lagzi.istvan.laszlo_411_25

Kémiai csapadékmintázatok kialakulása reakció–diffúzió rendszerekben

MTA doktori értekezés

(Rövid értekezés)

Lagzi István László

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Fizika Tanszék

2025

Tartalomjegyzék

1. Bevezetés 3

1.1 Reakció–diffúzió rendszerek 3

1.2 Periodikus csapadékképződés (Liesegang-jelenség) 4

1.3 Periodikus csapadékképződés törvényszerűségei 5

1.4 Periodikus csapadékképződés kísérleti megvalósítása 6

1.5 Periodikus csapadékképződés matematikai modelljei 7

1.5.1 Szolkoagulációs modell 8

1.5.2 Fázisszeparációs modell 9

2. Motiváció 9

3. Periodikus csapadékképződés különböző kémiai rendszerekben 11

3.1 Periodikus csapadékképződés ellentétes töltésű nemesfém nanorészecskék kölcsönhatása során 11

3.2 Periodikus csapadékképződés ZIF rendszerekben 11

3.3 Periodikus csapadékképződés Au(III)-ionok és citrát reakciója során 12

3.4 Periodikus csapadékképződés nanorészecske és molekula kölcsönhatása során 12

3.5 Ellentétes töltésű nanorészecskék csapadékképződésének vizsgálata 14

4. Diffúzióasszisztált szintézis módszerek 16

4.1 Diffúzión alapuló módszer 16

4.2 Diffúzión és ionmigráción alapuló módszer 18

5. Csapadékmintázatok vezérlése 19

5.1 A gél anyagi minőségének és koncentrációjának hatása 20

5.2 A közeg polaritásának hatása 20

5.3 A hőmérséklet hatása 21

5.4 A mechanikai deformáció hatása 21

5.5 Az elektromos erőtér hatása 22

5.6 A koagulációs küszöb hatása 22

5.7 A reakcióedény falának hatása 23

6. Helikoidális és helikális csapadékmintázatok kialakulása 25

7. Periodikus csapadékképződés vékony folyadékrétegben 28

8. Csapadékhullámok 30

Köszönetnyilvánítás 35

Hivatkozások 36

1. Bevezetés

1.1 Reakció–diffúzió rendszerek

A reakció–diffúzió (RD) rendszerek olyan kémiai entitások, amelyekben a kémiai anyagfajták reakciója csatolódik az anyagfajták diffúziójához. Ezek a rendszerek különösen fontosak a mintázatképződés, a morfogenezis és a komplex dinamikai viselkedések megértésében (például, bistabilitás, rezonancia, periódus kettőződés és káosz).[1]

Az RD rendszereket matematikailag másodrendű parciális differenciálegyenlet-rendszerrel lehet leírni. Általános alakjuk, ha az anyagfajták diffúziós együtthatója nem tér- és időfüggő a következő:

$$\frac{\partial c_i(\boldsymbol{x},t)}{\partial x} = D_i \Delta c_i + R_i\left(c_1, c_{2,} \dots c_N\right), \tag{1}$$

ahol $c_i(\boldsymbol{x},t)$ az i-edik kémiai anyagfajta koncentrációja a háromdimenziós térben ($\boldsymbol{x} = (x,y,z)$) és időben (t), D_i az i-edik kémiai anyagfajta diffúziós együtthatója, Δ a Laplace-operátor, és R_i a kémiai reakciót leíró tag, amely nagyon sokszor nemlineáris függvény, és a többi komponens koncentrációjától függ. N a kémiai modellben lévő kémiai anyagfajták száma. A fenti egyenletrendszer (1) megoldása megfelelő kezdeti- és határfeltételekkel egyértelműen meghatározza a kémiai anyagfajták koncentrációjának tér- és időbeli fejlődését.

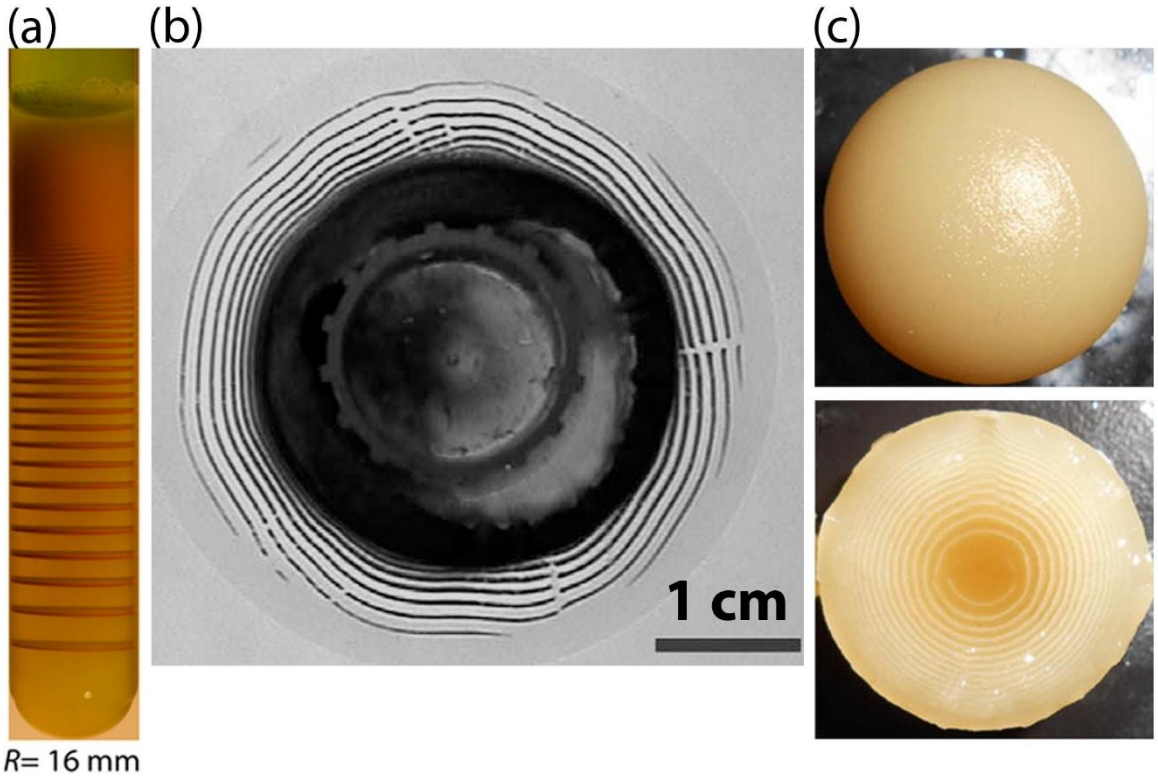
Az RD rendszerek tudományos jelentősége nagyrészt Alan Turing angol matematikus 1952-es, úttörő munkájára vezethető vissza, amelyben megmutatta, hogy stabil térbeli homogén állapotok instabillá válhatnak, ha a reagáló kémiai anyagfajták különböző sebességgel diffundálnak.[2] Ez a Turing-instabilitás vezethet térbeli mintázatok kialakulásához, amelyeket gyakran megfigyelhetünk biológiai rendszerekben (pl. morfogenezis vagy az állatok kültakaróján létrejövő mintázatok).[3,4] Ez a felfedezés paradigmaváltást hozott a fejlődésbiológiában, ugyanis egy önszerveződő mechanizmussal magyarázta a formákat és a struktúrákat, szemben a teljesen genetikai vezérlésű nézettel.

Számos kémiai modellt dolgoztak ki különböző RD rendszerekben kialakuló tér- és időbeli viselkedés leírására. Ezek közül a legfontosabbak: *Gray–Scott modell* (egy kétváltozós modell, amely képes változatos térbeli mintázatot produkálni),[5] *Brusselator és Oregonator modellek* (egyszerű, szintén kétváltozós modellek oszcilláló kémiai rendszerek és kémiai hullámok leírásához, például a Belousov–Zsabotyinszkij reakcióhoz),[6,7] *FitzHugh–Nagumo modell* (amely az idegsejtek akciós potenciálját és hullámterjedését írja le).[8,9]

1.2 Periodikus csapadékképződés (Liesegang-jelenség)

Az egyik legrégebb óta ismert és 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.[10,11] Liesegang vékony zselatinlappal kísérletezett, amit kálium-dikromát oldatával itatott át. A géllapra ezüst-nitrát kristályt helyezett és megfigyelte, hogy a kristály körül ezüst(I)-dikromát csapadékgyűrűk jöttek létre, amelyek kifelé haladva egyre ritkábban követték egymást. Fontos megemlíteni, hogy a jelenséget nem Liesegang figyelte meg elsőként. Friedlieb Ferdinand Runge német vegyész már 1855-ben megfigyelt és leírt olyan kísérleteket, amelyeknél reakcióközegként szűrőpapírt használt. Ezt nedvesítette meg a kémiai csapadékképző reakció egyik kiindulási anyagának oldatával, a másikat pedig a szűrőpapírra cseppentette. A keletkező mintázatokat Runge önállóan kialakuló képeknek (Selbstständig Gewachsenen Bildern) nevezte és a létrehozott mintázatokat egy könyvben publikálta.[12] Ezekkel a kísérletekkel Runge hozzájárult a papírkromatográfia kialakulásához.[13]

Az irodalomban a periodikus csapadékképződés legelterjedtebb kísérleti megvalósítása a kémcsőben végbemenő reakció. Az előkészítés során az egyik csapadékot képző komponenst homogénen eloszlatják egy kémcsőben lévő merev gélben. Ezt a kémiai anyagfajtát belső anyagfajtának nevezik. Ezután, a másik komponens (külső anyagfajta) vizes oldatát a géloszlopra rétegezik. A külső anyagfajta koncentrációja jóval nagyobb, mint a belső anyagfajtáé, 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 anyagfajták 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. A mintázatképződést számos kísérleti megvalósításban is el lehet végezni: kémcsőben – kvázi 1D-s megvalósítás (**1a. ábra**);[14] vékony gélrétegben, ahol a külső anyagfajta radiálisan diffundál a közegben – 2D-s megvalósítás (**1b. ábra**);[15] és gélgömbben – 3D-s megvalósítás (**1c. ábra**).[16]



1. ábra Periodikus csapadékképződés különböző dimenzióban (a) kémcsőben réz(II)-klorid (külső anyagfajta) / kálium-kromát (belső anyagfajta) rendszerben agaróz gélben (a 14-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2013 Elsevier), (b) Petri-csészében ezüst(I)-nitrát (külső anyagfajta) / kálium-dikromát (belső anyagfajta) rendszerben zselatin gélben (a 15-ös hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2004 Elsevier) és (c) gélgömbben nátrium-hidrogénfoszfát (külső anyagfajta) / kalcium-klorid (belső anyagfajta) rendszerben zselatin gélben. A gömb átmérője 27 mm. (a 16-os hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2014 Springer Nature).

1.3 Periodikus csapadékképződés törvényszerűségei

A keletkező térbeli csapadékmintázatok számos empirikus törvényszerűséggel rendelkeznek (**2. ábra**). Ezek közül a legkönnyebben megfigyelhető törvényszerűség az a *távolságtörvény*, ami azt mondja ki, hogy a csapadékzónák távolsága a gél határfelületétől mérve egy geometriai sorozat tagjai (azaz a zónák közötti távolság növekszik a határfelületétől távolodva):[17]

$$\lim_{n\to\infty} \frac{x_{n+1}}{x_n} = 1 + p, \tag{2}$$

ahol x_{n+1} és x_n a két egymást követő csapadékzónák távolsága, n a zóna sorszáma, és p a távolsági állandó.

A mintázatképződést a külső anyagfajta diffúziós frontja vezérli, ezért ennek a következménye, hogy a csapadékzónák távolsága egyenesen arányos a zóna képződési idejének négyzetgyökével. Ezt az empirikus törvényszerűséget *időtörvénynek* nevezik:[18]

$$x_n \propto t_n^{1/2}, \tag{3}$$

ahol t_n az n-edik zóna keletkezési ideje.

A harmadik törvény a távolsági állandó és a kiindulási anyagfajták kezdeti koncentrációja között teremt kapcsolatot. Ezt a törvényt a felfedezőikről, két indiai kutatóról, Matalonról és Packterről nevezték el (*Matalon–Packter törvény*):[19,20]

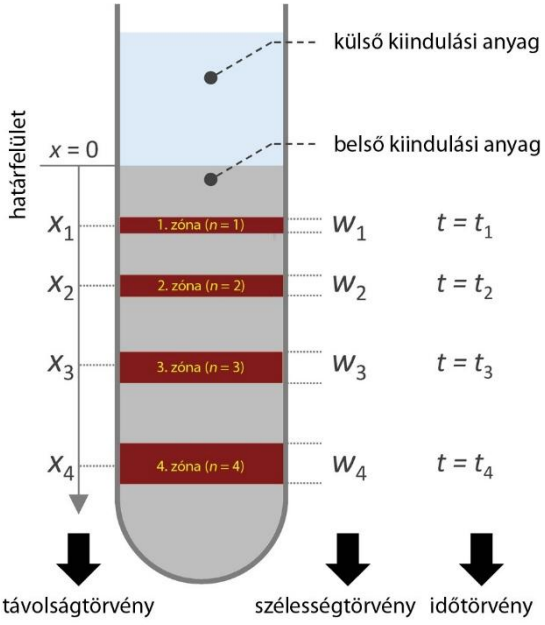
$$p = F(b_0) + \frac{G(b_0)}{a_0}, \tag{4}$$

ahol a_0 és b_0 a külső és belső anyagfajta kezdeti koncentrációja, F és G egyváltozós függvények.

A negyedik szabály a *szélességtörvény*, ami azt mondja ki, hogy a zónák vastagsága (w_n) egyenesen arányos a zóna távolságának α-adik hatványával:[21,22]

$$w_n \propto {x_n}^{\alpha}. \tag{5}$$

A kísérletekben az α hatványkitevő értéke többnyire közel van az 1-hez. Elméleti megfontolások alapján az $\alpha = 1$ akkor lehetséges, ha minden zónában a csapadék egyenletesen oszlik el azonos sűrűséggel, és a zónák között nincs jelen csapadék.[23]



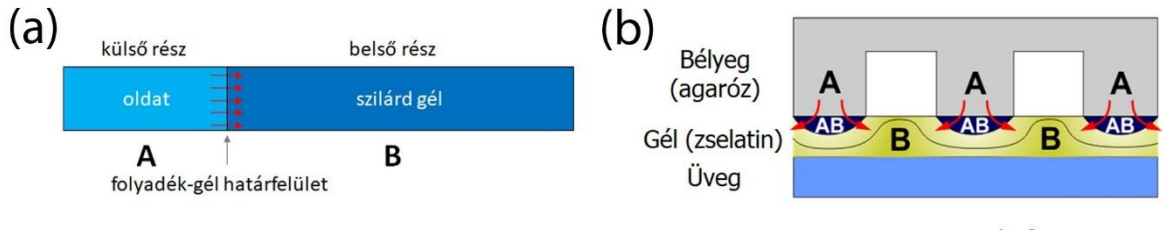
2. ábra. Periodikus csapadékképződés kémcsőben. A külső és belső anyagfajták kezdeti találkozási felülete x = 0-nál helyezkedik el. Az n-edik sáv helye, szélessége és kialakulási ideje x_n, w_n és t_n (a 11-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

1.4 Periodikus csapadékképződés kísérleti megvalósítása

A doktori értekezésben tárgyalt kísérletek többségét merev hidrogél oszlopban (kémcsőben) és korongban (Petri-csészében) végeztük el úgy, hogy a belső anyagfajtát egyenletesen eloszlattuk a gélben (ami legtöbbször agaróz és zselatin volt), majd a külső anyagfajta vizes oldatát a gélre rétegeztük, ezzel elindítva a mintázatképződést a merev gélben (**3a. ábra**).

A másik technika a reaktív nedves bélyegzés (reactive wet stamping, r-WETS) volt.[24] A kísérletek során a külső anyagfajtával átitatott hidrogél bélyegzőt érintkezésbe hoztuk egy vékony géllappal, amiben a belső anyagfajta volt egyenletesen eloszlatva (**3b. ábra**).

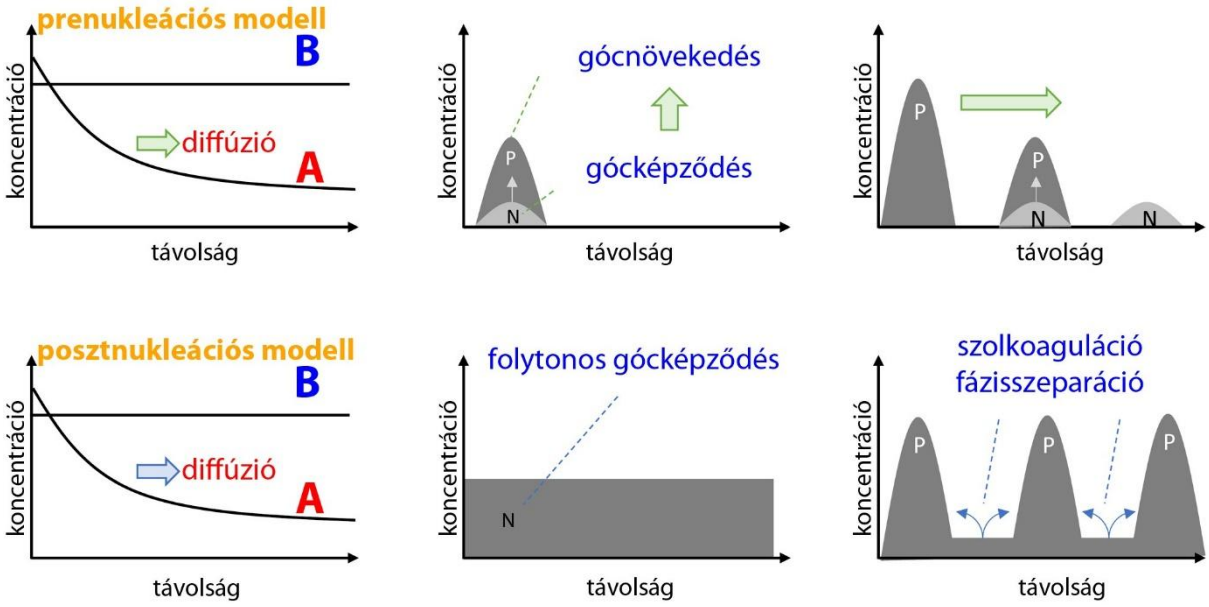
A keletkezett csapadékrészecskéket optikai mikroszkóppal, transzmissziós és pásztázó elektronmikroszkóppal jellemeztük. A legfontosabb adatok a részecskék morfológiája, átlagos mérete és méreteloszlása volt. Több esetben, a keletkezett kristályok szerkezetét röntgendiffrakcióval is megvizsgáltuk.



3. ábra A kísérletek során alkalmazott elrendezés. (a) A merev gélben a belső anyagfajta egyenletesen van eloszlatva és a külső anyagfajta oldata a gélre van rétegezve. (b) A reaktív nedves bélyegzés során a külső anyagfajtával átitatott hidrogél bélyegzőt érintkezésbe hoztuk egy hordozóra felvitt vékony géllappal, amiben a belső kiindulási anyag van egyenletesen eloszlatva.

1.5 Periodikus csapadékképződés matematikai modelljei

A Liesegang-jelenség felfedezése óta számos matematikai modellt dolgoztak ki, ezeket két kategóriába lehet csoportosítani, prenukleációs és posztnukleációs modellre (**4. ábra**).[11] A legfőbb különbség a két modell között, hogy míg a prenukleációs modell esetén a gócképződés térben diszkrét jelenség, addig a posztnukleációs modellben térben folytonosan keletkeznek gócok a mozgó diffúziós front mögött. Prenukleációs modellben a gócképződés akkor történik, ha a kiindulási anyagok koncentrációjának a szorzata egy adott helyen meghalad egy küszöbértéket (oldhatósági szorzat). Ezután a gócokból gócnövekedés révén kialakul a csapadék (**4. ábra**). Posztnukleációs modellben a diffúziós front mögött kialakult gócok csapadékká alakulnak át, ha a gócok koncentrációja meghalad egy küszöböt (koagulációs küszöb). Ebben az esetben a zónák kialakulása úgy magyarázható, hogy a modellben a gócképződés egy autokatalitikus folyamat, ami egy adott helyen gyors csapadékképződést engedményez. Ezen a helyen a gócok mennyisége csökken és a gócok diffúzióját eredményezi a zóna környezetéből a csapadékzóna felé. Ennek a folyamatnak eredményeképpen a gócok koncentrációja a szomszédos területen is a koagulációs küszöb alá csökken, ami miatt a következő csapadékzóna csak az eredeti zónától távolabb tud ismét kialakulni, amikor a front mögött a gócok koncentrációja ismét eléri a koagulációs küszöböt (**4. ábra**).



4. ábra A periodikus csapadékképződést leíró kémiai modellek. (a) A prenukleációs modell szerint a külső elektrolit diffúziója váltja ki a nukleációt és a részecskenövekedést. A diffúziós front előrehaladása periodikus csapadéksávokat hagy maga után. (b) A posztnukleációs modell szerint a külső elektrolit diffúziója állandó részecskekoncentrációt eredményez. A diffúziós front előrehaladását és a részecskék homogén képződését követően periodikus szerkezet alakul ki, fázisszétválás vagy versengő részecskenövekedés révén (a 11-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

Doktori értekezésemben egy posztnukleációs (szolkoagulációs modell) és egy fázisszeparáción alapuló modell eredményeit tárgyalom.

1.5.1 Szolkoagulációs modell

Az általunk használt és továbbfejlesztett szolkoagulációs modell, az alábbi kinetikai modellen alapul:

$$A(aq) + B(aq) \rightarrow C(aq), \tag{6}$$

$$C(aq) \rightarrow P\ (s), \tag{7}$$

ahol A és B a külső és belső anyagfajta, C a köztitermék és P a végtermék (csapadék). A rendszert leíró RD modell az alábbi parciális differenciálegyenlet-rendszeren alapul:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \Delta a - kab, \tag{8}$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b \Delta b - kab, \tag{9}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_c \Delta c + kab - \kappa_1 c \Theta(c - c^*) - \kappa_2 cp, \tag{10}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \kappa_1 c \Theta(c - c^*) + \kappa_2 cp, \tag{11}$$

ahol a, b, c és d az A, B, C és P anyagok koncentrációi. D_a, D_b és D_c az A, B és C anyagok diffúziós együtthatói. Θ a Heaviside függvény (lépcsőfüggvény). k, κ_1 és κ_2 a modell reakciósebességi állandói. Az RD modellben az A, B és C anyagok diffundálhatnak. A csapadék akkor keletkezik, ha a köztitermék (ami az A és B reakciójából alakul ki (kab)) koncentrációja túllépi a koagulációs küszöböt (c^*). Ezt a folyamatot leíró kinetikai tag a $\kappa_1 c\Theta(c - c^*)$. Ezenfelül, ha már jelen van a csapadék, akkor a csapadék mennyisége autokatalitikus folyamat révén is növekedhet – $\kappa_2 cp$.

1.5.2 Fázisszeparációs modell

A másik felhasznált modell a spinodális bomláson alapul, amit a Cahn–Hilliard egyenlettel írhatunk le.[25] A kinetikai modell az alábbi kémiai folyamattal adható meg:

$$\mathrm{A(aq) + B(aq) \rightarrow P(s).} \tag{12}$$

A modell lényege, hogy a csapadék közvetlenül keletkezik a kiindulási anyagokból. Amennyiben a mennyisége eléri a spinodális pontot, a rendszerben fázisszeparáció következik be és kialakulnak a nagy- és kis sűrűségű zónák. A nagy sűrűségű zóna megegyezik a csapadékzónával, míg a kis sűrűségű zóna a csapadékzónák közötti tartománnyal. Az RD rendszer az alábbi parciális differenciálegyenletekkel írható le:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = D_a \Delta a - kab, \tag{13}$$

$$\frac{\partial b}{\partial t} = D_b \Delta b - kab, \tag{14}$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\lambda(p - p^3 - \sigma \Delta p) + kab, \tag{15}$$

ahol λ és σ a Cahn–Hilliard egyenlet termodinamikai paraméterei.

A parciális differenciálegyenlet-rendszereket numerikusan a vonalak módszerével (method of lines) oldottuk meg megfelelő határ- és kezdeti feltételeket alkalmazva, amelyek megfeleltek a kísérleti elrendezésnek.

2. Motiváció

A periodikus csapadékképződés felfedezése óta eltelt közel 130 évben a kutatások döntően új szervetlen kémiai rendszerek felfedezésére koncentrálódtak 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 szervetlen 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 szervetlen 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 erőtér 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. Periodikus csapadékképződés különböző kémiai rendszerekben

3.1 Periodikus csapadékképződés ellentétes töltésű nemesfém nanorészecskék kölcsönhatása során

Ellentétes töltésű nanorészecskék („nanoionok") is képesek csapadékképződésre. A folyamat nagyban eltér az ionok esetében megfigyelt jelenségtől. Ebben az esetben a csapadék képződése a részecskék között fellépő vonzó kölcsönhatások (Coulomb és van der Waals, vdW) miatt alakul ki.[26] Vizsgálataink során 10 nm-nél kisebb arany és ezüst nanorészecskéket használtunk. A részecskéket 11-merkaptoundecil-*N*,*N*,*N*-trimetil ammóniummal (TMA) és 11-merkaptoundekánsavval (MUA) dekoráltuk. Az így keletkezett TMA-val dekorált arany és ezüst nanorészecskék (AuTMA és AgTMA) vizes közegben pH-tól függetlenül pozitívan töltöttek voltak. A MUA-val dekorált arany és ezüst nanorészecskék (AuMUA és AgMUA) a karboxilcsoport miatt lúgos közegben (pH > 11) negatív töltéssel rendelkeztek, mert ebben a környezetben a karboxilcsoport teljesen deprotonált. Ezért a kísérletekben a pozitívan és negatívan töltött nanorészecskék törzsoldatainak kémhatását lúgosra állítottuk be (pH = 12), így az oldatokban az elektrosztatikus taszítás miatt a részecskék stabilak maradtak és nem aggregálódtak. A kísérletek során egy agaróz gélből készült lapot áztattunk azonos töltésű nanorészecskék oldatába. Ezután egy kör alakú tartályt vágtunk a gélbe és megtöltöttük az ellentétesen töltésű részecskék oldatával. Ahogy a tartályban lévő nanorészecskék bediffundáltak a gélbe, az ott lévő ellentétes töltésű nanorészecskékkel aggregálódtak a vonzó elektrosztatikus és vdW erők miatt és különálló csapadékgyűrűket képeztek a közegben.[27] Az **5a. ábra** ilyen gyűrűk példáit mutatja be, amelyek AuTMA/AuMUA (bal alsó kép) és AgTMA/AgMUA (jobb alsó kép) rendszerekben jöttek létre. Nem figyeltünk meg mintázatképződést, ha az egyik vagy mindkét típusú nanorészecskék nem rendelkeztek töltéssel, vagy amikor a részecskék nagyobbak voltak, mint 15 nm. Ilyenkor térben folytonos csapadékképződést tapasztaltunk, amely főként a vdW kölcsönhatásnak, nem pedig elektrosztatikus erőknek volt köszönhető.

3.2 Periodikus csapadékképződés ZIF rendszerekben

A ZIF-ek a szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek családjába tartozó vegyületcsoport, amelyek kationok és imidazolát koordinációjából jönnek létre, kémiai összetételük alapján az

átmeneti- és ritkaföldfémek koordinációs polimerjei közé sorolhatók. Ezek az anyagok nagy porozitásúak és kristályos szerkezetűek, emiatt számos felhasználási lehetőségük van (például gáztárolás, kromatográfia, katalízis, célzott gyógyszerhatóanyag felszabadulás). Az első ZIF rendszert (ZIF-8), ami periodikus csapadékképződést mutatott, 2019-ben írták le.[28] Ezen kísérletek során a 2-metil-imidazolát kívülről diffundált be egy agaróz géloszlopba, amiben cink(II)-ionok voltak egyenletesen eloszlatva. A mintázatképződés során ZIF-8 kristályokat tartalmazó sávok jöttek létre. Alkalmazva a kísérleti összeállítást, megmutattuk, hogy a Liesegang-jelenség nemcsak ZIF-8 rendszerben alakulhat ki, hanem ZIF-67-ben is, itt a csapadékképződés kobalt(II)-ionok és 2-metil-imidazolát reakciójával jött létre (**5b. ábra**).[29] Ezenfelül számos más ZIF-8 analóg rendszert írtunk le (réz(II)-, vas(II)- és nikkel(II)-ionokat használva), amiben periodikus csapadékstruktúra alakítható ki merev gélekben.[29]

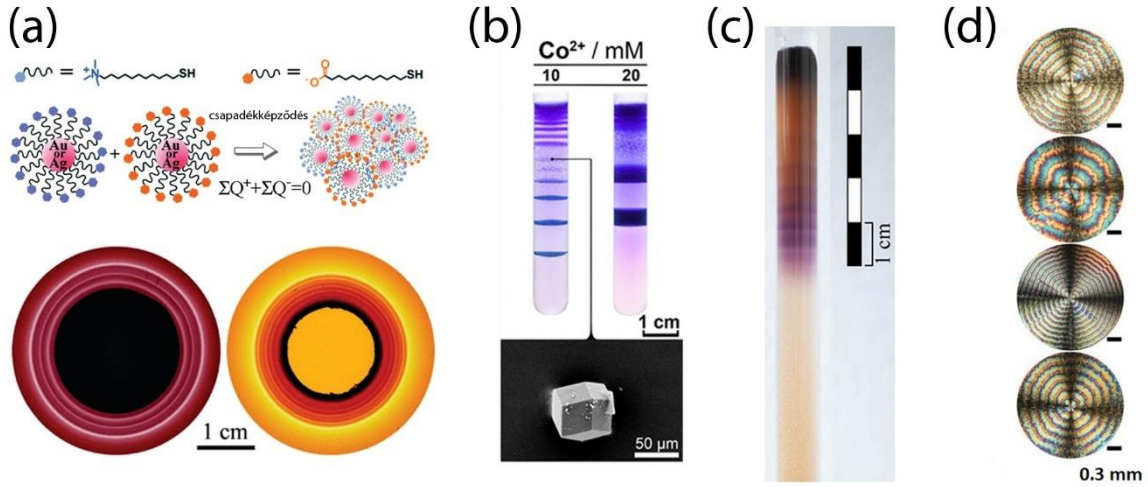
3.3 Periodikus csapadékképződés Au(III)-ionok és citrát reakciója során

A Turkevich-módszer egy kémiai eljárás, amelyet Turkevich és kollégái arany nanorészecskék szintézisére dolgoztak ki az 1950-es években.[30] Egyszerűsége és megbízhatósága miatt a mai napig az egyik legelterjedtebb módszer a kolloid arany előállítására. A módszer lényege, hogy Au(III)-ionokat és citrátot használ az arany nanorészecskék szintéziséhez. A folyamat során a citrát nemcsak a redukálószer, hanem stabilizáló anyagfajta is, ami a részecskék felületére adszorbeálódik és elektrosztatikusan stabilizálja az oldatot. A keletkezett arany nanorészecskék mérete kísérleti körülményekkel szabályozható (kezdeti anyagok koncentrációja és aránya, pH, hőmérséklet). A kísérletek során az Au(III)-ionokat agaróz gélben oszlattuk el, majd a citrát oldatát a géloszlopra helyeztük. A mintázatképződés több hétig ment végbe, aminek eredményeként bizonyos koncentrációtartományban periodikus struktúra alakult ki (**5c. ábra**).[31] A zónák lila, kékes színűek, ami arra utal, hogy a zónákban a reakcióval keletkezett arany nanorészecskék aggregálódtak.

3.4 Periodikus csapadékképződés nanorészecske és molekula kölcsönhatása során

A következő vizsgált rendszer újdonsága abban rejlik, hogy a Liesegang-féle periodikus szerkezetek nanorészecskék és molekulák kölcsönhatásából és diffúziójából jöttek létre, ahol a kémiai anyagfajták mérete nagyságrendekkel eltérő. A kutatás során cellulóz nanokristályok (hosszúság 170 nm és szélesség 20 nm) és L-(+)-borkősav keverékéből álló rendszerrel dolgoztunk, amelyből víz elpárologtatásával szabályos, koncentrikus gyűrűs mintázat alakult ki (**5d. ábra**).[32] A folyamat lényege, hogy a víz elpárolgása fokozatosan telítette az oldatot, amelynek során fázisszeparáció következett be: a cellulóz nanokristályok és a borkősav külön

régiókban kezdtek koncentrálódni, és ez periodikusan váltakozó cellulóz nanokristályokban és borkősavban gazdag gyűrűket eredményezett. A nanokristályokban gazdag zónák koleszterikus folyadékkristályos szerkezetet mutattak, míg a borkősavban gazdag régiókban radiálisan orientált, hosszúkás kötegek alakultak ki. A zónák periodicitását több tényező befolyásolta: egyrészt a keverék összetétele, másrészt a relatív páratartalom, amely meghatározta a párolgás sebességét. A mintázatképződés a minta közepéről kiindulva egyenletes sebességgel radiálisan terjedt. A mintázatképződés folyamatát polarizációs optikai mikroszkóppal követtük nyomon. A kísérletek eredményeit egy RD modellel is alátámasztottuk, amely egy összetett kinetikai modellen alapult és sikeresen reprodukálta a periodikus cellulóz nanokristályokban- és borkősavban gazdag zónák kialakulását.[32]



5. ábra Periodikus csapadékképződés különböző kémiai rendszerekben. (a) Liesegang-jelenség ellentétes töltésű arany (bal alsó kép) és ezüst (jobb alsó) nanorészecskék kölcsönhatása és diffúziója során 2 mm vastag és 0.5 %(m/V) koncentrációjú agaróz gélben. Arany nanorészecskék esetén a külső anyagfajta AuTMA (d = 7,5 nm, 10,43 mM) és a belső anyagfajta AuMUA (d = 7,4 nm, 2,26 mM) volt. Ezüst nanorészecskék esetén a külső anyagfajta AgTMA (d = 9,7 nm, 9,47 mM) és a belső anyagfajta AgMUA (d = 7,4 nm, 2,08 mM) volt. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 27-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2010 American Chemical Society). (b) Periodikus csapadékképződés ZIF-67 rendszerben. A felső kép a kialakult mintázatról készített fénykép egy hét elteltével. Az alsó képen a gélmátrixból (0,5 %(m/V), dimetilformamid/H_2O arány: 1:1) kivont kristályról készített pásztázó elektronmikroszkópos kép látható. A folyamat szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C). A belső anyagfajta a kobalt(II)-ion volt, míg a külső anyagfajta (2-metil-imidazolát) koncentrációja 1,0 M volt (a 29-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve). (c) Periodikus csapadékképződés arany nanorészecskék szintézise során agaróz gélben (0,1 %(m/V)) négy hét után, amely kezdetben Au(III)-ionokat tartalmazott ([Au^{3+}] = 5 mM). A citrát oldat (0,1 M) a gél tetejére volt rétegezve. A szintézis szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 31-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve). (d) Polarizációs optikai mikroszkópos felvételek a keletkezett mintázatról: felső ábra (borkősav és cellulóz nanokristály tömegarány (M_R), M_R = 4,5; relatív páratartalom (RH), RH = 33%), felülről a második ábra (M_R = 5,5; RH = 33%), alulról a második ábra (M_R = 5,0; RH = 23%), alulról az első ábra (M_R = 5,0; RH = 33%). A folyamat szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 32-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

3.5 Ellentétes töltésű nanorészecskék csapadékképződésének vizsgálata

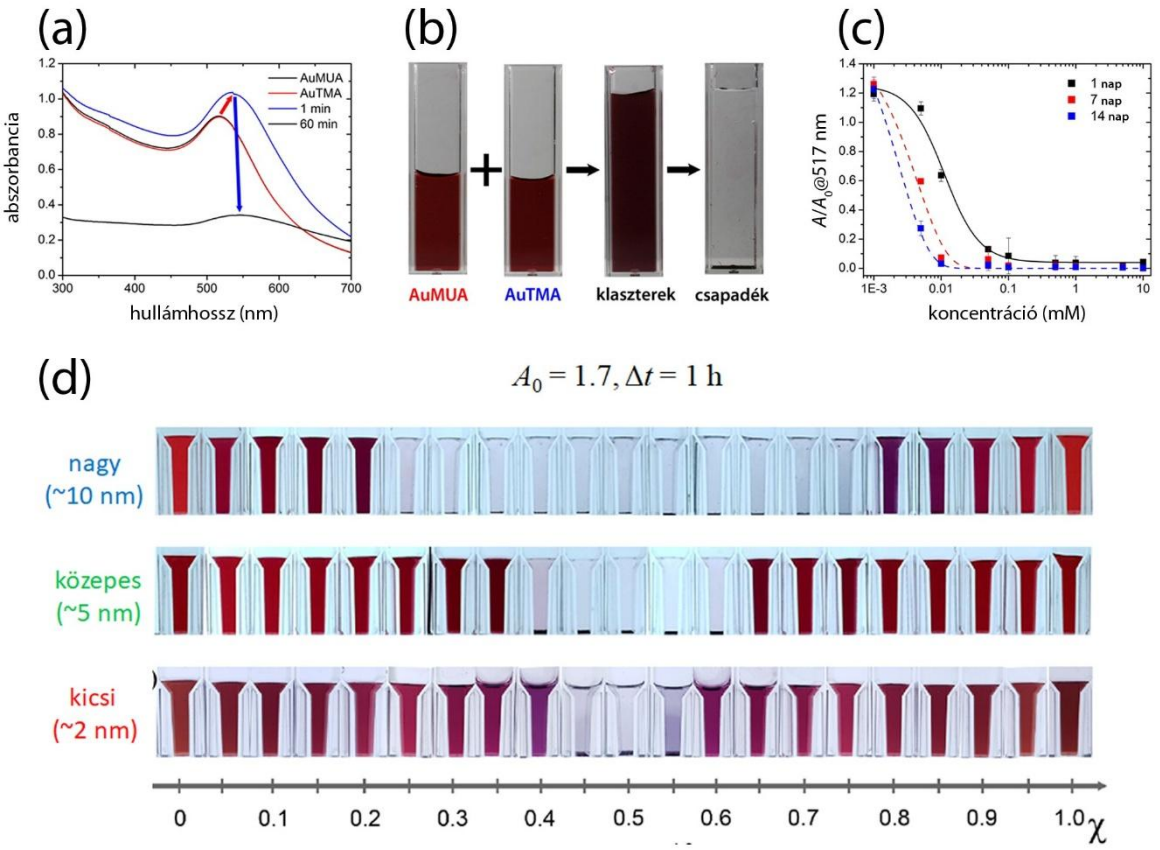
Ahogy fentebb tárgyaltuk, a periodikus csapadékképződés létrejöhet ellentétes töltésű nanorészecskék diffúziója és kölcsönhatása során is.[27] Ehhez léteznie kell egy csapadékképződési küszöbnek, hasonlóan az ionos rendszerekhez. A szakirodalomban Grzybowski és munkatársai részletesen tanulmányozták az ellentétes töltésű nemesfém nanorészecskék csapadékképződését, és azt a megállapítást tették, hogy a csapadékképződés csak akkor jön létre, ha az oldatban teljesül a töltéssemlegesség (elektroneutralitás elve), azaz az elektromos töltések algebrai összege az egész oldatban zérus.[26,33] Vizsgálataink során közepes méretű (~5 nm) AuTMA és AuMUA részecskéket használtunk. Mivel a részecskék mérete és felületük töltéssűrűsége is azonos volt, a töltéssemlegesség akkor teljesült, ha az ellentétes töltésű arany nanorészecskék koncentrációja azonos. Vizsgálataink során különböző koncentrációjú (fém atomokra vonatkoztatva) törzsoldatokat készítettünk (a tartomány 10^{-3} és 10 mM között mozgott), és az AuTMA és AuMUA oldatok kémhatását pH = 12-re állítottuk be, biztosítva az MUA csoportok teljes deprotonációját.

A csapadékképződés két elkülönülő folyamatból áll, amit UV-látható spektroszkópiával egyszerűen nyomon lehetett követni. Az első folyamat az ellentétes töltésű részecskék aggregációja, ekkor klaszterek jöttek létre, aminek következményeként az abszorbancia maximuma növekszik, és a hozzá tartozó hullámhossz vörösbe tolódik el. A második folyamat a klaszterek aggregációja és ülepedése az oldatból, ami az abszorbancia maximumának a csökkenését eredményezi (**6a.** és **6b. ábra**).

Vizsgálatainkban különböző, de azonos koncentrációjú ellentétes töltésű arany nanorészecskék oldatát kevertünk össze, majd UV-látható spektroszkópiával vizsgáltuk. A csapadékképződés jellemzésére az A/A_0 mennyiséget használtuk, ahol A a minta, míg az A_0 a törzsoldat abszorbanciája adott hullámhosszon (λ = 517 nm). Ha a hányados egynél nagyobb, az a részecskék aggregációjára utal. Ha ez a hányados egynél kisebb, az azt jelzi, hogy a rendszerben megindult a klaszterek destabilizációja és a csapadékképződés. Vizsgálataink azt mutatták, hogy míg kis nanorészecske-koncentráció esetén (10^{-3} mM) csak klaszterképződés történt, addig nagyobb koncentráció esetén minden esetben végbement a csapadékképződés is (**6c. ábra**). Ezzel kísérletileg bizonyítottuk, hogy nanorészecskék esetén is létezik csapadékképződési küszöb.[34]

Vizsgálataink kiterjedtek arra is, hogy vajon a csapadékképződés csak a töltéssemlegesség esetén megy végbe, ahogy az eredeti tanulmányban állították. Ennek feltérképezésére kis (~2 nm), közepes (~5 nm) és nagy (~10 nm) méretű ellentétes töltésű AuTMA és AuMUA oldatokat használtunk. Az azonos méretű arany nanorészecskéket különböző arányban kevertük

össze és megvizsgáltuk az oldatok stabilitását. Azt figyeltük meg, hogy a csapadékképződés nemcsak töltéssemlegesség esetén történik meg, hanem a részecskék méretétől függően létezik egy csapadékképződési ablak (**6d. ábra**).[35] Minél nagyobb a részecskék mérete, annál szélesebb ez az ablak, ami arra utal, hogy a csapadékképződés folyamatában, növekvő méret esetén, a vonzó vdW kölcsönhatásnak egyre nagyobb szerepe van.



6. ábra Ellentétes töltésű arany nanorészecskék csapadékképződésének a folyamata. (a) Az AuMUA és AuTMA oldatok (λ_{max} = 517 nm) és az oldatok 1:1 arányú elegyének UV-Vis spektrumai 1 és 60 perc elteltével. (b) Az AuMUA és AuTMA oldatok (0,33 mM, piros szín) és az oldatok 1:1 arányú elegyének fényképei 1 perc (lila szín) és 24 óra (átlátszó oldat a kiülepedett csapadékkal) elteltével. (c) Az ellentétes töltésű arany nanorészecskék 1:1 arányú elegyeit tartalmazó minta és az eredeti arany nanorészecske oldatának maximális abszorbanciái arányának függése a kezdeti nanorészecske koncentrációtól különböző időpontokban: 1 nap (fekete), 7 nap (piros) és 14 nap (kék) (a 34-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2018 Wiley). (d) Az ellentétes töltésű arany nanorészecskék különböző méretű és arányú elegyeinek a fényképei 1 óra elteltével. Az ellentétes töltésű arany nanorészecskék oldatainak a koncentrációja 0,56 mM volt (a 35-ös hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

4. Diffúzióasszisztált szintézis módszerek

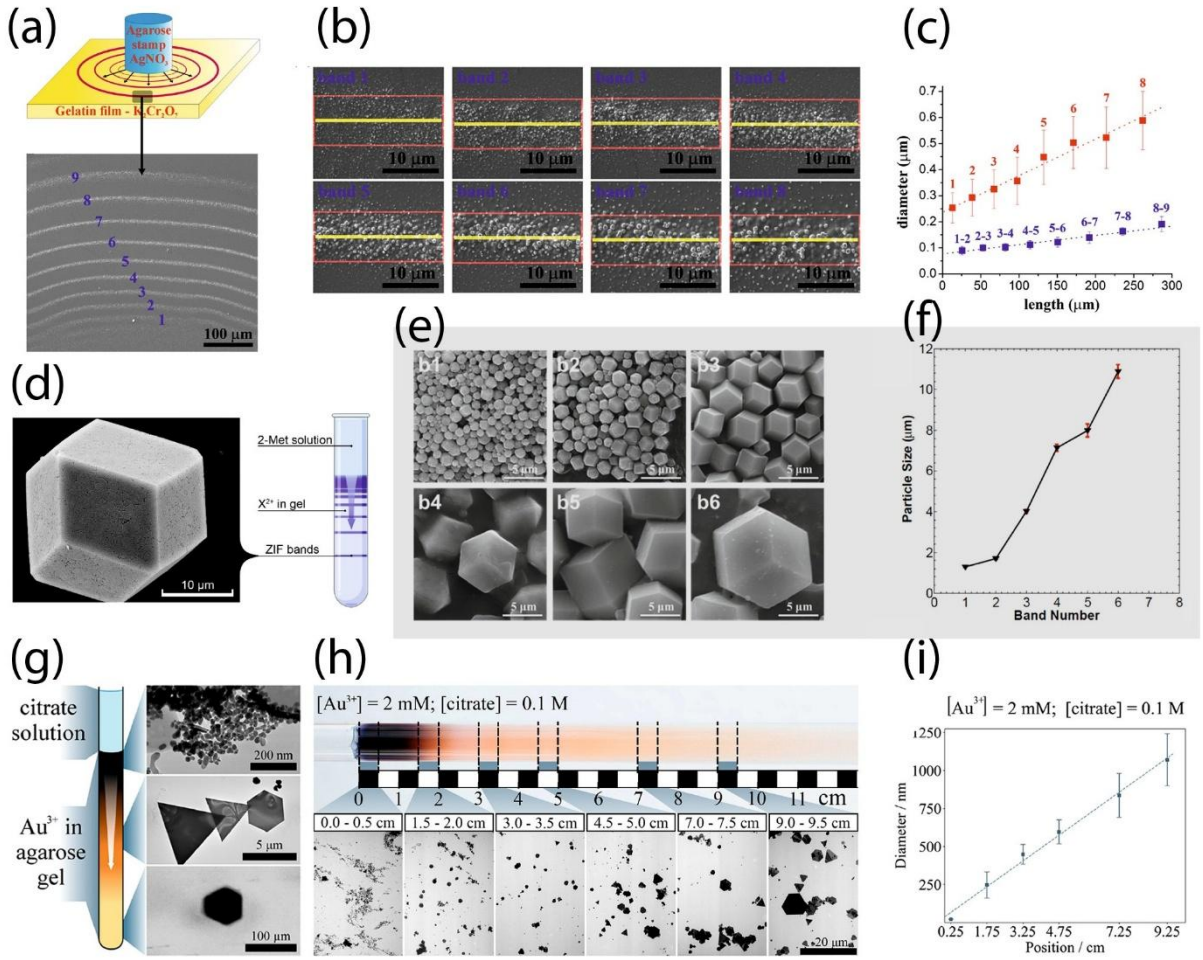
4.1 Diffúzión alapuló módszer

A nano- és mikrorészecskék előállítására leggyakrabban alkalmazott technika a nedves szintézis, amely során a reakció folyadék közegben és jól kevert tankreaktorban megy végbe.[36] Az előállítás során a legfontosabb szempont a keletkezett részecskék méretének, alakjának és méreteloszlásának a vezérlése. Munkánk során kidolgoztunk egy olyan módszert, amellyel kristályos anyagokat lehet előállítani merev gélekben RD segítségével.[37] A módszer előnye, hogy egyszerre képes különböző méretű és formájú részecskék előállítására egyetlen kísérlet során szobahőmérsékleten. A módszer lényege, hogy a kiindulási anyagfajtákat térben szeparáljuk (hasonlóan a periodikus csapadékképződéshez), az egyik anyagfajta diffúzióval jut be a gélbe, ahol reakcióba lép a benne lévő másik anyagfajtával, és szabályozott kristályképződést eredményez. A módszert felhasználtuk többek között szervetlen csapadékok, ZIF-ek és arany nanorészecskék előállítására.

Az első rendszer, amit megvizsgáltunk, az ezüst(I)-dikromát csapadékképződése volt ($Ag^+(aq) + Cr_2O_7^{2-}(aq) \rightarrow Ag_2Cr_2O_7(s)$). A kísérletek során r-WETS módszert alkalmaztuk. Egy agaróz bélyeget ezüst-nitrát oldatba áztattunk, majd ezt egy dikromát-ionokat tartalmazó vékony zselatinfilmre helyeztük. Az RD miatt a bélyegzők körül csapadékgyűrűk alakultak ki (**7a. ábra**).[38] A keletkezett részecskék méretét és morfológiáját pásztázó elektronmikroszkóppal jellemeztük. A vizsgálatok kimutatták, hogy a sávokban lévő részecskék mérete és diszperzitása a sáv távolságával nőtt (az agaróz bélyegző szélétől mérve, **7b. ábra**).[38] Kísérleti megfigyeléseink szerint a méreteloszlás a sávokon belül is változott: a sáv közepén nagyobb, a szélén kisebb részecskék keletkeznek. Az első sávokban kis diszperzitású mikrorészecskék voltak találhatók, azonban a távolabbi sávokban a diszperzitásuk növekedett. Azt is megfigyeltük, hogy a sávok közti területeken is keletkeztek részecskék, de ezek jóval kisebb méretű (d < 100 nm) és kisebb diszperzitású részecskék voltak. A legfontosabb tudományos megállapítás a lineáris skálatörvény leírása volt, ami azt mondja ki, hogy az RD folyamat során keletkezett részecskék mérete lineárisan növekszik a gélben lévő távolságukkal (**7c. ábra**).[38] Kezdetben, a gélfelszínhez közel, a külső anyagfajta nagy helyi koncentrációja miatt a túltelítés nagy; ez sok kisméretű részecskét hoz létre. Távolabb a gél felszínétől a diffúzió miatt a túltelítés csökken, ez kevesebb, de nagyobb méretű részecske képződését eredményezi. A lineáris skálatörvényt később mások is igazolták egy kémiailag teljesen más rendszerben, a ZIF-8-ban és ZIF-67-ben (**7d-f. ábra**).[39] Ezekben a rendszerekben előállított kristályok sokkal nagyobb méretben keletkeztek, mint hagyományos módszerrel.

Ahogy előbb tárgyaltuk, az arany nanorészecskék klasszikus előállítási módja a Turkevich-módszer, amely során citrát redukálja az arany(III)-ionokat magas hőmérsékleten (~70 °C felett), miközben a citrát stabilizálja is a képződő részecskéket. Még a továbbfejlesztett módszerek is gömb alakú, 10 és 100 nm közötti részecskéket eredményeznek.[40] A változatosabb formákhoz és nagyobb méretű részecskékhez általában többlépéses szintézis vagy segédanyagok alkalmazása szükséges.[41] Módszerünkben a reakcióközeg egy agaróz géloszlop volt, amelyben az arany(III)-ionok egyenletesen voltak eloszlatva, majd a gél tetejére citrát oldatot rétegeztünk (**7g. ábra**).[31] A citrát diffúziója során redukálta az arany ionokat a gélben, és így különböző pozíciókban eltérő méretű és formájú részecskék képződtek. A citrát koncentrációja a gélfelszíntől távolodva csökkent a gélben, ami fokozatosan csökkentette a gócképződés sebességét és lehetővé tette a nagyobb részecskék keletkezését. A kísérletek során sikerült közel négy nagyságrendnyi különbséget elérni a legkisebb (~20 nm-es gömbök) és a legnagyobb (~70 μm-es lapok) részecskék között egyetlen kísérletben. A formák is változatosak voltak: gömbök, háromszögek, csonkolt háromszögek és hatszögek (**7h. ábra**).[31] A lapok vastagsága néhány tíz nanométer, hosszúságukhoz viszonyított arányuk akár 1:1000-hez is lehetett, amely különösen vékony, kétdimenziós szerkezetekre utal. A módszer előnye, hogy szobahőmérsékleten nagyméretű arany nanorészecskék állíthatók elő, amelyek hagyományos folyadékfázisú szintézissel nem stabilizálhatók a részecskék között fellépő vdW kölcsönhatás miatt. A gélmátrix megakadályozza a részecskék ülepedését és aggregációját, megőrizve a kialakult struktúrák integritását. Ebben a kémiai rendszerben is láttuk, hogy a részecskék mérete lineárisan nő annak függvényében, hogy a gélben milyen távol helyezkednek el a gélfelszíntől (**7i. ábra**).[31]

A bemutatott három kémiai rendszer a csapadékképződés mechanizmusában különbözik egymástól, azonban mindegyikben fontos szerepet játszik a kémiai front mögött végbemenő gócképződés és gócnövekedés. Ennek eredményeként térben elkülönülő régiók alakulnak ki különböző méretű részecskékkel. A módszer előnye, hogy egy kísérletben lehet különféle méretű részecskéket előállítani.

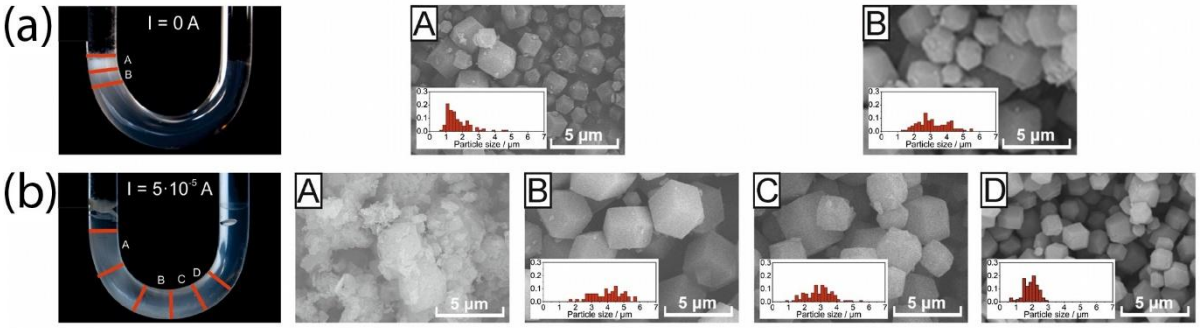


7. ábra Különféle kristályos anyagok előállítása gélekben RD-val. (a) A nedves bélyegzés kísérleti elrendezésének vázlata ezüst-dikromát rendszerben. Az 1. zóna a reakciófront nyomán jelent meg, majd ezt követően alakultak ki a 2−9. zónák. (b) A csapadékzónákról készített pásztázó elektronmikroszkópos képek. A vékony zselatin film (10 %(m/m)) a belső anyagfajtát (kálium-dikromát, 0,01 M) és az agaróz bélyegző (6 %(m/m)) pedig a külső anyagfajtát (ezüst-nitrát, 0,3 M) tartalmazta. A folyamat szobahőmérsékleten ment végbe (21,0 ± 0,5 °C). (c) A keletkezett csapadékrészecskék átlagos méretének (csapadéksávokban - piros szimbólumok és a sávok közötti régiókban - kék szimbólumok) függése az ezüst-ionokat tartalmazó gélbélyegzőtől mért távolságtól. (d) A kísérleti elrendezés vázlata szerves-fémkoordinációs vázszerkezetek előállítására. (e) A különböző gélszegmensekből kinyert ZIF-67 kristályok pásztázó elektronmikroszkópos felvételei, és (f) méretváltozásuk a géloszlop mentén. Az (e) és (f) ábrák (szürke rész) nem saját eredményt közölnek. (g) A kísérleti elrendezés vázlata arany nanorészecskék előállítására. (h) Különböző méretű és alakú arany nanorészecskék helyzete a gélben és a róluk készült transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek. Az agaróz gél (0,1 %(m/V) tartalmazta az aranysót (belső anyagfajta, 2,0 mM) és a citrát (külső anyagfajta, 0,1 M) kívülről diffundált a közegbe. A szintézis szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C). (i) A képződött arany nanorészecskék átlagos méretének változása a folyadék-gél határfelülettől mérve (a 37-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2025 Royal Society of Chemistry).

4.2 Diffúzión és ionmigráción alapuló módszer

Legtöbb esetben a csapadékképződés ionok reakciójából alakul ki, így magától értődő kérdés, hogy az elektromos erőtér (az ionok migrációjának elősegítése révén) miként befolyásolja a keletkezett kristályok tulajdonságait merev gélekben. Az általunk választott rendszer a ZIF-8 volt. Vizsgálataink során agaróz gélt készítettünk egy U-alakú csőben 2-metil-imidazollal és kálium-nitráttal (vezető só), majd a gél két végére külön-külön cink-acetátot és 2-metil-

imidazolt tartalmazó oldatot helyeztünk. A kísérleteket galvanosztatikus módban végeztük el, hogy megvizsgáljuk az elektromos erőtér hatását a ZIF-8 képződésére.[42] Az elektromos erőtér fokozta a cink-ionok tömegfluxusát a gélben, ami jelentős hatással volt a ZIF-8 kristályok keletkezésének helyére, méretére és méreteloszlására. Tisztán diffúziós esetben a ZIF-8 képződése a folyadék-gél határfelület közelében kezdődött, és a részecskék mérete fokozatosan nőtt a gélben, hasonlóan, mint más kémiai rendszerben, ahol az anyagtranszport csak diffúzióval valósult meg (**8a. ábra**).[42] Elektromos erőtér alkalmazásával azonban a csapadékképződési zóna meghosszabbodott a katód irányába. Alacsony áramerősség esetén a részecskeméret és a diszperzitás nőtt a gélfelszíntől mért távolság függvényében, míg nagyobb áram esetén ez a trend megfordult, a méret és a diszperzitás csökkent (**8b. ábra**).[42] Túl nagy áramot alkalmazva amorf részecskék képződtek. A röntgendiffrakciós mérések kimutatták, hogy az elektromos erőtér hatására a ZIF-8 mintákban a kristályszerkezet is megváltozott, megjelent egy új diffrakciós csúcs, amely a kristályrács szerkezetének módosulására utal, valószínűleg a szolvens molekulák polarizációja miatt. A jelenség leírására egy matematikai modellt is kidolgoztunk, amely reakció–diffúzió–ionmigrációs folyamatként írja le a ZIF-8 képződését. A modell sikeresen reprodukálta a kísérleti megfigyeléseket, például a csapadékképződési zóna eltolódását és a részecskeméret változását.[42]



8. ábra Elektromos erőtér hatása ((a) $I = 0$ és (b) $I = 5\times10^{-5}$ A) a keletkezett ZIF-8 kristályok eloszlására az agaróz gélt (1 %(m/V), dimetilformamid/H_2O arány: 1:1) tartalmazó U alakú üvegcsőben (fénykép), a ZIF-8 részecskék morfológiájára és méreteloszlására (pásztázó elektronmikroszkópos felvételek alapján). A, B, C és D az agaróz gél azon szegmenseit jelöli, amelyekből a kristályokat 3 nap elteltével kinyertük. A folyamat szobahőmérsékleten ment végbe (21,0 ± 0,5 °C) (a 42-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

5. Csapadékmintázatok vezérlése

MTA doktori munkám egyik sarokköve volt a periodikus csapadékképződés vezérlése különböző kísérleti körülmények változtatásával. A legegyszerűbb és leggyakrabban alkalmazott módszer a mintázatok periodicitásának változtatására a kiindulási anyagok kezdeti koncentrációinak megváltoztatása a kísérletekben. A Matalon–Packter törvény pont ezt a

kapcsolatot írja le. Célunk az volt, hogy egyéb számos módszert és technikát dolgozzunk ki, amivel a makroszkopikus mintázat morfológiája vezérelhető.

5.1 A gél anyagi minőségének és koncentrációjának hatása

Vizsgálatainkban az ezüst(I)-dikromát rendszert vizsgáltuk zselatin és agaróz gélben. Megmutattuk, hogy a gél döntő szerepet játszik a csapadékmintázatok kialakulásában, mivel a gél szerkezete és a benne lévő szennyeződések befolyásolják a gócképződés mértékét. A zselatinban végzett kísérletek periodikus csapadékmintázatot eredményeztek, azonban ha a gélt agarózra cseréltük, periodikus mintázat helyett tűszerű kristályok megjelenését tapasztaltunk a gélben (**9a. ábra**).[43] A hipotézisünk az volt, hogy a zselatin segíti a gócképződést és ezáltal a periodikus struktúra létrejöttét. Vizsgálataink során azt találtuk, hogy zselatin hozzáadása az agarózhoz különböző mintázatokat eredményezett a zselatin koncentrációjától függően. Nagy zselatinkoncentráció (ami elősegíti a gócképződést), periodikus csapadékképződéshez vezetett. Alacsony zselatinkoncentrációnál viszont a gócképződés lassabb volt, így makroszkopikus tű- és lemezszerű kristályaggregátumok alakultak ki.[43] A mintázatok morfológiája a gél típusától és koncentrációjától függően változott.

Ezenfelül megmutattuk, hogy a réz(II)-kromát rendszerben ($Cu^{2+}(aq) + CrO_4^{2-}(aq) \rightarrow CuCrO_4(s)$), ha a kísérleteket agaróz gélben végezzük el, akkor a gél koncentrációjának növelésével a kialakult mintázat távolsági állandója (p) nő (**9b. ábra**).[44] Elképzelésünk az volt, hogy a gélkoncentráció növelése nagyobb belső felületet eredményez és elősegíti a heterogén gócképződést. A hipotézisünk alátámasztására kidolgoztunk egy módosított szolkoagulációs modellt, amely figyelembe veszi a gél tulajdonságát és a keletkezett csapadék mennyiségét. A modell sikeresen reprodukálta a kísérletekben megfigyelt eredményeket.[44]

5.2 A közeg polaritásának hatása

Az elmúlt több mint egy évszázadban a periodikus csapadékképződést csak vizes közegben tanulmányozták. Egyik célunk az volt, hogy megvizsgáltuk a közeg polaritásának hatását a mintázatképződésre. Munkánk során a víz és dimetil-szulfoxid (DMSO) keverékét használtuk oldószerként, változtatva a DMSO térfogatarányát (φ_{DMSO}) a polaritás szabályozására. A DMSO mennyiségének a növelésével az oldószerelegy polaritása csökkent. A mintázatok kialakulását réz(II)-kromát rendszerben vizsgáltuk. Eredményeink szerint tiszta vízben ($\varphi_{DMSO} = 0$) szabályos periodikus csapadékmintázatok alakultak ki. A φ_{DMSO} növelésével (0,1–0,3) a mintázatok morfológiája megváltozott: a csapadékzónák közötti távolság csökkent, és hierarchikus struktúrák jelentek meg (**9c. ábra**).[45] Nagyobb DMSO mennyiség esetén

(φ_{DMSO} > 0,3) kisebb frekvenciájú másodlagos struktúrák alakultak ki, miközben a nagyobb frekvenciájú elsődleges mintázat megmaradt (**9c. ábra**). A jelenség magyarázata, hogy a polaritás hatással van a részecskék zéta-potenciáljára és a részecskék közötti működő kölcsönhatásokra, ami befolyásolja a részecskék stabilitását és csapadékképződését. Kidolgoztunk egy RD modellt, amely jól leírja a megfigyelt mintázatok kialakulását, és összhangban van a kísérleti eredményekkel. Az eredményeink rámutatnak arra, hogy az oldószer polaritása hatékonyan vezérelheti a Liesegang-mintázatok periodicitását és hierarchikus szerkezetét.[45]

5.3 A hőmérséklet hatása

A hőmérséklet az egyik olyan kísérleti paraméter, ami sokrétűen befolyásolhatja egy RD rendszer tulajdonságát, mivel befolyásolja a kémiai anyagfajták diffúziós együtthatóját, a reakciók sebességét és hatással van a gélek belső szerkezetére is. A hőmérséklet hatását a réz(II)-kromát rendszerben vizsgáltuk poliakrilamid gélben. A mintázatok kialakulását különböző hőmérsékleteken (a tartomány 20 és 60 °C között volt) vizsgáltuk és pásztázó elektronmikroszkóppal jellemeztük a keletkezett részecskék méretét és méreteloszlását. A hőmérséklet jelentősen befolyásolja a sávok távolságát és a részecskék átlagos méretét. A hőmérséklet növelésével a zónák közötti távolság nőtt és a mintázat a gélfelszínhez közelebb kezdett kifejlődni (**9d. ábra**).[46] Az eredmények alapján javasoltunk egy hőmérséklet szenzort is, amellyel nyomon lehet követni a közegben létrejött hőmérséklet-ingadozásokat. A jelenség leírására egy RD modellt is kidolgoztunk, amely figyelembe veszi a diffúziós együtthatók és a csapadékképződési küszöb hőmérsékletfüggését. A modell jól reprodukálta a megfigyelt morfológiai változásokat. A kísérletek és szimulációk közötti összhang azt mutatja, hogy a diffúzió és a csapadékképződés kölcsönhatása kulcsfontosságú a mintázatok szabályozásában.[46]

5.4 A mechanikai deformáció hatása

Az elasztikus deformáció hatását is megvizsgáltuk rugalmas gélekben végbemenő periodikus csapadékképződés vezérlésére. A különböző mértékben deformált kétdimenziós géllapokon figyeltük meg a réz(II)-kromát rendszer viselkedését.[47] Az elasztikus deformáció megszüntetése után a keletkezett mintázatok deformálódtak (**9e. ábra**) és a kémiai front tartózkodási helyén drasztikusan megváltozott a külső és belső anyagfajta diffúziós fluxusa, ami azt eredményezte, hogy egy átmeneti tartományban ekvidisztáns csapadékmintázatok jöttek létre. Ez az eredmény arra utal, hogy a kémiai anyagfajták tömegfluxusának, a közeg

mechanikai deformációval megvalósuló változtatásával a mintázat morfológiája befolyásolható.[47]

5.5 Az elektromos erőtér hatása

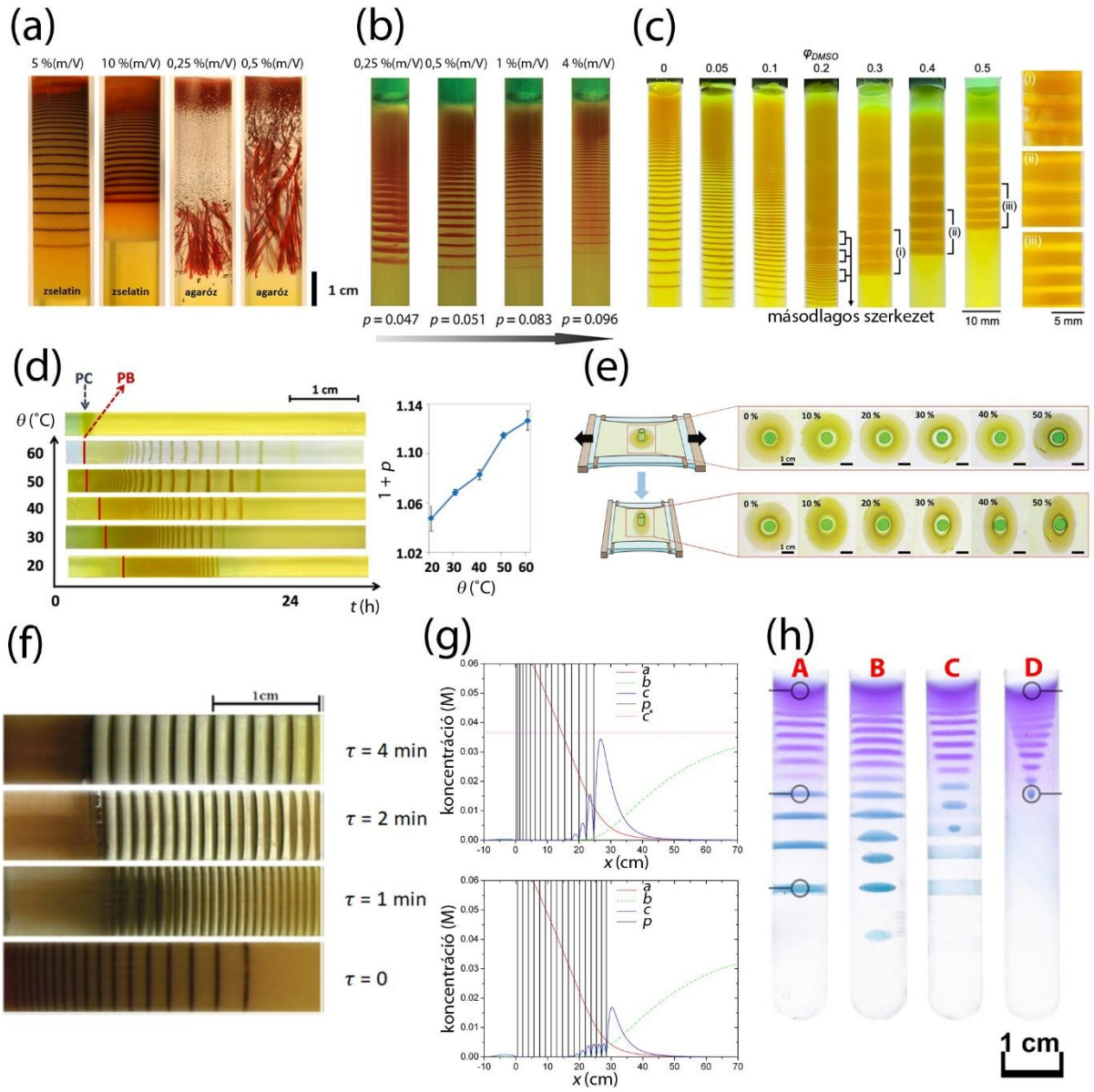
Kísérletileg kidolgoztunk egy olyan módszert, amely elektromos áram segítségével szabályozza a reakciófront mozgását és a csapadékképződést. A reakciófront mozgását az anyagfajták diffúzióján túl befolyásolta az elektromos erőtér által létrehozott ionmigráció, így meghatározva a csapadékképződés helyét és idejét. A kísérletekben bizonyítottuk, hogy az elektromos áram irányának és erősségének változtatásával vezérelhető a mintázatok hullámhossza, valamint bonyolultabb szerkezetek, például periodikus sávok vagy előre tervezett mintázatok is létrehozhatók. Kísérleteinket ezüst(I)-dikromát rendszerben és zselatin gélben végeztük el. Abban az esetben, ha az áram irányának megváltoztatási ideje $t_n = \tau n^2/2$, ahol n pozitív egész szám és τ az időállandó, akkor a keletkezett mintázatok ekvidisztánsok lesznek, és a mintázat hullámhossza arányos az időállandóval (**9f. ábra**).[48] Az eredmények szoros összhangban állnak az elméleti és numerikus előrejelzésekkel, amelyeket a Cahn–Hilliard egyenleten alapuló RD modell segítségével számoltak ki.

5.6 A koagulációs küszöb hatása

A hagyományos Liesegang-mintázatokban a csapadéksávok nem egyenlő távolságra helyezkednek el, hanem a távolságuk egyre nő a gélfelszíntől távolodva, amit a diffúziós front mozgása határoz meg. A kutatás célja ennek a mintázatképződésnek a szabályozása volt oly módon, hogy a koagulációs küszöböt térben és/vagy időben változtatjuk.[49] A módszer hatékonyságát numerikus számításokkal támasztottuk alá, amely egy szolkoagulációs modellt használt. Ha a szimulációkban állandó koagulációs küszöböt alkalmaztunk, akkor Liesegang-mintázatot kaptunk (**9g. ábra** – felső rész). Azonban, ha a küszöb megfelelő módon csökken térben vagy időben, ekvidisztáns mintázatot lehetett előállítani.[49] Erre kidolgoztunk egy négy lépéses módszert: először meghatároztuk a kívánt hullámhosszt (a sávok közötti távolságot), majd szimulációval követtük a köztitermék koncentrációcsúcsának mozgását. Ezután meghatároztuk a szükséges koagulációs küszöbértékeket időben vagy térben, és exponenciális függvényt illesztettünk az adatokra. Végül új szimulációban alkalmaztunk olyan függvényt, amely ezt a koagulációs küszöbértéket írja le; ez ekvidisztáns mintázatok létrejöttét eredményezte (**9g. ábra** – alsó rész). Azonban, ha a koagulációs küszöb csökkenése a függvény által előírt mértéknél gyorsabb volt, akkor ez inverz mintázatot eredményezett, ahol a csapadékzónák távolsága csökkent a gélfelszíntől mért távolság függvényében.[49]

5.7 A reakcióedény falának hatása

A periodikus csapadékképződés során a diffúziós síkfront mögött eddig csak párhuzamos csapadéksávokat vagy helikoidokat figyeltek meg. Kidolgoztunk egy olyan módszert, amely segítségével a síkfront mögött csapadékellipszoidokat és csapadékgömböket lehet kialakítani ZIF-67 rendszerben.[50] A kísérletek során a kobalt(II)-szulfátot tartalmazó agaróz géloszlop tetejére 2-metil-imidazol oldatot helyeztünk. Az figyeltük meg, hogy boroszilikát kémcsövekben főként párhuzamos sávok képződtek, de alacsony valószínűséggel (~10%) csapadékellipszoidok és gömbök is kialakultak. Azt feltételeztük, hogy a jelenség hátterében a kobalt–2-metil-imidazol komplex pozitív töltésének és az üveg negatív töltésű felszínének kölcsönhatása áll, amely lokális koncentrációcsökkenést idéz elő az üveg falánál. Ennek hatására a csapadék a cső középvonalában kezd kialakulni ellipszoid vagy gömb alakban a kobalt–2-metil-imidazol komplexből, mint köztitermékből. A csapadékképződés vezérlésére különféle kémiai felületkezeléseket alkalmaztunk az üvegcsövek belső felszínén. Ha az egyik felületet piranha-oldattal és a másik felületet piranha-oldattal, majd nátrium-hidroxiddal kezeltük, az üvegcsövekben a csapadékellipszoid vagy gömb előfordulási valószínűsége jelentősen nőtt. Különösen nagy volt ez a valószínűség (~90%), ha az üveg felületét kitozánnal módosítottuk (**9h. ábra**).[50] Ez azért volt lehetséges, mert a kitozánhoz nagy affinitással koordinálódnak a kobalt(II)-ionok. A pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok igazolták, hogy a gömbszerű csapadékszerkezetekben a részecskeméret kisebb szórást mutatott, mint a párhuzamos sávokban képződött kristályok. A megfigyelés alátámasztására egy RD modellt dolgoztunk ki, amely figyelembe vette a kobalt komplex reverzibilis adszorpcióját az üveg felületére. A numerikus szimulációk megerősítették a kísérletekben megfigyelt eredményeket, megmutatva, hogy a felületi kölcsönhatások hogyan vezethetnek szimmetriasértéshez és így ellipszoid vagy gömb alakú csapadékalakzatok kialakulásához a síkfront mögött.[50]



9. ábra Periodikus csapadékmintázatok vezérlése. (a) Az ezüst(I)-dikromát periodikus csapadékképződése 1 hét után különböző koncentrációjú zselatin és agaróz gélben. A külső (ezüst-nitrát) és belső (kálium-dikromát) anyagfajta koncentrációja 0,25 M és 0,0036 M volt. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (20,2 ± 0,4 °C) (a 43-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2009 Elsevier). (b) Réz(II)-kromát periodikus mintázatának vezérlése az agaróz gél koncentrációjának a változtatásával. A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta koncentrációja 0,50 M és 0,01 M volt (a 44-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2012 American Chemistry Society). (c) A közeg (1,00 %(m/V) agaróz gél) polaritásának hatása réz(II)-kromát rendszerben különböző DMSO térfogatarányok (φ_{DMSO}) alkalmazásával. A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta koncentrációja 0,50 M és 0,10 M volt. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 45-ös hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve). (d) A hőmérséklet hatása réz(II)-kromát periodikus csapadékképződésére poliakrilamid gélben. A mintázatok (bal kép) és a távolsági állandó hőmérsékletfüggése (jobb kép). PC: folyadék-gél határfelület, PB: az első csapadékzóna keletkezésének a helye. A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta koncentrációja 1,00 M és 0,01 M volt (a 46-os hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve). (e) Mechanikai deformáció hatása a réz(II)-kromát periodikus csapadékképződésére poliakrilamid gélben. A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta koncentrációja 1,00 M és 0,01 M volt. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 47-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2020 Wiley). (f) Elektromos áram (I = 500 μA) periodikus váltakozásával előállított ekvidisztáns csapadékmintázatok ezüst(I)-dikromát rendszerben zselatin gélben (6 %(m/V)). A külső (ezüst-nitrát)

és belső (kálium-dikromát) anyagfajta koncentrációja 2,5 M és 0,0036 M volt. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 48-as hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2008 American Physical Society). (g) Liesegang- (felső kép) és ekvidisztáns mintázat előállítása numerikus szimulációkban. A Liesegang-mintázatnál a koagulációs küszöb állandó volt. Ekvidisztáns mintázatok esetében a koagulációs küszöb előre meghatározott függvény szerint csökkent időben vagy térben (a 49-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2008 Royal Society of Chemistry). (h) A reakcióedény-fal kezelésének és kémiai módosításának hatása a kialakult ZIF-67 csapadékmintázatokra. A: kezeletlen boroszilikát kémcső, B: piranha-oldattal kezelt boroszilikát kémcső, C: piranha-oldattal és nátrium-hidroxiddal kezelt boroszilikát kémcső, és D: kitozánnal módosított boroszilikát kémcső. A mintázatképződés szobahőmérsékleten ment végbe (22,0 ± 0,5 °C) (a 50-es hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

6. Helikoidális és helikális csapadékmintázatok kialakulása

A helikoidális és helikális struktúrák a természetben igen gyakoriak. A helikoid matematikai érdekessége, hogy ez egy minimálfelület, a katenoid és síkfelület mellett. A kémcsövekben (géloszlopban) elvégzett kísérletek során a hagyományos Liesegang-zónák mellett többször figyeltek meg helikoidális mintázatképződést, amelyek csavarodott struktúrák formájában jelentek meg a gélben. A mintázatképződés érdekessége, hogy a helikoidális csapadékstruktúra sík diffúziós front mögött alakul ki, valamilyen szimmetriavesztés következtében. Az eddigi uralkodó elképzelés az volt, hogy a helikoidális mintázatok megjelenése a kezdeti feltételben meglévő aszimmetria és a kémcső falának hatása miatt alakulnak ki.[51,52] Munkánk során részletesen tanulmányoztuk a réz(II)-kromát rendszerben kialakuló helikoidális és helikális csapadékstruktúrákat (**10a. ábra**).[14,53] A kísérleteket agaróz gélben végeztük el és vizsgáltuk a mintázatok kialakulását meghatározott kezdeti koncentrációt alkalmazva a külső ($[Cu^{2+}]$ = 0,5 M) és belső anyagfajtára ($[CrO_4^{2-}]$ = 0,01 M). A kémcsövek átmérője (d) kulcsfontosságú paraméter volt, amely jelentősen befolyásolta a mintázatok típusát (**10b. ábra**).[14] A megfigyelések szerint kis átmérő esetén (d < 4,0 mm) csak szabályos Liesegang-zónák alakultak ki, helikális mintázatok nem jelentek meg. Nagyobb átmérő esetén ($d \geq$ 4,0 mm) a helikoidális mintázatok valószínűsége (P_H) nőtt, elérve a maximumát (P_H = 0,7) 16 mm-es átmérőnél. Nagyobb átmérőknél (d > 16 mm) a helikális mintázatok valószínűsége csökkent, mivel összetettebb struktúrák, például dupla vagy tripla helikoidális, illetve rendezetlen mintázatok jelentek meg. A kísérletekben a jobb- és balsodrású helikoidális mintázatok kialakulásának a valószínűsége azonos volt. Pásztázó elektronmikroszkóppal megvizsgálva a csapadék ~1 μm nagyságú akirális építőelemekből (tüskés gömb alakú részecskék) állt (**10c. ábra**).[54] Fontos kísérleti paraméter volt a gél anyagi minősége és koncentrációja, amivel a helikoidális mintázatok kialakulásának a valószínűségét vezérelni lehetett.[55] Vizsgáltuk a hőmérséklet hatását is; azt tapasztaltuk, hogy alacsonyabb hőmérsékleten a helikoidális

mintázatok kialakulásának a valószínűsége csökkent. Ez arra utal, hogy a rendszerben a termikus fluktuációknak fontos szerep jut.

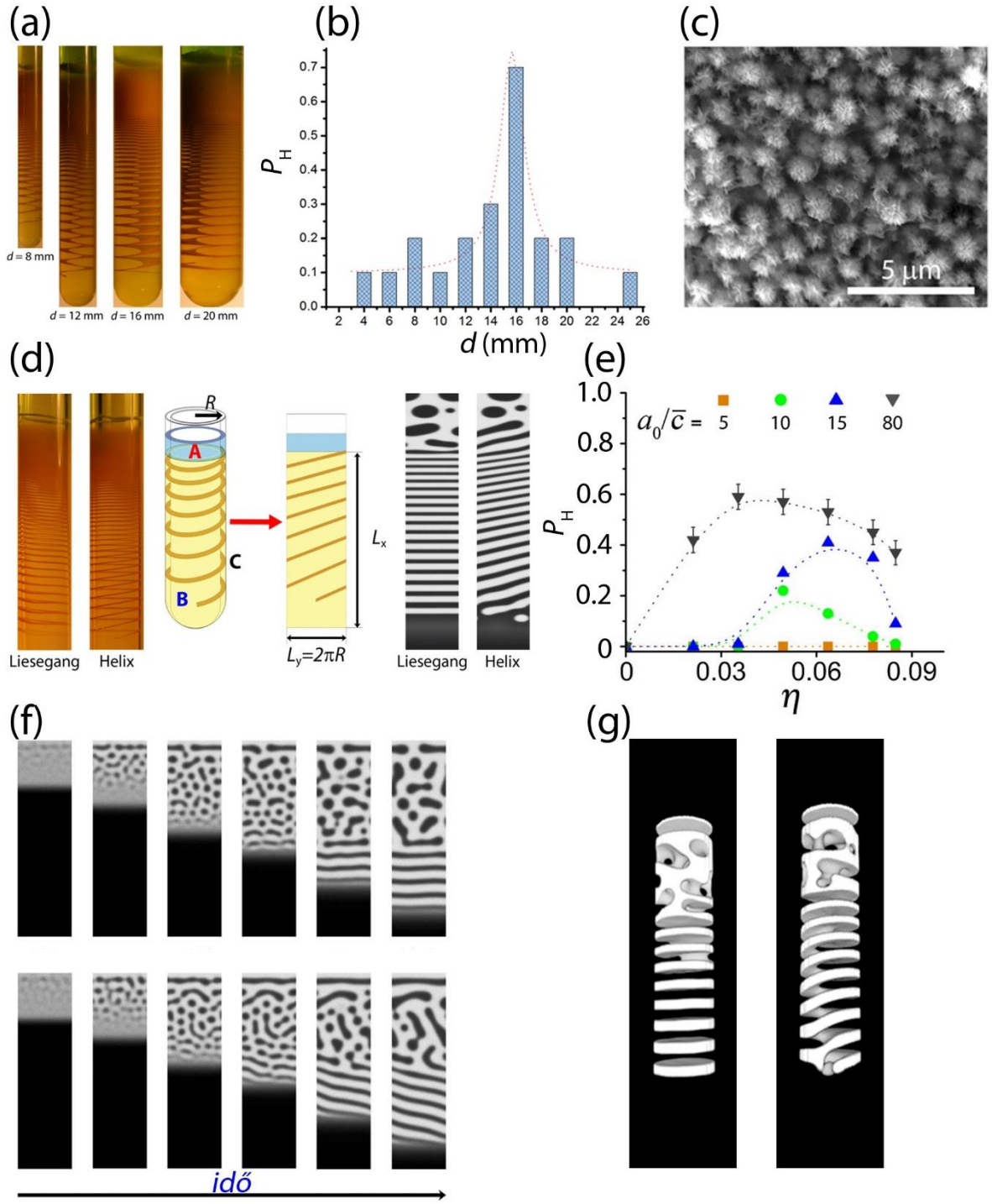
Ezen kísérletekben „cső-a-csőben" rendszert is alkalmaztuk, amely lehetővé tette a helikális struktúrák kialakulásának a vizsgálatát és a mintázatok modellezését kétdimenziós tartományként. A kísérletekben a mintázatképződés két (különböző átmerőjű) kémcső közötti gélhengerpaláston ment végbe. Ez a megközelítés leegyszerűsítette a szimulációkat, miközben a valós háromdimenziós rendszerek viselkedését is jól tükrözte (**10d. ábra**).[14,53]

A jelenség megértéséhez kidolgoztunk egy RD modellt, ami a Cahn–Hilliard egyenletet használta a csapadékképződés modellezésére, amelyet zajjal egészítettünk ki, hogy a kísérleti rendszerekben jelen lévő fluktuációkat is figyelembe vegye:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\lambda(p - p^3 - \sigma\Delta p) + kab + \beta\sqrt{p}, \tag{16}$$

ahol β egy $[-\eta, \eta]$ tartományba eső egyenletes eloszlású véletlen szám és η a zaj amplitúdója.[14] A „cső-a-csőben" kísérletek elméleti leírásához a háromdimenziós csövet egy kétdimenziós tartományként modelleztük, amelynek szélessége $L_y = 2\pi R$ (ahol R a hengerpalást sugara), hossza pedig a cső hosszával egyenlő (L_x). A szimulációk során periodikus peremfeltételeket alkalmaztunk az *y* irányban, míg az *x* irányban a nullfluxus peremfeltételek érvényesültek. A kezdeti feltételek a kísérleti elrendezést tükrözték: a külső anyagfajta koncentrációja állandó maradt a határfelületen, míg a belső anyagfajta homogén eloszlású volt a kétdimenziós tartományban. A periodikus határfeltételek miatt, ha az oldalakra merőleges és egymással párhuzamos zónákat kaptunk a szimulációk során, az megfelelt a hagyományos Liesegang-struktúrának. Azonban ha a szimuláció ferde zónákat eredményezett, az a helikális mintázatképződésnek felelt meg (**10d. ábra**). A kísérletek és szimulációk eredményei összhangban voltak, és az alább részletezett kulcsfontosságú megállapításokat hozták.

A numerikus szimulációkban is megmutattuk, hogy a helikális mintázatok csak egy kritikus sugár felett jelentek meg. A helikális mintázatok kialakulásának valószínűsége nőtt a sugár növekedésével, elérve egy maximumot, majd csökkent (**10e. ábra**).[14] A külső és belső anyagfajta koncentrációja szintén befolyásolta a mintázatok kialakulását. Nagyobb koncentrációk esetén a helikális mintázatok kialakulásának a valószínűsége nőtt. A zaj hozzáadása a modellhez kulcsfontosságú volt a helikális mintázatok megjelenésének leírásában. A zaj nélküli modellek csak a hagyományos Liesegang-zónákat reprodukálták, míg a zaj beépítése lehetővé tette a helikális mintázatok modellezését. A zaj amplitúdójának növelésével a helikális mintázatok kialakulásának a valószínűsége nőtt, majd egy érték fölött ez a valószínűség csökkent. Ez a tény azt feltételezi, hogy a kis zaj nem elégséges a síkfrontban



10. ábra Helikoidális mintázatok keletkezése. (a) Réz(II)-kromát helikoidális mintázat kialakulása agaróz gélben (1,0 %(m/V)) különböző átmérőjű kémcsövekben és (b) a helikoidális mintázatok képződésének valószínűsége (P_H) a kémcső átmérőjének függvényében. A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta kezdeti koncentrációja 0,50 M és 0,01 M volt. A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el (22,0 ± 0,5 °C) (a 14-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2013 American Physical Society). (c) A helikális struktúrát alkotó részecskék pásztázó elektronmikroszkópos felvétele (az 54-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2013 Elsevier). (d) A vékony gélpalást átalakítása a „cső-a-csőben" kísérletben kétdimenziós tartománnyá (középső kép). Liesegang-gyűrűk és helikális mintázat a „cső-a-csőben" kísérletben (bal oldali képek). A külső (réz(II)-klorid) és belső (kálium-kromát) anyagfajta kezdeti koncentrációja 0,50 M és 0,01 M volt. A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el (22,0 ± 0,5 °C). Liesegang és helikális mintázat numerikus szimulációja a Cahn–Hilliard egyenletet alkalmazva (bal oldali képek, $a_0 = 80$ (külső anyagfajta kezdeti koncentrációja), $b_0 = 1$ (belső anyagfajta kezdeti koncentrációja), $\lambda = 0{,}2$, $\sigma = 0{,}8$, $\eta = 0.05$ és $L_y = 64$). (e) A helikoidális mintázatok

képződésének valószínűsége (P_H) numerikus szimulációkban a zaj amplitúdójának függvényében. (f) Liesegang (felső kép) és helikális (alsó kép) mintázat kialakulásának időbeli fejlődése numerikus szimulációkban ($a_0 = 60$, $b_0 = 1$, $\lambda = 0{,}2$, $\sigma = 0{,}8$, $\eta = 0.02$ és $L_y = 64$). (g) A Liesegang és helikoidális mintázat háromdimenziós numerikus szimulációja a Cahn–Hilliard egyenletet alkalmazva ($a_0 = 80$, $b_0 = 1$, $\lambda = 0{,}2$, $\sigma = 0{,}8$, $\eta = 0.05$ és $L_y = 64$) (a 14-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2013 American Physical Society).

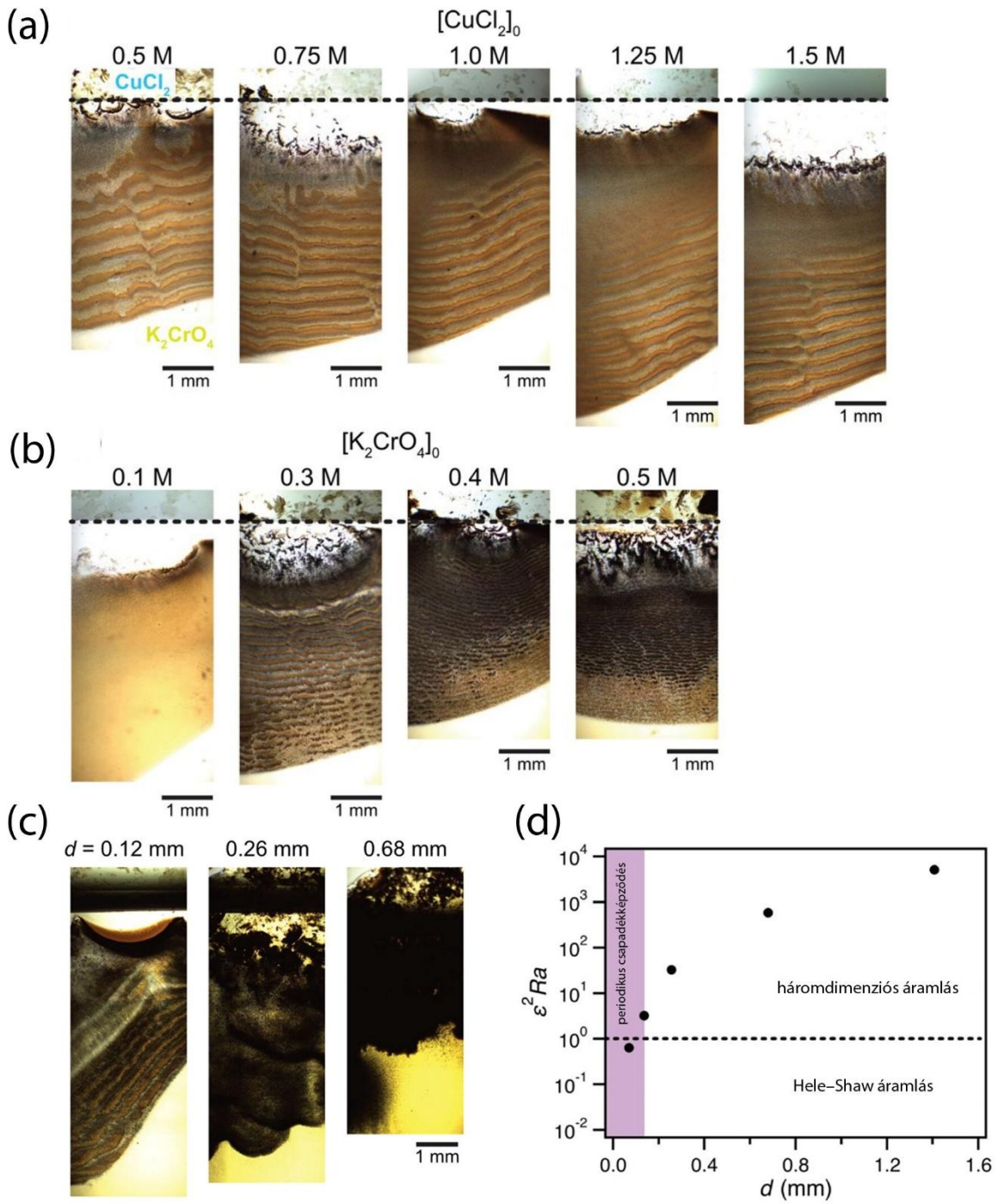
az aszimmetria kialakításához és fenntartásához, a nagyobb zaj pedig destabilizálja a kialakult mintázatot.[14] A **10f. ábra** szemlélteti egy Liesegang- és helikális mintázat kialakulását a szimulációkban; látható, hogy a mintázat sorsa a folyamat elején pecsételődik meg, ahol a fluktuációk együttes eredményeként jöhet létre a szimmetriasértés és ennek eredményeként a makroszkopikus helikális mintázat.

A „cső-a-csőben” kísérletek modellezése kétdimenziós tartományként pontosan tükrözte a háromdimenziós rendszerek viselkedését, miközben jelentősen csökkentette a számítási időt. A szimulációk eredményei megegyeztek a kísérleti megfigyelésekkel, például a helikális mintázatok valószínűségének függésével a cső sugarától. A háromdimenziós szimulációk, bár számításigényesek voltak, szintén igazolták a helikális mintázatok létezését (**10g. ábra**). A kétdimenziós modell azonban elegendőnek bizonyult a legtöbb kísérleti eredmény leírásához. Az eredményeink rávilágítottak arra, hogy a zaj kulcsszerepet játszik a komplex mintázatok, például a helikoidális/helikális struktúrák megjelenésében.[14]

7. Periodikus csapadékképződés vékony folyadékrétegben

A Liesegang-jelenség több mint százéves története során, a mintázat kialakításához mindig merev géleket alkalmaztak. A gélek porózus szerkezetük miatt megakadályozzák a hidrodinamikai instabilitás kialakulását és a részecskék ülepedését a közegben. Igazoltuk, hogy ezek a mintázatok merev gél nélkül, vékony, vízszintesen orientált folyadékfázisban is létrehozhatók. A kísérleteket egy vízszintesen orientált Hele-Shaw cellában végeztük el, amelyben a folyadékréteg vastagsága 70 μm volt. A kutatás során különböző csapadékrendszerekben is vizsgáltuk a jelenséget: réz(II)-kromát, ezüst(I)-dikromát, valamint ZIF-8 rendszerben.[56] A réz(II)-kromát rendszerben mind a négy Liesegang szabály (távolságtörvény, időtörvény, szélességtörvény és Matalon–Packter törvény) érvényesült, bizonyítva, hogy a periodikus mintázatképződés nem igényel feltétlenül gélt (**11a. ábra**).[56] Az ezüst(I)-dikromát esetében tisztán folyadékközegben nem keletkezett periodikus szerkezet, csak tűszerű kristályok. Ugyanakkor, ha a folyadékba kis mennyiségű zselatin került, a mintázatok egyre periodikusabbá váltak a zselatin koncentrációjának növelésével. Ez arra utal, hogy a zselatin elősegíti a heterogén gócképződést (zselatin és az ezüstionok közötti

komplexképződés révén), ami elengedhetetlen a periodikus szerkezet kialakulásához. A ZIF-8 rendszerben szintén sikerült periodikus mintázatot létrehozni a Hele-Shaw cellában. Az eredmények a jelenség univerzalitását támasztják alá (tehát különböző kémiai rendszerekben is megvalósítható a gélnélküli periodikus csapadékképződés).[56]



11. ábra Periodikus csapadékképződés Hele-Shaw cellában a réz(II)-kromát rendszerben. (a) A külső anyagfajta (réz(II)-klorid) kezdeti koncentrációjának hatása a kialakult mintázatra. A belső anyagfajta (kálium-kromát) kezdeti koncentrációja 0,20 M volt. (b) A belső anyagfajta kezdeti koncentrációjának hatása a kialakult mintázatra. A külső anyagfajta kezdeti koncentrációja 1,00 M volt. A szaggatott vonal a Hele-Shaw cella szélét jelzi és

folyadékréteg vastagsága a cellában 70 μm volt. (c) A folyadékréteg vastagságának hatása a kialakult mintázatra. A külső és belső anyagfajta kezdeti koncentrációja 1,00 M és 0,20 M volt. (b) A Rayleigh–Darcy-szám ($\varepsilon^2 Ra$) változása a cella vastagságának (d) a függvényében. A lila négyzet azt a régiót jelöli, ahol a periodikus mintázat alakult ki. A szaggatott vonal a Hele-Shaw és a háromdimenziós áramlás határát jelöli. A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el (22,0 ± 0,5 °C) (az 56-os hivatkozás alapján a Creative Commons Nevezd meg! licenc feltételei szerint újraközölve).

Egy másik jelentős eredmény a kritikus rétegvastagság meghatározása volt. A kísérletekben 70 és 120 μm közötti rétegvastagságban még kialakul a periodikus szerkezet, de vastagabb rétegekben már nem, csupán homogén csapadékképződés történt a konvekció és a részecskék ülepedése miatt (**11b. ábra**).[56] A Rayleigh–Darcy-szám ($\varepsilon^2 Ra$, ahol ε a cellára jellemző geometriai paraméter és Ra a Rayleigh-szám) számításával megmutattuk, hogy a közeg viszkozitása és a cella geometriája kulcsszerepet játszik az instabilitások megelőzésében. A periodikus mintázat képződése akkor szűnt meg, amikor a Rayleigh–Darcy-szám egynél nagyobb volt, ami a háromdimenziós áramlás létrejöttére utal a közegben, így meggátolva a periodikus struktúra megjelenést és fennmaradást (**11c. ábra**).[56] Összességében az eredményeink megdöntik azt a több mint százéves felfogást, hogy a Liesegang-jelenség kizárólag porózus, merev közegben jöhet létre.

8. Csapadékhullámok

Az elmúlt húsz évben számos olyan csapadékrendszert fedeztek fel, amelyben a külső anyagfajta feleslegében a képződő csapadék komplexképződés révén feloldódik:[57,58,59]

$$\mathrm{A(aq) + B(aq) \rightarrow P(s)}, \quad (17)$$

$$\mathrm{A(aq) + P(s) \rightarrow C(aq)}, \quad (18)$$

ahol C(aq) a keletkezett komplex. Erre példa a kobalt(II)-ionok és ammónium-hidroxid rendszer.[57] Ekkor a keletkezett csapadék zónák a külső anyagfajta diffúziós frontja mögött feloldódnak, és a zónarendszer látszólagosan mozog a géloszlopban. Kezdetben az volt a célunk, hogy egy új, hasonló rendszert vizsgáljunk, és a választás az alumínium(III)-hidroxid rendszerre esett. Az alumínium(III)-ionokat a gél tartalmazta, és külső anyagfajtaként nátrium-hidroxidot alkalmaztunk. Az alumínium(III)-ionok amfoter viselkedése miatt sikerült mozgó csapadékzónát előállítani a géloszlopban és kétdimenziós radiális elrendezésben is.[60,61] Megmutattuk, hogy a kémhatás változtatásával a körszimmetrikus zóna alakja módosítható volt,[60] illetve ha a külső anyagfajta mennyisége lecsökkent a tartályban, akkor a diffúziós front mögött alumínium(III)-hidroxid-gyűrűk jelentek meg.[61]

A szisztematikus vizsgálat eredményeként felfedeztünk egy teljesen új viselkedést a csapadékrendszerekben. Az eddigi csapadékképző rendszerekre jellemző statikus mintázatokkal szemben az alumínium(III)-hidroxid rendszerben dinamikusan változó struktúrák, kémiai hullámok alakultak ki a keletkezett csapadékrétegben.[62] A kísérletekben a belső anyagfajtaként használt alumínium(III)-klorid, hasonlóan az előző kísérletekhez, homogénen oszlott el az agaróz gélben, míg a külső anyagfajta oldata (nátrium-hidroxid) a gél felszínére került. A lényeges különbség az volt, hogy a mintázatképződést nem kémcsőben (géloszlop), hanem Petri-csészében (gélkorong) vizsgáltuk. A két kiindulási anyagfajta reakciója és diffúziója miatt alumínium(III)-hidroxid csapadék keletkezett ($Al^{3+}(aq) + 3OH^{-}(aq) \rightarrow Al(OH)_3(s)$), amely a lúg feleslegében komplexképződéssel feloldódott ($Al(OH)_3(s) + OH^{-}(aq) \rightarrow [Al(OH)_4]^{-}(aq)$). A keletkezett csapadékréteg fokozatosan lefelé mozgott a gélkorongban és a vastagsága növekedett (~ 10 μm-ről ~ 300 μm-re). Pár perccel a reakció indítása után, a csapadékrétegben a Belousov–Zsabotyinszkij reakcióban keletkező hullámokhoz (spirálok, dupla spirálok és céltábla mintázat) igen hasonló önszerveződést figyeltünk meg (**12a. ábra**).[62] A hullámok terjedése a vékony csapadékrétegben ment végbe és merőleges volt a diffúziós síkfrontra. A spirálok száma idővel növekedett, majd a hullámok sebessége fokozatosan csökkent, és körülbelül egy óra elteltével a mintázat „megfagyott”.

A megfigyelt önszerveződési jelenség univerzalitását támasztja alá az a tény, hogy másik két csapadékrendszerben is megfigyeltük ezeket a dinamikus struktúrákat (**12b.** és **12c. ábra**).[63,64] Ez a két rendszer a cink-hidroxid:

$$Zn^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Zn(OH)_2(s), \quad (19)$$

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(aq), \quad (20)$$

és higany-jodid volt:

$$Hg^{2+}(aq) + 2I^{-}(aq) \rightarrow HgI_2(s), \quad (21)$$

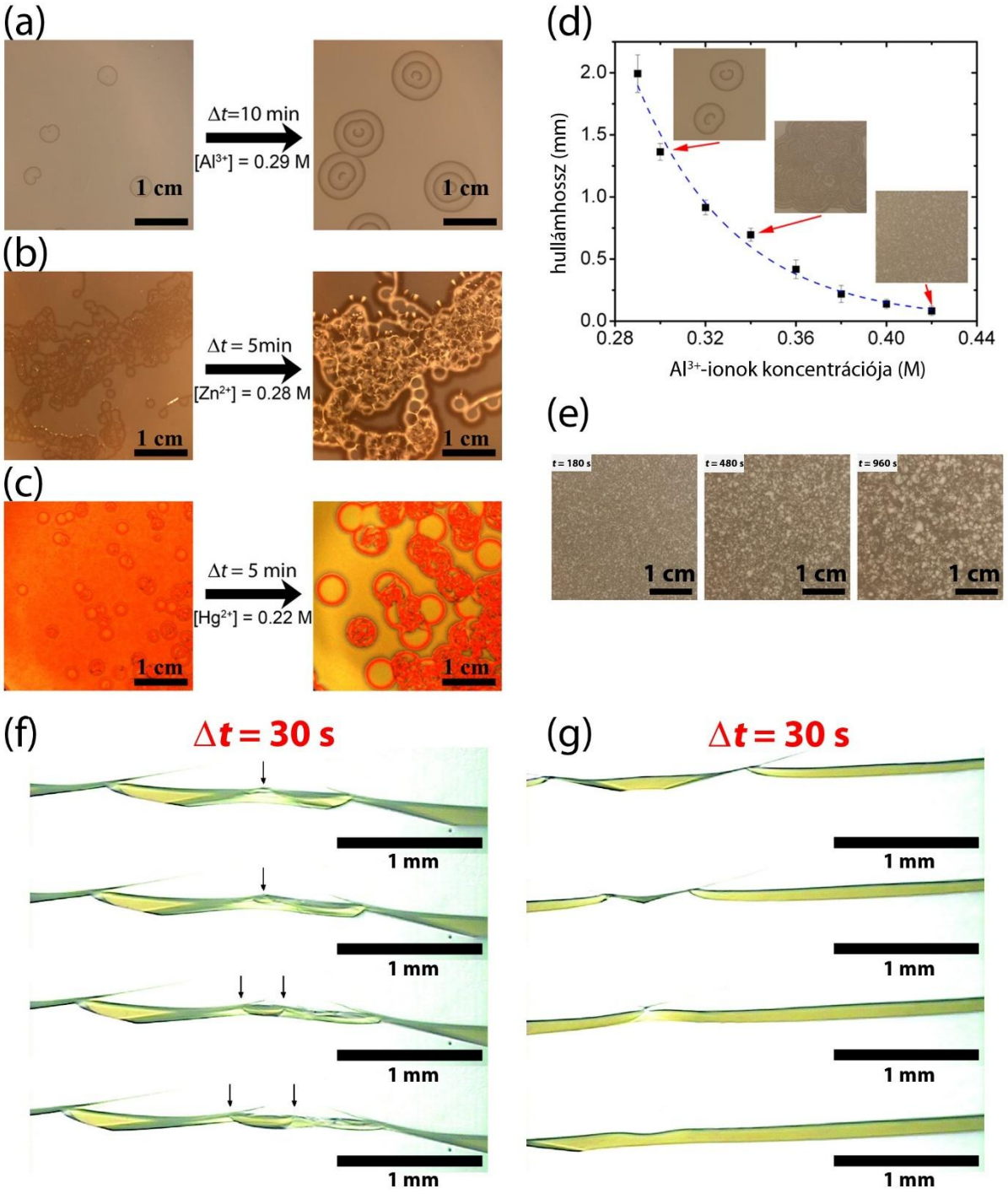
$$HgI_2(s) + 2I^{-}(aq) \rightarrow [HgI_4]^{2-}(aq). \quad (22)$$

A negyedik általunk vizsgált rendszer az ón-hidroxid volt ($Sn^{2+}(aq) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow Sn(OH)_2(s)$, $Sn(OH)_2(s) + 2OH^{-}(aq) \rightarrow [Sn(OH)_4]^{2-}(aq)$), és ellentétben a hullámjelenséggel, itt csak kémiai frontot figyeltünk meg gélfázisban.[65] Vékony folyadékrétegben (Hele-Shaw cellában, aminek a vastagsága 70 μm volt) viszont fragmentált mintázatképződést tapasztaltunk.

Az alumínium(III)-hidroxid rendszerben a mintázat hullámhossza arányos volt az alumínium(III)-ionok koncentrációjával (**12d. ábra**).[62] Kis koncentráció ($[Al^{3+}] < 0.29$ M) esetén nem alakultak ki a kémiai hullámok. Növelve az alumínium(III)-ionok koncentrációját a hullámhossz csökkent és a hullámkeltő centrumok száma nőtt ($0.28 \text{ M} \leq [Al^{3+}] \leq 0.42$ M). A koncentráció további növelése esetén ($[Al^{3+}] > 0.44$ M) a hullám viselkedés eltűnt és időben durvuló mintázatképződést tapasztaltunk (egyre növekvő csapadékpöttyök, **12e. ábra**). Ezt a durvulást a Cahn–Hilliard egyenleten alapuló fázisszeparációs modellel tökéletesen jellemezni tudtuk.[66]

Fontos kutatási irány volt a hullámok morfológiájának megfigyelése és vizsgálata. A Belousov–Zsabotyinszkij reakcióban keletkező hullámok homogén közegben alakulnak ki, szemben a csapadékhullámokkal. Kísérleteket végeztünk vékony (~1 mm vastagságú) gélréteget használva, és a hullámképződést oldalnézetből tanulmányoztuk. A vékony csapadékréteg sajátos szerkezettel rendelkezett.[62] A **12f. ábra** egy hullámterjedést mutat oldalnézetből, megfigyelhető, hogy a felülnézetből megfigyelt hullámok nem mások, mint a csapadékéleken mozgó heterogén frontok. A csapadékhullámok, más fizikai hullámokhoz hasonlóan, képesek megsemmisülni, egy ilyen folyamatot mutat be a **12g. ábra**.[62]

A hullámok sebességét vizsgálva azt állapítottuk meg, hogy azok szuperdiffúzióval mozogtak. Ez azt jelenti, hogy a $x \sim t^{\gamma}$ kifejezésben, ahol x a hullám pozíciója, a γ hatványkitevő 0,5-nél nagyobb.[67] Ez érdekes megfigyelés egy olyan rendszerben, ahol az anyagfajták transzportja csak diffúzióval valósulhat meg. Utóbbi jelenséget még sok kérdés övezi, és alkalmasint fontos szerepe van a keletkezett csapadékrétegek szemipermeábilis tulajdonságának.[68,69]



12. ábra Kémiai csapadékhullámok különböző rendszerekben. Kémiai csapadékhullámok (a) alumínium(III)-hidroxid, (b) cink(II)-hidroxid és (c) higany(II)-jodid rendszerekben 1,0 %(m/V) agaróz gélben (Petri-csészében). A mintázatképződést felülről figyeltük meg. A külső anyagfajták kezdeti koncentrációja (a) és (b) 2,50 M (nátrium-hidroxid) és (c) 1,00 M (kálium-jodid) volt. (d) A kémiai hullámok hullámhosszának függése a belső anyagfajta (alumínium(III)-klorid) kezdeti koncentrációjától az alumínium(III)-hidroxid rendszerben. Az ábrák (2 cm × 2 cm) a kísérletek megkezdése után 12 perccel mutatják a mintázat szerkezetét. A külső anyagfajta (nátrium-hidroxid) kezdeti koncentrációja 2,50 M. Az ábrák mérete (a 63-as hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2014 American Chemical Society) (e) A csapadékmintázat időbeli fejlődése a reakciózónában az alumínium(III)-hidroxid rendszerben 1,0 %(m/V) agaróz gélben (Petri-csészében). A külső (nátrium-hidroxid) és belső (alumínium(III)-klorid) anyagfajta koncentrációja 2,50 M és 0,52 M volt (a 66-os hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2009 American Physical Society). (f) Csapadékhullám képződése egy aktív centrumból (oldalnézet) és (g) csapadékhullámok megsemmisülése (oldalnézet). Az agaróz géllemez (vastagsága 1 mm) 0,30 M alumínium(III)-kloridot tartalmazott. A külső anyagfajta (nátrium-hidroxid) koncentrációja 2.50 M volt. A

képeket optikai mikroszkóppal készítettük és a felvételek között eltelt idő 30 másodperc volt (a 62-es hivatkozás alapján, engedéllyel újraközölve, © 2007 American Chemical Society). A kísérleteket szobahőmérsékleten végeztük el (22,0 ± 0,5 °C).

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom egyetemi témavezetőimnek, *Tóth Ágotának* (SzTE) és *Horváth Dezsőnek* (SzTE), akik bevezettek a nemlineáris kémiai dinamika műhelytitkába. Nélkülük ez doktori értekezés nem készülhetett volna el. Köszönöm *Turányi Tamásnak* (ELTE), hogy a doktori munkám témavezetője volt és egy teljesen más tudományterületet ismertetett meg velem. Köszönöm *Mészáros Róbertnek* (ELTE) és *Leelőssy Ádámnak* (ELTE), hogy a légkörkémiai kutatásokat doktori védésem után is együtt művelhettük. Köszönettel tartozom *Izsák Ferencnek* (ELTE) és *Rácz Zoltánnak* (ELTE) azért, hogy bevezettek a matematika és fizika speciális területére, és az évek során folytatott közös munkáért. Köszönöm *Bartosz Grzybowski*-nak (Northwestern University) azt a közel három évet, amelyet a laborjában fiatal kutatóként eltölthettem és hogy bevezetett a nanokémiába.

Köszönöm külföldi kollegáimnak, *Daishin Ueyama*-nak (Musashino University, Japán), *Federico Rossi*-nak (University of Siena, Olaszország), *Nobuhiko Suematsu*-nak (Meiji University, Japán), *Hideyuki Nakanishi*-nek (Kyoto Institute of Technology, Japán), *Bilge Baytekin*-nek (Bilkent University, Törökország), *Mazen Al-Ghoul*-nak (American University of Beirut, Libanon) és *Eugenia Kumacheva*-nak (University of Toronto, Kanada), a közös munkát. Köszönettel tartozom, *Büki Andrásnak* (ELTE), *Volford Andrásnak* (BME), *Szalai Istvánnak* (ELTE) és *Schuszter Gábornak* (SzTE) a közös munkát és a sok tudományos diszkussziót. Köszönöm közvetlen kollegáim támogatását, *Noszticzius Zoltánét* (BME) *Wittmann Marianét* (BME) és *Kály-Kullai Kristófét* (BME).

Köszönöm a kutatócsoportom volt és jelenlegi tagjainak, különösen *Holló Gábornak* (University of Lausanne), *Hugh Shearer Lawson-nak* (BME), *Német Norbertnek* (BME) és *Masaki Itatani-nak* (Hokkaido University), a támogatásukat, kitartásukat és kemény munkájukat. Köszönöm *Lendvay Györgynek* (HUN-REN TTK) és *Gáspár Vilmosnak* (DE, ELTE) a közel két évtizedes támogatásukat és lelkesítésüket. Köszönettel tartozom a *Fizikai Tanszék* és a *Fizika Intézet* munkatársainak és vezetőinek a mindekori támogatásukért.

Végül köszönöm a családom támogatását és az inspirációt, köszönöm *Édesanyámnak*, *feleségemnek*, *Szalai Istvánnak* és *Mészáros Blankának*, hogy átolvasták a doktori értekezésemet és javaslataikkal segítették jobbá tenni.

Hivatkozások

(1) Epstein, I. R.; Showalter, K. Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Patterns, and Chaos. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (31), 13132–13147. https://doi.org/10.1021/jp953547m.

(2) Turing, A. M. The Chemical Basis of Morphogenesis. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.* **1952**, *237* (641), 37–72. https://doi.org/10.1098/rstb.1952.0012.

(3) Kondo, S.; Miura, T. Reaction-Diffusion Model as a Framework for Understanding Biological Pattern Formation. *Science* **2010**, *329* (5999), 1616–1620. https://doi.org/10.1126/science.1179047.

(4) Watanabe, M.; Kondo, S. Is Pigment Patterning in Fish Skin Determined by the Turing Mechanism? *Trends Genet.* **2015**, *31* (2), 88–96. https://doi.org/10.1016/j.tig.2014.11.005.

(5) Gray, P.; Scott, S. K. Autocatalytic Reactions in the Isothermal, Continuous Stirred Tank Reactor: Isolas and Other Forms of Multistability. *Chem. Eng. Sci.* **1983**, *38* (1), 29–43. https://doi.org/10.1016/0009-2509(83)80132-8.

(6) Prigogine, I.; Lefever, R. Symmetry Breaking Instabilities in Dissipative Systems. II. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48* (4), 1695–1700. https://doi.org/10.1063/1.1668896.

(7) Field, R. J.; Noyes, R. M. Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction. *J. Chem. Phys.* **1974**, *60* (5), 1877–1884. https://doi.org/10.1063/1.1681288.

(8) FitzHugh, R. Impulses and Physiological States in Theoretical Models of Nerve Membrane. *Biophys. J.* **1961**, *1* (6), 445–466. https://doi.org/10.1016/S0006-3495(61)86902-6.

(9) J. Nagumo; S. Arimoto; S. Yoshizawa. An Active Pulse Transmission Line Simulating Nerve Axon. *Proc. IRE* **1962**, *50* (10), 2061–2070. https://doi.org/10.1109/JRPROC.1962.288235.

(10) Liesegang, R. E. Über Einige Eigenschaften von Gallerte. *Naturwiss. Wochenschr.* **1896**, *11*, 353–362.

(11) Nabika, H.; Itatani, M.; Lagzi, I. Pattern Formation in Precipitation Reactions: The Liesegang Phenomenon. *Langmuir* **2020**, *36* (2), 481–497. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03018.

(12) Runge, F. F. *Der Bildungstrieb Der Stoffe : Veranschaulicht in Selbstständig Gewachsenen Bildern (Fortsetzung Der Musterbilder)*, 1855th ed.

(13) Bussemas, H. H.; Harsch, G.; Ettre, L. S. Friedlieb Ferdinand Runge (1794–1867): "Self-Grown Pictures" as Precursors of Paper Chromatography. *Chromatographia* **1994**, *38* (3), 243–254. https://doi.org/10.1007/BF02290345.

(14) 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. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.078303.

(15) Lagzi, I.; Volford, A.; Büki, A. Effect of Geometry on the Time Law of Liesegang Patterning. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *396* (1), 97–101. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.08.003.

(16) Zhang, H.; Zhan, K.; Chen, Y.; Chen, G.; Zhou, X.; Liu, J.; Wu, M.; Ni, H. Three Dimension Liesegang Rings of Calcium Hydrophosphate in Gelatin. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *71* (3), 597–605. https://doi.org/10.1007/s10971-014-3411-8.

(17) Jablczynski, K. The Rhythmic Formation of Precipitates. Liesegang Rings. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1923**, *33*, 1592–1602.

(18) Morse, H. W.; Pierce, G. W. Diffusion Und Übersättigung in Gelatine. **1903**, *45U* (1), 589–607. https://doi.org/10.1515/zpch-1903-4529.

(19) Matalon, R.; Packter, A. The Liesegang Phenomenon. I. Sol Protection and Diffusion. *J. Colloid Sci.* **1955**, *10* (1), 46–62. https://doi.org/10.1016/0095-8522(55)90076-3.

(20) Antal, T.; Droz, M.; Magnin, J.; Rácz, Z.; Zrinyi, M. Derivation of the Matalon-Packter Law for Liesegang Patterns. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109* (21), 9479–9486. https://doi.org/10.1063/1.477609.

(21) Müller, S. C.; Kai, S.; Ross, J. Periodic Precipitation Patterns in the Presence of Concentration Gradients. 1. Dependence on Ion Product and Concentration Difference. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (20), 4078–4087. https://doi.org/10.1021/j100217a038.

(22) Droz, M.; Magnin, J.; Zrinyi, M. Liesegang Patterns: Studies on the Width Law. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110* (19), 9618–9622. https://doi.org/10.1063/1.478927.

(23) Rácz, Z. Formation of Liesegang Patterns. *Physica A* **1999**, *274* (1), 50–59. https://doi.org/10.1016/S0378-4371(99)00432-X.

(24) Grzybowski, B. A.; Campbell, C. J. Fabrication Using 'Programmed' Reactions. *Mater. Today* **2007**, *10* (6), 38–46. https://doi.org/10.1016/S1369-7021(07)70131-1.
(25) Antal, T.; Droz, M.; Magnin, J.; Rácz, Z. Formation of Liesegang Patterns: A Spinodal Decomposition Scenario. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83* (15), 2880–2883. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.83.2880.
(26) Kalsin, A. M.; Kowalczyk, B.; Smoukov, S. K.; Klajn, R.; Grzybowski, B. A. Ionic-like Behavior of Oppositely Charged Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (47), 15046–15047. https://doi.org/10.1021/ja0642966.
(27) Lagzi, I.; Kowalczyk, B.; Grzybowski, B. A. Liesegang Rings Engineered from Charged Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (1), 58–60. https://doi.org/10.1021/ja906890v.
(28) Zakhia Douaihy, R.; Al-Ghoul, M.; Hmadeh, M. Liesegang Banding for Controlled Size and Growth of Zeolitic-Imidazolate Frameworks. *Small* **2019**, *15* (28), 1901605. https://doi.org/10.1002/smll.201901605.
(29) Farkas, S.; Fonyi, M. S.; Holló, G.; Német, N.; Valletti, N.; Kukovecz, Á.; Schuszter, G.; Rossi, F.; Lagzi, I. Periodic Precipitation of Zeolitic Imidazolate Frameworks in a Gelled Medium. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (22), 9580–9586. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c02371.
(30) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, *11* (0), 55–75. https://doi.org/10.1039/DF9511100055.
(31) Farkas, S.; Holló, G.; Schuszter, 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. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08404.
(32) 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. https://doi.org/10.1126/sciadv.abe3801.
(33) Kalsin, A. M.; Kowalczyk, B.; Wesson, P.; Paszewski, M.; Grzybowski, B. A. Studying the Thermodynamics of Surface Reactions on Nanoparticles by Electrostatic Titrations. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (21), 6664–6665. https://doi.org/10.1021/ja068329t.
(34) Nakanishi, H.; Deák, A.; Hólló, 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. https://doi.org/10.1002/anie.201809779.
(35) Itatani, M.; Holló, G.; Zámbó, 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. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c01857.
(36) Vinnacombe-Willson, G. A.; Conti, Y.; Stefancu, A.; Weiss, P. S.; Cortés, E.; Scarabelli, L. Direct Bottom-Up In Situ Growth: A Paradigm Shift for Studies in Wet-Chemical Synthesis of Gold Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (13), 8488–8529. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00914.
(37) Német, N.; Holló, G.; Yang, S. H.; Baytekin, B.; Schuszter, G.; Szalai, I.; Rossi, F.; Lagzi, I. Diffusion-Assisted Synthesis of Crystalline Materials in Rigid Gels. *CrystEngComm* **2026**, *28* (1), 36–50. https://doi.org/10.1039/D5CE00589B.
(38) 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. https://doi.org/10.1021/la504123k.
(39) Saliba, D.; Ammar, M.; Rammal, M.; Al-Ghoul, M.; Hmadeh, M. Crystal Growth of ZIF-8, ZIF-67, and Their Mixed-Metal Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (5), 1812–1823. https://doi.org/10.1021/jacs.7b11589.
(40) Kimling, J.; Maier, M.; Okenve, B.; Kotaidis, V.; Ballot, H.; Plech, A. Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 15700–15707. https://doi.org/10.1021/jp061667w.
(41) Scarabelli, L.; Liz-Marzán, L. M. An Extended Protocol for the Synthesis of Monodisperse Gold Nanotriangles. *ACS Nano* **2021**, *15* (12), 18600–18607. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c10538.

(42) Német, N.; Holló, G.; Valletti, N.; Farkas, S.; Dúzs, B.; Kukovecz, Á.; Schuszter, 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. https://doi.org/10.1039/D3MA00690E.
(43) 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. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2008.12.020.
(44) Lagzi, I. Controlling and Engineering Precipitation Patterns. *Langmuir* **2012**, *28* (7), 3350–3354. https://doi.org/10.1021/la2049025.
(45) Holló, G.; Zámbó, 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. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.2c05810.
(46) 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. https://doi.org/10.1021/acsami.1c20640.
(47) 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. https://doi.org/10.1002/adma.201905779.
(48) 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. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.075701.
(49) 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. https://doi.org/10.1039/B715775D.
(50) 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. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c02295.
(51) Müller, S. C.; Kai, S.; Ross, J. Curiosities in Periodic Precipitation Patterns. *Science* **1982**, *216* (4546), 635–637. https://doi.org/10.1126/science.216.4546.635.
(52) Chernavskii, D. S.; Polezhaev, A. A.; Müller, S. C. A Model of Pattern Formation by Precipitation. *Phys. Nonlinear Phenom.* **1991**, *54* (1), 160–170. https://doi.org/10.1016/0167-2789(91)90115-P.
(53) Thomas, S.; Lagzi, I.; Molnár, F.; Rácz, Z. Helices in the Wake of Precipitation Fronts. *Phys. Rev. E* **2013**, *88* (2), 022141. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.022141.
(54) 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. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.05.031.
(55) 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. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2014.03.041.
(56) 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. https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.4c00832.
(57) Sultan, R. F. Propagating Fronts in Periodic Precipitation Systems with Redissolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4* (8), 1253–1261. https://doi.org/10.1039/B109278M.
(58) Msharrafieh, M.; Sultan, R. Dynamics of a Complex Diffusion-Precipitation-Re-Dissolution Liesegang Pattern. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *421* (1), 221–226. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.01.054.
(59) Al-Ghoul, M.; Sultan, R. Front Propagation in Patterned Precipitation. 1. Simulation of a Migrating Co(OH)2 Liesegang Pattern. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (34), 8053–8058. https://doi.org/10.1021/jp011158o.
(60) 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. https://doi.org/10.1021/jp0604286.

(61) Lagzi, I.; Pápai, P.; Rácz, Z. Complex Motion of Precipitation Bands. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *433* (4), 286–291. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.11.051.
(62) Volford, A.; Izsák, F.; Ripszám, M.; Lagzi, I. Pattern Formation and Self-Organization in a Simple Precipitation System. *Langmuir* **2007**, *23* (3), 961–964. https://doi.org/10.1021/la0623432.
(63) Ayass, M. M.; Al-Ghoul, M.; Lagzi, I. Chemical Waves in Heterogeneous Media. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118* (50), 11678–11682. https://doi.org/10.1021/jp509246s.
(64) 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. https://doi.org/10.1039/C5CP01879J.
(65) Német, N.; Lawson, H. S.; Itatani, M.; Rossi, F.; Suematsu, N. J.; Kitahata, H.; Lagzi, I. A Non-Autonomous Amphoteric Metal Hydroxide Oscillations and Pattern Formation in Hydrogels. *Molecules* **2025**, *30* (6). https://doi.org/10.3390/molecules30061323.
(66) 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. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.80.055102.
(67) 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. https://doi.org/10.1039/C4CP02587C.
(68) Horvát, S.; Hantz, P. Pattern Formation Induced by Ion-Selective Surfaces: Models and Simulations. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123* (3), 034707. https://doi.org/10.1063/1.1943409.
(69) Tinsley, M. R.; Collison, D.; Showalter, K. Propagating Precipitation Waves: Experiments and Modeling. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (48), 12719–12725. https://doi.org/10.1021/jp4095479.