 \mu\text{m}$ sugarához képest a fal elég vastag ($d = 1000 \mu\text{m}$), így a külső hőmérséklettel szemben jól szigetel (hő azonban a fal fűtésére is megy).
- Az nitrogén a fal mellett jelentősen lehűl. Ezt kis hőkapacitásával magyarázzuk.
- A fal az elegyet is hűti, ennek eredményeképp a cseppeken belüli hőmérsékletmező nagyobb inhomogenitásokat mutat, mint a 0 hőfluxusos esetben.

Következő ábránkon (3.10) a fali és tengelyhőmérsékletet ábrázoltuk az axiális koordináta függvényében. Látható, hogy a tengely és fali hőmérsékletek jellegre nem változtak sokat a cseppeken belül előző esetünkhöz képest. A nitrogénben azonban mindkét függvény jelentősen csökken. A tengelynél a visszahűlés kisebb mértékű, mert hő csak a falon távozik.



3.10. ábra. Fali és tengelyhőmérsékletek a $t = 0.2634\text{s}$ időpontban. Piros szín: fali hőmérséklet. Fekete szín: tengelyhőmérséklet

Összegzés

Kétdimenziós, axiszimmetrikus térfogati enzimreakciót vizsgáltunk kétfázisú áramlással mikrocsatornában. Az áramlást és a kialakuló fázishatárokat a szoftver jól modellezte, a kezdetben beállított paramétereket eredményeinkről ellenőriztük vissza. A kapott áramlási kép nem szokványos, de más próbaszimulációkkal (sűrűbb hálófelbontás, parabolikus sebességprofil, stb.) hasonló eredményre jutottunk. Az enzimreakció sikeresen zajlik, a produktum-koncentráció jó egyezésben van az analitikus modell és az egy-cellás térfogati reakció eredményeivel. A hőtermelésre és hőmérsékletemelkedésre ez szintén elmondható, maximálisan $\Delta T \approx 0.5\text{K}$ -t tapasztaltunk. A kapott hőmérsékleteloszlást, sebességmezőt és végül a köztük lévő kapcsolatot ismertettük és magyaráztuk.

Végül hasonló szimulációt végeztünk hővezető, adott vastagságú PDMS fallal is. A hőmérsékleteloszlás a fali hővezetés miatt megváltozott. Az eredményeket ismertettük és összevetettük az előző szimulációban számoltakkal.

3.2. Analitikus becslés eredményei

Ebben a fejezetben megróbáljuk analitikus becsléssel meghatározni az eszköz működőképességéhez szükséges effektusok nagyságrendjét. Ennek első lépéseként az enzimkinetikai modellt közelítjük általánosan, mert a gyakran használt, a 2.7. ábrán látható közelítés nem elegendően pontos a tervezési feladatokhoz. Ezután a hőveszteséget becsüljük meg a csepp fallal, valamint a gázzal érintkező felületein.

3.2.1. Michaelis-Menten modell közelítő megoldása

Vegyük a (2.54) még nem közelített másodrendű nemlineáris differenciálegyenletet. Az egyenletet kibontva:

$$\frac{[\ddot{P}]}{k_3} + [\dot{P}] = e_0 k_1 s_0 - e_0 k_1 [P] - \frac{e_0 k_1 [\dot{P}]}{k_3} - \frac{k_2 [\dot{P}]}{k_3} - \frac{s_0 k_1 [\dot{P}]}{k_3} + \frac{s_0 k_1 [\dot{P}][P]}{k_3} + \frac{k_1 [\dot{P}]^2}{k_3^2} \quad (3.16)$$

adódik. Látható, hogy a nem-linearitás kizárólag az utolsó két tagban szerepel. Egy ilyen egyenletnél próbálkozhatunk azzal, hogy az egyenletet először a nemlinearitásokat elhagyva megoldjuk, majd a megoldást a nemlineáris részbe visszahelyettesítve megoldjuk az egyenletet. Ennek és az ehhez hasonló megoldási módszereknek akkor van helye, ha a nemlinearitásban legalább egy derivált szerepel, mert ekkor az egyensúlyi utáni állapot megegyezik az eredeti egyenlet egyensúlyi állapotával, ugyanis a tranziens után a deriváltak 0 értéket vesznek fel, ekkor az egyenlet algebraira egyszerűsödik. Ebből kifolyólag csak olyan függvények tételezhetőek fel megoldásként, melyek első deriváltja megfelelő idő után zérussá válik. Az előbb leírt esetben a megoldást $f(t) = 0$ -nak feltételeztük. A megoldási módszer sajnos nem volt konvergens minden esetben.

A továbbiakban az előző eljárást úgy módosítottuk, hogy az utolsó előtti tagban $[P]$ koncentrációra s_0/a értéket tételeztünk fel, majd a megoldást a utolsó tagba helyettesítettük. a értékét próbálgatással állítottuk be. A megoldás bár konvergensen bizonyult a próbák esetén, de az eltérés mértéke további iterációkat szükségeltetett. Ez azonban a behelyettesítendő függvényt kezelhetetlenül elbonyolította. A probléma oka, hogy a $[P]$ koncentráció időben nem állandó, hanem növekszik. A további próbafüggvények leírásának mellőzésével, az alábbi okfejtéssel jutottunk eredményre.

A reakció kezdetén gyakorlatilag az összes enzim enzim-szubsztráttá alakul, melyből k_3 állandóval alakul tovább produktummá. Ennek alapján a $1/k_3$ idő alatt a kezdeti s_0 koncentráció e_0/s_0 -ad része alakul produktummá. Ez azonban csak kezdetben lineáris, később valamilyen módon telítődik. Ezért a próbafüggvényt az alábbi formulával közelítettük:

$$[P] = s_0 \left(1 - \left(1 - \frac{e_0}{s_0} \right)^{k_3 t} \right) \quad (3.17)$$

A próbafüggvény és a valós megoldás viszonyát a 3.11. ábra szemlélteti. Az eredmények, bár analitikusan elérhetőek, igen hosszadalmasak, ezért a megoldást nem csatoljuk, egyes esetekben a teljesítőképessége a 3.12. ábrán, míg a négyzetes hibák a 3.13. ábrán láthatóak. Az eredményeket a kompakt modellben is felhasználjuk.

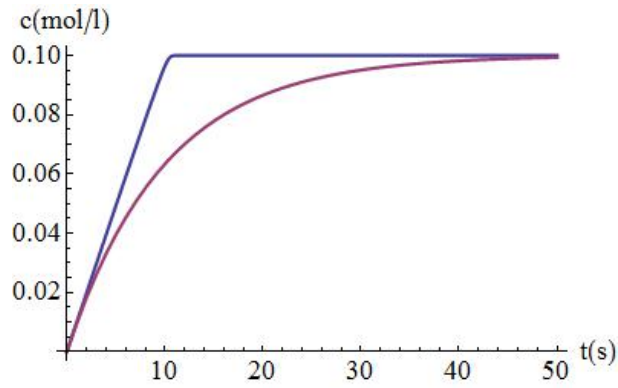
3.2.2. Hővezetési, és diffúziós karakterisztikus idők kör keresztmetszeten

A differenciálegyenlet:

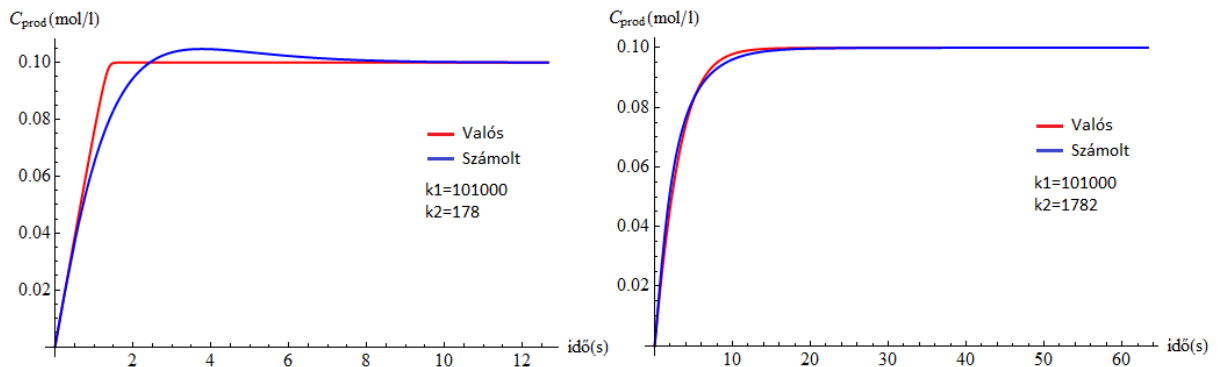
$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = D \Delta c(x, y, z, t) \quad (3.18)$$

Kifejtve hengerkoordináták szerint:

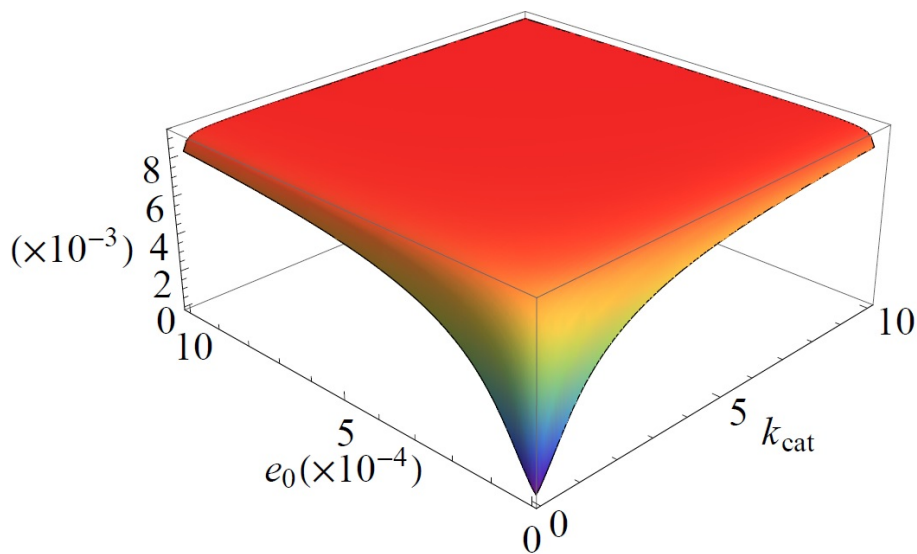
$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c(\rho, \phi, z, t)}{\partial \rho} \right) + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 c(\rho, \phi, z, t)}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2 c(\rho, \phi, z, t)}{\partial z^2} \quad (3.19)$$



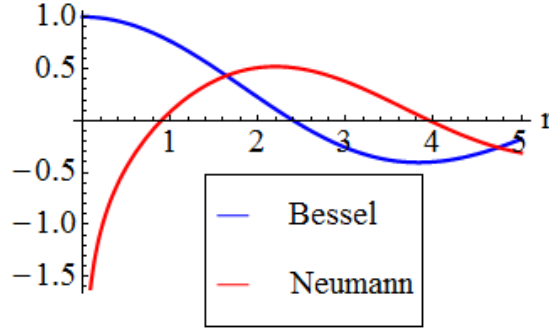
3.11. ábra. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, és a próbafüggvény



3.12. ábra. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, és analitikusan becsülve, $s_0 = 0,1 \text{ mol/l}$ $e_0 = 0,001 \text{ mol/l}$, $k_3 = 100$



3.13. ábra. A Michaelis-Menten modell becslésének hibája különböző k_3 és kezdeti enzimm koncentráció e_0 esetén, $s_0 = 0,1 \text{ mol/l}$,



3.14. ábra. Bessel- (J_0) és Neumann-függvények (Y_0) viselkedése

A peremfeltétel legyen adott egy kör keresztmetszetű végtelen hosszú hengeren, ekkor a szimmetria miatt:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c(\rho, \phi, z, t)}{\partial \rho} \right) \quad (3.20)$$

egyenletre egyszerűsödik a kifejezés. Ennek megoldását a változók szétválasztásának módszerével kereshetjük meg. Az időre vonatkozó differenciálegyenlet:

$$\frac{dc(t)}{dt} = -\lambda^2 c(t) \quad (3.21)$$

A $-\lambda^2$ formáját a radiális rész megoldása indokolja. A megoldás:

$$c(t) = c_0 \exp(-\lambda^2 t). \quad (3.22)$$

A radiális részre vonatkozó diffegyenlet:

$$\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial c(\rho)}{\partial \rho} \right) = -\frac{\lambda^2}{D} c(\rho) \quad (3.23)$$

A megoldás:

$$c(\rho) = c_1 J_0 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} \rho \right) + c_2 Y_0 \left(\frac{\lambda}{\sqrt{D}} \rho \right), \quad (3.24)$$

ahol J_0 a nulladrendű Bessel-függvény, Y_0 a nulladrendű Neumann-függvény a függvények a 3.14. ábrán láthatók. Ha a henger belső részén vizsgálódunk $c_2 = 0$, mert a Neumann-függvény a 0-ban divergál. Dirichlet-féle határfeltételt teljesíthetünk R -en, ha λ helyes megválasztásával a Bessel-függvény első zérushelyét R -re transzformáljuk, azaz $\frac{\lambda}{\sqrt{D}} R = 2,405$. Ha a henger átmérőjét $100 \mu m$ -nek tekintjük, $D = 10^{-10}$, $\lambda = 0,24$. Az időfejlődésre jellemző $\tau = 1/\lambda^2 = 4,32s$ karakterisztikus időt kapunk. Hővezetés esetén a differenciál-egyenlet és a megoldás azonos, de a hődiffúziós konstans vízre más értéket vesz fel: $D \mapsto \alpha = 1,43 \cdot 10^{-6}$, ezzel $\tau = 1,2 \cdot 10^{-3}s$. Ez az alacsony karakterisztikus idő lehetővé teszi, hogy a cseppet radiálisan homogén hőmérsékletűnek tekintsük egyenletes hőtermelés esetén

3.2.3. Hőáram becslése

A továbbiakban megbecsljük, hogy a fal adott hőmérséklete esetén mekkora a fali hőáram. Ehhez azt tesszük fel, hogy a rendszerünk egy olyan PDMS cső, melynek belső átmérője $320 \mu m^1$, külső átmérője $2320 \mu m$, ez utóbbi feltevés nem teljesül, hiszen egy chip legkritikább esetben cső alakú. A PDMS hővezetési

¹Az eddigi általános nagyságrendi becslések helyett ez az adat már a szimulációhoz illeszkedik

tényezője 0,15W/Km (forrás: Polymer Data Handbook). A megoldandó egyenlet a (3.18), de olyan peremfeltételekkel, hogy $r = 160\mu\text{m}$ -nél a hőmérséklet T , és $r = 1160\mu\text{m}$ -nél a hőmérséklet $T + \Delta T$. Az kialakuló hőmérsékleti-eloszláshoz nem vesszük figyelembe a tranzienszt, mert az az egymás utáni cseppek esetén változik (az előző csepp hőt hagy a rendszerben), így csak a stacioner állapotot vizsgáljuk. Megjegyzendő, hogy arról semmit sem állítottunk, hogy az egyensúlyi állapot hány csepp elhaladása esetén áll be. Ilyen feltételekkel az egyenlet:

$$0 = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial T(\rho, \phi, z, t)}{\partial \rho} \right) \quad (3.25)$$

alakban áll elő. A megoldás az ismert:

$$T(\rho) = C_1 \log(C_2 \rho) + C_3, \quad (3.26)$$

ahogy arról behelyettesítéssel is meggyőződhetünk. A $C_{1,2,3}$ konstansokat a peremfeltételekhez rögzíthetjük. Legyen $C_3 = T$, ekkor $\rho = 1,6 \cdot 10^{-4}\text{m}$ -nél $T(\rho = 1,6 \cdot 10^{-4}) = T = T + C_1 \log(C_2 1,6 \cdot 10^{-4})$ ezért $C_2 = (1,6 \cdot 10^{-4})^{-1}$. $\rho = 1,16 \cdot 10^{-3}\text{m}$ esetén $T(\rho = 1,16 \cdot 10^{-3}) = T + \Delta T = T + C_1 \log\left(\frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-4}}\right)$, ezért $C_1 = \frac{\Delta T}{\log\left(\frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-4}}\right)}$. Ezzel a stacionér hőmérséklet-eloszlás ismert. Ezzel a hőmérsékleti áramsűrűség (2.59) alapján:

$$J_Q = \alpha \cdot \nabla T = \frac{0,5048\alpha \cdot \Delta T}{\rho}, \quad (3.27)$$

ahol α a hővezetési együttható Ezzel a teljes kiáramló hőmennyiség-teljesítmény:

$$P_Q = \int \frac{0,5048\Delta T}{\rho} dA = 0,5048\Delta T 2\pi h, \quad (3.28)$$

ahol h a folyadékcsepp hossza. Vonatkoztassuk ezt 1 K hőmérséklet-különbségre, $1\mu\text{m}$ -es hosszra:

$$P_Q = 3,172 \cdot 10^{-6} \frac{\text{W}}{\text{K}\mu\text{m}}. \quad (3.29)$$

A következő lépésként a fal hőmérsékletének növelésére fordított hőt tekintjük át. A PDMS hőkapacitása: $c = 1460\text{J/kgK}$, sűrűsége: $\rho = 970\text{kg/m}^3$. A kialakuló hőmérséklet-eloszlás létrejöttéhez szükséges hőmennyiség:

$$Q = \int_{r=1,6 \cdot 10^{-4}}^{r=1,16 \cdot 10^{-3}} c \rho T(\rho) dV = \int_{r=1,6 \cdot 10^{-4}}^{r=1,16 \cdot 10^{-3}} \frac{\Delta T \rho c}{\log\left(\frac{1,16 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-4}}\right)} * \log\left(\frac{r}{1,6 * 10^{-4}}\right) r dr 2\pi h \quad (3.30)$$

Az inetgrálás eredménye:

$$Q = 4,5045h\Delta T \quad (3.31)$$

Ez a hőmennyiség az első néhány droplet mikroszatornán való átáramlásával a falba áramlik. Ezzel viszont feltételezhetjük, hogy beáll egy stacionér állapot, melyre az analitikus számolás kedvéért feltesszük, hogy olyan hőmérséklet-eloszlás keletkezik a falban, hogy ΔT lineárisan nő ΔT_{max} -ig. Ebben a pontban szeretnénk mérni. Ekkor a kiáramló hőmennyiség:

$$Q = \int \int_0^{h_{cs\delta}} 0,5048\alpha \Delta T(x) 2\pi dx dt = \int \int_0^{h_{cs\delta}} 0,5048 \frac{\alpha \Delta T_{max} x}{h_{cs\delta}} 2\pi dx dt = 1,586 \frac{\alpha \Delta T_{max} h_{cs\delta}^2}{v}, \quad (3.32)$$

ahol v a csepp sebessége, mely állandó amíg a csepp a $h_{cs\delta}$ hosszú csövön végigér. Ezzel viszont a teljes termelődő hő alapján ΔT_{max} becsülhető:

$$Q_{term} = 1,586 \frac{\alpha \Delta T_{max} h_{cs\delta}^2}{v} + \rho_{oldat} c_{oldat} V_{oldat} \Delta T_{max}, \quad (3.33)$$

Név	Reakció entalpia	k_1	k_2	$k_{cat} = k_3$	Reakció-idő
Fumaráz	21kJ/mól	101000	1787,72	790	$\sim 0,25$ s

3.6. táblázat. Fumaráz reakció-kinetikai adatai

Név	Csőhossz	Sebesség	Kezdeti szubsztrát konc.	Kezdeti enzim konc.
Fumaráz	2500 μ m	0,009m/s	0,1mól/l	0,001mól/l

3.7. táblázat. Reakció kezdeti feltételei

mert a teljes reakcióterfogatban lezajló reakció egyrészt fenntartja a fal hőmérséklet-eloszlását, másrészt a cseppet melegíti. A fenti összefüggésből T_{max} kifejezhető:

$$T_{max} = \frac{H_{reakció} \Delta p V_{oldat}}{1,586 \frac{h_{cső}^2}{v} + \rho_{oldat} c_{oldat} V_{oldat}}, \quad (3.34)$$

ahol $H_{reakció}$ a reakció-entalpia, Δp a produktum-koncentráció növekedés mól/ m^3 -ben.

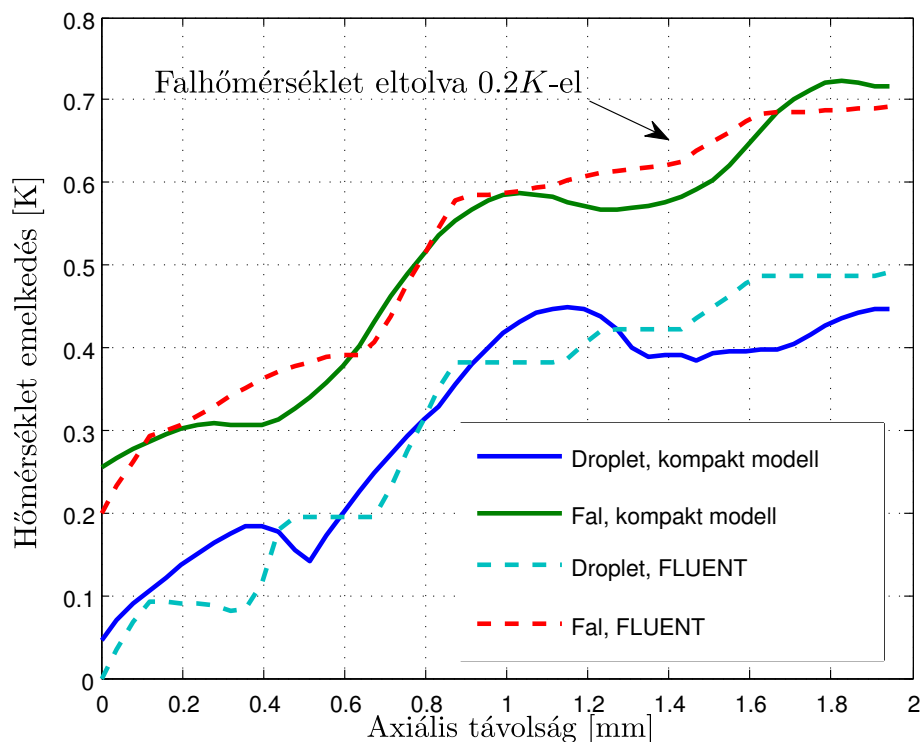
A konkrét esetben fumaráz enzim-reakciót szimuláltunk. Ennek az enzimnek a citromsav-ciklus során van nagy jelentősége, nekünk azért megfelelő, mert a reakció igen gyorsan zajlik le, ezzel rengeteg processzor-időt takarítunk meg. Most megvizsgáljuk, hogy mekkora hőmérsékletet várhatunk volumetrikus reakció esetén analitikusan becsülve. A kezdeti feltételek, és reakciókinetikai konstansok a 3.6., és a 3.7. táblázatban találhatóak.

A csatornában a reakció teljes mértékben lezajlik, ezzel a hőmérséklet legfeljebb $H_{reaks0}/c_{viz} = 0,5K$ -el emelkedik. Hővezetéssel, egyensúlyban a (3.2.3) egyenlettel kiszámíthatjuk mekkora T_{max} érték várható. Ehhez a szimulációs beállításokat alkalmazva feltesszük, hogy a folyadék a cső 69%-át teszi ki, ekkor a hőtermelés az oldat térfogata $V_{oldat} = 0,69r^2\pi h_{cső}$, ezzel a várható hőmérséklet-változás: 0,407K.

3.3. Kompakt modell eredmények

A kompakt modellt a térfogati szimulációnak megfelelően állítottuk be. A modell felbontása a tengely mentén 40, míg sugárirányban 0.5 és 20 μ m között változott. A hógeneráció a Michaelis-menten modell alapján számolt adatsor volt, melyet csak a vizes fázis vett fel. A modell csak egy cirkuláris áramlást képest modellezni, a második cirkuláris áramlásból származó effektusok ebben nem szerepelhetnek. A több örvény kialakulása az irodalom alapján erősen kezdeti és peremfeltétel függő. A szimuláció eredménye a 3.15. ábrán látható. Összességében azt mondhatjuk, hogy a trendek egyeznek, bár a tengely mentén számolt hőmérsékleti eloszlások erős eltérést mutatnak. Ennek oka a többlet örvény megjelenése, ahogy ezt a szimulációs részben jellemeztük. A fal mentén felvett görbék igen jól illeszkednek. Ebből nem csak azt állapíthatjuk meg, hogy a droplet-áramlást kalorimetriás szempontból a kompakt modell jól kezeli, de azt is, hogy a Taylor-áramlás termikus effektusai csak kis mértékben érzékenyek a sebességmező konkrét kinézetére, legalábbis alacsony áramlási sebességek esetén. Természetesen kisebb eltérések már csak a felbontás különbségéből is adódnak.

Megjegyzendő, hogy a fali és a tengely menti hőmérsékletek a kompakt modellben jobban eltérnek, mint a szimulációban, ahol közel azonosak. Az ábrán az összehasonlíthatóság érdekében a szimulációs görbét egy offszettel eltoltuk. Az eredmény-különbség abból adódik, hogy az egy cirkulációs elrendezés esetén a csepp szélén haladó cellák a következő csepptől a nitrogénen keresztül hőt vesznek fel. Ezzel szemben több örvény esetén a csepp felszínén az áramlás iránya megfordul, és a felvett hő a kisebb örvényben halmozódik fel. Ezért érthető, hogy a szimulációban a fali és a tengely menti hőmérsékletek közel azonosak, míg a kompakt modellben nem.



3.15. ábra. A kompakt modell és a szimuláció összehasonlítása a tengely mentén (dropletben), ill. a fal mentén

A kompakt modell eredményeket úgy értelmezhetjük, hogy azok a szimulációs eredményekhez kellő képpen illeszkednek, ezzel –esetleg jobb felbontás mellett– a tervezési folyamatba bevezethetők.

3.4. Enzimreakció mérésének eredménye

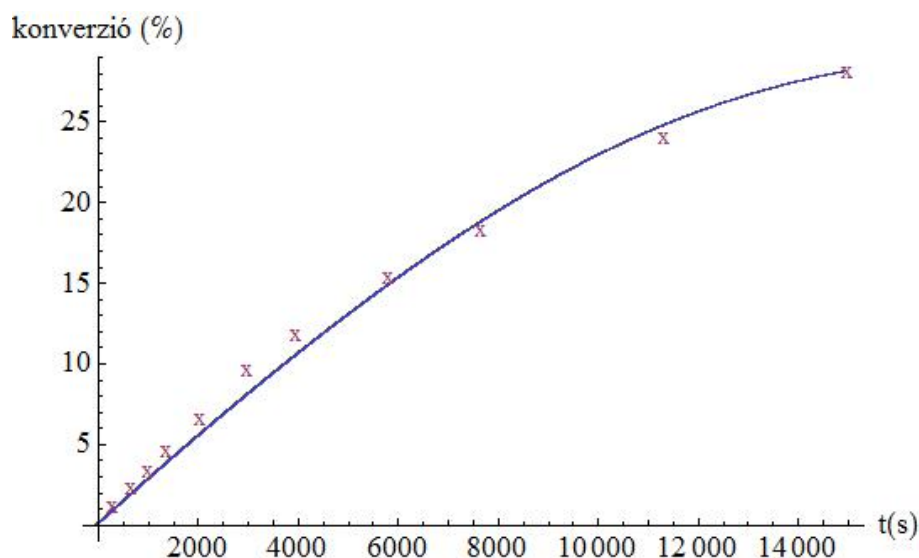
A TDK-dolgozathoz egy enzimatikai mérést is végeztünk nanogyöngyökre felvitt enzim esetén. Ez szolgált annak ellenőrzésére, hogy a Michaelis-Menten modell, valamint annak megoldása a valósággal egyező eredményre vezet. A mért enzim nem egyezik a szimulációban megadott enzimekkel, mert egy fumarázhoz hasonló gyorsaságú enzim-kinetikáját a hagyományos módszerekkel igen nehéz kimérni. A mérést a Vegyész-mérnöki és Biomérnöki Kar Szerveskémia Tanszékén PhD-hallgató Weiser Diana készítette elő, és az ő vezényletével végeztük el, valamint az ő tanácsára candida antarctica lipase B-t használtunk, 1-feniletanol szubsztráttal. A mérés előkészítése során az enzim nanogyöngyökre került, melynek mennyisége 50mg lett. Az 50 μ l szubsztrátot 200 μ l vinil-acetátban oldottuk fel. A reakcióközeg hexán/tercbutilmetiléter 2/1 arányú elegye volt.

A mérés úgy zajlott, hogy először a nanogyöngyöket a reakcióközegbe téve ultrahanggal szeparáltuk, majd a thermostabil rezgőpadra helyeztük, melynek hőmérsékletét 30 Celsius-fokra állítottuk, a rezgési frekvenciáját úgy állítottuk, hogy az az üvegcsében reakcióelegy rezonanciafrekvenciája közelében legyen. Ezek után a reakcióelegyből meghatározott időközönként 11 mintát vettünk. Ezeket egy gáz-kromatográfal értékeltük ki. A gáz-kromatográfba csak folyékony elegy kerülhet, ezért minden mérésnél az üvegcsét a rázópadról levéve kb. 30s-ig ülepítettük. A mintavételi térfogat 20 μ l volt, amit további 500 μ l folyadékkal hígítottunk. A nyers eredmények a 3.8. táblázatban találhatóak.

A mérést úgy végeztük, hogy az eltervezett időközöt megvárva kezdtük a mintavételt, és a rezgőpadra való visszahelyezés után indítottuk újra az órát. Ezzel az időmérésben mintegy 1 percnyi hibát vétettünk minden időpillanatban. A nyers adatokat korrigálni kell, mert a reakcióelegyben a mintavétel után az

Idő (min)	Konverzió (%)
5	1,1
10	2,3
15	3,3
20	4,6
30	6,5
45	9,3
60	11,4
90	14,7
120	17,4
180	22,6
240	26,3

3.8. táblázat. A kémiai mérés nyers adatai



3.16. ábra. A mért adatok (x), és az illeszkedő Michaelis-görbe (kék)

enzimkoncentráció a térfogat csökkenése miatt emelkedik. Ennek korrigálása a (3.17) alapján úgy történik, hogy az elfogyott szubsztrát-koncentrációt minden időintervallumnál $V_{\text{régi}}/V_{\text{új}}$ hányadossal szorozzuk és hozzáadjuk az előző produktum értékéhez. Az így kapott pontok a 3.16. ábrán láthatók. A kék görbe egy illesztett Michaelis-görbe, melynek paraméterei a (3.17) egyenlet alapján becsülhetők a kiindulási szakaszon, ugyanis ebben az esetben a valós és a próba-megoldás erős egyezést mutat. Sajnos ez csak akkor működik elég jól, ha a reakció teljes mértékben végbement. A kiértékelésnél kiderült, hogy a tervezett 4 óra erre nem volt elég, ezért itt a konverzió végsőértékét csak becsülni tudtuk, de tervezünk hosszabb mérést is.

Eredményként elmondható, hogy a kísérleti eredmény jó egyezést mutat az elmélettel, ezzel kijelenthetjük, hogy modellezésünk a kémiai reakciót illetően meggyőző, azzal a kitétel, hogy az enzimatikai reakciók egy jelentős része nem feltétlen mutat Michaelis-kinetikát.

3.5. Összehasonlítás, értékelés

Az eredmények alapján elmondható, hogy

- A modellek közel azonos eredményre vezetnek, ezzel a kompakt modellt ebben az esetben igazoltnak tekinthetjük.
- Az analitikus modell T_{max} eredménye ugyan kis mértékben eltér a szimulációs eredményektől, de ennek oka, hogy csak egyszerű, lineáris hőmérséklet-függést tételeztünk fel, és nem számoltunk a folyadék hővezetésével. Mindezeket összevetve az analitikus modellel jó nagyságrendi becslést kaptunk a termelődő hőre, ezért azt az előzetes vizsgálatok során alkalmazhatjuk.
- A szimulációs eredményekből két fontos tanúságot vonhattunk le. Az egyik, hogy a droplet-áramlás esetén megjelenhetnek stabil örvények, de ez a számolást nem rontja el nagy mértékben. A másik, hogy a mérendő hőmérséklet-változás ca. 0.45K körül várható egy ilyen esetben. Ez az eredmény elég jónak mondható, ha aktív enzim-koncentrációban, vagy a szubsztrát-koncentrációban a megadottnál nagyságrendekkel alacsonyabb lenne, a hőmérséklet-változás akkor is mérhető lenne. A választott enzimünk kifejezetten gyorsnak mondható, becslésünk szerint az effektus mérhetőségéhez hasonló kiindulási koncentrációk, és reakció-entalpia mellett legfeljebb néhány perc áll rendelkezésre a reakció lefutásához, amennyiben ez nem történik meg a hőmérséklet mérése nemtriviális feladattá válik.
- A kompakt modell eredményei jól illeszkednek a szimulációs eredményekhez, és futási ideje nagyságrendekkel kisebb, mint a szimulációs futási idők (a kompakt modell futási ideje 8 perc volt, a szimulációé körülbelül 43 óra). A kompakt modell csak egyetlen örvényt tud kezelni, ezért –főleg a tengely mentén– eltéréseket találhatunk.
- A mérés eredményeként megállapíthattuk, hogy a Michaelis-Menten dinamika használata megalapozott, azzal a kitétellel, hogy nem minden enzim-reakció mutat Michaelis tulajdonságokat.

A fentiek alapján elmondhatjuk, hogy a volumetrikus reakció használata alkalmas lehet az eszköz létrehozására, amennyiben sikerül megfelelően gyors és elegendően sok hőt termelő reakciót létrehozni.

4. fejezet

Eredmények felületi reakció esetében

4.1. Végeelem szimulációs eredmények

4.1.1. Egycellás felületi enzimreakció

A szimuláció két dimenziós, melyben a felületi enzimreakcióra koncentrálnak. A reakció felületi (fali) és a térfogati egycellás szimulációhoz hasonlóan, csak a koncentrációk időbeli alakulása és a hőmérsékletváltozásra fókuszálunk. Így kiterjedt geometria és háló helyett elegendő csupán néhány ponton számolni, a futási időt ezzel csökkentve. A szimuláció (a térfogati egycellás esethez hasonlóan) kettős okból készült:

- Az analitikus modell verifikálása felületi reakciók esetére.
- A FLUENT helyes beállítása felületi enzimreakciókra.

Geometria és háló

A geometria egy 1x1 mm-es négyzet. A háló szabályos rács, melyet az oldalak harmadolópontjaiból húzunk. A tartományt a hálóval kilenc egybevágó négyzet alakú cellára osztottuk fel. (Fali reakciónk lesz, ezért egy kicsit több ponton számolunk, mint a térfogati esetben).

Anyagok és reakció

A 3.1.1 alfejezetben ismertetett E, S, ES, P és víz anyagokat használjuk fel egy közös elegyben definiálva (*mixture*). Az enzimreakcióban részt vevők közül az enzimet és a keletkező enzim-szubsztrátot a tartomány falán (peremén) definiáljuk (*site species*), a szubsztrátot és produktumot pedig az elegyben (térfogatban). Az enzimreakció az enzim és enzim-szubsztrát falhoz kötöttsége miatt a falon megy végbe.

Peremfeltételek és kezdeti értékek

Peremfeltételek: A tartományt álló fal veszi körül, melyen 0 hő és anyagfluxus peremfeltételeket állítottunk be. Ezt (mint a volumetrikus egycellás esetben) azért tettük, hogy a reakció által termelt hőt könnyen mérhessük a folyadék hőmérsékletének emelkedésével.

Kezdeti feltételek: A falon definiált anyagok esetében meg kell adnunk az *összesített* anyagmennyiség egységnyi felületre eső mólszámát ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^2}$). Ezen belül anyagonként felületi borítottságot adhatunk meg kezdeti értékeknek (*surface coverage*). Ez egy 0 és 1 közötti szám, mely kifejezi, hogy az adott anyag egységnyi felületre eső mólszáma hányad része a teljes, összegzett egységnyi felületre eső mólszámnak. Tehát az egyes anyagok felületborítottságát összegezve 1-et kell kapnunk. Esetünkben:

$$f = 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2}, \quad n_E = 1, \quad n_{ES} = 0, \quad (4.1)$$

ahol f az egységnyi felületre eső mólszám (az összes anyagra összegezve) míg n_i az egyes anyagi felületi borítottságok. Látható, hogy kezdetben csak enzim van a falon f sűrűségben, az enzim-szubsztrát mennyisége 0.

A volumetrikus anyagokra ugyanakkor koncentrációt ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$) kell megadnunk:

$$C_S = 0.0126 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}, \quad C_P = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (4.2)$$

A hőmérséklet kezdeti értéke minden számítási ponton 298.15 K, azaz 25 °C. A folyadékelegyet teljesen kitölti a tartományt és a folyadéknak sebessége (áramlás) nincs.

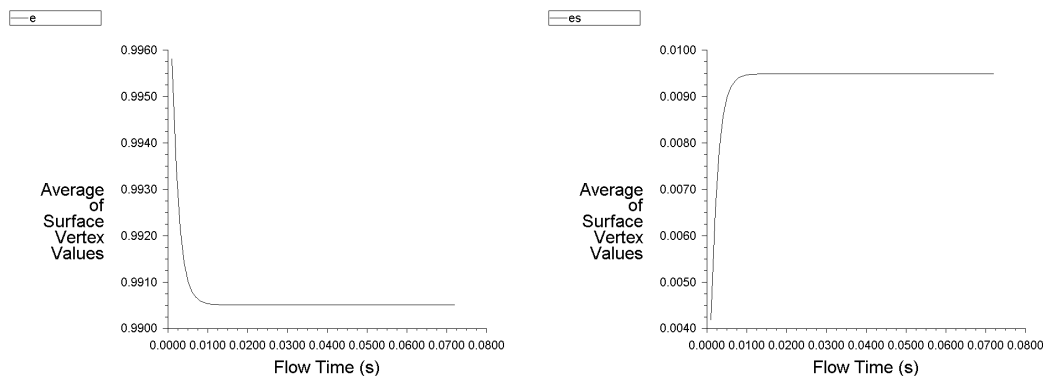
Megoldók és időlépés

A megoldóalgorithmus választása az egycellás szimuláció miatt nem volt nagy fontosságú kérdés (nincs áramlás). A [42, 43] irodalmak alapján nyomás alapú megoldót alkalmaztunk Fractional-Step technikával. Az energiára és az egyes anyagokra Second Order Upwind közelítést állítottunk be a jobb pontosság érdekében. A kémiai modellt Laminar finite-rate model-el számoltuk.

Az időlépést fixnek választottuk, nagyságát az analitikus modell alapján becsültük, mely szerint $\Delta t = 0.001$ s elegendően kis érték a reakció idejéhez képest.

Eredmények

A szimuláció $\Delta t = 0.001$ s időlépéssel futottak közel 0.1 s-ig. Az eredmények nagyságrendileg egyezést mutattak a analitikus modell eredményeivel, melyet a (2.72) számításával kaphatunk, és az egyensúlyi szubsztrát felületi borítottságot 0,012-nek becsüli. Összehasonlítás céljából elég csupán az enzim és enzim-szubsztrát felületi borítottságát megvizsgálunk.



(a) $n_{\text{enzim}} - t$ a reakció közben

(b) $n_{\text{enzim-szubsztrát}} - t$, a reakció közben

4.1. ábra. Enzim és enzim-szubsztrát felületborítottság a reakció során

A 4.1 ábrán az enzim és enzim-szubsztrát felületi borítottságának időbeli változása látható. Az enzim-szubsztrát felületi borítottsága a kezdeti 0 értékről $n_{ES} \approx 0.0095$ -re növekszik és ezen az értéken konstans marad (4.1/b), míg egyúttal az enzim felületi borítottsága a kezdeti 1 értékről $n_E \approx 1 - 0.0095 = 0.9905$ re csökken. A hőmérséklet a vizsgált időtartományban csak nagyon kis mértékben ($\Delta T \approx 3 \cdot 10^{-5}$ K) emelkedik, ami több nagyságrenddel kisebb hőtermelést jelent, mint az egycellás térfogati esetben. Kalorimetriás szempontból vizsgálva, a kis ΔT hőmérsékletemelkedés miatt a felületi enzimreakció nem, vagy csak nagyon nagy érzékenységű műszerrel mérhető, azonban a kétfázisú áramlás esetén a cirkuláris áramlási kép mindig új szubsztrátot visz a fal közelébe, ezzel a hatásfok nagymértékben javulhat.

4.1.2. Felületi enzimreakció kétfázisú áramlással mikrocsatornában

A szimuláció felületi enzimreakció modellezésére készült mikrocsatornában, melyben kétfázisú Taylor-áramlást állítunk elő. Célunk volt a felületi és térfogati enzimreakció összevetése, ezért a modell sok szempontból egyezik a 3.1.3 alfejezetben leírtakkal. A hasonló/megegyező beállításokat itt kevésbé részletezzük.

A modellezni kívánt problémát két részre bontjuk:

- Kétfázisú áramlás előállítás.
- Enzimreakció beállítása.

A következőkben - a volumetrikus esethez hasonlóan - a kétfázisú áramlás modell szintű beállításait mutatjuk be. Az ehhez kapcsolódó elméletet a 2.3.1 alfejezetben foglaltuk össze. A kétfázisú áramlás CFD szimulációjában sok segítséget nyújtott a [40] irodalom. Az enzimreakció nagymértékben egyezik az egy-cellás felületi enzimreakcióval, amit a 4.1.1 alfejezetben részletesen ismertettünk. Így ennek beállításáról csak a legfontosabbakat összegezzük.

Kétfázisú Taylor-áramlás felületi enzimreakciónál

Kétfázisú áramlásunkban a folyadék fázis 4.1.1 alfejezetben leírt elegy, a gázfázis nitrogén, melyben nincs reakció.

Szimulációnkban kétfázisú Taylor-áramlást állítottunk elő. Az áramlástípust már korábban ismertettük (2.2 alfejezet). Lényege, hogy a csatornában a fázisok egymást váltva nagy, a csatornát teljesen kitöltő folyadékcseppek és majdnem teljesen kitöltő gázbuborékok formájában haladnak. A buborék és fal között vékony folyadékfilm lehet. Szemléltető ábrákat találhatunk a fázisok alakjára a 2.2 alfejezetben.

A volumetrikus szimulációval ellentétben a csőfal hidrophil, így a buborékok fázishatára konvex. A buborék és fal között kialakuló folyadékfilm hatását a felületi enzimreakció jellegéből adódóan nem hanyagolhatjuk el.

Geometria és fázistérfogatok

A vizsgálni kívánt tartomány a volumetrikus esetben ismertetett kör keresztmetszetű $R = 162.0521 \mu\text{m}$ sugarú mikrofluidikai cső (3.1.3 alfejezet). Szimulációnk most is kétdimenziós, axiszimmetrikus modell. A kétfázisú-áramlás paramétereit a volumetrikus esettel azonosan állítottuk be, azaz:

- Az egységcella hossz:

$$L_{cella} = 7.5 \cdot 10^{-4} \text{ m} \quad (4.3)$$

- Gáztérfogat-arány:

$$\varepsilon_G = 0.2764 \quad (4.4)$$

- Az egységcella, csepp és gáz térfogatok tehát megegyeznek a volumetrikus esettel:

$$V_{cella} = 7.5 \cdot 10^{-4} R^2 \pi \approx 6.1876 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (4.5)$$

$$V_G = 0.2764 V_{cella} \approx 1.7103 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (4.6)$$

$$V_F = V_{cella} - V_G \approx 4.4773 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 \quad (4.7)$$

A csőhosszt a volumetrikus esetben leírt elvek szerint az egységcella minimum háromszorosára kell választunk. A fáziskép más lesz, mint térfogati esetben, így az ott megadott csőhossznál egy kissé nagyobb értéket választottunk: $L = 2800 \mu\text{m}$

Összegeve: Axiszimmetrikus szimulációt készítünk. A tartomány egy $R = 162.0521 \mu\text{m}$ magas, $L = 2800 \mu\text{m}$ hosszú téglalap.

Háló

A háló megegyezik a volumetrikus esetben használttal (sűrűség és téglalap alakú cellák), csupán hosszabb tartományra lett felvéve. A tartomány felosztása tehát axiálisan kissé megnőtt a térfogati esethez képest, de a hálósűrűség változatlan.

A háló adatai:

Tartomány: $2800 \mu\text{m} \cdot 162.0521 \mu\text{m}$ téglalap

Axiális felbontás: egyenletes $\Delta x = \frac{R}{30} \approx 5.40173666 \mu\text{m}$

Radiális felbontás: változó, összesen 35 db cella

- A tengelynél $(\Delta r)_{max} = \Delta x = \frac{R}{30} \approx 5.40173666 \mu\text{m}$

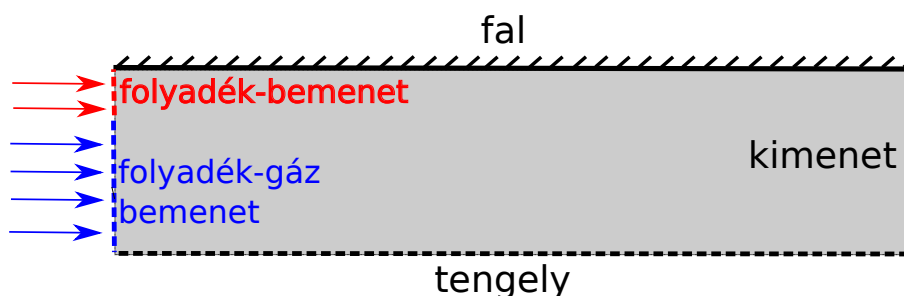
- A falnál besűrűsödik $(\Delta r)_{min} \approx 2.72 \mu\text{m}$

Korábban írtuk, hogy hálónkat a [40] irodalomból vett háló ritkításával nyertük. Ezt a térfogati esetben megtehettük, mert ott nem számoltunk a vékony gázfilm hatásával, így a ritkább háló is elegendőnek bizonyult problémánk számolásához. Jelen esetben azonban a buborék és fal közötti vékony folyadék-filmmel számolnunk kell (felületi enzimreakció), így az általunk alkalmazott háló nem biztos, hogy jó eredményt ad. Ennek ellenőrzésére egy alkalommal a fázisképet és sebességmezőt az eredeti sűrűségű hálóval is modelleztük. Erre többször nem volt lehetőségünk a nagyon nagy futási idő miatt. A két háló adta megoldást összevetve megállapítottuk, hogy a fáziskép közel azonos (ugyanolyan alakú buborékok). A két eset cseppben kialakuló áramlási képe hasonló, de bizonyos helyeken eltéréseket találtunk, elsősorban a sebességvektorok nagyságában. Az idő előrehaladtával a különböző hálóval kapott sebességmezők már jobban egyeztek. Mindezek alapján megállapítható, hogy a ritkább hálós megoldás - bizonyos fenntartásokkal - alkalmazható, főként a későbbi időpontokban.

Anyagok és kémiai reakció

Két fázisunk van. Az első, folyadék fázis a 4.1.1 alfejezetben ismertetett elegy, mely térfogatában S és P anyagok vannak. A falon E és ES található, a kémiai reakció is itt zajlik a 4.1.1 alfejezetben leírtak szerint. A gáz fázis nitrogén és a fázishatáron felületi feszültséggel számolunk. A nitrogén paraméterei és a felületi feszültség állandó megegyezik a volumetrikus reakcióban megadottakkal (3.1.3 alfejezet). Egyetlen lényeges különbség a fali kontaktszögben van, melyet most $\beta = 180^\circ$ -ra választottunk. Ezzel a gázbuborék falra tapadását akadályozzuk meg [40].

Peremfeltételek és kezdeti értékek



4.2. ábra. A tartomány négy pereme. Bal oldal a bemenet, felső oldal a fal, alsó oldal a szimmetriatengely és a jobb oldal a kimenet.

A peremfeltételek nagyrészt megegyeznek a térfogati reakció (3.1.3 alfejezet) peremfeltételeivel, ezért csak az eltéréseket tárgyaljuk.

Sebesség ([40]): Egyedüli lényegesebb eltérés a bemenetnél van. A bemenetet a 4.2 ábrán látható módon két részre osztjuk. Az alsó rész hossza $l_{GF_INLET} = 0.85R$, a felsőé pedig $l_{F_INLET} = 0.15R$. Az alsó bemeneten felváltva érkezik a két fázis. Ezt, - hasonlóan a térfogati esethez - UDF függvénnyel oldottuk meg. A felső bemeneten mindig folyadék áramlik be. A peremeken érkező anyagáram sebessége $0.009\frac{m}{s}$. Az UDF függvény paramétereit úgy választottuk meg, hogy egy cikluson belül buboréktérfogatnyi gáz és csepptérfogatnyi folyadék érkezzon.

A tárgyalt peremfeltétellel a buborék a bemenet közepén áramlik be. A buborék bemenetről való leválásával szétterjed, majd majdnem teljesen kitölti csatornát. A fal és buborék között marad némi folyadék, ez lesz a folyadékfilm. Ennek kialakulásához kellett a buborékot a csatorna közepén beáramoltatnunk. Ha a levegőt a teljes bemeneten engedjük volna be (mint a térfogati esetben), akkor a film nem alakult volna ki.

Hő és hőmérséklet: Megegyezik a térfogati esetben beállítottakkal, azaz a falakon nincs hőfluxus. A beáramló fázisok hőmérséklete 298.15 K . A csatornát kezdetben kitöltő víz hőmérséklete szintén ekkora.

Kezdeti koncentrációk: Az enzim és enzim-szubsztrátot a falon definiáltuk, inicializált értékük:

$$f = 1 \cdot 10^{-9} \frac{\text{kmol}}{\text{m}^2}, \quad n_E = 1, \quad n_{ES} = 0, \quad (4.8)$$

ahol f az egységnyi felületre eső mólszám (az összes anyagra összegezve) míg n_i az egyes anyagi felületi borítottságok. Látható, hogy kezdetben csak enzim van a falon f sűrűségben, az enzim-szubsztrát mennyisége 0.

A beáramló folyadékelegy adott koncentrációjú szubsztrátot és produktumot tartalmaz:

$$C_S = 0.0126 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad C_P = 0 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \quad (4.9)$$

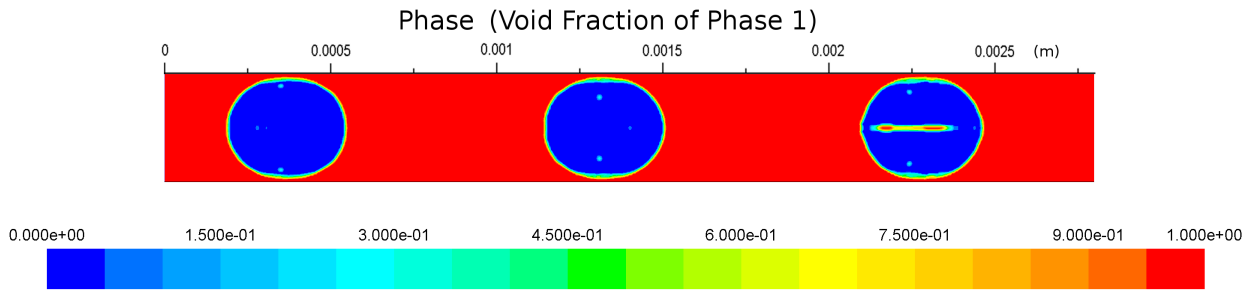
A csatornát kezdetben víz tölti ki, melyben a szubsztrát és produktum koncentrációja 0.

Megoldók és időlépés

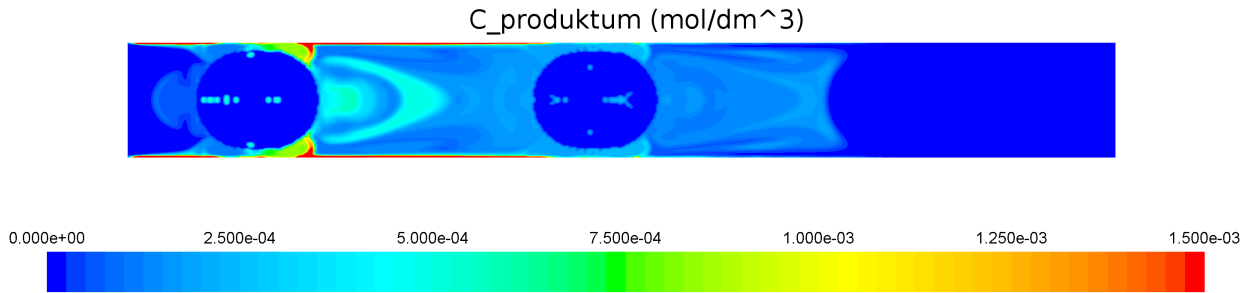
Minden beállítás egyezik a térfogati reakcióban leírtakkal.

Eredmények

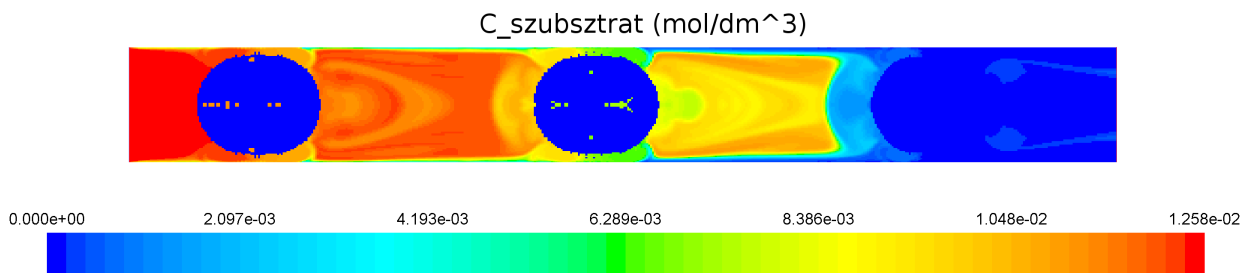
A kapott eredményeket a $t = 0.2197\text{ s}$ szimulációs időpontban ábrázoltuk.



(a) Fáziskép, szintérték szerint. Az ábrán a folyadékfázis helyfüggő térfogatarányát láthatjuk. Piros szín: folyadék (a folyadék térfogataránya 1), kék szín: nitrogén (a folyadék térfogataránya 0).



(b) $C_{\text{produkulum}}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)



(c) $C_{\text{szubsztrat}}$ ($\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$)

4.3. ábra. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2197$ s időpontban

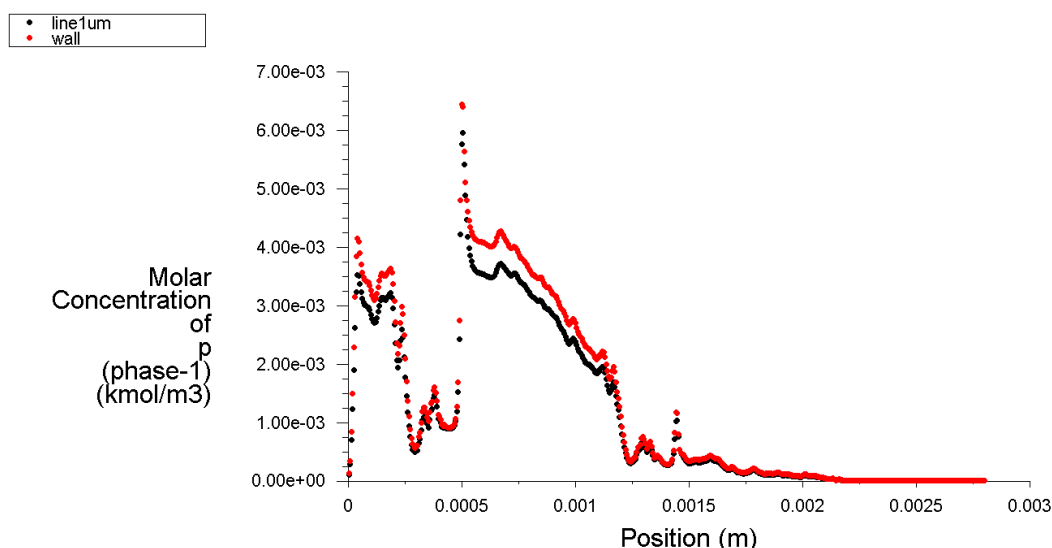
A 4.3 ábra alapján az alábbi megjegyzéseket tehetjük:

- A 4.3/a ábrán látható a fáziskép, felette axiális irányú skálázással. Az ábrán három buborékot és a köztük lévő két cseppet láthatjuk. A fáziskép alakja jó egyezést mutat a 2.2 alfejezetben ismertetett Taylor-áramlás fázisképeivel. A buborékok és fal között a vékony folyadékfilm kialakult. A buboréktérfogatok a rövid számítási hossz érdekében kicsire lettek választva, ezért a buborékok rövidek lettek. A film vastagsága a görbe fázishatárok miatt így nem konstans. Az ábráról lemérve az egységcella egy kissé hosszabb a megadottnál. Ennek oka valószínűleg az, hogy az ábrázolt t időben áramlásunk még nem kifejtett, azaz a szomszédos buborékok alakja eltér egymástól. Az első buborékba jutott folyadék a szimuláció hibája (ritka hálófelbontás).
- A 4.3/b ábrán a térfogatban lévő produktum koncentrációját ábrázoltuk. A fázishatárok az ábrán jól kivehetők, a buborékokban nyilván nincs produktum. A produktum-koncentráció a cseppen belül nem homogén (szemben a volumetrikus esettel). Ennek az az oka, hogy a diffúziós állandó értékét sokkal kisebbre állítottuk a felületi reakció esetére ($D = 1 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$). Az reakció fali jellege szépen látszik, a keletkező produktum koncentrációja a falnál a legnagyobb. A baloldali és középső buborék előtt kialakuló áramlás összegyűjti a falnál keletkezett nagy koncentrációjú produktumot, és a csepp

közepébe keveri azt. A produktum a cseppben keveredve fokozatosan felhígul. Az első buborék előtt még az inicializált kezdeti vízfázis van, ezért ott nem keletkezhetett produktum. Megjegyezzük, hogy az ábra automatikus skálájának maximumát a jobb láthatóság érdekében lecsökkentettük $1.5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$ -re. A falhoz közel ennél az értéknél nagyobb koncentrációk is előfordulnak, de csak kis helyre lokalizálva. A falon és a falhoz közeli produktum-koncentrációt a 4.4/a ábrán mutatjuk.

- A 4.3/c ábrán a szubsztrát-koncentrációt ábrázoltuk. Megállapítható, hogy:
 - A szubsztrát-koncentráció a bemeneten a legnagyobb, majd a fali enzimreakcióban részt véve folyamatosan csökken.
 - A reakció helyéből következően a szubsztrát-koncentráció a fal mellett csökken a legjobban (középső csepp). A csepp közepén lévő szubsztrát kihasználatlan marad addig, amíg nem keveredik el a falhoz.
 - A lecsökkent koncentrációjú fali szubsztrátot a buborék előtt lévő áramlás - a produktumhoz hasonlóan - elviszi a csepp közepébe, így a szubsztrát-koncentráció a csepp térfogatában is fokozatosan csökken.
 - A jobb oldali buborék előtt még az inicializált vízfázis van, ezért oda nem juthatott szubsztrát.

A 4.4 ábrán a fal mellett és a faltól $1 \mu\text{m}$ -re lévő produktum-koncentráció - tengelykoordináta grafikonokat közösen ábrázoltuk. A 4.3/b ábrával összehasonlítva látható, hogy a fal közelében a produktum-koncentráció sokkal nagyobb, mint a térfogatban. A grafikon két éles csúcsot tartalmaz. A csúcsok helyileg a bal és középső buborékok előtt találhatóak, ahol a buborék előtt kialakuló áramlás a fal közeli $v \approx 0$ sebességű folyadékot - benne a produktummal - folyamatosan „begyűjti”. A produktum-koncentráció ezzel nagyon megnő (a diffúzió nem domináns az áramláshoz képest). A grafikon csúcsértékétől jobbra a produktum-koncentráció közel lineárisan csökken. Ezt azzal magyarázzuk, hogy a nagyobb tengelykoordinátájú pozíciókba később ér oda a szubsztrát, így kevesebb produktum keletkezik a vizsgált időpontig. A produktum-koncentráció a jobb oldali buborék előtt közel 0, mert ott még a kezdeti, szubsztrátmentes vízfázis található.

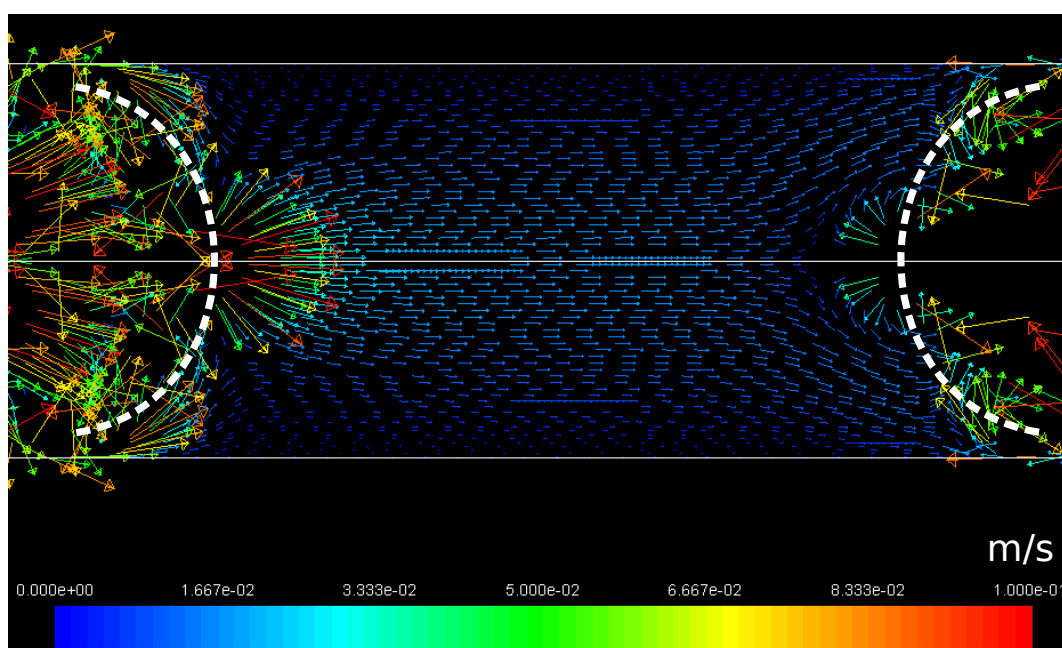


4.4. ábra. $C_{\text{produktum}} - x$, ahol x az axiális koordináta (position). Piros szín: fali koncentráció, fekete szín: faltól $1 \mu\text{m}$ -re lévő koncentráció a $t = 0.2197$ s időpontban

Sebességmező:

A sebességmezőt a 4.5 ábrán mutatjuk be egy cseppre. (A gázbuborékokban kialakuló nagy sebességgel nem foglalkozunk, nincs lényeges hatása). A sebességtér viszonylag jó egyezésben van a [40] irodalom eredményével, eltérés a fázishatárok tengelypontjainál lévő (nagy abszolút értékű) sebességvektorokban van. A hibát a durvább hálófelbontás okozza. Az áramlási kép egyéb helyeken megegyezik a várttal:

- A csepp közepén körülbelül lamináris.
- A falnál a sebesség 0.
- A hátsó fázishatárnál az elegy a faltól áramlik a csepp közepe fele. Ez az az áramlás, mely a falnál lévő közel 0 sebességű elegyet - a benne lévő szubsztráttal és produktummal együtt - „összegyűjti” és a tengely fele szállítja. Az első fázishatárnál az áramlás a csepp tengelyétől a fal fele irányul. Az előzőek alapján (falnál 0 sebesség, tengelynél nagy sebesség, hátul a faltól tengely felé vett áramlás, elől fordítva) belátható, hogy a cseppben valóban kialakult az elméleti részben ismertett köráramlás (a csepp sebességéhez relatív mérve).



4.5. ábra. A baloldali csepp sebességmezeje a $t = 0.2197$ s időpontban. A fázishatárokat szaggatott vonallal jelöltük, a középső vékony vonal a szimmetriatengely.

Hőmérséklet:

Szimulációnk szerint az enzimreakció nem, vagy csak nagyon kis mennyiségű hőt termelt. A falon mért hőmérséklet a $t = 0.2197$ s időpontban sehol sem emelkedett 298.15 K fölé, tehát a hőmérsékletváltozás: $\Delta T < 0.005$ K. Szimulációnk alapján kalorimetriás szempontból a reakció kevésbé jól mérhető, mint a volumetrikus eset.

Összegezés

Kétdimenziós, axiszimmetrikus felületi enzimreakciót vizsgáltunk kétfázisú Taylor-áramlással mikrocsonnában. A kialakuló fázishatárokat a szoftver közelítőleg jól modellezte, a buborék és csatorna közötti folyadék réteg kialakult. A kapott sebességmezőt a Taylor-áramlási képpel összevetettük és némi eltérést tapasztaltunk. A fázisképre és sebességmezőre kapott hibákat valószínűleg a ritkább hálófelbontás okozta.

A felületi enzimreakció helyesen zajlik, a szubsztrát és produktum koncentrációját térben, majd a fal mentén is részletesen vizsgáltuk. A reakció által termelt hő nagyon kicsi, ezért a felületi enzimreakció kalorimetriás szempontból kevésbé jól mérhető, mint a volumetrikus eset.

4.2. Numerikus modell

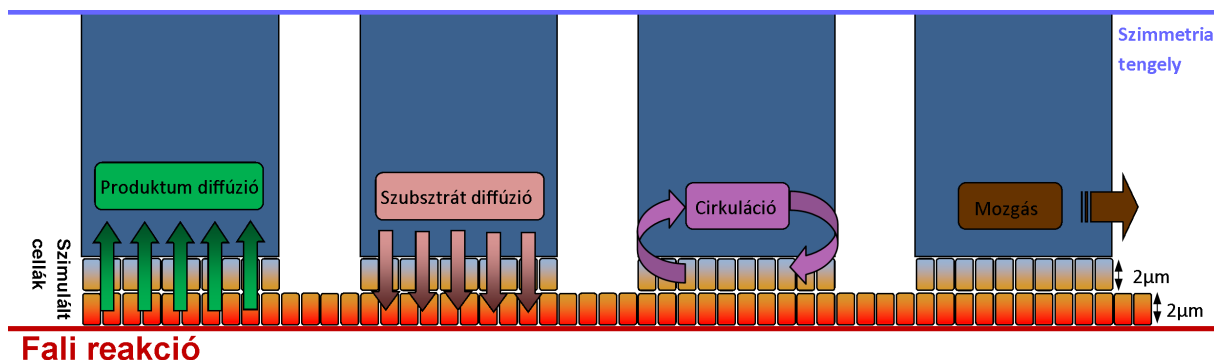
Az analitikus becsléseket az egy évvel korábbi TDK-ban leírtuk, így ezeket nem tekinthetjük új eredménynek. Mivel az analitikus eredmények egy része komoly szerepet kap a numerikus modell felépítésénél, ezeket függelékben közöljük. Az időlépték kiszámolásánál új adatokat vettünk figyelembe, hogy azok megegyezzenek az új szimulációkkal. A numerikus modell gyakorlatilag egy egyszerűsített kompakt modell, melynél figyelembe vesszük a diffúziót, és a droplet-áramlásra jellemző cirkuláris áramlást. A modell felépítése látható a 4.6 ábrán. A modellben a fal mentén két határreteget tételeztünk fel. A legkülső réteg a letapadt rétegnek felel meg. A szakirodalommal megegyezően ennek vastagsága $2\mu\text{m}$. Ez a réteg nem mozog a falhoz viszonyítva. A középső réteg vastagsága is $2\mu\text{m}$, ezzel modellezzük a cirkuláris áramlást, a nem letapadt rész sebességével cserélődnek ki a cellák. A legbelső réteg az anyag-tartály. A modellezés lényege, hogy az anyagtartályból diffúzióval a cirkuláló rétegen keresztül jut el a szubsztrát a falra felvitt enzimréteghez. Ezen túlmenően a cirkuláris áramlás az anyagtartállyal megegyező koncentrációjú cellát hoz létre a cirkulációs réteg első cellájában, és bekebelezi az utolsó cellát. Ezzel a mozgást is megvalósítottuk. A felületi reakciót úgy modelleztük, hogy a statisztikus fizikai modell eredményt (2.72) kiszámoljuk, majd azt, mint effektív enzim-koncentrációt a Michaelis-Menten modell analitikus megoldásába helyettesítjük, melynek mindig a lineáris szakaszát vesszük. Ezzel megadható, hogy a választott dt idő alatt mennyi produktum keletkezhetett. Ez arányos a hőtermeléssel, melyet külön mátrixban tárolunk. A modellbe ciklikus peremfeltételt építettünk be, ezzel a futási időt nagymértékben lerövidíthetjük.

4.2.1. Numerikus modell eredmények

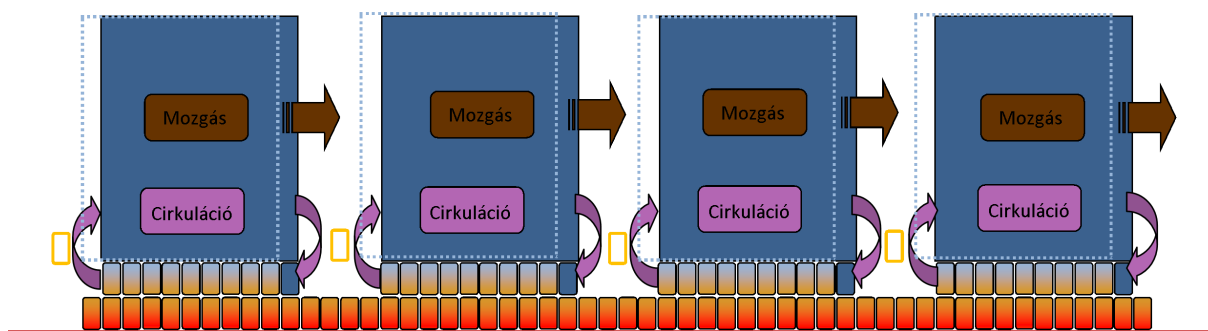
A numerikus modellt a 3.7., és a 3.6 táblázatoknak megfelelő kezdeti- és peremfeltétellel futtattuk, azaz a különbséggel, hogy ekkor az enzim koncentráció a falon 10^{-6}mól/m^2 , a szimulációs beállításoknak megfelelően. Ez a fali enzimkoncentráció magasnak mondható. Az eredmények összefoglalóan a 4.7. ábrán láthatóak. A modellnek megfelelően a legkülső $2\mu\text{-es}$ réteg áll, a belső mozog. Ezzel modelleztük a konvekciót, melynek hatása ki van emelve az a grafikonon. A cseppek közti gáztér fogat esetén külső rétegben a szubsztrát folyamatosan fogy a rendszerből (piros görbe), ennek megfelelő a cseppek közti lineárisan csökkenő szakasz. A belsőbb rétegben a csepp elején szubsztráttal teli csepp érkezik az anyagtartályból, majd ez a külső rétegbe diffundál (narancs színű görbe). A kiemelt szakaszon megfigyelhető, hogy a konvekció hatása gyorsan lecseng, továbbá, hogy a narancssárga görbe lecsengésénél túllő, ez azért van így, mert ekkor a falon az egyensúlyi enzim-szubsztrát még nem állt be, ezért a falon még sok szubsztrát kötődik meg. A d ábrán látható a konvekció okozta extra hőtermelés, melynek kicsinységéből arra következtethetünk, hogy a megadott feltételek mellett a rendszer diffúzió-kontrollált. A b grafikonon látható a fal relatív felületi borítottsága, mely $0,0125$ körül kis mértékben oszcillál. A c ábrán azt figyelhetjük meg, hogy a szubsztrát koncentráció hogyan csökken a részecsketartályban, ennek alapján megállapítható, hogy a térfogati esethez képest –ahol a reakció csaknem teljesen végbement 0.25s alatt–, a felületi reakció határfoka alig 3% -os. Ezek figyelembevételével elmondható, hogy ha a fal még teljes mértékben szigetelő is lenne, akkor is csak elenyésző hőmérséklet-különbséget mérhetnénk.

4.3. Összehasonlítás, értékelés

A modellek futtatásából kiderült, hogy



Fali reakció

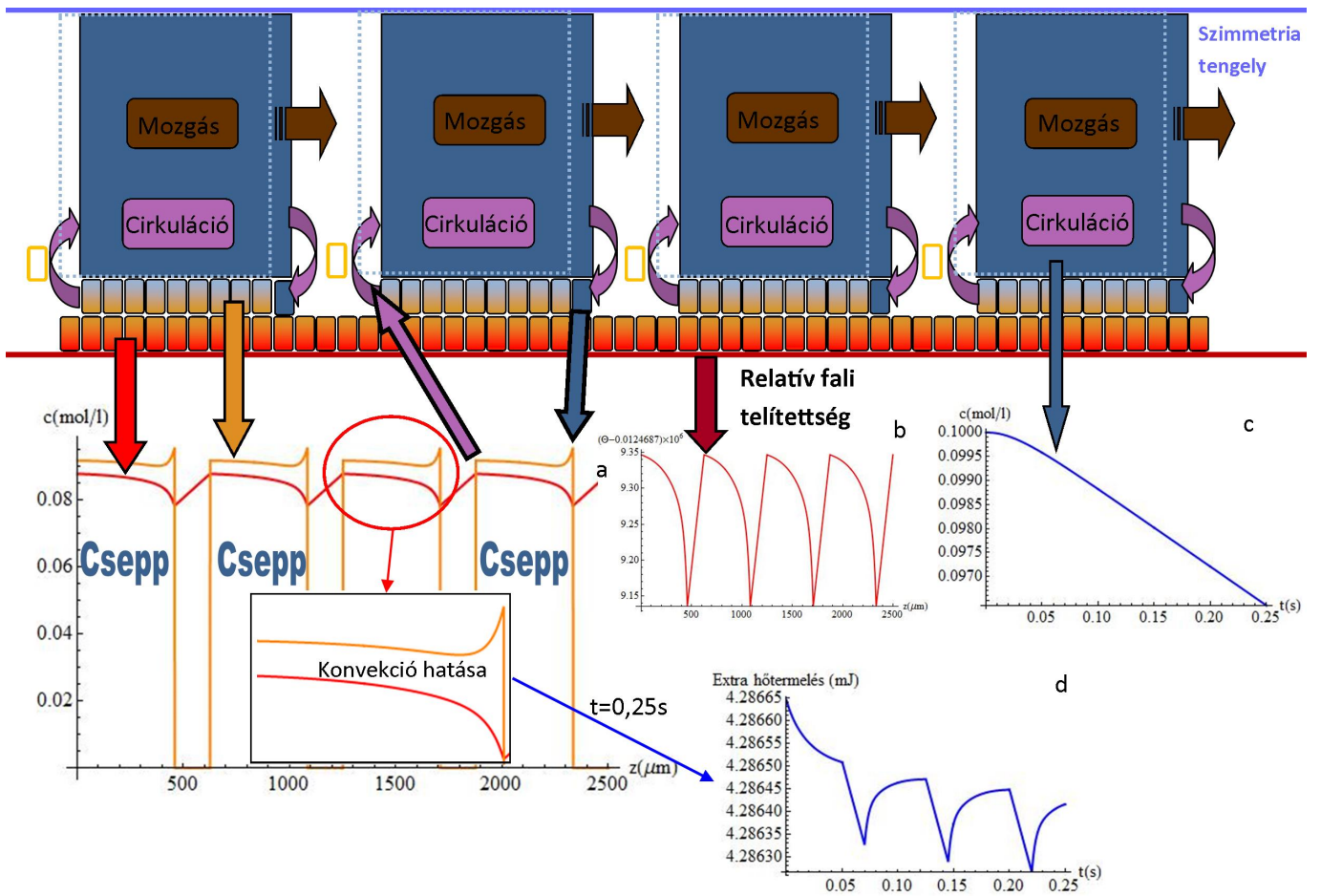


Fali reakció

4.6. ábra. A numerikus modell működése

- A felületre rögzített enzimek esetén az elérhető hőtermelés a volumetrikus eset legfeljebb néhány %-a.
- A numerikus modell feltevései ránézésre teljesülnek a szimulációs eredmények figyelembe vételével (produktum a szimulációs esetén a modellfeltevésnek megfelelően keveredik be).
- A numerikus modell és a szimuláció végeredményei csak nagyságrendben illeszkednek, ennek oka többek között a futási idő miatti háló-felbontás kicsinsége, ami miatt a teljesen lamináris cirkuláris áramlás nem alakulhatott ki.
- A modellek eredménye szerint egybehangzó, hogy a felületre felvitt enzimek sokkal kevésbé alkalmasak kaloriméterek készítésére, mivel ekkor a termelődő hő legfeljebb 5%-a a volumetrikus esetének.

A felületi modellben a hő csak a felületen termelődik, ez a határfokot tovább rontja, mert így a vezetési hőveszteség magasabb, mint volumetrikus esetben. A cirkuláris áramlás jellemzői miatt a hőmérséklet-érzékelőhöz csak a hő-, és anyagtartályból érkező anyag érkezik, tehát a felületi hőtermelés az érzékelésnél nem ad többlet effektust. Mindezek alapján azt mondhatjuk, hogy a felületi reakció nem alkalmas kalorimetriás mérések kivitelezésére. Azonban az eredmények alkalmasak a falra felvitt enzimek kinetikai leírására, ezzel kapcsolatban képesek vagyunk kompakt modell előállítására, mely hasznos, ha más jellemző alapján mérnénk a szubsztrát-koncentrációt (pl. elektromos).



4.7. ábra. Numerikus modell eredmények

5. fejezet

Összefoglalás, kitekintés

5.1. Célok, és eredmények

A TDK-dolgozat célkitűzései az alábbiak voltak:

- Analitikus és numerikus szimuláció készítése egy mikrocsatornáról térfogati reakció esetén és ezek összehasonlítása.
- Kompakt modell futtatása azonos feltételek mellett, és összevetése az analitikus, valamint a szimulációs eredményekkel.
- A hőtermelési adatok megbízhatóságát kísérlettel igazolni.
- Analitikus és szimulációs módszerrel meghatározni a felületen rögzített enzim esetén ugyanazon reakció hőtermelését.
- A felületi és a volumetrikus eseteket összehasonlítani, és további fejlesztési irányt javasolni

A dolgozat alapján megállapítható, hogy kitűzött céljainkat elértük. Eredményeink:

- Az analitikus és numerikus modellek elkészültek, melybe a fal hővezetést is beépítettük. A szimuláció során a sebességteret sikerült előállítanunk, bár ebben kisebb örvények jelentek meg. Ezek a szimuláció különböző beállításai mellett is megmaradtak, így ezt el kellett fogadnunk. Az egycellás szimulációból kiderült, hogy a FLUENT a várakozásoknak megfelelően kezeli a kémiai reakciót. A kétfázisú modell eredményeképpen ismerjük a volumetrikus reakció lezajlásának termikus, és kémiai részleteit. Az eredmények az elérhető vég hőmérséklet miatt nem egészen illeszkednek. Ennek oka, hogy az analitikus számolások során lineáris fal hőmérsékletet tettünk fel. Nem vettük figyelembe, hogy a cseppek közt elhelyezkedő gáz-réteg igen jól szigetel, valamint, hogy a folyadékban belül is kialakulnak termikus gradiensek. Ennek ellenére az analitikus modell jól adja vissza a hőmérséklet-változás nagyságrendjét.
- A kompakt modell futtatásával kiderült, hogy a szimulációs eredményekkel lényegében megegyezik, de futási ideje sokkal kisebb. Ennek eredményeképpen megállapíthatjuk, hogy a kompakt modell az anyagmodellel együttműködve (hőtermelési adatok) jól használható a tervezési folyamat során.
- A hőtermelési adatok megbízhatóságát kísérlettel igazoltuk, bár sajnos a reakció végbemeneteléhez nem állt rendelkezésre elegendő idő. Az adatokra illesztett Michaelis-görbe igen jól illeszkedett az adatokhoz, így megállapíthatjuk, hogy a vártnál nagyobb mértékben teljesül a Michaelis-modell az adott enzimreakcióra.

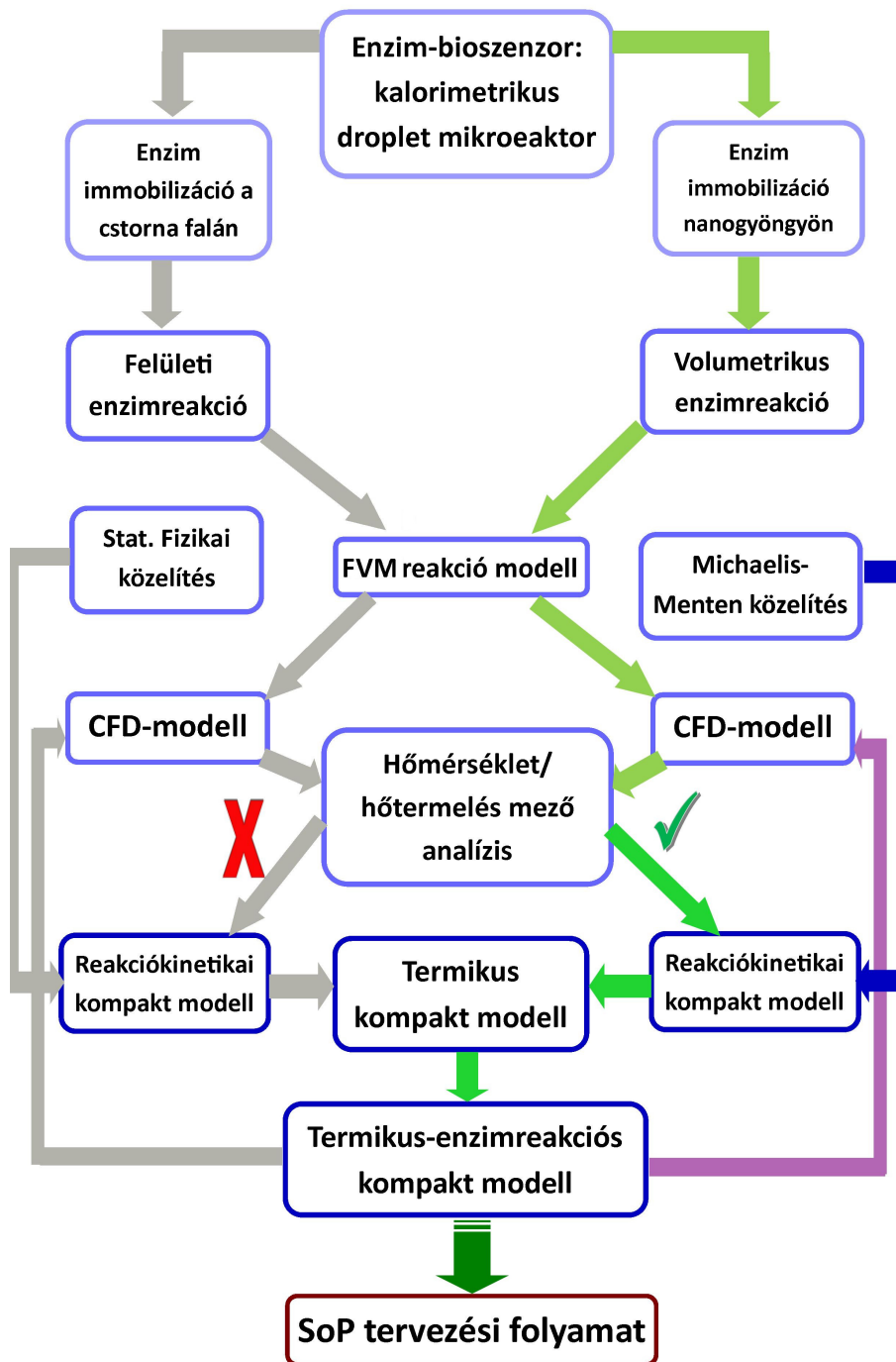
- Analitikus és szimulációs módszerrel meghatároztuk a felületre rögzített enzim esetén a hőtermelést, az eredmények csak nagyságrendi egyezést mutattak, ám ez nem meglepő, mert a szubsztrát abszorpciós folyamatát nem ugyanazon modell írja le a FLUENT esetén, mint amit készítettünk. Az eredményekből viszont mindenképpen kitűnik, hogy ez a reakció sokkal alacsonyabb hatásfokú.

Az eredmények alapján azt mondhatjuk, hogy az enzimreakciót kaloriméterek készítésénél *volumetrikusan* érdemes tervezni, mert ekkor a hőtermelési teljesítmény messze meghaladja a felületi reakcióét. Ezzel a dolgozat fő kérdését megválaszoltuk, a kompakt modell tervezési folyamatát az 5.1 ábrán láthatjuk.

5.2. További fejlesztések

További fejlesztéseket a kompakt és a kémiai modell egyetlen kompakt modellbe építése jelenti. Ez lehetővé teszi, hogy a hőmérséklet-függő kémiai reakciót gyorsan és hőmérséklet-függőként kezeljük. Ez a legfontosabb továbbhaladási irány. Ezen kívül a továbbiakban a kémiai reakció leírásához az enzimek nem Michaelis tulajdonságait is figyelembe kívánjuk venni. Ezzel képesek lehetünk egy komplex enzimatikai folyamatok kompakt modellel történő leírására is. Ehhez további kísérletek szükségesek.

A verifikálás terén a legfontosabb dolgunk egy mikrokaloriméter készítése, melynek tervezése az Elektronikus Eszközök Tanszékén már folyamatban van. Ezzel a kompakt modell teljes mértékben verifikálható, és beépíthető az eddigi SoP tervezési folyamatba.



5.1. ábra. A kutatás felépítése

6. fejezet

Függelék

6.1. A használt differenciál-egyenlet megoldási módszerek

Analitikus megoldási módszerek I.: A változók szétválasztásának módszere

A parciális differenciálegyenletek megoldása analitikusan nem triviális feladat. A megoldás megkeresésére azonban több módszer is létezik. Ha analitikusan ugyan nem is tudjuk megoldani az egyenleteket, a később tárgyalásra kerülő Green-módszer segíti a numerikus számítást, vagy becslést.

Ha a peremfeltételünk olyan felületen adott, amihez találhatunk olyan koordinátarendszert, hogy a differenciálegyenlet a változók szerinti differenciálok összege, és a peremfeltétel a változók külön függvényeinek szorzataként előáll, megpróbálkozhatunk megoldani a differenciálegyenletet a megoldást a változók függvényének szorzataként keresve. Tekintsük Fick-II. egyenletét, a peremfeltétel legyen adott egy téglalatest oldallapjain, ekkor Descartes-koordinátarendszerben $c(x, y, z, t)$ megoldás felírható $c(x, y, z, t) = X(x)Y(y)Z(z)T(t)$ alakban. Tegyük be ezt a (2.61) egyenletbe, így

$$\begin{aligned} X(x)Y(y)Z(z)\frac{\partial T(t)}{\partial t} &= \\ &= D\left(Y(y)Z(z)T(t)\frac{\partial X(x)^2}{\partial^2 x} + \right. \\ &\quad \left. + X(x)Z(z)T(t)\frac{\partial Y(y)^2}{\partial^2 y} + X(x)Y(y)T(t)\frac{\partial Z(z)^2}{\partial^2 z}\right), \end{aligned} \quad (6.1)$$

leosztva a teljes $X(x)Y(y)Z(z)T(t)$ kifejezéssel:

$$\frac{1}{T(t)}\frac{\partial T(t)}{\partial t} = D\left(\frac{1}{X(x)}\frac{\partial X(x)^2}{\partial^2 x} + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial Y(y)^2}{\partial^2 y} + \frac{1}{Z(z)}\frac{\partial Z(z)^2}{\partial^2 z}\right) \quad (6.2)$$

adódik. Ekkor azt mondhatjuk, hogy az egyenlet két oldalán különböző változók szerinti függvények vannak, melyek akkor és csak akkor egyezhetnek meg egymással a változók bármely értékénél, ha külön-külön konstanssal egyenlők. Ezzel az idő-függvényre vonatkozó összefüggést már közönséges differenciálegyenletté tettük:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \lambda T(t) \quad (6.3)$$

A jobb oldal még parciális differenciálokat tartalmaz,

$$\lambda = D\left(\frac{1}{X(x)}\frac{\partial X(x)^2}{\partial^2 x} + \frac{1}{Y(y)}\frac{\partial Y(y)^2}{\partial^2 y} + \frac{1}{Z(z)}\frac{\partial Z(z)^2}{\partial^2 z}\right), \quad (6.4)$$

de most az összeg tagjaira mondhatjuk, hogy csak akkor adhatnak bármely változó hármásra konstans értéket, ha külön-külön konstanssal egyenlők, így ezekre is megoldhatjuk a (6.3) egyenletet hasonló

sajátértékproblémát. A lehetséges sajátértékeknek azonban csak egy része az, amely ki tudja elégíteni a peremfeltételeket, ezeket kiválasztva, és az együttthatókat a kezdeti feltételhez illesztve a differenciálegyenlet partikuláris megoldása megadható.

Analitikus megoldási módszerek II.: A Green-függvény módszer

Legyen adott egy lineáris differenciál-egyenlet rendszer:

$$\hat{D}(f(\underline{r})) = g(\underline{r}), \quad (6.5)$$

ahol \hat{D} valamilyen lineáris differenciáloperátor, $g(\underline{r})$ az inhomogenitást kifejező tag (gerjesztés). A szuperpozíció elve egy lineáris differenciálegyenletre kimondja, hogy ha veszünk egy partikuláris megoldást, mely $g_1(\underline{r})$, valamint egy másik megoldást, ami $g_2(\underline{r})$ inhomogenitást okoz, akkor a két megoldás összege $g_1(\underline{r}) + g_2(\underline{r})$ inhomogenitáshoz vezet. A differenciáloperátor linearitásából ez triviálisan következik. Tekintsük a konvolúció műveletét:

$$(f * g)(\underline{r}) = \int_V f(\underline{r}')g(\underline{r} - \underline{r}')d^n r' \quad (6.6)$$

A konvolúció deriváltja \underline{r} szerint:

$$((f * g)(\underline{r}))'_{\underline{r}} = \int_V f(\underline{r}')g'(\underline{r} - \underline{r}')d^n r' = (f * g')(\underline{r}), \quad (6.7)$$

mivel az integrálban csak ez a tag tartalmazza a deriválandó paramétert, és az integrálás \underline{r}' szerint történik. Nevezzük G -nek azt a függvényt, mely a (6.5) egyenlet megoldása úgy, hogy $g(\underline{r}) = \delta(\underline{r})$, ahol $\delta(\underline{r})$ a Dirac-delta disztribúció, melynek definíciója, hogy

$$\int_{\Gamma} \delta(\underline{r} - \underline{r}')\phi(\underline{r})d^n r = \phi(\underline{r}') \text{ ha } \underline{r}' \in \Gamma \text{ egyébként } 0, \quad (6.8)$$

ahol $\phi(\underline{r})$ reguláris disztribúció-függvény, azaz véges tartójú (véges intervallumon vesz fel zérustól különböző értéket), és kellően sokszor folytonosan differenciálható. Ezzel a G függvénnyel bármilyen inhomogenitást tudunk kezelni, mert $G * g$ egyrészt megoldása a differenciálegyenletnek, ehhez elegendő csak G -t deriválni a (6.7) miatt, és a deriválások után a G -ből egy Dirac-delta marad, így $\delta * g = g$ miatt, az egyenlet jobb oldalán megjelenik a g függvény. G -t Green-függvénynek nevezik.

Szemléletesen arról van szó, hogy ha megvizsgáljuk, hogy egy lineáris rendszer egyetlen nagy, de zérus idejű gerjesztésre hogyan reagál, akkor bármilyen behatást felépíthetünk ilyen gerjesztések „sorozatából”. A Green-függvénynek természetesen ki kell elégítenie a kirótt peremfeltételeket is. A peremfeltételekből két alaptípust különböztetünk meg. Az egyik az úgynevezett Dirichlet-féle peremfeltétel, melynél a határon a keresett függvény értékét rögzítjük. A másik a Neumann-féle peremfeltétel, mely esetén a peremen a függvény deriváltját (gradiensét) adjuk meg. Természetesen léteznek kevert típusú határfeltételek.

Példaként tekintsük a (2.61) diffúziós egyenletet egy dimenzióban, azzal a peremfeltétellel, hogy $c(-\infty, t) = c(\infty, t) = 0$. Ezt nevezhetjük szabad diffúziónak is. A Green-függvény valójában egy $t = 0$ időpontban $x = 0$ helyen letett Dirac-delta koncentráció, és vizsgáljuk a terjedést. A differenciál-egyenlet:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (6.9)$$

A megoldást Fourier módszerrel meg lehet keresni, hosszadalmassága miatt a levezetést nem adom meg, de megtalálható [58] 283-284. oldalán. A megoldás:

$$G(x, x', t) = \left(\frac{1}{4\pi Dt} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{(x - x')^2}{4Dt} \right). \quad (6.10)$$

Tehát egy harangfüggvény szerint terjed a koncentráció időben. Ha a peremfeltételek mások a megoldási módszerek is megváltoznak.

Analitikus megoldási módszerek III.: A Tükörtlöltések és „tükörkoncentrációk” módszere

Legyen adott egy differenciál-egyenlet rendszer, valamilyen kezdeti- és peremfeltételekkel. Peremfeltételen egy összefüggő (egyszeresen összefüggő¹, vagy azzá tehető) tartomány szélén megadott feltételt értünk. Mind Dirichlet, mind Neumann peremfeltétel esetében fontos, hogy csak a peremen belül keressük a fizikailag értelmes megoldásokat, a peremen kívülre bármit tehetünk, ha az egyenlet, és a peremfeltétel teljesül. Ezért korrekt megoldási módszer, ha a peremfeltételeket kiegészítő forrásokkal elégítjük ki, amennyiben ezeket a peremen kívülre helyezzük. Ezeket a plusz tagokat nevezzük tükörtlöltéseknek², ill. diffúziós esetben nevezhetjük tükörkoncentrációnak is. Ahhoz, hogy biztosak lehessünk benne, hogy a kiegészítéssel a jó megoldást találjuk meg, bizonyítanunk kell, hogy csak egyetlen olyan függvény lehetséges, amely a kezdeti- és peremfeltételeket kielégíti és megoldása az egyenletnek. Dirichlet feltétel mellett ezt könnyű bizonyítani. Legyen M_1 és M_2 két különböző megoldás, mely a peremen és kezdetben ugyanazt az értéket veszik fel. Ekkor tekintsük a kettő különbségét $K = M_1 - M_2$. A különbség is kielégíti a differenciál-egyenlet rendszert annak linearitása miatt, de zérus kezdeti- és peremfeltételekkel. Most feltesszük, hogy a differenciál-egyenlet rendszer legfeljebb másodrendű deriválásokat tartalmaz. Ekkor az $\hat{D}(K(\underline{r})) = 0$, csak akkor teljesülhet, ha K legfeljebb 1.-fokú polinom minden változójában. A peremfeltétel zérus voltát figyelembe véve, $K = 0$ függvény. A bizonyítás másik útja, hogy megfogalmazzuk a parabolikus parciális differenciálegyenletekre vonatkozó extrémum elvet³, mely kimondja, hogy egy másodrendű parciális parabolikus differenciálegyenlet szélsőértéket kezdetben, vagy a peremen vehet fel. Ebből triviálisan következik, hogy a megoldás a teljes téren 0. A fenti gondolatmenet kis módosítással átvihető Neumann-peremfeltételre is, azzal a különbséggel, hogy ekkor a K -ra vonatkozó differenciálegyenletet is Neumann-peremfeltétellel kell megoldani. Ezzel a $\hat{D}(K(\underline{r})) = 0$ megoldásaként általánosan kapott 1.-rendű polinomról nem mondhatjuk, hogy azonosan 0, de elmondható, hogy $K = const$, hiszen csak így nem lesz gradiens a peremen. Tehát a Neumann-féle peremfeltétellel csak egy konstans erejéig határozott a differenciálegyenlet. Azonban fizikai megfontolásokkal ez a konstans is eliminálható, hiszen diffúziós egyenletnél a Neumann-peremfeltétel azt jelenti, hogy megadjuk az anyagáramot a falon, mely egy összefüggő tartományt határol. Például, ha a falon keresztül nincs anyagáram, akkor, ha kezdetben zérus volt a koncentráció, zérusnak kell maradnia. A tükörkoncentrációk módszerét 1 dimenzióban pár egyszerű példával demonstráljuk.

- **1D diffúzió Dirichlet-peremfeltétellel:** Legyen adott egy δ -forrás $x = 0$ helyen, és peremfeltételként adjuk meg $x = 1$ helyen a $c = 0$ -t. Azt könnyen kielégíthetjük, ha $x = 2$ helyre beteszünk egy $-\delta$ forrást. Ekkor a rendszer Green-függvénye:

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) - \exp\left(-\frac{(x-2)^2}{4Dt}\right) \right).$$

Ilyen Green-függvények esetén a peremen kívül negatív megoldás is előfordul, mely fizikailag értelmetlen, de a peremen kívül nem is akarjuk megoldani a differenciál-egyenletet. A tükörkoncentráció elnevezés a fentiekből világos, hiszen a peremfeltételt tükrözéssel elégítjük ki, végül is a rendszer szimmetriáját felhasználva tudjuk, hogy a peremfeltétel kielégül.

- **1D diffúzió Neumann-peremfeltétellel:** Tegyük ismét egy δ forrást az $x = 0$ pontba, és legyen $x = 1$ -en Neumann-peremfeltétel, úgy hogy $\frac{dc(x,t)}{dx} = 0$. Tehát a peremen nincsen áram, ezt könnyen teljesíthetjük, ha $x = 1$ -re tükrözünk, azaz a Green-függvény:

$$\frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \left(\exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \exp\left(-\frac{(x-2)^2}{4Dt}\right) \right)$$

¹Technikailag olyan tartomány, mely folytonosan zsugorítva egyetlen ponttá válik

²Az elektrodinamikában a legelterjedtebb a használata

³Minimax tétel

Magasabb dimenzióban a tükörkoncentrációk módszere nehezen használhatóvá válik, de az 1D-s megoldások segítségével kvalitatíve meg lehet sejteni a terjedést, esetleg a perem változtatásával a megoldás becsülhető.

Az alábbi két alfejezetben a hő és diffúziós karakterisztikus időket becsüljük meg analitikus módszerekkel, a szóba jövő négyzet-, és kör keresztmetszet esetén.

Szimmetriák

A fizikai feladatok megoldásának fontos része, hogy megkeressük, és kihasználjuk az előforduló szimmetriákat. Elég csak arra gondolni, hogy mennyi feladatot oldhatunk meg megmaradási tételek segítségével. A megmaradási-tételek a tér szimmetriájának következményei, ilyenek az energia-megmaradás, az időeltolási szimmetriából, vagy az impulzus-megmaradás az eltolási szimmetriából. A parciális-differenciál-egyenletek megoldásánál a szimmetriák felhasználása szembeötlőbb: keresünk egy a feladathoz illeszkedő koordináta-rendszert, ebben azután az egyenlet egyszerű alakot vesz fel. Léteznek olyan szimmetriák, melyek a differenciál-egyenlet megoldását nem segítik közvetlenül elő, de a megoldás belőlük megsejthető. Ezért fontos, hogy a szimmetriákat általánosan definiáljuk.

Egy rendszer szimmetriájának nevezzük mindazon műveletek összességét, mely a rendszert önmagába viszi. A műveleteket szimmetria-transzformációnak nevezzük. A legismertebb szimmetria-transzformációk a sík-tükrözés, a forgatás, a pont-tükrözés és az eltolás. Egy fizikai rendszernek, vagy modellnek még rengeteg szimmetriája lehet. Ha egy rendszer szimmetrikus, akkor bármely mérhető fizikai mennyiség is követi a szimmetriát. Ez az ábrázolás-elmélet fizikai alaptétele. Ez annyit tesz, hogy ha a rendszer bír valamilyen szimmetriával, és egy ugyanilyen szimmetriával ellátott koordinátarendszert választok, akkor a szimmetriának megfelelő⁴ deriválás kiesik az egyenletből. Ezen felül, ha a szimmetriának megfelelő koordináta-rendszert nem tudok bevezetni, a megoldás akkor is tükrözni fogja a szimmetriát.

6.1.1. Termodinamikai összefoglaló

A termodinamikai összefoglaló segít az egyes mennyiségek értelmezésében, a folyamatok átlátásában. Ezen felül alapja a diffúziós, és hővezetési effektusoknak is, valamint kapcsolatot teremt a későbbi statisztikus-fizikai modell, és a mérhető termodinamikai mennyiségek között.

A fizikai-kémia hangsúlyos része a kémiai, biokémiai reakciók hőtanával és kinetikájával foglalkozik. A rendszer egyes állapotait, állapotváltozókkal jellemezzük, az összes releváns állapotváltozó ismerete meghatározza a rendszer állapotát. Az állapotváltozók közül megkülönböztetünk extenzíveket és intenzíveket. Extenzív állapotváltozónak nevezzük azokat a jellemzőket, melyek a rendszer méretével egyenes arányban állnak, ilyen az térfogat, anyagsűrűség, az entrópia. Intenzív állapotváltozók azok, melyek nem változnak a rendszer méretével, ilyen a nyomás, a kémiai potenciál, vagy a hőmérséklet.

A termodinamikai folyamatok irányát az energiaminimum elve határozza meg. A folyamatok sebessége az energiafüggvény gradiensétől függ. Ezért a termodinamikai vizsgálatokhoz célszerű az energia-függvény felírásával nekilátni. Az energia kifejezésének felírásához, vizsgáljuk meg mekkora a munkavégzés, ha egy test valamilyen okból tágul. Ha a tágulás térfogati, akkor a külső nyomás, azaz $p_k A$ erő ellenében tágul. Ekkor használjuk a munka differenciális definícióját:

$$dW = F dx = -p_k A dx = -p_k dV, \quad (6.11)$$

ahol p_k a külső nyomást jelöli, és negatív, minthogy a rendszer a környezeten végez munkát. Láthatjuk, hogy az energia-tag egy intenzív állapotváltozó és egy extenzív állapotváltozó megváltozásának szorzataként

⁴A szimmetria generátora

áll elő. Ennek általánosítása messzemenőig igaznak bizonyult, abban az értelemben, hogy lehetőségünk van olyan extenzív-intenzív változópárok bevezetésére, melyből az intenzív változó, és az extenzív változó differenciáljának szorzata megadja az extenzív állapotváltozó megváltozásához tartozó energiaváltozást. Ilyen bevezetésre példa a hő fogalma. A hő (Q) egy energia-jellegű mennyiség, mely a testek hőmérsékletének (T) megváltozásával kapcsolatos. A hőmérséklet ismert, és mérhető intenzív mennyiség, tehát bevezethető egy extenzív mennyiség (S) úgy hogy

$$dQ := TdS \quad (6.12)$$

Ezzel viszont az entrópia (illetve annak magváltozása adott folyamatban) definiálható:

$$dS := \frac{dQ}{T} \quad (6.13)$$

Ezen az energia kifejezése, mechanikai munkavégzés, és hőátadás esetén:

$$dU = -pdV + TdS \quad (6.14)$$

Vizsgáljuk meg, mekkora az energia-változás abban az esetben, ha valamilyen anyagot viszünk a rendszerbe. Bevezethető az anyagszámhoz tartozó intenzív mennyiség definíciója az előzőek analógiájára:

$$\left. \frac{\partial U}{\partial n} \right|_{S,V=\text{const.}} = \mu^* \quad (6.15)$$

Tehát az így definiált anyagi potenciál (μ^*) energia megváltozása egységnyi anyagszám változás közben, midőn a térfogat és az entrópia nem változik. Ez utóbbiak konstans értéken tartása azért fontos, hogy a belső energia csak az anyagszámtól függjön. Általánosságban az anyagszám változásával járó reakciók nem konstans térfogaton, hanem konstans nyomáson játszódnak le. Ezért ez a definíció nem életszerű, nehezen használható.

Az anyagi potenciál definiálásához új energia-függvényre van szükség, melynél a (6.15) kifejezésben nem az extenzív változók konstans értéken tartása a feltétel, mert ez anyag hozzáadásánál nehézkes, azaz más természetes változókat szeretnénk használni. Új energia-függvények bevezetésének a legegyszerűbb módja, ha az energia kifejezésében a változókat sorra kicseréljük (Legendre-transzformáció), így megkapjuk a

$$H(p, S) = E(V, S) + pV \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

$$A(V, T) = E(V, S) - TS \Rightarrow dA = -SdT - pdV$$

$$G(p, T) = E(V, S) + pV - TS \Rightarrow dG = -SdT + Vdp$$

potenciálfüggvényeket, melyek sorra az entalpia, szabadenergia, és a szabadentalpia, avagy Gibbs-potenciál. Ez utóbbi igen fontos a gyakorlatban, mert izoterm-izobár körülményeket viszonylag könnyen elő tudunk állítani. Így már definiálható az anyagszámhoz tartozó intenzív változó, a kémiai potenciál:

$$\mu = \left. \frac{\partial G}{\partial n} \right|_{p,T=\text{const.}} \quad (6.16)$$

Az extenzív-intenzív változópárok megtalálása azért is fontos, mert az intenzív változó inhomogenitása úgy tér vissza az egyensúlyba, hogy a hozzá tartozó az extenzív-változó áramát hozza létre. Például a nyomás inhomogenitása, térfogatáramot, a hőmérsékleté entrópiaáramot (hőáramot), a kémiai potenciálé anyagáramot. Ez utóbbi a diffúziós folyamatok alapja. További transzformációkkal a kémiai potenciál is kitranszformálható. Induljunk ki a szabadenergiából:

$$\Phi = A - \mu n \Rightarrow d\Phi = -SdT - pdV - nd\mu \quad (6.17)$$

Ezt a potenciált nagykanonikus potenciálnak nevezzük, a statisztikus fizikai modell felépítésénél nagy szerepet kap majd. A potenciálok ismerete azért fontos, mert különböző környezetekhez más-és-más potenciálokat érdemes használni. A mi esetünkben reakciók nagy többsége izoterm-izobár környezetben zajlik le, ekkor az egyensúly feltétele a Gibbs-potenciál minimuma, és így tovább. Ennek részletes magyarázata megtalálható a magyar nyelvű: [59].

Az entrópia is kezelhető az előzőkhöz hasonlóan, termodinamikai potenciálfüggvényként. Ebben az esetben természetes változói a belső energia (U), és a térfogat (V) lesznek. Differenciális alakja:

$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV + \frac{\mu}{T}dN, \quad (6.18)$$

megfelelően a (6.13), és a (6.14) egyenletek kombinálásából. A differenciális felírás a statisztikus fizika és a termodinamika kapcsolatában lesz jelentős.

6.2. A statisztikus fizika felépítése

Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogy az oldott szubsztrát-koncentráció függvényében, vajon mi lesz a szilárd-fázison kötött enzimek határfoka, azaz, milyen arányuk köt meg szubsztrátot. A felületi reakció leírásához statisztikus fizikai módszereket kell alkalmaznunk. A szakirodalomban ugyan találhatóunk kidolgozott modelleket [60], [61], de ezek nem felelnek meg céljainknak, ezért saját modellt készítettünk.

A felvitt enzimek egy rácsot alkotnak, amelyen valamilyen E_{kot} energiával megkötődhet egy molekula. Az energiatag minden bizonnyal pozitív lesz, ez megegyezik a katalitikus reakciók aktivált-komplex elméletével. A modell célja, hogy becslést kapjunk az egyensúlyban megkötött molekulák arányára.

Definiáljuk a relatív felületi borítottságot:

$$\Theta = \frac{N_{kot}}{N}, \quad (6.19)$$

ahol N a kötőhelyek száma, N_{kot} azon helyek száma, ahol már kialakult kötés. A borítottság meghatározásához ki kell számolni az állapotösszeget. Az állapotösszeg a statisztikus fizika egyik legfontosabb fogalma. Az állapotösszegben az összes elérhető állapothoz tartozó valószínűségi súlyfaktor összege szerepel. Adott energia-feltételt kielégítő összes állapot egyforma valószínűséggel van betöltve, ekkor az összes állapotot állapotszámnak nevezzük. Két állapot akkor különböző, ha a koordináta, vagy az impulzus paraméter megkülönböztethető. A kvantummechanikában az állapotok akkor különböztethetők meg, ha bármely irányú impulzus és a hozzá tartozó koordináta szorzata nagyobb, mint h , Planck állandó. Ezek után már meg tudjuk mondani, hogy mennyi állapot van adott energián, ugyanis, tudjuk, hogy egy állapot impulzus-hely (egy molekulára 6D) térbeli (fázistér) térfogata h^3 . Ha több részecskénk van, akkor mindegyik részecske 3 hely-koordinátáját, és impulzus-koordinátáját fel kell venni a fázistérbe, hiszen a rendszer akkor különböző, ha legalább egy részecske legalább egy hely-, vagy impulzus-koordinátája különböző. A legfeljebb E energiával rendelkező állapotok száma így:

$$\Omega(E) = \frac{1}{h^{3N} N!} \int_{E_{allapot} < E} dqdp, \quad (6.20)$$

ahol N a részecskék száma, p az impulzus-koordináták, q a hely-koordináták. Az $N!$ azért került a képletbe, mert ha a részecskék azonosak, akkor a felcserélésük ugyanazon konfigurációt eredményezi⁵. Ha a részecskék különbözőek⁶, akkor ez a tag kiesik. A (??) alapján könnyen definiálhatjuk az állapotsűrűséget, mely az E energia körüli tartományon megtalálható állapotok számát adja:

$$\omega(E) = \frac{d\Omega(E)}{dE}, \quad (6.21)$$

⁵Gibbs paradoxon

⁶Vagyis megkülönböztethetőek, általában akkor, ha más minőségűek, vagy lokalizáltak, ugyanis ekkor a koordináta megkülönbözteti az részecskéket

δE szélességű tartományon megtalálható állapotok száma:

$$\Omega(E, \delta E) = \frac{d\Omega(E)}{dE} \delta E. \quad (6.22)$$

Ezen állapotok mind egyforma valószínűséggel vannak betöltve, így egy állapot betöltésének valószínűsége:

$$p_i = \frac{1}{\Omega(E, \delta E)}. \quad (6.23)$$

A termodinamikai kapcsolatot a Shannon-entrópia jelenti, bármely valószínűségi eloszlásra:

$$S_{Shannon} = - \sum p_i \ln p_i \quad (6.24)$$

Azonos valószínűségek esetén $p_i = 1/N$,

$$S_{Shannon} = - \sum_1^N \frac{1}{N} \ln \frac{1}{N} = \ln N \quad (6.25)$$

Ezt lényegében azonosnak tekintjük a termodinamikai entrópiával,

$$S_{TD} = k_b \ln \Omega(E, \delta E) \quad (6.26)$$

Ez utóbbi egyezőséget akkor fogadjuk el, ha a tulajdonságai megegyeznek a termodinamikában bevezetett 6.12 entrópiával. Ilyen a spontán növekedés, az additivitás, valamint, hogy az egyensúly feltétele, hogy a belőle kapható hőmérséklet azonos legyen minden részrendszerre. Ezeket sorra bebizonyíthatjuk.

Az eddigi megállapítások csak zárt rendszerre igazak, hiszen a rendszer energiájának állandóságát hallgatólagosan feltettük. A valós rendszerek igen ritkán zártak, de mindig tárgyalhatók egy nagy zárt rendszer alrendszerként. Ha például azt szeretnénk megtudni, mi az egyensúly feltétele ha hő-, és részecske transzport is megengedett, akkor egy nagy zárt rendszer egy alrendszerét kell vizsgálnunk, mely olyan fallal van elválasztva, ami energetikailag nyitott és a részecskék számára átjárható. Ekkor viszont annak a valószínűsége, hogy az alrendszerben N_{al} részecske, és E_{al} energia van, egyezik azzal, hogy a zárt rendszer maradék részében $N - N_{al}$ részecske, és $E - E_{al}$ energia van. A nagy zárt rendszer csak az alrendszerrel van kapcsolatban, tegyük fel, hogy az alrendszer annyira kicsiny, hogy a nagy rendszer állapotait nem befolyásolja.⁷

A valószínűsége annak, hogy a nagy zárt rendszer $E - E_{al}$ energiával, és $N - N_{al}$ részecskeszámmal rendelkezik:

$$p = \frac{\Omega_{N-N_{al}}(E - E_{al})}{\Omega_N(E)}, \quad (6.27)$$

ahol $\Omega_{N-N_{al}}$ a kevesebb részecskével számított állapotösszeg. Ez azt jelenti, hogy az összes egyenlő valószínűségű állapot közül kiszámoljuk mekkora az olyan állapotok aránya, amely teljesíti a kritériumot. Fejtsük sorba a valószínűség logaritmusát:

$$\ln p = \text{const.} - \frac{\partial \ln \Omega_N(E)}{\partial E} E_{al} - \frac{\partial \ln \Omega_N(E)}{\partial N} N_{al}. \quad (6.28)$$

Vegyük észre, hogy $\ln \Omega_N(E)$ épp az entrópia, ha k_b -al szorozzuk, tekintve az entrópia differenciális felírását:

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV + \frac{\mu}{T} dN, \quad (6.29)$$

ezért termodinamikában

$$\frac{1}{k_b T} = - \frac{\partial \ln \Omega_N(E)}{\partial E}, \quad (6.30)$$

⁷ akármekkora zárt rendszert képzelhetünk

és

$$\frac{\mu}{k_b T} = \frac{\partial \ln \Omega_N(E)}{\partial N}, \quad (6.31)$$

és így a valószínűség:

$$p \sim e^{-\frac{E_{al}}{k_b T} + \frac{\mu N_{al}}{k_b T}} \quad (6.32)$$

Ezek összege adja az úgynevezett nagykanonikus állapotösszeget:

$$\zeta = \sum_{\text{összes állapot}} e^{-\frac{E_{al}}{k_b T} + \frac{\mu N_{al}}{k_b T}}, \quad (6.33)$$

ezzel

$$p_i = \frac{1}{\zeta} e^{-\frac{E_{al,i}}{k_b T} + \frac{\mu N_{al,i}}{k_b T}}. \quad (6.34)$$

A nagykanonikus potenciált bevezetve:

$$\Phi = -k_b T \ln \zeta. \quad (6.35)$$

6.3. Analitikus becslés eredményei kör keresztmetszetű peremfeltétel esetén, felületi reakcióra

6.3.1. Transzport kör keresztű csőben

Bár a gyakorlat azt mutatja, hogy mikrofluidikai csatornákat négyzet, vagy téglalap keresztmetszettel lehet egyszerűen elkészíteni [5], a numrikus vizsgálatok sora kör keresztmetszetre készül. Ennek oka az, hogy a végeelem szimulációk sokkal gyorsabban és stabilabban kezelik a kvázi kétdimenziós hengersizmetrikus elrendezést. A továbbiakban, a szakirodalmi egyeztetetőség, és a saját számításaink egyszerűsítése miatt kör keresztmetszetre teszünk megfontolásokat. Kör keresztmetszet esetén a diffúziós, ill. a hővezetési egyenletet hengerkoordinátákban oldjuk meg. A felületi reakció modellezéséhez elengedhetetlen, hogy a rendszerben előforduló időskálákat modellezzük. A felületi reakció esetén az anyag-forrás nem homogén, ezért annak konvekcióval, ill. diffúzióval kell a csepp többi részére eljutnia. Ezen felül a reaktánsz transzportát is figyelembe kell venni.

Két esetet különböztethetünk meg. Ha a folyadék-csepp igen hosszú a cső átmérőjéhez képest a fentebb vázolt hengersizmetrikus közelítés tartható megfelelő módosításokkal. Ha a csepp rövid, akkor az áramlás képe egy tóruszra emlékeztet, és tórusz határfeltételekkel kell megoldani a differenciálegyenleteket. Először tekintsük a hosszú csepp esetét. Ennek a tömegközépponti rendszerbeli áramlási felületét tekintve egy olyan tórusz, melynek alapja egy ellipszis, melynek egyik tengelye lényegesen hosszabb a másiknál. Becslésünk azon fog alapulni, hogy azon görbéket, amelyek mentén a folyadék visszafordul, szögletesítjük, így egy olyan tóruszt kapunk, melynek alapja egy téglalap, és egyik oldala lényegesen nagyobb a másik oldalánál. Vizsgáljuk meg a diffúzió jelenségét ilyen körülmények között. Ehhez számítsuk ki, hogy a fal menti dx vastagságú térfogat milyen alakot vesz fel a visszatérésnél. Mivel a sebességvektorok nem keresztezik egymást, a legkülső réteg visszatérésnél csak a legbelső réteg lehet. A belső sugarat a sebességek ismeretében lehet meghatározni.

A rövid csepp esetében az áramlási teret egy kör alapú tóruszsal közelítjük. A diffúziós differenciálegyenlet hengerkoordinátákban:

$$\frac{\partial c(x, y, z, t)}{\partial t} = \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\rho \frac{\partial}{\partial c(\rho, \phi, z, t)} \right), \quad (6.36)$$

azonban a tórusz peremfeltétel nem illeszkedik a hengerkoordinátákhoz, ezért a következő koordinátatranszformációkat hajtjuk végre:

$$\begin{aligned}\varrho &= \rho - a \\ \phi &= \phi \\ z &= z\end{aligned}\tag{6.37}$$

Ebben a koordinátarendszerben a tórusz az $r - z$ síkon egy kör, térjünk át polár-koordinátákra ($r - \alpha$) $r - z$ síkon

$$\begin{aligned}r &= \sqrt{(\rho - a)^2 + z^2} \\ \alpha &= \arctan\left(\frac{z}{\rho - a}\right) \\ \phi &= \phi\end{aligned}\tag{6.38}$$

Az inverz transzformáció:

$$\begin{aligned}\rho &= r \cos(\alpha) + a \\ z &= r \sin(\alpha) \\ \phi &= \phi\end{aligned}\tag{6.39}$$

Most a (6.36) egyenletben áttérünk az új koordinátákra, ehhez vegyünk egy f függvényt, és tekintsük a régi változó szerinti deriváltját:

$$\frac{\partial f}{\partial \rho} = \frac{\partial f}{\partial r} \frac{\partial r}{\partial \rho} + \frac{\partial f}{\partial \alpha} \frac{\partial \alpha}{\partial \rho},\tag{6.40}$$

a láncszabály értelmében. Ezért számítsuk ki a keresztderiváltak értékét:

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial \rho}{\partial r}\right) &= \cos \alpha \\ \left(\frac{\partial z}{\partial r}\right) &= \sin \alpha \\ \left(\frac{\partial \rho}{\partial \alpha}\right) &= -r \sin \alpha \\ \left(\frac{\partial z}{\partial \alpha}\right) &= r \cos \alpha\end{aligned}\tag{6.41}$$

A ϕ szerinti deriváltak nem változnak. Ezzel:

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \rho} \cos \alpha + \frac{\partial}{\partial z} \sin \alpha\tag{6.42}$$

$$\frac{\partial}{\partial \alpha} = -\frac{\partial}{\partial \rho} r \sin \alpha + \frac{\partial}{\partial z} r \cos \alpha\tag{6.43}$$

Az eredeti differenciálok kifejezéséhez, vegyük a (6.42) egyenletet és szorozzuk meg $(\cos \alpha)$ -val, és adjuk hozzá a (6.43) egyenlet $(-\sin \alpha)$ -szorosához, így

$$r \cos \alpha \frac{\partial}{\partial r} - \sin \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} = r(\sin^2 \alpha + \cos^2 \alpha) \frac{\partial}{\partial \rho},\tag{6.44}$$

azaz

$$\frac{\partial}{\partial \rho} = \cos \alpha \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \alpha}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha}.\tag{6.45}$$

Hasonlóan megkonstruálható a z szerinti derivált is:

$$\frac{\partial}{\partial z} = \sin \alpha \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos \alpha}{r} \frac{\partial}{\partial \alpha}. \quad (6.46)$$

A számolást elvégezve a (6.36) radiális, és z szerinti derivált részére ad alábbi kifejezés adódik.

$$\begin{aligned} & \frac{1}{4r(\alpha + r\cos[\alpha])} (2\sin[\alpha](-1 - r + (-1 + r)\cos[2\alpha] + 2\sin[\alpha])f^{(0,1)}[r, \alpha] + \\ & 4 + (a + r\cos[\alpha])f^{(0,2)}[r, \alpha] + r((4\alpha - (-1 + r)\cos[3\alpha] + \\ & \cos[\alpha](3 + 5r - 4\sin[\alpha]))f^{(1,0)}[r, \alpha] + 4(\alpha + r\cos[\alpha])f^{(2,0)}[r, \alpha]) \end{aligned}$$

A fenti kifejezésből látható, hogy nincs vegyes derivált, így a változók szétválasztásának módszerével az $r = \text{const}$ felületre a differenciálegyenlet elméletileg megoldható.

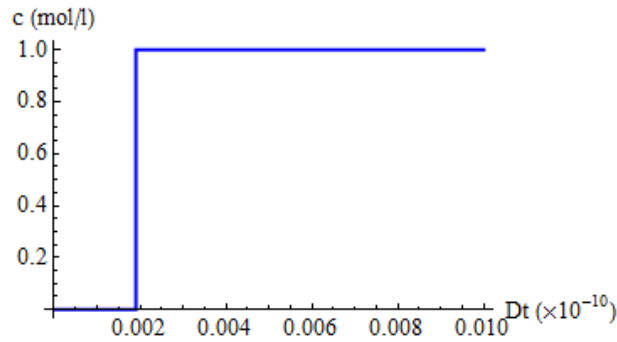
A modell abból áll, hogy a diffúziós időt úgy becsüljük, hogy veszünk egy kisebb tóruszon $c = 1$ kezdeti feltétellel egy eloszlást, és megvizsgáljuk mennyi idő szükséges ahhoz, hogy szabad terjedéssel a falat jelentő nagyobb tóruszig eljusson. A közelítést az jelenti, hogy egyrészt kis tóruszon kívüli térrészen zérus koncentrációt feltételezünk, másrészt, hogy nem Neumann-feltétellel oldjuk meg az egyenleteket. Mindkét elhanyagolás növeli a diffúziós időt. Ez az első feltételről azonnal látszik, a második feltételnél onnan tudjuk, hogy megvizsgáljuk az egy dimenziós megoldást a falnál, és azt találjuk, hogy a megoldás olyan, mintha a falhoz érkező koncentráció-gradiens felületen kívülről is megjelenne, vagyis, a koncentráció „visszaverődik”, ez nyilván növeli a koncentrációt a belső térrészen, tehát a diffúziós időt felülről becsüljük. A szabad Green-függvény:

$$G(r, r', t) = G(r - r', t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \exp\left(-\frac{(r - r')^2}{4Dt}\right) \quad (6.47)$$

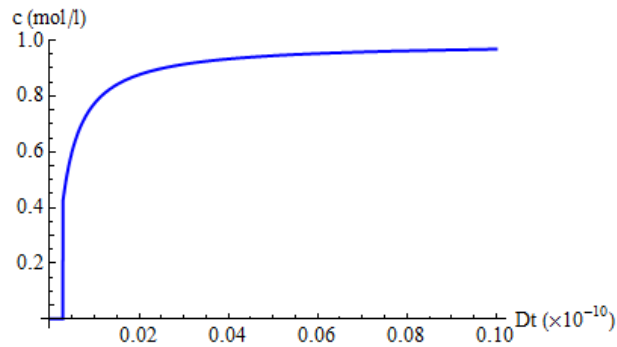
A terjedést hengerkoordinátákban a

$$\begin{aligned} & \int_{-\sqrt{\rho^2 - (z' - a)^2}}^{\sqrt{\rho^2 - (z' - a)^2}} dz \int_{a - \rho}^{a + \rho} r dr \int_0^{2\pi} d\phi \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} \\ & \exp\left(-\frac{(r \cos \phi - r' \cos \phi')^2 + (r \sin \phi - r' \sin \phi')^2 + (z - z')^2}{4Dt}\right), \end{aligned} \quad (6.48)$$

ahol ρ a kis tórusz sugara, a a kis tórusz középvonalának sugara, a vesszős koordináták a megfigyelési pont koordinátái. A számítások elvégzéséhez a későbbi numerikus adatokat helyettesítjük be: $a = 80\mu\text{m}$, $\rho = 81\mu\text{m}$. A vizsgálat eredményei kirajzolva a 6.1. és a 6.2. ábrákon láthatóak. Előbbi az $r' = 0$, utóbbi az $r' = 81\mu\text{m}$ belső sugárnál mutatja a koncentráció időfüggését. megállapítható, hogy a $2\mu\text{m}$ -es terjedés legfeljebb $1 \cdot 10^{-12} \text{s}/D$ alatt végbemegy, a modell időléptékét ez alá kell választani.



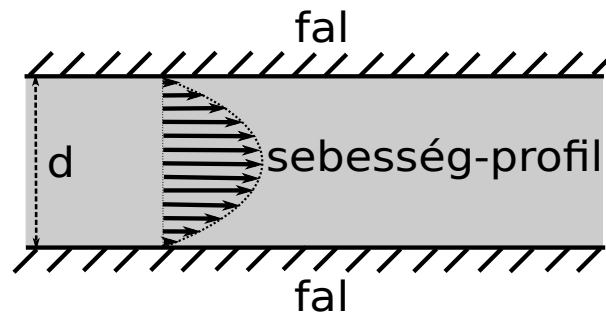
6.1. ábra. A koncentráció időfüggése tóruszon $r' = 0$ -nál (fal mentén)



6.2. ábra. A koncentráció időfüggése tóruszon $r' = 81\mu\text{m}$ -nél (középen)

6.4. Példa az FVM alkalmazására

Lamináris áramlás kör keresztmetszetű csőben [48]



6.3. ábra. Lamináris áramlás d átmérőjű hengeres csőben

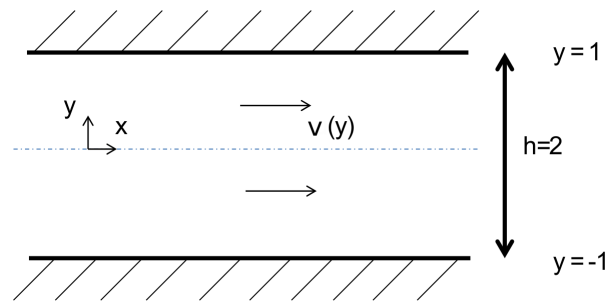
Egy hosszú csővön (adott összenyomhatatlan newtoni) folyadékot áramoltatunk keresztül, a cső végein konstans nyomáskülönbséget fenntartva. Ezt a nyomáskülönbséget mi határozzuk meg. A csőben kialakuló áramlás lamináris lesz. Feladatunk a csőben lévő áramlás sebességterének meghatározása.

A következő egyszerűsítő megfontolásokat tehetjük:

- Teljesen kiépült, stacionárius (időfüggetlen) áramlás.
- Hengerszimmetrikus áramlás, így elég csak a cső polárkoordinátás $r - x$ metszetét vizsgálnunk, ahol \mathbf{e}_x a cső tengelyének iránya. Most azonban nem ebben, hanem a 6.3 ábrán látható csőkeresztmetszetben vizsgáljuk a problémát. Ezt - mint majd látni fogjuk - azért tesszük, hogy a tartomány

mindkét peremén egyszerű peremfeltételeink legyenek. A keresztmetszetet vizsgálva a hengersizmetria miatt a várt áramlási kép a tengelyre szimmetrikus lesz.

- Lamináris áramlásunk van, ezért a folyadék sebessége mindenhol \mathbf{e}_x irányú. Ebből és a teljes rendszer \mathbf{e}_x irányú szimmetriájából következik, hogy sebesség szempontjából az egész áramlás egy \mathbf{e}_x irányú szimmetriával rendelkezik, tehát a sebesség nagysága független x koordinátától. Belátható, hogy a nyomás csak vízszintes irányban változik. (A gravitáció hatását a többi erőhöz képest elhanyagoljuk). Az áramlás sebessége x -től független, ezért a nyomás változása (gradiense) mindenhol ugyanakkora.
- A folyadék sebessége a falaknál jó közelítéssel 0. (Ha folyadék nedvesíti a falat, akkor a fal az adhéziós erővel illetve egyeletlenségeivel közel 0 sebességre lassítja a fal menti folyadék molekuláit. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy mikroméretű csatornáknban ez a peremfeltétel nem feltétlenül teljesül).



6.4. ábra. [48] A felvett koordinátarendszer, a sebesség x irányú és csak y -től függ

A 6.4 ábra alapján előző feltevéseinket a következőképp fogalmazhatjuk meg:

- Sebesség általánosan: $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x + v_y \mathbf{e}_y$
A sebesség vízszintes irányú: $\mathbf{v} = v_x \mathbf{e}_x$, ahol v_x csak y koordinátától függ és x -től nem, a továbbiakban így

$$v_x := v(y) \quad (6.49)$$

Feladatunk ezen egyváltozós $v_x := v(y)$ sebességprofil meghatározása.

- A nyomás csak vízszintes irányban változik és a változás állandó:

$$\text{grad } p = \frac{dp}{dx} \mathbf{e}_x = \text{const } \mathbf{e}_x \quad (6.50)$$

Ennek nagyságát mi határozzuk meg. Az l hosszúságú cső elején lévő (általunk beállított) p_{be} és végén lévő p_{ki} nyomásból ugyanis állandó gradiens esetén:

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_{be} - p_{ki}}{l} \quad \rightarrow \quad \text{grad } p = \frac{p_{be} - p_{ki}}{l} \mathbf{e}_x \quad (6.51)$$

- Peremfeltételek: Egyszerűsítés céljából a falak legyenek a $y = -1, y = 1$ koordinátáknál. A falnál a sebesség 0:

$$v(-1) = 0 \quad v(1) = 0 \quad -1 \leq y \leq 1 \quad (6.52)$$

Egyenletek:

A Navier-Stokes egyenlet általános alakját az áramlási tér tetszőleges pontjára felírva:

$$\rho \left(\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \mathbf{v} \operatorname{grad} \mathbf{v} \right) = -\operatorname{grad} p + \operatorname{div} \mathbf{T} + \mathbf{f} \quad (6.53)$$

Itt azonban egyszerűbb lesz:

- A teljes tér minden pontjában a sebesség nagysága állandó a sebesség tengelyirányú szimmetriája miatt. Iránya szintén állandó (\mathbf{e}_x irány), ezért az \mathbf{a} gyorsulás mindenhol 0. Tehát a sebesség szubsztanciális deriváltja 0 lesz, így a (6.53) egyenlet bal oldala 0.
- A nyomás gradiensét már a (6.51) egyenletben meghatároztuk:

$$-\operatorname{grad} p = -\frac{dp}{dx} \mathbf{e}_x = \frac{p_{ki} - p_{be}}{l} \mathbf{e}_x \quad (6.54)$$

- Egyszerű, összenyomhatatlan, homogén μ viszkozitású newtoni folyadék esetén a viszkozitásból származó erő:

$$\operatorname{div} \mathbf{T} = \left(\mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} \right) \mathbf{e}_x \quad (6.55)$$

- Az \mathbf{f} térfogati erőket, mely jelen esetben csak a gravitációs erő, elhanyagoljuk.

Ezeket a (6.53) egyenletben felhasználva:

$$0 = -\frac{dp}{dx} \mathbf{e}_x + \left(\mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} \right) \mathbf{e}_x \quad (6.56)$$

$$0 = -\frac{dp}{dx} + \mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} = \text{const} + \mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} \quad (6.57)$$

Látható, hogy a bonyolult vektoregyenletből egy egyváltozós másodrendű differenciálegyenletet kapunk, melyben az ismeretlen a meghatározandó $v_x(y)$ függvény. Az egyenlet könnyen megoldható analitikusan, azonban itt **az FVM-el történő megoldást ismertetjük.**

Diszkretizálás:

Jelöljük ki valamilyen x koordinátát (mindegy, hogy hol). Osszuk fel az adott x -nél a tartományt valamilyen N db, kis Δx széles és $\Delta y = \frac{2}{N}$ magas téglalapokra a 6.5 ábrának megfelelően. Ezek a téglalapok lesznek azok a cellák melyre a Navier-Stokes egyenletet felírjuk.

Mivel a Navier-Stokes egyenlet (6.53) minden pontban teljesül, ezért a pontokat „összegezve” tetszőleges térfogati integrálra is. Képezzük ezt a 6.5 ábrán látható j -dik cellára:

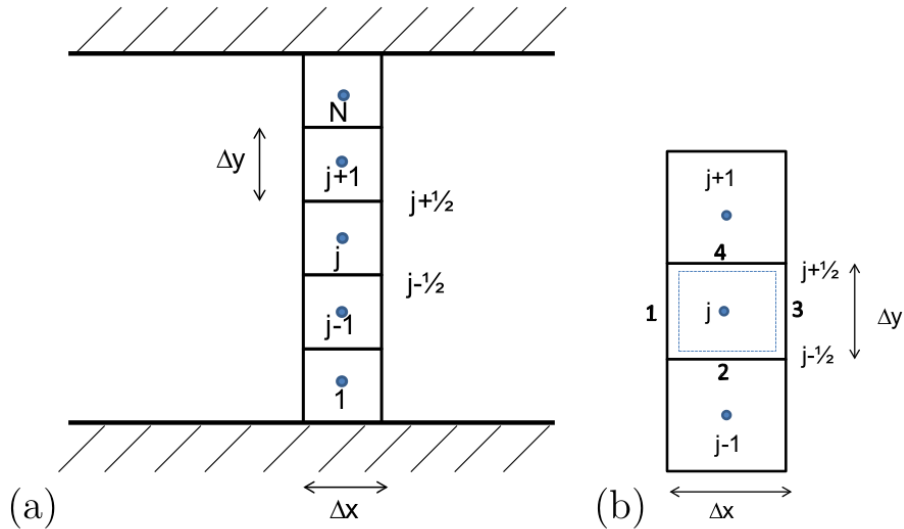
$$0 = -\frac{dp}{dx} + \mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} \quad (6.58)$$

$$0 = \int_{V_j} \left(-\frac{dp}{dx} \right) dV_j + \int_{V_j} \mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} dV_j \quad (6.59)$$

Próbáljuk meg az egyenlet tagjait meghatározni. Foglalkozzunk először a második integrállal.

Ismeretes a Gauss–Osztrogradszkij-tétel:

$$\int_V \operatorname{div} \mathbf{A} dV = \oint_{F=\partial V} \mathbf{A} d\mathbf{F} \quad (6.60)$$



6.5. ábra. [48] a) Diszkrétizálás, b) általános j -dik elem felső és alsó szomszédos elemekkel

Ez esetben a v skalárfüggvény y -szerinti második deriváltját fejezhetjük ki a függvény gradiensének egyes határfelületekre (itt: oldalakra) vett fluxusával:

$$\int_{V_j} \frac{d^2 v}{dy^2} dV_j = \int_{S_j = \partial V_j} \text{grad } v d\mathbf{S}_j \quad (6.61)$$

Mivel v csak y koordinátától függ, ezért $\text{grad } v$ y irányú lesz. Ez azt jelenti, hogy a V_j cellánál a gradiensnek fluxusa csak az alsó és felső oldalon lesz (a 6.5 ábrán a 2. és 4. oldal). A gradiens ezeken az oldalakon állandó nagyságú, így a 6.61 egyenlet jobb oldala:

$$\int_{S_j = \partial V_j} \text{grad } v d\mathbf{S}_j = - \left(\frac{dv}{dy} \right)_{j-1/2} \Delta x + \left(\frac{dv}{dy} \right)_{j+1/2} \Delta x \quad (6.62)$$

Jelölje v_j a V_j cella közepében lévő sebességet. A derivált definíciójából könnyen látható, hogy a felső és alsó oldalnál lévő deriváltat közelíthetjük a szomszédos cellák közepében mért v_{j-1}, v_j, v_{j+1} sebességértékekkel ($\Delta y \rightarrow 0$ esetén pontos):

$$\left(\frac{dv}{dy} \right)_{j-1/2} \approx \frac{v_{j+1} - v_j}{\Delta y} \quad \left(\frac{dv}{dy} \right)_{j+1/2} \approx \frac{v_j - v_{j-1}}{\Delta y} \quad (6.63)$$

Így ezzel V_j -re vett teljes fluxus (6.61 jobb oldala):

$$\int_{S_j} \text{grad } v d\mathbf{S}_j \approx - \frac{v_j - v_{j-1}}{\Delta y} \Delta x + \frac{v_{j+1} - v_j}{\Delta y} \Delta x = (v_{j-1} - 2v_j + v_{j+1}) \frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (6.64)$$

Ezzel tehát sikerült a (6.59) Navier-Stokes egyenlet második integrálját diszkrét értékkel közelíteni.

Foglalkozzunk most a (6.59) egyenlet első tagjával. Emlékezzünk, hogy a $\text{grad } p$ integrandus mindenhol ugyanakkora, nagyságát mi határozzuk meg a cső végein lévő nyomásokkal (6.51). A cella „térfogata” $V_{\text{cella}} = \Delta x \Delta y$. Így ezzel,

$$\int_{V_j} \left(- \frac{dp}{dx} \right) dV_j = \frac{p_{ki} - p_{be}}{l} \Delta x \Delta y. \quad (6.65)$$

Válasszuk most az egyszerűség kedvéért $\frac{p_{ki}-p_{be}}{l} = 1$ -re (az egyenletek megoldásának nehézségét ez nem befolyásolja).

Az eddigiekben sikerült tehát a (6.59) egyenlet jobb oldalán álló integrálokat diszkrét sebességértékek kifejezésével közelíteni.

A (6.59) Navier-Stokes egyenlet a V_j -dik elemre:

$$0 = \int_{V_j} \left(-\frac{dp}{dx} \right) dV_j + \int_{V_j} \mu \frac{d^2 v(y)}{dy^2} dV_j$$

A tagokat behelyettesítve a diszkrét értékekkel ((6.61) (6.64), (6.65)) ez egy algebrai egyenletté alakult, melyben a diszkrétizált sebességértékek az ismeretlenek:

$$0 = -1\Delta x\Delta y + \mu(v_{j-1} - 2v_j + v_{j+1})\frac{\Delta x}{\Delta y} \quad (6.66)$$

Válasszuk az egyszerűségért $\mu = 1$ -et. Beszorozva $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ -el:

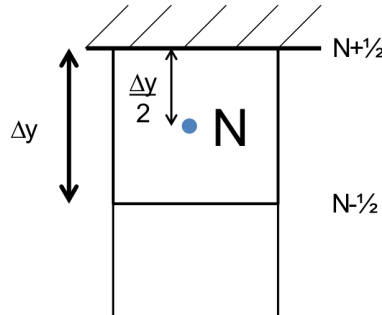
$$0 = -(\Delta y)^2 + (v_{j-1} - 2v_j + v_{j+1}) \quad (6.67)$$

$$\mathbf{v}_{j-1} - 2\mathbf{v}_j + \mathbf{v}_{j+1} = -(\Delta \mathbf{y})^2 \quad (6.68)$$

Tehát V_j cellára felírt Navier-Stokes differenciálegyenletből egy algebrai egyenletet kaptunk $\mathbf{v}_{j-1}, \mathbf{v}_j, \mathbf{v}_{j+1}$ diszkrétizált sebességekre (mely értékek az adott cellák közepén lévő sebességek nagyságát jelölik). Ezt az összes 6.5 ábrán látható cellára elvégezhetjük. A szomszédos cellákra felírt egyenletekben lesznek azonos változók, így az összes egyenletet összefüggő egyenletrendszerbe rendezhetünk.

Peremek:

Feladatunk a peremfeltételek bevitele az egyenletrendszerbe. A peremek a cső falai, melynél megállapí-



6.6. ábra. [48] Elem a felső perem mentén, az adott peremfeltételt itt lehet „behozni” az egyenletrendszerbe

tottuk, hogy $v = 0$. Ezen peremek egyben az alsó cella alsó oldala és a felső N . cella felső oldala is. A peremfeltételeket az eddigiekhez hasonló módszerrel használhatjuk fel egyenleteinkben:

- Felső cella $j = N$: A felső élen lévő gradienst az alább közelítjük:

$$\left(\frac{dv}{dy} \right)_{N+\frac{1}{2}} \approx \frac{v_{N+\frac{1}{2}} - v_N}{\frac{\Delta y}{2}} \quad (6.69)$$

Ezt behelyettesítve A (6.64) egyenletbe az N . elemre írhatjuk, hogy

$$\int_{S_N} \text{grad } v \, d\mathbf{S}_N \approx -\frac{v_N - v_{N-1}}{\Delta y} \Delta x + \frac{v_{N+\frac{1}{2}} - v_N}{\frac{\Delta y}{2}} \Delta x = (v_{N-1} - 3v_N + 2v_{N+\frac{1}{2}}) \frac{\Delta x}{\Delta y}. \quad (6.70)$$

Ezzel az N . cellára a Navier-Stokes egyenlet diszkrét alakja ($v_{N+\frac{1}{2}}$ -et felhasználva)

$$2v_{N-1} - 3v_N + 2v_{N+\frac{1}{2}} = -(\Delta y)^2 \quad (6.71)$$

adódik. Ebben az egyenletben $v_{N+\frac{1}{2}}$ a falnál lévő sebesség, azaz $v_{N+\frac{1}{2}} = 0$

- Alsó cella $j = 1$: Alsó élén a gradiens közelítése:

$$\left(\frac{dv}{dy}\right)_{1-\frac{1}{2}} \approx \frac{v_1 - v_{1-\frac{1}{2}}}{\frac{\Delta y}{2}} \quad (6.72)$$

A (6.71) egyenlethez hasonlóan belátható, hogy a diszkrétizált Navier-Stokes törvény ($v_{1-\frac{1}{2}}$ felhasználásával):

$$2v_{1-\frac{1}{2}} - 3v_1 + v_2 = -(\Delta y)^2 \quad (6.73)$$

Ebben az egyenletben $v_{1-\frac{1}{2}}$ a falnál lévő sebesség, azaz $v_{1-\frac{1}{2}} = 0$

A peremfeltételekkel már egy számítógéppel algoritmikusan megoldható lineáris algebrai egyenletrendszer kapunk, melyben az ismeretlenek az cellák közepén definiált v_j sebességek.

$N=5$ esetén az egyenletrendszer, ahol $\Delta y = 2/N$, $v_{1-\frac{1}{2}} = 0$ és $v_{N+\frac{1}{2}} = v_{5+\frac{1}{2}} = 0$:

$$\begin{aligned} 2v_{1-1/2} - 3v_1 + v_2 &= -(\Delta y)^2 & j = 1 \\ v_1 - 2v_2 + v_3 &= -(\Delta y)^2 & j = 2 \\ v_2 - 2v_3 + v_4 &= -(\Delta y)^2 & j = 3 \\ v_3 - 2v_4 + v_5 &= -(\Delta y)^2 & j = 4 \\ v_4 - 3v_5 + 2v_{5+1/2} &= -(\Delta y)^2 & j = 5 \end{aligned}$$

Látható, hogy 5 egyenletünk van 5 ismeretlenre, tehát az egyenletrendszer valóban megoldható.

Mátrix alakban $v_{1-\frac{1}{2}} = 0$ és $v_{5+\frac{1}{2}} = 0$ behelyettesítésével:

$$\begin{pmatrix} -3 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_1 \\ v_2 \\ v_3 \\ v_4 \\ v_5 \end{pmatrix} = -(\Delta y)^2 \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (6.74)$$

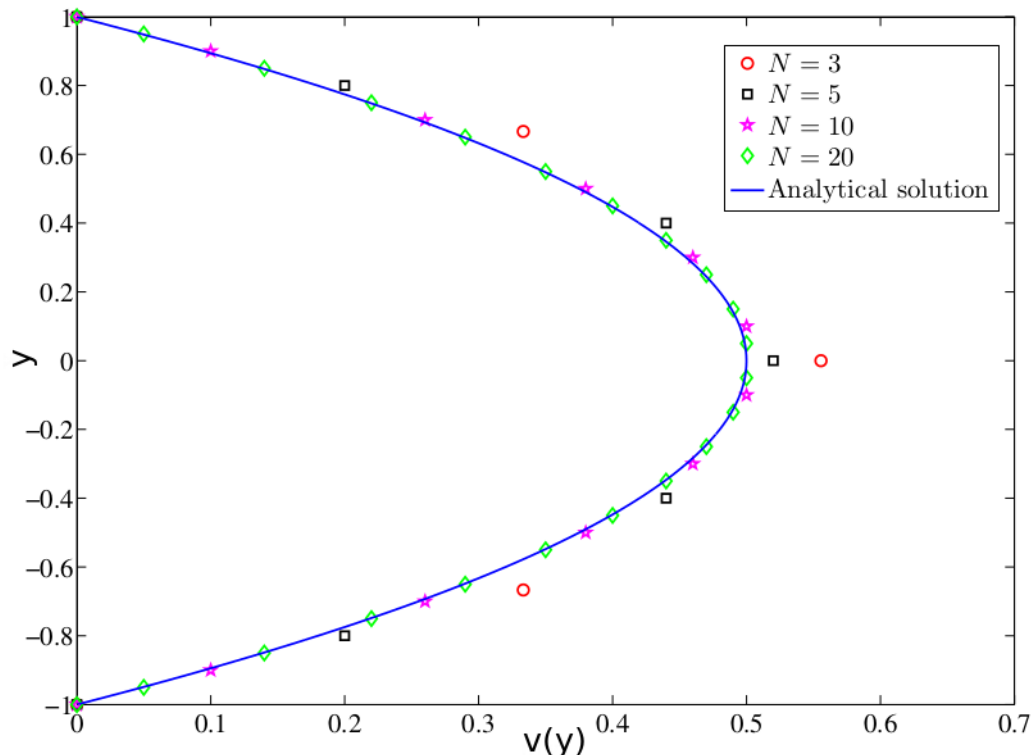
A \vec{v} megoldásvektort könnyen kiszámíthatjuk (például mátrixinverzóval). A kapott eredmények a 6.1 táblázatban láthatóak.

v_1	v_2	v_3	v_4	v_5
0.20	0.44	0.52	0.44	0.20

6.1. táblázat. A kapott eredmények a diszkrétizált sebességekre

A 6.7 ábrán a különböző N -hez tartozó eredmények és az analitikus megoldás található. Látható, hogy N növekedésével egyre pontosabb megoldást kapunk: $N = 20$ -nál a pontok már nagyon jól illeszkednek a görbére. A felbontás növelésével a megoldás azért javul, mert ekkor Δy csökken, így a derivált feladatban használt közelítése egyre pontosabban teljesül. $N \rightarrow \infty$ esetén a pontos megoldáshoz konvergálunk.

Összefoglalás:



6.7. ábra. [48] Megoldás. Folytonos kék vonal: analitikus megoldás, diszkrét pontok: különböző N felbontáshoz tartozó numerikus megoldások

- Meghatároztuk a fizikai problémát és kerestük az ismeretlen áramlási-sebesség mezőt.
- Szimmetriákat és a lamináris áramlást kihasználva egyszerűsítettük a meghatározandó függvényt.
- Felírtuk a feladathoz szükséges Navier-Stokes egyenletet és diszkrétizáltuk a tartományt.
- Átalakításokkal, majd a deriváltakat közelítve diszkrétizáltuk a Navier-Stokes egyenletet, a tartomány szélén a peremfeltételeket felhasználva.
- A diszkrétizált alakot az összes cellára felírva algebrai egyenletrendszert kaptunk N ismeretlenre (N egyenlet).
- Az egyenletrendszert (algoritmikusan) megoldottuk és értékeltük a megoldást.

Irodalomjegyzék

- [1] R. R. Tummala, „Sop: what is it and why? a new microsystem-integration technology paradigm-moore’s law for system integration of miniaturized convergent systems of the next decade,” *Advanced Packaging, IEEE Transactions on*, vol. 27, no. 2, pp. 241–249, 2004.
- [2] t. a. I. t. a. E. E. T. Gy. Bognár, A. Tímár *ELEKTRONET*, vol. 9:(5), pp. 14–16, 2011.
- [3] P. Voigt, G. Schrag, and G. Wachutka, „Microfluidic system modeling using vhdl-ams and circuit simulation,” *Microelectronics Journal*, vol. 29, no. 11, pp. 791–797, 1998.
- [4] A. Günther, S. A. Khan, M. Thalmann, F. Trachsel, and K. F. Jensen, „Transport and reaction in microscale segmented gas–liquid flow,” *Lab on a Chip*, vol. 4, no. 4, pp. 278–286, 2004.
- [5] P. Knapkiewicz, R. Walczak, and J. A. Dziuban, „The method of integration of silicon-micromachined sensors and actuators to microreactor made of foturan® glass,” *Optica Applicata*, vol. 37, no. 1/2, p. 65, 2007.
- [6] J. Lerchner, A. Wolf, G. Wolf, and I. Fernandez, „Chip calorimeters for the investigation of liquid phase reactions: Design rules,” *Thermochimica acta*, vol. 446, no. 1, pp. 168–175, 2006.
- [7] P. Knapkiewicz and R. Walczak, „Microsensors for microreaction and lab-on-a-chip applications,” by Igor V. Minin and Oleg V. Minin. *Rijeka: InTech*, pp. 109–142, 2011.
- [8] S.-Y. Teh, R. Lin, L.-H. Hung, and A. P. Lee, „Droplet microfluidics,” *Lab on a Chip*, vol. 8, no. 2, pp. 198–220, 2008.
- [9] E. Zhuravlev and C. Schick, „Fast scanning power compensated differential scanning nano-calorimeter: 1. the device,” *Thermochimica Acta*, vol. 505, no. 1, pp. 1–13, 2010.
- [10] A. Zribi, A. Alizadeh, S. Ganti, J. A. Sabate, L. Tsakalakos, and K. R. Conway, „Nano-calorimeter device and associated methods of fabrication and use,” Jan. 24 2006. US Patent 6,988,826.
- [11] S. Van Herwaarden, E. Iervolino, F. Van Herwaarden, T. Wijffels, A. Leenaers, and V. Mathot, „Design, performance and analysis of thermal lag of the ufs1 twin-calorimeter chip for fast scanning calorimetry using the mettler-toledo flash dsc 1,” *Thermochimica Acta*, vol. 522, no. 1, pp. 46–52, 2011.
- [12] F. Fominaya, T. Fournier, P. Gandit, and J. Chaussy, „Nanocalorimeter for high resolution measurements of low temperature heat capacities of thin films and single crystals,” *Review of scientific instruments*, vol. 68, no. 11, pp. 4191–4195, 1997.
- [13] J.-L. Garden, H. Guillou, A. F. Lopeandia, J. Richard, J.-S. Heron, G. Souche, F. Ong, B. Vianay, and O. Bourgeois, „Thermodynamics of small systems by nanocalorimetry: From physical to biological nano-objects,” *Thermochimica Acta*, vol. 492, no. 1, pp. 16–28, 2009.

- [14] J. Lerchner, A. Wolf, H.-J. Schneider, F. Mertens, E. Kessler, V. Baier, A. Funfak, M. Nietzsch, and M. Krügel, „Nano-calorimetry of small-sized biological samples,” *Thermochimica Acta*, vol. 477, no. 1, pp. 48–53, 2008.
- [15] F. Pasban Ziyarat, A. Asoodeh, Z. Sharif Barfeh, M. Pirouzi, and J. Chamani, „Probing the interaction of lysozyme with ciprofloxacin in the presence of different-sized ag nano-particles by multispectroscopic techniques and isothermal titration calorimetry,” *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, no. ahead-of-print, pp. 1–17, 2013.
- [16] Y. Zheng, H. Fujioka, and J. Grotberg, „Effects of gravity, inertia, and surfactant on steady plug propagation in a two-dimensional channel,” *Physics of Fluids*, vol. 19, p. 082107, 2007.
- [17] S. Yang, A. Ündar, and J. D. Zahn, „A microfluidic device for continuous, real time blood plasma separation,” *Lab on a Chip*, vol. 6, no. 7, pp. 871–880, 2006.
- [18] K. Ramser, J. Enger, M. Goksör, D. Hanstorp, K. Logg, and M. Käll, „A microfluidic system enabling raman measurements of the oxygenation cycle in single optically trapped red blood cells,” *Lab on a Chip*, vol. 5, no. 4, pp. 431–436, 2005.
- [19] J. Gao, X.-F. Yin, and Z.-L. Fang, „Integration of single cell injection, cell lysis, separation and detection of intracellular constituents on a microfluidic chip,” *Lab on a Chip*, vol. 4, no. 1, pp. 47–52, 2004.
- [20] P. L. Privalov and A. I. Dragan, „Microcalorimetry of biological macromolecules,” *Biophysical chemistry*, vol. 126, no. 1, pp. 16–24, 2007.
- [21] Y. Zhang and S. Tadigadapa, „Calorimetric biosensors with integrated microfluidic channels,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 19, no. 12, pp. 1733–1743, 2004.
- [22] J. Lerchner, T. Maskow, and G. Wolf, „Chip calorimetry and its use for biochemical and cell biological investigations,” *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, vol. 47, no. 6, pp. 991–999, 2008.
- [23] B. Kwak, B. Kim, H. Cho, J. Park, and H. Jung, „Dual thermopile integrated microfluidic calorimeter for biochemical thermodynamics,” *Microfluidics and Nanofluidics*, vol. 5, no. 2, pp. 255–262, 2008.
- [24] M. Russel, J. Yao, H. Chen, F. Wang, Y. Zhou, M. M. Choi, G. Zaray, and P. Trebse, „Different technique of microcalorimetry and their applications to environmental sciences: A review,” *J. Amer. Sci.*, vol. 5, pp. 194–208, 2009.
- [25] U. Furustrand Taffin, C. Orasch, and A. Trampuz, „Activity of antifungal combinations against aspergillus species evaluated by isothermal microcalorimetry,” *Diagnostic microbiology and infectious disease*, 2013.
- [26] T. Wenzler, A. Steinhuber, S. Wittlin, C. Scheurer, R. Brun, and A. Trampuz, „Isothermal microcalorimetry, a new tool to monitor drug action against trypanosoma brucei and plasmodium falciparum,” *PLoS neglected tropical diseases*, vol. 6, no. 6, p. e1668, 2012.
- [27] M. Gong, N. Zhang, Y.-Q. Sun, S.-Q. Luo, Y.-L. Zhao, X. Wang, D. Yan, X.-H. Xiao, and J. Li, „Isothermal microcalorimetric investigation of the toxic action of the effective constituents of podophyllum emodi wall on tetrahymena thermophila bf5,” *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 1–6, 2013.

- [28] J. Yue, L. Luo, Y. Gonthier, G. Chen, and Q. Yuan, „An experimental investigation of gas–liquid two-phase flow in single microchannel contactors,” *Chemical Engineering Science*, vol. 63, no. 16, pp. 4189–4202, 2008.
- [29] C. Hany, H. Lebrun, C. Pradere, J. Toutain, and J.-C. Batsale, „Thermal analysis of chemical reaction with a continuous microfluidic calorimeter,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 160, no. 3, pp. 814–822, 2010.
- [30] I. Shestopalov, J. D. Tice, and R. F. Ismagilov, „Multi-step synthesis of nanoparticles performed on millisecond time scale in a microfluidic droplet-based system,” *Lab Chip*, vol. 4, no. 4, pp. 316–321, 2004.
- [31] S. K. Cho, H. Moon, and C.-J. Kim, „Creating, transporting, cutting, and merging liquid droplets by electrowetting-based actuation for digital microfluidic circuits,” *Microelectromechanical Systems, Journal of*, vol. 12, no. 1, pp. 70–80, 2003.
- [32] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus, „Droplet based microfluidics,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 75, no. 1, p. 016601, 2012.
- [33] A. N. Asadolahi, R. Gupta, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, „CFD approaches for the simulation of hydrodynamics and heat transfer in Taylor flow,” *Chemical Engineering Science*, vol. 66, pp. 5575–5584, Nov. 2011.
- [34] A. N. Chatterjee, D. M. Cannon, E. N. Gatimu, J. V. Sweedler, N. R. Aluru, and P. W. Bohn, „Modeling and simulation of ionic currents in three-dimensional microfluidic devices with nanofluidic interconnects,” *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 7, no. 4-5, pp. 507–516, 2005.
- [35] T. L. Bergman, F. P. Incropera, A. S. Lavine, and D. P. DeWitt, *Fundamentals of heat and mass transfer*. John Wiley & Sons, 2011.
- [36] M. T. Kreutzer, F. Kapteijn, J. a. Moulijn, and J. J. Heiszwolf, „Multiphase monolith reactors: Chemical reaction engineering of segmented flow in microchannels,” *Chemical Engineering Science*, vol. 60, pp. 5895–5916, Nov. 2005.
- [37] F. Ender, „Modelling of heat transfer in Taylor flow in microchannels,” 2011.
- [38] P. a. Walsh, E. J. Walsh, and Y. S. Muzychka, „Heat transfer model for gas-liquid slug flows under constant flux,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 53, pp. 3193–3201, July 2010.
- [39] Q. He, Y. Hasegawa, and N. Kasagi, „Heat transfer modelling of gas-liquid slug flow without phase change in micro tube,” *International Journal of Heat and Fluid Flow*, vol. 31, pp. 126–136, Feb. 2010.
- [40] M. Németh and A. Drozdy, „Enzimreakciók modellezése lab-on-a-chip eszközben, tdk-dolgozat,” 2012.
- [41] A. N. Asadolahi, R. Gupta, S. S. Y. Leung, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, „Validation of a {CFD} model of Taylor flow hydrodynamics and heat transfer,” *Chemical Engineering Science*, vol. 69, no. 1, pp. 541–552, 2012.
- [42] R. Gupta, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, „On the CFD modelling of Taylor flow in microchannels,” *Chemical Engineering Science*, vol. 64, pp. 2941–2950, June 2009.
- [43] R. Gupta, D. F. Fletcher, and B. S. Haynes, „CFD modelling of flow and heat transfer in the Taylor flow regime,” *Chemical Engineering Science*, vol. 65, pp. 2094–2107, Mar. 2010.

- [44] D. Aussillous, Pascale, „Quick deposition of a fluid on the wall of a tube,” *Physics of Fluids*, vol. 12, no. 10, p. 2367, 2000.
- [45] *ANSYS FLUENT User's Guide, 14.0*. November 2011.
- [46] H. Liu, C. O. Vandu, and R. Krishna, „Hydrodynamics of Taylor flow in vertical capillaries: Flow regimes, bubble rise velocity, liquid slug length, and pressure drop,” *Industrial and Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 4884–4897, July 2005.
- [47] J. D. Anderson *et al.*, *Computational fluid dynamics*, vol. 206. McGraw-Hill New York, 1995.
- [48] L. R. C. Baidurja Ray, Rajesh Bhaskaran, „introduction to cfd basics.” https://confluence.cornell.edu/download/attachments/90736159/mae423_notes_update_feb7_12.pdf?version=1&modificationDate=1350479785000, February 2012.
- [49] Wikipedia, „Finite-volume method.” http://en.wikipedia.org/wiki/Finite-volume_method, October 2013.
- [50] Wikipedia, „Courant-friedrichs-lewy condition.” http://en.wikipedia.org/wiki/Courant_Friedrichs_Lewy_condition, July 2013.
- [51] *ANSYS FLUENT Theory Guide, 14.0*. November 2011.
- [52] Wikipedia, „Gauss-seidel method.” http://en.wikipedia.org/wiki/Gauss_Seidel_method, October 2013.
- [53] Á. V. (editor), *Orvosi biokémia*, vol. 1. Semmelweis kiadó, 2. p. 25-30. ed., 1996.
- [54] P. W. Atkins and J. De Paula, *Atkins' physical chemistry III. Hungarian edition*, vol. 3. Oxford University Press Oxford, 2006.
- [55] H. S. Taylor, „Fourth report of the committee on contact catalysis,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 30, no. 2, pp. 145–171, 1926.
- [56] T. R. S. of Chemistry, „Fig.s1. profiles of water contact angle (wca) on smooth pdms film.” <http://www.rsc.org/suppdata/sm/c1/c1sm05574g/c1sm05574g.pdf>, 2011.
- [57] „Specific heat of nitrogen gas - n2 - at temperatures ranging 175 - 6000 k.” http://www.engineeringtoolbox.com/nitrogen-d_977.html.
- [58] S. L. Péter and T. János, *Differenciálegyenletek/Bevezetés az elméletben és az alkalmazásokba*. Typotex Kft, 2005.
- [59] T. András, *Bevezetés a termodinamikába*. Műegyetemi kiadó, 2007.
- [60] T. L. Hill, „Statistical mechanics of multimolecular adsorption ii. localized and mobile adsorption and absorption,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 14, p. 441, 1946.
- [61] F. Zaera, „Kinetics of chemical reactions on solid surfaces: Deviations from conventional theory,” *Accounts of chemical research*, vol. 35, no. 2, pp. 129–136, 2002.

Táblázatok jegyzéke

3.1. A FLUENT-ben megadott értékek az egyes anyagokra	35
3.2. Az 1. reakció paramétereit	35
3.3. A 2. reakció paramétereit	36
3.4. A nitrogén modellezéshez szükséges paramétereit	41
3.5. A FLUENT-ben megadott paraméterek a PDMS falra	48
3.6. Fumaráz reakció-kinetikai adatait	54
3.7. Reakció kezdeti feltételeit	54
3.8. A kémiai mérés nyers adatait	56
6.1. A kapott eredmények a diszkretizált sebességekre	87

Ábrák jegyzéke

1.1. A biológiai mérések alapelve	5
1.2. Az SoP tervezési folyamat, benne a MEMS tervezéssel, és pirossal az új módszer helyével [3]	7
1.3. A kutatás folyamata	9
1.4. Folyamatos áramlású mikrokcaloriméter szilícium hordozón kialakított thermopile (TP) érzékelőkkel [6]	10
2.1. [36] (a,b): buborékos áramlás, (c,d): Taylor-áramlás, (e): átmenet a Taylor- és habzó áramlás között, (f): habzó áramlás, (g): vékony filmes áramlás, (h): gyűrűs áramlás	15
2.2. [40] Egy szimuláció eredménye: Az ábrán a Taylor-áramlás csepp (és buborék) fázisaiban kialakuló köráramlást láthatjuk (a buborékkal együtt mozgó vonatkoztatási rendszerből ábrázolva).	16
2.3. Az egységcella és periódushossz értelmezése	17
2.4. A háromdimenziós probléma vizsgálata kétdimenzióban a hengerszimmetriát kihasználva .	17
2.5. Az egység cella és periódushossz értelmezése	20
2.6. A Michaelis-Menten modell megoldása numerikusan, közelítés nélkül, pepsin enzimre . . .	29
2.7. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, közelítés nélkül (kék) és közelítéssel (piros), pepsin enzimre	29
2.8. Kompakt RC modell felépítése [37]	33
3.1. Enzimkoncentráció a reakció során és a kezdeti gyors csökkenés	38
3.2. Szubsztrát és enzim-szubsztrát koncentráció a reakció során	38
3.3. Produktum-koncentráció és hőmérséklet a reakció során	39
3.4. A tartományra felvett rács alakú háló részlete. Axiális irányban egyenletes felbontású, míg radiális irányban a fal fele sűrűsödik	41
3.5. A tartomány négy pereme. Bal oldal a bemenet, felső oldal a fal, alsó oldal a szimmetriatengely és a jobb oldal a kimenet.	42
3.6. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2635$ s időpontban	44
3.7. Csepp sebesség mezeje és hőmérsékletgrafikonok a $t = 0.2635$ s időpontban	46
3.8. Az örvények közti hőmérséklet-különbség időbeli alakulása	47
3.9. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2634$ s időpontban	48
3.10. Fali és tengelyhőmérsékletek a $t = 0.2634$ s időpontban. Piros szín: fali hőmérséklet. Fekete szín: tengelyhőmérséklet	49
3.11. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, és a próbafüggvény . .	51
3.12. A Michaelis-Menten modell megoldása produktumra numerikusan, és analitikusan becsülve, $s_0 = 0, 1\text{mól/l}$ $e_0 = 0, 001\text{mól/l}$, $k_3 = 100$	51
3.13. A Michaelis-Menten modell becsülésének hibája különböző k_3 és kezdeti enzimkoncentráció e_0 esetén, $s_0 = 0, 1\text{mól/l}$,	51
3.14. Bessel- (J_0) és Neumann-függvények (Y_0) viselkedése	52

3.15. A kompakt modell és a szimuláció összehasonlítása a tengely mentén (dropletben), ill. a fal mentén	55
3.16. A mért adatok (x), és az illeszkedő Michaelis-görbe (kék)	56
4.1. Enzim és enzim-szubsztrát felületborítottság a reakció során	59
4.2. A tartomány négy pereme. Bal oldal a bemenet, felső oldal a fal, alsó oldal a szimmetriatengely és a jobb oldal a kimenet.	61
4.3. Csőkeresztmetszeti ábra a $t = 0.2197$ s időpontban	63
4.4. $C_{\text{produktum}} - x$, ahol x az axiális koordináta (position). Piros szín: fali koncentráció, fekete szín: faltól $1\mu\text{m}$ -re lévő koncentráció a $t = 0.2197$ s időpontban	64
4.5. A baloldali csepp sebességmezeje a $t = 0.2197$ s időpontban. A fázishatárokat szaggatott vonallal jelöltük, a középső vékony vonal a szimmetriatengely.	65
4.6. A numerikus modell működése	67
4.7. Numerikus modell eredmények	68
5.1. A kutatás felépítése	71
6.1. A koncentráció időfüggése tóruszon $r' = 0$ -nál (fal mentén)	82
6.2. A koncentráció időfüggése tóruszon $r' = 81\mu\text{m}$ -nél (középen)	82
6.3. Lamináris áramlás d átmérőjű hengeres csőben	82
6.4. [48] A felvett koordinátarendszer, a sebesség x irányú és csak y -tól függ	83
6.5. [48] a) Diszkretizálás, b) általános j -dik elem felső és alsó szomszédos elemekkel	85
6.6. [48] Elem a felső perem mentén, az adott peremfeltételt itt lehet „behozni” az egyenletrendszerbe	86
6.7. [48] Megoldás. Folytonos kék vonal: analitikus megoldás, diszkrét pontok: különböző N felbontáshoz tartozó numerikus megoldások	88