

lagzi.istvan.laszlo_411_25

Tézisfüzet

Kémiai csapadékmintázatok kialakulása reakció–diffúzió rendszerekben

Lagzi István László

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Fizika Tanszék



2025

1. Bevezetés

A reakció–diffúzió (RD) rendszerek olyan kémiai entitások, amelyekben a kémiai anyagfajta reakciója csatolódik az anyagfajta diffúziójához. Ezek a rendszerek különösen fontosak a mintázatképződés, a morfogenezis és a komplex dinamikai viselkedések megértésében. Az RD rendszerek tudományos jelentősége nagyrészt Alan Turing angol matematikus 1952-es, úttörő munkájára vezethető vissza, amelyben megmutatta, hogy stabil térbeli homogén állapotok instabillá válhatnak, ha a reagáló kémiai anyagfajta különböző sebességgel diffundálnak. Ez a Turing-instabilitás vezethet térbeli mintázatok kialakulásához, amelyeket gyakran megfigyelhetünk biológiai rendszerekben (pl. morfogenezis vagy az állatok kültakaróján létrejövő mintázatok). Ez a felfedezés paradigmaváltást hozott a fejlődésbiológiában, ugyanis egy önszerveződő mechanizmussal magyarázta a formákat és a struktúrákat, szemben a teljesen genetikai vezérlésű nézettel. Az egyik legrégebben ismert és legtöbbet tanulmányozott RD rendszer, amelyben térbeli mintázatot figyelhetünk meg, a periodikus csapadékképződés, más néven Liesegang-jelenség, amit Raphael Eduard Liesegang, német vegyész és fényképész írt le először tudományos igényességgel 1896-ban. Az irodalomban a periodikus csapadékképződés legelterjedtebb kísérleti megvalósítása a kémcsőben végbemenő reakció. Az előkészítés során az egyik csapadékot képző komponenst homogéne eloszlatják egy kémcsőben lévő merev gélben. Ezt a kémiai anyagfajta belső anyagfajtanak nevezik. Ezután, a másik komponens (külső anyagfajta) vizes oldatát a géloszlopra rétegezik. A külső anyagfajta koncentrációja jóval nagyobb, mint a belső anyagfajtaé, legtöbbször legalább egy nagyságrend különbség van köztük. Ez a feltétel biztosítja, hogy a folyamatot a külső anyagfajta diffúziós fluxusa vezérli. Amikor a diffúzió elindul, a gélfelszín környezetében megindul a csapadékképződés, ennek eredményeképpen a belső anyagfajta koncentrációja a csapadékképződés helyén és a környezetében lecsökken, és az anyagfajta koncentrációinak szorzata egy idő után már nem fogja elérni az oldhatósági szorzatot, így a csapadékképződés folyamata leáll. A külső anyagfajta diffúziós frontja továbbhalad, majd a csapadékképződés helyétől távolabb egy új csapadékzóna jön létre, ahol a koncentrációk szorzata ismét meghaladja a csapadék oldhatósági szorzatát. Ez a folyamat többször megismétlődik és a térben periodikus szerkezetet hoz létre.

2. Célkitűzés

A periodikus csapadékképződés felfedezése óta eltelt közel 130 évben a kutatások döntően új szervetlen kémiai rendszerek felfedezésére koncentráálódtak merev gélekben. Ezenfelül számos erőfeszítés történt új elméleti és numerikus modellek kidolgozására. Azonban a Liesegang-

jelenség nem lépett túl a felfedező kutatás keretein. Doktori munkám egyik legfontosabb célkitűzése a periodikus csapadékképződés jelenségének felhasználása az anyagtudományban, nevezetesen a kristályos anyagok előállításában merev gélekben. A diffúzióasszisztált eljárás lehetőséget teremt számos anyagcsaládban (például szervesetlen csapadékok, szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek, angolul metal-organic frameworks (MOFs), és arany nanorészecskék) a kristályok méretfüggő előállítására. Ezenfelül a kristályméret tervezhetőségét segíti elő az a megfigyelés, hogy a részecskék átlagos mérete lineárisan függ a részecskék gél határfelülettől mért távolságától. Az így előállított kristályok mérete jóval meghaladja a hagyományos szintézis-technikákkal előállított kristályok méretét (az arany nanorészecskék esetén a laterális méret túlszárnyalta a három nagyságrendet).

Jelentős eredményt értünk el továbbá egy másik fontos területen: a Liesegang-jelenség univerzalitásának alátámasztásán, megfigyelésén más kémiai rendszerekben is. Megmutattuk, hogy a periodikus csapadékképződés nemcsak szervesetlen ionok reakciója során jöhet létre, hanem zeolit imidazolát vázszerkezetek (zeolitic imidazolate frameworks, ZIFs), arany nanorészecskék keletkezése és ellentétes töltésű nanorészecskék kölcsönhatása során is. Ezekben a rendszerekben a csapadékképződés mechanizmusa különböző, azonban egy közös tulajdonságon osztoznak, nevezetesen, hogy mindegyikben kulcsszerepet játszik a gócképződés és a gócnövekedés.

A kutatás során kidolgoztunk számos olyan módszert, amellyel a periodikus mintázatok makroszkopikus morfológiáját befolyásolni lehet. A vezérlési elvek között szerepel a gél anyagi minőségének, koncentrációjának, a közeg polaritásának és hőmérsékletének változtatása, a koagulációs küszöb tér és időbeli vezérlése, ezenfelül a mechanikai deformáció és az elektromos erőter alkalmazása. Kísérletekkel és numerikus számításokkal alátámasztva megértettük, hogy sík frontok mögött kialakuló helikoidális csapadékmintázatok létrejöttében fontos szerepe van a rendszerben lévő zajnak, ezzel megcáfolva az eddigi uralkodó elképzelést, amely szerint a helikoidális mintázatok a kezdeti feltételben meglévő aszimmetria és a kémcső fala miatt alakulnak ki.

Fontos felfedezés volt, hogy megmutattuk, a periodikus csapadékképződés létrehozható vízszintesen orientált vékony folyadékrétegben (Hele-Shaw cellában), ha az áramlás Hele-Shaw tartományba esik. Ekkor a keletkező csapadékrészecskék a szedimentáció során nem képesek háromdimenziós közegáramlást létrehozni, ezáltal a kialakult periodikus mintázat megmarad a közegben. Kísérleteinkkel először bizonyítottuk be, hogy a periodikus csapadékstruktúra kialakításához nem szükséges merev gél.

Legvégül felfedeztük a kémiai hullámok egy új családját, a csapadékhullámokat. A hullámok terjedése a sík diffúziós frontra merőlegesen, egy vékony és mozgó csapadékrétegben valósult meg. A hullámok heterogén struktúrát mutattak és szuperdiffúzióval mozogtak, ahol a hullámfront gyorsabban terjedt, mint klasszikus (normál) diffúzió esetében.

3. Az eredmények tézisszerű összefoglalása

3.1 Periodikus csapadékképződés különböző kémiai rendszerekben

- [T1] Periodikus csapadékképződés (Liesegang-mintázat) kialakítása ellentétes töltésű nemesfém nanorészecskék kölcsönhatása során.^{1,2}
- [T2] Periodikus csapadékképződés (Liesegang-mintázat) kialakítása ZIF-67 és ZIF-8 analóg rendszerekben (réz(II)-, vas(II)- és nikkel(II)-ionokat használva).³
- [T3] Periodikus csapadékképződés (Liesegang-mintázat) kialakítása arany(III)-ionok és citrát reakciójával.⁴
- [T4] Periodikus csapadékképződés (Liesegang-mintázat) kialakítása nanorészecske és molekula kölcsönhatása során.⁵
- [T5] Az ellentétes töltésű nanorészecskék csapadékképződését leíró empirikus törvény kiterjesztése.^{6,7}

3.2 Diffúzióasszisztált szintézis módszerek

- [T6] Diffúzióasszisztált szintézis eljárások kidolgozása szervesetlen csapadékkristályok és arany nanorészecskék előállítására merev gélekben.^{4,8,9}
- [T7] Diffúzióasszisztált szintézis eljárással előállított részecskék átlagos méretének lineáris skálatörvényének kísérleti felfedezése.⁹

[T8] Elektromos erőter-asszisztált szintézis eljárás kidolgozása zeolit típusú vázszerkezet-8 (ZIF-8) előállítására merev gélekben.¹⁰

3.3 Csapadékmintázatok vezérlése

[T9] Periodikus csapadékmintázatok vezérlésének kidolgozása felhasználva a gél anyagi minőségét, gél koncentrációját, közeg polaritását, hőmérsékletet, mechanikai deformációt, elektromos erőteret, koagulációs küszöb változtatását és reakcióedény falának hatását.^{11,12,13,14,15,16,17,18}

3.4 Helikoidális és helikális csapadékmintázatok kialakulása

[T10] Helikális és helikoidális csapadékmintázatok vezérlési elvének a kísérleti kidolgozása.^{19,20,21,22}

[T11] Helikális és helikoidális csapadékmintázatok kialakulását leíró reakció–diffúzió modell kidolgozása.¹⁹

3.5 Periodikus csapadékképződés vékony folyadékrétegben

[T12] Periodikus csapadékképződés (Liesegang-mintázat) megvalósítása vékony folyadékrétegben ezüst(I)-dikromát, réz(II)-kromát és zeolit típusú vázszerkezet-67 (ZIF-67) rendszerekben.²³

3.6 Csapadékhullámok

[T13] Kémiai hullámok felfedezése mozgó csapadékrétegben három csapadék- és komplexképződéssel járó kémiai rendszerben (alumínium(III)-hidroxid, cink(II)-hidroxid és higany(II)-jodid).^{24,25,26,27,28,29,30}

[T14] Szuperdiffúzióval terjedő kémiai hullámok felfedezése.²⁹

4. A tézisekhez tartozó saját tudományos cikkek listája

- (1) Nabika, H.;* Itatani, M.; Lagzi, I.* Pattern Formation in Precipitation Reactions: The Liesegang Phenomenon. *Langmuir* **2020**, *36* (2), 481–497.
- (2) Lagzi, I.; Kowalczyk, B.; Grzybowski, B. A. Liesegang Rings Engineered from Charged Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (1), 58–60.
- (3) Farkas, S.; Fonyi, M. S.; Holló, G.; Német, N.; Valletti, N.; Kukovecz, Á.; Schusztér, G.; Rossi, F.; Lagzi, I.* Periodic Precipitation of Zeolitic Imidazolate Frameworks in a Gelled Medium. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (22), 9580–9586.
- (4) Farkas, S.; Holló, G.; Schusztér, G.; Deák, Á.; Janovák, L.; Hornok, V.; Itatani, M.; Nabika, H.; Horváth, D.; Tóth, Á.; Lagzi, I.* Reaction–Diffusion Assisted Synthesis of Gold Nanoparticles: Route from the Spherical Nano-Sized Particles to Micrometer-Sized Plates. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (47), 26116–26124.
- (5) Ackroyd, A. J.; Holló, G.; Mundoor, H.; Zhang, H.; Gang, O.; Smalyukh, I. I.; Lagzi, I.* Kumacheva, E.* Self-Organization of Nanoparticles and Molecules in Periodic Liesegang-Type Structures. *Sci. Adv.* **2021**, *7* (16), eabe3801.
- (6) Nakanishi, H.; Deák, A.; Holló, G.; Lagzi, I.* Existence of a Precipitation Threshold in the Electrostatic Precipitation of Oppositely Charged Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (49), 16062–16066.
- (7) Itatani, M.; Holló, G.; Zámbo, D.; Nakanishi, H.; Deák, A.;* Lagzi, I.* Oppositely Charged Nanoparticles Precipitate Not Only at the Point of Overall Electroneutrality. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (40), 9003–9010.
- (8) Német, N.; Holló, G.; Yang, S. H.; Baytekin, B.; Schusztér, G.; Szalai, I.; Rossi, F.; Lagzi, I.* Diffusion-Assisted Synthesis of Crystalline Materials in Rigid Gels. *CrystEngComm* **2026**, *28* (1), 36–50.
- (9) Walliser, R. M.; Boudoire, F.; Orosz, E.; Tóth, R.; Braun, A.; Constable, E. C.; Rácz, Z.; Lagzi, I.* Growth of Nanoparticles and Microparticles by Controlled Reaction-Diffusion Processes. *Langmuir* **2015**, *31* (5), 1828–1834.
- (10) Német, N.; Holló, G.; Valletti, N.; Farkas, S.; Dúzs, B.; Kukovecz, Á.; Schusztér, G.; Szalai, I.; Rossi, F.; Lagzi, I.* Synthesis of Zeolitic Imidazolate Framework-8 Using an Electric Field in a Gelled Medium. *Mater. Adv.* **2024**, *5* (3), 1199–1204.

- (11) Lagzi, I.,* Ueyama, D. Pattern Transition between Periodic Liesegang Pattern and Crystal Growth Regime in Reaction–Diffusion Systems. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *468* (4), 188–192.
- (12) Lagzi, I.* Controlling and Engineering Precipitation Patterns. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3350–3354.
- (13) Holló, G.; Zámbo, D.; Deák, A.; Rossi, F.; Cucciniello, R.; Lo Nostro, P.; Nabika, H.; Baytekin, B.; Lagzi, I.,* Itatani, M.* Effect of the Polarity of Solvents on Periodic Precipitation: Formation of Hierarchical Revert Liesegang Patterns. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126* (41), 8322–8330.
- (14) Khan, M. T. A.; Kwiczak-Yiğitbaşı, J.; Tootoonchian, P.; Morsali, M.; Lagzi, I.,* Baytekin, B.* Chemical Tracking of Temperature by Concurrent Periodic Precipitation Pattern Formation in Polyacrylamide Gels. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2022**, *14* (5), 7252–7260.
- (15) Morsali, M.; Khan, M. T. A.; Ashirov, R.; Holló, G.; Baytekin, H. T.; Lagzi, I.; Baytekin, B. Mechanical Control of Periodic Precipitation in Stretchable Gels to Retrieve Information on Elastic Deformation and for the Complex Patterning of Matter. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (10), 1905779.
- (16) Bena, I.; Droz, M.; Lagzi, I.; Martens, K.; Rácz, Z.; Volford, A. Designed Patterns: Flexible Control of Precipitation through Electric Currents. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (7), 075701.
- (17) Molnár Jr, F.; Izsák, F.; Lagzi, I.* Design of Equidistant and Revert Type Precipitation Patterns in Reaction–Diffusion Systems. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10* (17), 2368–2373.
- (18) Farkas, S.; Gazdag, F.; Detrich, M.; Mészáros, M.; Holló, G.; Schuszter, G.; Lagzi, I.* Formation of Precipitation Ellipsoidal Disks and Spheres in the Wake of a Planar Diffusion Front. *J. Phys. Chem. Lett.* **2023**, *14* (46), 10382–10387.
- (19) Thomas, S.; Lagzi, I.; Molnár, F.; Rácz, Z. Probability of the Emergence of Helical Precipitation Patterns in the Wake of Reaction-Diffusion Fronts. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (7), 078303.
- (20) Thomas, S.; Lagzi, I.; Molnár, F.; Rácz, Z. Helices in the Wake of Precipitation Fronts. *Phys. Rev. E* **2013**, *88* (2), 022141.
- (21) Thomas, S.; Molnár, F.; Rácz, Z.; Lagzi, I.* Matalon–Packter Law for Stretched Helicoids Formed in Precipitation Processes. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *577*, 38–41.

- (22) Thomas, S.; Varghese, G.; Bárdfalvy, D.; Lagzi, I.* Rácz, Z. Helicoidal Precipitation Patterns in Silica and Agarose Gels. *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *599*, 159–162.
- (23) Itatani, M.*; Onishi, Y.; Suematsu, N. J.; Lagzi, I.* Periodic Precipitation in a Confined Liquid Layer. *J. Phys. Chem. Lett.* **2024**, *15* (18), 4948–4957.
- (24) Volford, A.; Izsák, F.; Ripszám, M.; Lagzi, I.* Systematic Front Distortion and Presence of Consecutive Fronts in a Precipitation System. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (10), 4535–4537.
- (25) Lagzi, I.*; Pápai, P.; Rácz, Z. Complex Motion of Precipitation Bands. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433* (4), 286–291.
- (26) Volford, A.; Izsák, F.; Ripszám, M.; Lagzi, I.* Pattern Formation and Self-Organization in a Simple Precipitation System. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 961–964.
- (27) Volford, A.; Lagzi, I.; Molnár, F.; Rácz, Z. Coarsening of Precipitation Patterns in a Moving Reaction-Diffusion Front. *Phys. Rev. E* **2009**, *80* (5), 055102.
- (28) Ayass, M. M.; Lagzi, I.; Al-Ghoul, M. Targets, Ripples and Spirals in a Precipitation System with Anomalous Dispersion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (30), 19806–19814.
- (29) Ayass, M. M.; Lagzi, I.; Al-Ghoul, M. Three-Dimensional Superdiffusive Chemical Waves in a Precipitation System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (45), 24656–24660.
- (30) Ayass, M. M.; Al-Ghoul, M.; Lagzi, I.* Chemical Waves in Heterogeneous Media. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (50), 11678–11682.