

Válasz Dr. Tóth János véleményében felvetett kérdésekre

Köszönöm Tóth János professzornak értekezésem áttanulmányozását és a hozzá fűzött megjegyzéseket és kérdéseket. Ugyancsak köszönöm támogatását a MTA doktori cím odaítéléséhez. A véleményben feltett kérdésekre a következőket válaszolom:

8. oldal, 6–7. sor: A szabadalmi dokumentum (33-as hivatkozás, benyújtási dátuma 1996) a Soai-reakcióban tapasztalt sztochasztikus kísérleti eredményekről elsőként számol be, a korábbi publikációk (pl. 7-es hivatkozás, Nature, 1995) a Soai-reakcióban tapasztalható királis erősítésről szóltak. Úgy tűnik, a szabadalmi eljárásban ez a különbség elegendő volt az eredetiség alátámasztására. A sztochasztikus megfigyelésekről szóló első tudományos közlemény 2003-ban jelent meg (34-es hivatkozás).

15. oldal, 17–18. sor: Az említett állítás teljesülése az egyenletek szimmetriájával kapcsolatos. Az értekezés E5.71 és E5.72 egyenleteiben definiált rendszer példáját $\varepsilon = 0$ esetre felhasználva:

$$a' = -g(a) - h(a,r) - h(a,s) \quad r' = g(a)/2 + h(a,r) \quad s' = g(a)/2 + h(a,s)$$

Ez a kérdésben említetténnél még valamivel általánosabb modell, mert A-ra nem feltételez elsőrendet, s sejtésem szerint teljesül rá, hogy determinisztikus modelljében a stacionárius enantiomerfelesleg pontosan akkor különbözik nullától, ha a r és s kezdeti koncentrációja különböző.

15. oldal, –2 sor: Köszönöm a megjegyzést, egyetértek vele. A 16. oldal első bekezdésének végén magam is észrevételeztem Cruz és munkatársai cikkének ezt a vonását.

16. oldal, 13. sor és 118. oldal, 25. sor: Igen, az általunk vizsgált modell a Buhse által javasolt hatféle reakcióból négyet tartott meg. Ennek oka azonban nem az egyszerűsítés szándéka volt, hanem az, hogy a modellt eredetileg más körülmények között végzett kísérletek értelmezésére dolgozták ki. Buhse cikkében az I és VI számmal jelölt reakciótípus az általunk értelmezni kívánt kísérletekben nem játszhatott szerepet, mert ezekben nem adták hozzá előre a terméket, így a szabad alkohol (Buhse cikkében COH) nem lehet jelen a rendszerben.

17. oldal, 22–23. sor: Köszönöm a mikroszkopikus reverzibilitás fogalmával kapcsolatos gondolatmenetet.

20. oldal: Köszönöm a kiegészítést a sztochasztikus kinetika magyar irodalmához.

21. oldal, 1. sor: Egyetértek a megjegyzéssel, a tömegmegmaradásnak eleget nem tevő rendszerekben az egyenletek száma lehet megszámlálhatóan végtelen. Azonban az is meggyőződésem, hogy korlátos térfogatú reaktorban a fizikailag értelmes részecskeszám is korlátos, amiből viszont az állapotok számának korlátossága is következik. További érdekesség, hogy megszámlálhatóan végtelen állapot számolástechnikailag lehet egyszerűbb eset a végesnél.

21. oldal, 6. sor: A rendezőfüggvényeknek elvileg valóban nem kell kihagyások nélkülieknek lenniük. Ilyen függvényeket a számolások során szinte kizárólag akkor használtam, amikor a mátrixexponenciális függvény alkalmazásával kerestem az alapegyenlet megoldásait. Itt a számítási idő és a memóriaigény szempontjából is fontos, hogy a mátrix dimenziója minél

kisebbség legyen, ezért a gyakorlatban soha nem próbálkoztam kihagyásokat tartalmazó rendezőfüggvényekkel.

21. oldal, –4. sor: Nagyon valószínűnek tartom, hogy a részletes kiegyensúlyozottság elégséges, de nem szükséges feltétele annak, hogy a CDS leírás végtelen térfogatra vett határértéke a determinisztikus leírás legyen. Elsőrendű reakciórendszerek (vagy rekeszrendszerek) esetében a sztochasztikus megközelítésben számolt várható értékek azonosak a determinisztikus koncentrációkkal – függetlenül a modell egyéb sajátosságaitól vagy a részecskék számától. Sejtésem szerint Kurtz tételének következtetése egyirányú reakciókra is igaz, ezen kívül olyan modellekre is, amelyek részletesen kiegyensúlyozott alrendszerek közötti egyirányú lépésekből állnak (pl. Michaelis–Menten-mechanizmus). Valószínűleg jelentős szerepe van ilyen vonatkozásban a stacionárius állapotok számának. A determinisztikus megközelítésben előfordulhat, hogy a stacionárius állapotok száma egynél nagyobb, de véges. Ugyanakkor a sztochasztikus megközelítésben egynél több stacionárius állapot csak akkor lehet, ha az értekezés 21. oldalán az E2.9 egyenletben is használt, $M \times M$ dimenziójú $\underline{Q}$ mátrix rangja nem a szokásos $M - 1$, hanem legfeljebb $M - 2$. Sajnos nem látom át, hogy ez milyen kémiai következményekkel jár, de az biztos, hogy ilyen esetben viszont végtelen sok stacionárius állapot várható a CDS leírás szerint.

23–24. oldal: Köszönöm a szimulációs algoritmusokkal kapcsolatos kiegészítéseket.

28. oldal: Köszönöm a kiegészítést a különböző modellek összevetéséről.

31. oldal, 5. sor: Az A4.3. ábrán G_{shift} olyan tengelyeltolási paraméter, amely lehetővé teszi a különböző adatok egy grafikonon való bemutatását. Értékei a T4.1. táblázatban találhatók. Ezen eltolás használatát az teszi az adott körülmények között lehetővé, hogy a végkövetkeztetés számára csak az számít, vajon az y tengelyen ábrázolt mennyiség csökken-e vagy növekszik.

35. oldal, 6. sor: Valóban a bíráló által javasolt megfogalmazás a pontos.

35. oldal, 21. sor: Az áramlás során időegységre jutó kiáramlott anyagmennyiség az R termékből $v_{\text{flow}}[R]$, ennek koncentrációváltoztató hatása nyilván $v_{\text{flow}}[R]/V$. Így az elsőrendű reakcióval való formai analógia R és szimmetriaokokból S fogyása szempontjából is teljes. Az A keletkezésére vonatkozó analógia belátásához ebben a rendszerben még az $[A]_{\text{feed}} = [A]_0 + [R]_0 + [S]_0 = [A] + [R] + [S]$ feltételt kell felhasználni.

35. oldal, –4. sor: A megjegyzéssel maradéktalanul egyetértek, a matematikai leírást tekintve valóban azonos a két modell.

36. oldal: A termodinamika szokásos konvenciói szerint nyílnak nevezik azt a rendszert, amelynek falán keresztül anyagáramlás lehetséges. Zárt az a rendszer, amelybe anyag nem, de energia áramolhat (pl. termosztált). Ha a rendszer falán sem anyag, sem energia nem juthat át, akkor izoláltnak szokás nevezni.

43. oldal, (E4.19): A jelölésmód valóban nem tesz különbséget az említett két reakció között. Az E4.19 egyenlet azonban ebben az esetben csak a sztöchiometriát írja le a gondolatmenetben, a sebességi egyenlettel ez nem feltétlenül van kapcsolatban. Az E4.24 egyenlet ugyan megadja a kinetikai tömeghatás törvényének megfelelő sebességi egyenleteket, de ezt a tulajdonságot a levezetés sehol nem használja, ezért a sebesség igazából

a koncentrációk akármilyen alakú függvénye lehet. Így két azonos sztöchiometriájú, de különböző kinetikájú lépés esetén az is belefér ebbe a jelölésmódba, hogy a sebességi egyenlet több hatványszorzat alakú tag összege.

43. oldal: Osztom a bíráló kétségeit az elemi reakció definíciójával kapcsolatban. Számomra általában az a tulajdonsága fontos, hogy sebességét a kinetikai tömeghatás törvénye adja meg. A gondolatmenet megfordítása, tehát egy reakciót eleminek minősíteni pusztán azért, mert eleget tesz a kinetikai tömeghatás törvényének, a legtöbb kinetikus számára a tapasztalatom szerint eretnekségnek számít. Ebben számomra az az érthetetlen, hogy minden ezt cáfolni hivatott érv olyan példákra hivatkozik, amelynél a folyamat tulajdonképpen csak egy korlátozott koncentrációtartományban követi a kinetikai tömeghatás törvényét, és a teljes sebességi egyenlet bonyolultabb. Az elemi reakció egyetlen átmeneti állapotra hivatkozó definíciójával pedig az a baj, hogy az átmeneti állapot általam ismert szabatos definíciója a kvantummechanikai eszközökkel számolt potenciálfelületeket használja, amelyek általánosságával kapcsolatos ellenérzéseimet Turányi Tamás kérdéseire adott válaszaiban fejtettem ki.

46–49. oldal: Az oligooszilláció, vagy csillapított oszcilláció jelensége valóban meg is jelenik az E5.45-E5.47 egyenletekben. Ez éppen azt az esetet mutatja be, amikor a három sebességi állandó azonos.

51. oldal, 31. sor: A 227-es hivatkozásban a 36–38. oldalon található meg a binomiális eloszlás ismertetése.

57. oldal, (E5.26): Az E5.26-E5.39 egyenletekből sajnos valóban kimaradt annak jelölése, hogy P , illetve II függvénye az időnek.

57. oldal: Schiller Róbert egyik kérdésére adott válaszban jeleztem, hogy számomra a CDS-modell Markov-tulajdonsága annyira természetes, hogy gyakran elfelejtem írásban rögzíteni ezt a tényt. Habár a teljesen általános matematikai bizonyítást nem végeztem el, néhány példa tanulmányozása meggyőzött arról, hogy Markov-folyamatok esetében az állapotvalószínűségek időfüggéséből az átmenetvalószínűségek meghatározhatók. Azt sem tartom elképzelhetetlennek, hogy matematikusok számára ez az állítás majdnem triviális.

59. oldal, 6. sor: Igen, a „függetlenmolekula-megközelítés” lényegében azonos azzal a módszerrel, amelyet Frederickson 1966-os munkájában ismertet. Az alapgondolatot McQuarrie 1967-es, az értekezésben 146-os számmal hivatkozott munkája is leírja Fredericksonra hivatkozva.

65. oldal: Az E5.45-E5.47 egyenletek esetén a kezdeti állapot valóban $(1,0,0)$; az A5.5 ábránál pedig az, hogy minden jelen lévő molekula kezdetben A_1 formában van.

70. oldal: McQuarrie ebben a javításban a sajtóhibák jelentős részét megemlíti, de nem mindet. Például a későbbi cikk sem észrevételezi, hogy a (III-84) egyenletben, valamint a megoldásban a korábban definiált K helyett annak reciproka, k_{-1}/k_1 szerepel K -ként.

74. oldal: Itt s_0 a szubsztrátmolekulák kezdeti számát, $[S]_0$ pedig a szubsztrát kezdeti koncentrációját jelenti, tehát $[S]_0 = s_0/(N_A V)$. Ennek a képletnek az átrendezéséből származik a bekezdés végén található egyenlet, amely az adott szubsztrátkoncentrációhoz tartozó legkisebb értelmes térfogatot adja meg.

104. oldal, 9. sor: A 104. oldalon elemzett modellre (kémia reakciók CSTR-ben) valóban nem teljesül a részletes kiegyensúlyozottság. Egy korábbi válaszban (21. oldal, –4. sor) már kifejtettem, hogy sejtésem szerint a részletes kiegyensúlyozottság nem szükséges feltétele annak, hogy a CDS leírás végtelen térfogatra vett határértéke a determinisztikus leírás legyen. Ez a példa talán segíthet Kurtz tételének általánosításában is. A determinisztikus analóg leírásnak ebben az esetben végtelen sok stacionárius állapota van.

6. fejezet: A reziduálokat, vagyis az elméleti és kísérleti értékek közötti különbségeket gyakorlati kinetikusként általában akkor tartom hasznosnak, ha a két görbe egymásra rajzolása valami okból nem informatív. Ez az ok lehet a pontok túlságosan nagy száma vagy a szemre nagyon jó illeszkedés. Így az értekezésben bemutatott esetekben ezt nem gondoltam jelentősnek. A védésen az értekezés bemutatásában viszont szerepel majd ilyen ábra.

108. oldal: Magasabb rendű autokatalízis figyelembe vételét a jelenlegi adatsorra nem tartottam célszerűnek, elsősorban éppen a kémiai értelmezési problémák miatt. Emellett az is visszatartott az Asakura-reakció enantiomereeloszlásának további elemzésében, hogy a mindössze húsz pontból álló eloszlás viszonylag kicsi fluktuációkat ír le, és nem különbözik szignifikánsan a normális eloszlástól.

135. oldal: Köszönöm a javasolt cikket, az valóban hasonló problémákkal foglalkozik. Igazából sztochasztikus kinetikai publikációs adatbázisomban már korábban is szerepelt, de sajnós az értekezés írásakor megfeledeztem róla.

Végezetül ismételtelen szeretném megköszönni Dr. Tóth János munkáját, amelyet az értekezés áttekintésébe fektetett.

Debrecen, 2013. március 22.



Lente Gábor