

Válasz Dr. Schiller Róbert oppozíciójában megfogalmazott kérdésekre

Köszönöm Schiller Róbert professzornak értekezésem áttanulmányozását és a hozzá fűzött megjegyzéseket és kérdéseket. Ugyancsak köszönöm támogatását a MTA doktori cím odaítéléséhez. Az oppozícióban felvetett kérdésekre a következőket válaszolom:

Az E2.9 egyenlet valóban Markov-folyamatoknak tekinti a tárgyalt kémiai átalakulásokat, vagyis a rendszernek nincs „emlékezete”: az átmeneti valószínűségek csak a jelen állapottól függenek, az azt megelőzőektől már nem. Ennek hangsúlyozását azért mulasztottam el, mert a determinisztikus kinetikában ezen sajátság megfelelője a differenciálegyenletek autonóm jellege, s ez annyira magától értetődő, hogy gyakran nem is gondolok rá. Az E2.10-E2.12 egyenletek mögött rejlő, a sebességi egyenletek azonosságát kimondó feltevést szinte mindig kimondatlanul használom, az erre vonatkozó megjegyzések igazságtartalmát sem vitatom. A termodinamikailag csatolt reakciók fogalmával, valamint a mikroszkopikus reverzibilitás és a részletes egyensúly problémakörével kapcsolatos megjegyzéseket is köszönöm. Az egyensúlyi állapot, illetve a termikus egyensúly fogalmával foglalkozó részhez szeretnék néhány gondolatot fűzni. Eredeti szándékom a kifogásolt mondatokkal csupán az volt, hogy foglalkozzak egy, a témáról tartott előadásaimat követő vitákban és cikkek bírálataiban gyakran felhozott, de szerintem alapvetően hibás ellenérvvel. Ez az ellenérv – amint a szövegben is írtam – az, hogy az egyensúlyi termodinamikából származó E4.3 képletet nem lehet „nem egyensúlyi” viszonyokra alkalmazni. Ugyanakkor ebben az érvtben a „nem egyensúlyi” azt jelenti, hogy egy kémiai reakcióban a koncentrációk (vagy móltörtek) nem érték még el a kémiai egyensúlyi állandó által meghatározott értékeket, míg a termodinamika előtt használt „egyensúlyi” szó, ahogy azt a bíráló megfogalmazta, az intenzív állapotjelzők kiegyenlítődésére utal. Így például egy ammóniát, hidrogént és nitrogént tartalmazó elegy tulajdonságait az egyensúlyi termodinamika eszközeivel bármilyen rendszerösszetétel esetében kifogástalanul le lehet írni három komponenssel (vagyis az összetételt két független móltörttel definiálva). Ebben a példában a kémiai egyensúly a móltörtek közötti további összefüggést jelent, vagyis bizonyos értelemben pusztán a komponensek számának és megválasztásának kérdése. Néha azon is elgondolkozom, hogy ha egy kémiai rendszert máshogy próbálnánk meg azonosítani, például a protonok, neutronok és elektronok összes számának megadásával, akkor egyensúlyi állapotnak csak valamiféle vas-56-atomból álló plazmát tekinthetnénk. Úgy érzem, a bíráló által említett belső korlátozások leírásának egy lehetséges (de persze nem feltétlenül teljes) módja a komponensek számának és minőségének megválasztása. Visszatérve az értekezésben szereplő eredeti megfogalmazásra: a termikus egyensúly szó használata nem volt bölcs dolog, mert az összes állapotjelző kiegyenlítődése helyett ez csak a hőmérséklet kiegyenlítődésére utal. Nem ez volt a szándékom.

Kérdés: „Érdekes, hogy a 37. laptól kezdődően csak fotolízisről van szó, pedig az aszimmetrikus molekulákat létrehozó természeti folyamatokban a fotoszintézis az uralkodó. Ilyen folyamat nem képzelhető el a modell keretei között?”

Válasz: Az ismertetett modellben a fotokémiai reakcióra elsősorban a foton által a rendszerbe jutott energiatöbblet miatt van szükség. Valójában mindegy, hogy fotolízisről vagy

fotoszintézisről van szó. Szigorúan véve a modellben egyetlen kiindulási molekulából egyetlen termékmolekula lesz, vagyis formálisan fotoizomerizációról beszélhetünk. Fotokémiai átalakulások gyakran előfordulnak a biológiai kiralitás eredetével foglalkozó gondolatmenetekben. Ennek a fő oka az, hogy a cirkulárisan poláros fény hatása elvileg lehet kémiai szempontból enantioszelektív. Ugyanakkor ilyen megfontolások szerintem általában nem az alapprobléma megoldását, hanem átalakítását jelentik: aszimmetrikus (királis) molekulák keletkezése helyett ekkor az aszimmetrikus (cirkulárisan poláros) fotonok keletkezése az értelmezendő jelenség.

Kérdés: „...nem értem, honnan származik egyik-másik kifejezés: ilyen például az (5.42) képlet. Itt magyarázat nélkül meglepőnek éreztem, hogy a szórás a részecskeszámnak logaritmikus függvénye, ahelyett hogy a részecskeszám négyzetgyöke jelenne meg benne.”

Válasz: Az E5.42 képlet a binomiális eloszláson alapuló olyan statisztikai számításokból származik, ahol nem egyetlen esemény bekövetkezésének p valószínűsége, hanem a részecskeszámok az ismert változók. Az E5.42 egyenletben a logaritmikus kifejezésen belül valójában megjelenik a részecskeszámok négyzetgyöke. A logaritmus megjelenésének az az oka, hogy a binomiális eloszlás szokásos p valószínűségi paraméterét az idő és a sebességi állandó függvényeként $p = e^{-kt}$ alakban írjuk fel, és a kitevő várható értékét és szórását határozzuk meg.

Kérdés: „Érdekesen alakul a háromszög reakciók kinetikája – a csillapított harmonikus oszcilláció jelensége a sztochasztikus leírásból származik, vagy a determinisztikus kinetika is erre vezetne? Hiszen a kifejezés explicit módon nem függ a részecskeszámtól.”

Válasz: Az E5.45-E5.47 egyenletekben megjelenő csillapított oszcilláció valóban sajátja a háromszög-reakció determinisztikus kinetikai leírásának is, mert az itt megadott függvények megoldásai az E5.17 egyenletnek, amely a determinisztikus dimenziómentes koncentrációk változását írja le.

Kérdés: „Az (E5.61) egyenlet úgy fest, mintha független lenne $(V_N K_M)$ kifejezéstől, hiszen ez kiemelhető a szummázásból, a végeredményekben mégis megjelennek ezek a mennyiségek – mi ennek a magyarázata?”

Válasz: Az E5.61 egyenletből nem lehet a $(V_N K_M)$ mennyiséget kiemelni, mert az összegzés során 0-tól $-\alpha$ -ig változó hatványai jelennek meg. A zavart a képletben egy sajnálatos jelöléshiba okozta: a bal oldalon az S mennyiség indexét is i jelöli, a jobb oldalon a számlálóban ugyanezzel a jelentéssel szerepel, míg a jobb oldalon a nevezőben az i az összegzés során változó mennyiséget jelenti. A helyesen felírt képlet a következő lenne:

$$S_{i,p} = \frac{\binom{e_0}{i} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - i)!} (V_N K_M)^{-i}}{\sum_{j=0}^{\alpha} \binom{e_0}{j} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - j)!} (V_N K_M)^{-j}}$$

Kérdés: „Meglepőnek érzem, hogy az (E5.70) sztochasztikus végeredmény egy enzim molekula esetén visszaadja a determinisztikus kifejezést, sok esetén már nem – az ellenkezőjét várnám.”

Válasz: Számomra is meglepő volt, hogy egyetlen enzim molekula esetében az első termékmolekula keletkezési idejének várható értéke formális analógiát mutat a Michaelis–Menten-egyenlet reakciósebességével, míg több enzim molekula esetében már nem ez a helyzet. Mélyebb magyarázatot sajnos mindeddig nem találtam a jelenségre. Meg kell jegyezni, hogy a két esetben használt modell nem pontosan azonos: a determinisztikus esetben a levezetéshez szükség van az enzim és a szubsztrát között kialakuló adduktumra vonatkozó *steady-state* feltételezésre, míg a sztochasztikus esetben nincsen szükség analóg feltevésre. Így akár véletlen egybeesésnek is tarthatjuk a jelenséget. Esetleg azt fontolhatjuk még meg, hogy egyetlen enzim molekula esetében annak állapota (szubsztrátkötésének valószínűsége) egyetlen időfüggő paraméterrel megadható, hasonlóan a determinisztikus modell ugyanilyen célra egyetlen időfüggő paraméterként megjelenő koncentrációjához.

Megjegyzés: „Sajnos a matematikai részleteket nem tudom megítélni, és a szöveg se kínál túl sok segítséget. Még a fejezet alapjául szolgáló, 2004-ben publikált J. Phys. Chem. A cikkben sem nagyon találtam útbaigazítást pl. az (E5.87) egyenlet levezetéséhez.”

Válasz: Az E5.87 egyenlet levezetése lényegében teljes indukcióval történik. A kémiai folyóiratok szerkesztői az ilyen matematikai részleteket ritkán tartják annyira fontosnak, hogy a nyomtatásban is megjelenő cikkek terjedelmének növelését indokoltnak tartásuk emiatt. Ezért a legtöbb esetben azt a gyakorlatot követem, hogy a levezetéseket és bizonyításokat Supporting Information formájában csatolom a közleményhez. A legtöbb folyóirat esetében ez a rész elektronikus formában ingyen hozzáférhető az Internetről, ez alól a J. Phys. Chem. A sem kivétel. Sajnos ezeket a Supplementary Information részeket (amelyek általában lényegesen hosszabbak a cikkek folyóiratformára szerkesztett változatánál) elmulasztottam csatolni az értekezéshez.

Kérdés: „Nem értem minden további magyarázat nélkül, hogy az (E6.13) egyenletben az induktor molekulák eloszlási függvénye additív tagként jelenik meg. Azt jelenti ez, hogy a királis induktor kémiaiilag szükségképpen azonos a termékkel?”

Válasz: Az E6.13 egyenlet valóban azt a feltételezést tartalmazza, hogy az induktormolekulák azonosak a termékmolekulákkal. A modell megalkotásánál azzal a nehézséggel kellett szembenéznem, hogy a reakcióban nem szereplő királis induktormolekulák esetén elkerülhetetlen lett volna legalább egy újabb paraméter bevezetése, amely ezen molekula hatását írja le a termékképződésre. Ezt azzal a gondolatmenettel oldottam fel, hogy bármilyen külső induktormolekula hatását úgy modellezem, hogy vele ekvivalens hatást kifejtő királis termékmolekula hozzáadását képezem el. Ez valóban a kérdés túlzott leegyszerűsítése, de a végállapotban kialakuló enantiomerfeleslegek eloszlását így is viszonylag sikeresen értelmezte a modell.

Kérdés: „Furcsa, hogy egyes esetekben az induktor molekulák várható száma jóval kisebb, mint 1, vagyis a kísérleti elegyek jó részében nincsen induktor. Összehasonlíthatók egymással az induktort tartalmazó és nem tartalmazó reakcióelegyeken nyert eredmények?”

Válasz: Az induktormolekulák számának a végeloszlást legjobban értelmező értéke átlagosan valóban kisebb 1-nél az elsőrendű autokatalízis esetében. Ennek kettős oka van. Egyrészt az értelmezett kísérleti eloszlás statisztikailag szignifikánsan aszimmetrikus ugyan, de ez az aszimmetria elég kicsi. Nulla induktormolekula esetében is nem nulla valószínűséggel képződik aszimmetrikus végállapot, de az enantiomerfeleslegek vagy móltörtek eloszlása szimmetrikus. Másrészt az eloszlás kialakulásához elsőrendű autokatalízis esetében igen hatékony autokatalízis szükséges, az első keletkező molekula után már az autokatalitikus reakcióútnak kell fontosabbnak lennie. Az ilyen hatékony autokatalízis minden kezdeti aszimmetriát is igen jelentősen felerősít, így átlagosan minden harmadik kísérletben egy induktormolekula már elegendő a kísérletileg tapasztalt végső eloszlás csekély aszimmetriájának létrehozásához.

Végezetül ismételten szeretném megköszönni Dr. Schiller Róbert munkáját, amelyet az értekezés áttekintésébe fektetett.

Debrecen, 2013. március 22.



Lente Gábor