

Válasz Dr. Tóth Ágota, egyetemi tanár bírálatára

Nagyon köszönöm professzor asszonynak értekezésem gondos áttanulmányozását, kritikai megjegyzéseit, észrevételeit, kérdéseit és nem utolsósorban támogató véleményét.

Mielőtt rátérnék a bírálat végén feltett kérdések megválaszolására, kérem, engedje meg, hogy röviden reagáljak általános megjegyzéseire. Mindenekelőtt hálásan köszönöm bírálómnak a dolgozatra épülő tudományos közlemények minőségére és meghatározó szerzőségemre vonatkozó pozitív megjegyzéseit, valamint a dolgozat logikai felépítésével kapcsolatban tett dicsérő szavait, s a tézispontok új tudományos eredményeknek történő elismerését. Ezzel egyidejűleg az ábrák és a táblázatok túlságosan apró betűs szedettsége kapcsán megfogalmazott kritikáit teljes mértékben elfogadom. Lassan egy év telt el azóta, hogy utoljára a kezembe vettem a disszertációt, s így mint kívülálló, bírálómhoz hasonló szemüvegen keresztül tudtam nézni a dolgozatot. Így utólag osztom bírálóm aggodalmát az ábrák és táblázatok kis méretezettségéből adódó olvasási nehézségeket illetően.

A feltett kérdéseire adott válaszaim követik a bírálatban leírt sorrendet.

1. A kinetikai modell jóságának szemléltetése alapvetően attól függött, hogy milyen módszert használtam az adott rendszer követésére. Ez az esetek döntő többségében UV-vis spektroszkópia volt, így ezekben a rendszerekben mindig az eredetileg mért abszorbancia–idő görbéket hasonlítottuk össze a javasolt kinetikai modellel számolt adatokkal. Az így vizsgált rendszerek további két csoportba oszthatóak: vagy pusztán egy hullámhosszon mért görbék együttes illesztése alapján történt az értékelés (a teljesség igénye nélkül ide tartoznak a politionát–jód a politionát–klór-dioxid, a tetracionát–klorit, az arzénessav–jodát, az arzénessav–jód, a szulfít–jodát reakciók, stb.), vagy több hullámhosszon párhuzamosan használtunk a modellalkotáshoz (pl.: tetracionát lúgos hidrolízise, jodid–perjodát és a tioszulfát–perjodát reakció). Előbbi esetben az eredeti abszorbancia–idő görbék egyetlen reaktáns vagy termék koncentrációváltozásáról szolgáltatottak közvetlen információt. Utóbbi esetben azonban a vizsgált hullámhossztartományban a különböző részecskék abszorpciós spektruma jelentős mértékben átfedett, így ezekben az esetekben az adott rendszerben jelenlévő elnyelő részecskék számánál több hullámhossz értéket választottunk ki a végső illesztésre. Ez egyúttal természetesen azt jelenti, hogy a különböző hullámhosszakon mért abszorbanciákhoz az egyes részecskék különböző mértékben járulnak hozzá. Az ezeken a hullámhosszakon mért abszorbancia–idő görbék, természetesen az egyes elnyelő komponensek moláris abszorbanciáinak független mérésekből történő meghatározásával együtt fogják biztosítani azt, hogy koherens kinetikai modellhez jussunk.

Egyetértek bírálómmal azzal, hogy ezeket hangsúlyosabban kellett volna megjeleníteni a dolgozatban, különös tekintettel arra, hogy az amúgy is viszonylag kis méretű ábrák tengelyfeliratainak kihámozása után válik csak nyilvánvalóvá az a tény az olvasó számára, hogy mely rendszerekben valósult meg a több hullámhosszon mért kinetikai görbék együttes illesztése. Így mentségül az sem szolgálhat, hogy a disszertáció 4.6, 4.7, 4.54 és 4.79 ábrái árulkodnak arról, hogy a tetracionát lúgos hidrolízise, a tioszulfát–perjodát-, valamint a jodid–perjodát reakciók esetén történt a kinetikai modellalkotása több hullámhosszon mért abszorbancia–idő görbék segítségével.

Adós maradtam még a válaszban azzal, hogy néhány esetben, a tetracionát tioszulfátolízisének és szulfitolízisének, valamint a pentacionát és hexacionát lúgos hidrolízisének vizsgálata HPLC segítségével történt, ami lehetővé tette azt, hogy egyidejűleg több részecske koncentráció–idő görbéjét függetlenül tudjuk meghatározni az adott retenciós időknél jelentkező csúcsterületekből. Természetesen ezekben az esetekben a kinetikai modell meghatározása a koncentráció–idő görbék együttes illesztésével történt.

2. A bírálóm által említett köztitermékek ($S_xO_6I^-$; $S_xO_6ClO_2^{2-}$) mindegyike kis koncentrációban megjelenő rövid élettartamú köztitermék, aminek közvetlen detektálására sajnos nincsen lehetőség. Ezek bizonyítása így csak közvetett módon lehetséges, ami minden kinetikus számára szép és érdekes feladat. Itt ütközik ki az együttes görbeillesztés előnye, ami egyébként a dolgozat során is kifejtésre került a politionát-jód rendszerekkel kapcsolatban. A jodidion inhibícióját ugyanis a hasonló rendszerekben többször, ám sajnos gyakran hibásan, azzal értelmezik, hogy a jód a reakció során redukálódik jodidionná, ami a maradék jóddal trijodidiont képez, ám ennek az ionnak a reaktivitása a szubsztrátum felé jóval kisebb, mint magáé a jódé. Ezzel szemben inkább az a valóság, hogy a reakciók között egy gyors előegyensúlyban jodóniumion transzferrel jodidion keletkezik, s ez az egyensúly lesz felelős a tapasztalt kinetikai viselkedésért. Olyan görbesereg együttes illesztése során, ahol a kezdeti jodidion koncentrációt szisztematikusan változtatjuk úgy, hogy a többi reakció koncentráció állandó, szisztematikus eltéréseket fogunk kapni a mért és számított görbék között, ha pusztán a gyors trijodidion képződést feltételezzük a független mérésekből meghatározott stabilitási állandó figyelembevételével. Teljesen analóg érvrendszer mentén elmondható a $S_xO_6ClO_2^{2-}$ adduktok esetén is, hogy a kinetikai görbék együttes illesztése az, ami közvetett módon valószínűsíti az adott részecskék szükséges beépítését a kinetikai modellbe.
3. A kinetikai modell felállítása alapvetően kétféle megközelítéssel lehetséges: az egyik az alulról történő építkezés, amikor egy jól működő, általánosan elfogadott modellt bővítünk minimális mértékben úgy, hogy az adott rendszer kvantitatív leírására alkalmas legyen az új, kibővített modellünk, a másik pedig az, amikor egy rendkívül bő kinetikai modellt ("brute force" technika) egyszerűsítünk úgy, hogy a rendszer helyes leírásának szempontjából nélkülözhető reakciókat fokozatosan elhagyjuk a rendszerből. A mind kémiai, mind pedig matematikai szempontból helyes modell megtalálására mindkét megközelítés alkalmazható, ám vigyázni kell arra, hogy a javasolt, végső kinetikai modell koherens maradjon. Nem árt azonban azt tudni, hogy egy-egy rendszer leírására több kinetikai modell is alkalmas, a kinetikus feladata az, hogy ezek közül a legvalószínűbb lehetőséget kiválassza. Kutatómunkám során volt szerencsém használni mindkét, előbb említett módszert különböző rendszerek esetén, s véleményem szerint az intuitívabb, korábban említett első módszer célravezetőbb, mint a jóval automatikusabb "brute force" technika. Egy bonyolultabb rendszerből történő egyszerűsítés során ugyanis sokszor találja szembe magát a kinetikus matematikai szempontból szinte tökéletes leírással, ám a kinetikai modell mélyebb analízise olyan kémiai szempontból helytelen megoldáshoz vezet, ami azt eredményezi, hogy a végső modellt el kell vetnünk, s az egész eljárást újra kell kezdeni. Ilyen tévút lehet például az, ha a modellben szereplő egyik másodrendű folyamat sebességi együtthatója meghaladja az adott körülmények között érvényes diffúzió-kontrollált limitet. Ilyenkor két út áll a kutató előtt: vagy egyszerűen kihagyja az adott lépést a modellből, vagy lerögzíti az adott folyamat sebességi együtthatóját egy kémiai szempontból is elfogadható értékre, és kezdi az egész egyszerűsítési eljárást előlről. Bármelyik utat is választja, a későbbiekben a másik utat is le kell ellenőrizni, hogy nem ad-e az eljárás végén minden szempontból kielégítőbb modellt, mint az első út. Könnyen belátható, hogy néhány ilyen elágazási pont exponenciálisan növeli a megvizsgálandó lehetőségek számát, ami rendkívüli mértékben elnyújthatja a helyes kinetikai modell alkotáshoz szükséges időt. Az elsőként említett módszer előnye az, hogy a "lecsontozott" kiinduló modell kibővítése során könnyen kontroll alatt tudjuk tartani, hogy a beillesztési szándékozott lépések esetén ne fussunk például az előbb említett csapdába. Természetesen az előny mellett a hátránya az, hogy az intuíciónál sokszor előfordul, hogy a kinetikus akaratlanul is megfedezkedik olyan lehetőségeről, amik esetéknél tálcán kínálnák magukat. Ahhoz, hogy ezt minimálisra szorítsuk, viszonylag sok rendszer türelmes analízise során gyűjtött tapasztalat kell. Szeretném azonban még egyszer jelezni, hogy mindkét módszer kiváló-

- an alkalmas modellalkotásra, s nyilván egy olyan kinetikus, aki a "brute force" eljáráson alapuló technikát számos esetben sikerre vitte, rengeteg érvet tudna felsorolni ezen technika mellett is.
4. Numerikus integrálásra csak az úgy nevezett autokatalízis-vezérelt Landolt-reakciók esetén volt szükség, hiszen ebben az esetben a differenciál-egyenlet rendszernek nincsen analitikus megoldása. A Chemmech/Zita programcsomag a Gear-algoritmust használja numerikus integrálásra, amin belül két módszer érhető el: az Adams- és a Gear-stiff integrátor eljárások. Vizsgált rendszereinkben ezen utóbbi eljárás elégségesnek bizonyult.
 5. Újabb nemlineáris dinamikai jelenségek jóslásának kérdésével munkámban nem foglalkoztam, sokkal inkább kerestük annak lehetőségét, hogy a kibővített, módosított modellek képesek-e arra, hogy a korábban kísérletileg tapasztalt, időben periodikus jelenségekre valós kinetikai modellen alapuló magyarázatot adjunk. Ez részben sikerült, hiszen a jodát–szulfít–tioszulfát rendszerben a zárt-közegű nagyamplitúdójú pH-oligooszillációs viselkedés értelmezésére sikerült olyan kinetikai modell felállítani, ami — és itt szeretném másik bírálóm, Dr. Rábai Gyula bírálatát idézni — "A reakció rendszer megértése szempontjából fontos, új tudományos eredmény. A jelölt által javasolt mechanizmus egyszerűbb és valószínűbb a korábban ismert modellnél." Ezeket az elismerő szavakat külön szeretném megköszönni bírálómnak, Dr. Rábai Gyulának, hiszen az eredeti, most továbbfejlesztett modellt az irodalom Rábai-Beck modellként említi. Ugyanakkor azt is el kell ismernem, hogy volt olyan eset is, ahol még a kibővített kinetikai modell sem volt alkalmas arra, hogy például a zárt körülmények között tapasztalt oligooszillációs viselkedést magyarázza a tioszulfát–perjodát rendszerben. Az, hogy ez nem sikerült, azt jelzi, hogy a modell még nem teljes, a javasolt kinetikai modell működési tartománya a pH=4.4–5.7 tartomány, míg az előbb említett oligooszilláció során a pH 3.5 és 5.5 között változik, ami azt jelenti, hogy a modell további bővítésre szorulhat olyan folyamatokat illetően, amelyek szerepe pH=4 körül kezd el fontossá válni. A másik lényeges észrevételem az, hogy a modell sebességi együtthatóit pufferelt közegben határoztam meg, s nyilván ilyen körülmények között pH-oszcilláció nem jöhet szóba. Ezt azért kell kiemelni, mert számos olyan kémiai folyamat ismert (elég csak a mindenki által jól ismert Dushman reakcióra gondolni), ahol a pufferhatás jelentőssé válik. Ezt azt jelenti, hogy bizonyos sebességi együttható értékekben akár több mint egy nagyságrendnyi különbség is lehet a pufferelt és pufferolatlan közegben tapasztalható értékek között. Így talán nem hat a meglepetés erejével az, hogy több, a bonyolult kinetikai modellben szereplő együttható értékek esetén is fennáll ennek a lehetősége. Ez pedig azt jelenti, hogy ezek a változások elegendőek lehetnek ahhoz, hogy az oszcillációs tartományon kívül kerüljünk. Miután több lépés sebességi együtthatóját illetően sincsen független kísérleti információnk arról, hogy hogyan függ ezek értéke az alkalmazott közegtől (0,5 M acetát koncentrációtól), nem vállalkoztunk arra, hogy a meghatározott sebességi együttható értékeket szisztematikusan változtatva megtaláljuk azt a tartományt, ahol ez a viselkedés megjelenik.
 6. A tioszulfát–klorit reakció bővített kinetikai modelljén jelenleg is dolgozunk úgy, hogy ehhez felhasználjuk nemcsak az anyareakció vizsgálata során kapott kinetikai görbéket, hanem az összes olyan alrendszer méréseit is, amelyek acetát pufferben történtek 0,5 M ionerősség beállítása mellett. (Ezek az előbb említett rendszerek a tetracionát–klorit, tetracionát–klór-dioxid és a hipoklórossav–klorit összes mérését tartalmazzák.) Előzetes eredményünk már van, a tavaly, Szegeden megrendezett DynamicDays konferencián tartottam erről egy előadást, amely során ismertettem a tioszulfát–klorit rendszernek egy olyan kinetikai modelljét, amely áramlós reaktorban nemcsak az egyszerű oszcillációt, hanem a komplex 1^1 -típusú viselkedést is képes értelmezni. Ez remény

ad arra, hogy hamarosan publikálni tudunk egy olyan kinetikai modellt, amely a CSTR-ben tapasztalható periodikus és aperiodikus oszcilláció értelmezésére is képes.

Végezetül még egyszer köszönöm bírálónak az értékezés egészéről alkotott pozitív véleményét, s bízom abban, hogy a bírálata során feltett kérdéseire megnyugtató válaszokat tudtam adni.

Tisztelettel:

A handwritten signature in blue ink, consisting of stylized, cursive letters that appear to be 'A' and 'H'.

Horváth Attila
egyetemi docens

Pécs, 2018. március 15.