



**Szegedi Tudományegyetem**

Természettudományi és Informatikai Kar

**Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék**

6720 Szeged, Aradi vértanúk tere 1.

Tel/Fax: (62) 546-482

**Dr. Tóth Ágota**

egyetemi tanár

Nemlineáris Dinamika és Kinetika Csoport

**Tel:** (62) 544-614 / **Fax:** (62) 546-482

**E-mail:** atoth@chem.u-szeged.hu

Opponensi vélemény

**Szalai István**

*Kémiai mintázatok szisztematikus előállítására nyitott reakció-diffúzió rendszerekben*  
című MTA doktori értekezéséről

Az értekezés több mint 10 év eredményeit összegzi és a legfrissebb információk alapján rendszerezi. A mű egy kompakt egészlet alkot, ahol a bírálónak a feladata a szerző gondolkodását megértve látni az eredményeket szerves egészként, és a lehetséges továbblépéseken vele együtt gondolkodni.

Szalai István a munkájában hidrogénionokra autokatalitikus reakciókat tanulmányozott egy oldalról táplált reaktorokban (OSFR). Megmutatta, hogy stacionárius mintázatok jöhetnek létre a hidrogénionok fluxusának poliakrilátokkal történő immobilis reverzibilis megkötése révén. Legfontosabb eredménye egy kísérleti tervezőmódszer kidolgozása, amelyet négy különböző kémiai rendszerben is alkalmazva hozott létre stacionárius mintázatok. A módszer a tisztán időbeli jelenségek tér- és időbeli mintázatokra történő kiterjesztése, amelynek első lépése a rendszerben térbeli bistabilitás keresése, és a kereszt alakú fázisdiagramokhoz hasonlóan egy bifurkációs ponton túl pedig az esetlegesen létező oszcilláció megtalálása. A stacionárius mintázatokhoz pedig az autokatalizátor fluxusának immobilis reverzibilis módon történő csökkentése szükséges. Ezen technika adott választ egy 1993-ban publikált önreprodukciónak nevezett jelenségre és annak más csoportok általi reprodukálhatatlanságának magyarázatára, miszerint az inertnek tekintett poliakrilamid részleges hidrolíziséből származó karboxilcsoportok szolgálták a hidrogénionok megkötésére. Továbbá elegáns alkalmazás egy újabb egyensúlyi reakció csatolása révén indukált oszcilláció létrehozása.

Kívülálló azt mondhatja, hogy milyen egyszerű dolga volt a szerzőnek a tervezési szisztéma kidolgozása után. Pedig nem volt az. A nemegyensúlyi fázisdiagram minden egyes pontjához legalább a tartózkodási idő háromszorosát kellett várnia egy-egy paraméter változtatása után, hogy a mintázat valóban az adott kísérleti körülményhez tartozzon. Utána is több órás várakozás szükséges, hogy a mintázat kialakulása és esetleges időben állandósága megállapításra kerülhessen. Mindez nem elegendő, mert a képaláírásokat elolvasva kiderül, hogy a bemutatott ábráknál szereplő hőmérsékletek (11, 20, 30, illetve 35 °C) és gélösszetételek (1,5 vagy 2 % agarózgél) is igen változatosak, ami azt jelzi, hogy nem mindig elegendő csak a kémiai összetétel változtatása, hanem a megfelelő idő- és hullámhosszskálához bizony az inertnek tekintett gélmátrix összetétele és a reakció sebessége is fontos. A megfelelő kontraszt beállításához logikus a pH-ugrásnak megfelelő indikátor kiválasztása, de az sem biztos, hogy egyből megfelelően működik, mert reagálhat is a reaktánsokkal. Mindezeket hangsúlyozva talán mindenki belátja, hogy bizony sok, éjjel-nappal futó kísérlet alapján lehetett ezt az értekezést összeállítani. Természetesen az évek során kialakuló tudás és az arra épülő sejtések biztos, hogy gyorsítják a sikeres kísérleti feltételek, és így újabb érdekes dinamikai jelenségekkel bíró mintázatok megtalálását. Mindez a kísérleteket kiegészítő számításokra is igaz. Egy modellt átírva a megfelelő rácpontok és felbontások megtalálása után egyszerűnek tűnik a futtatások elvégzése, a bi-



Tanszékvezető: Dr. Tóth Ágota, egyetemi tanár

E-mail: atoth@chem.u-szeged.hu

furkációk azonosítása, de az egyes bifurkációk követése és a bifurkációs diagram adatainak számítása sem könnyű feladat, még "jól viselkedő" (nem stiff) rendszerekben sem.

A dolgozat átolvasása után egyértelmű, hogy az értekezés megfelel a MTA Doktori szabályzatnak, mert "minden tekintetben komplett és önmagában (a mögötte álló cikkek áttanulmányozása nélkül) értelmezhető és értékelhető munka." A hozzákapcsolódó tézisfüzet pedig "az új tudományos eredmények rövid, tömör, tézispontokba szedett összefoglalása." A megadott tudományterületi minimális irányszámoknál jóval magasabbak a Jelölt tudományometriai mutatói: 43 közlemény, melyekből 28-nak első vagy levelező szerzője. A közlemények összesített hatástényezője 121,9 és az azokra kapott független hivatkozások száma 483.

Az értekezés terjedelme 139 oldal, amely a mondanivaló és az eredmények szemléltetésére 100-nál több ábrát és 4 táblázatot tartalmaz. A dolgozat jól tagolt, arányos és logikus felépítésű, szövegzele olvasható. A rövidítések vii-viii. oldali jegyzéke nagyon hasznos, de egyből kiugrasztja a  $T$ -nek kétféle mennyiségként történő használatát, ami elkerülhető, ha pl. a periódusidőt egy "p" alsó indexszel különbözteti meg, illetve a NaPAA jelölés definiálása elmaradt. A fejezetek, alfejezetek egymásra épülése kifogástalan és az egyes címek jól tükrözik a mondanivalót. A dolgozat egy rövid, általános bevezetéssel kezdődik, amelyben a Jelölt a nemlineáris dinamikai kutatásokat három fő terület (katonikus viselkedés, szolitonok, reakció-diffúzió rendszerek) köré csoportosítja, amit már az 1970-es évekre vonatkoztatva is szűkösen érzek, napjainkra pedig még kevésbé érvényesnek, még akkor is, ha ezzel próbálja igazolni munkájának jelentőségét. Erre azonban nincs szükség, hiszen valóban kiváló a munka és értekezésének egy részében a terület egyik kiválóságával (Patrick De Kepper) végzett együttműködés eredményeit összegzi. Az irodalmi összefoglalásban csak az értekezés megértéséhez szükséges alapokat, mint a disszipatív rendszerek kialakulása, a fellépő instabilitások és bifurkációk értekezésben előforduló típusait, a pH-oszcillátorok folyamatos, kevert tartályreaktorokban, illetve két és egy oldalról táplált reaktorokban fellépő jelenségeit tárgyalja 170 szakirodalmi hivatkozás segítségével. A bíráltnál nem tudok kitérni egy szubjektív megjegyzéstől. Nagyon örülök, hogy Szalai István felvállalja az azonnali hasznot nem hozó alapkutatások fontosságát, és megmutatja, hogy azok eredménye nívós folyóiratokban is megjelentethető, még ha megjegyzése (23. oldal utolsó bekezdése) nem biztos, hogy az irodalmi összefoglaló része.

Az alkalmazott kísérleti és numerikus módszerek bemutatását a célkitűzés fejezet követi, hogy utána az eredményekre fókuszálhasson. Az előtanulmányoknak nevezett rész kicsit furcsa elnevezésű, mert ezek is teljes értékű vizsgálatok, amiknek a legfontosabb eredménye egy tervezési módszer kidolgozása, melynek alapján mintázatok állíthatók elő szisztematikusan. A jelentőségét az is fémjelzi, hogy az összegző tanulmány a Science folyóiratban jelent meg. A módszer akkor jó, ha utána azt alkalmazva további rendszerekben is kimutatható a kívánt jelenség. István ezt 4 rendszerben (HPSF, HPSC, BSF, BSF-Ca rendszerek) is sikeresen bizonyítja. A nemlineáris dinamika nehézsége, hogy a kísérletezés mellé a numerikus eszközök használata is alapvető. Az alkalmazott technikák adekvá-

tak, az abból levont következtetések megfelelőek. Végezetül az értekezés egy összefoglalással és egy rövid kitekintéssel zárul.

Az értekezésben előforduló tipográfiai hibákat (CDIIMA, brómkkrezolöld, ...) bejelöltem. Pár, sokszor előforduló hibát kiemelek, hogy a későbbiekben ezek elkerülhetők legyenek.

1. A névelők az 5. fejezetben szereplő ábrákra történő hivatkozásoknál nem helyesek. Gondolom, hogy az értekezés valamilyen latex formában készült, ezért javasolom az aref parancs használatát.
2. Következtesen idő-tér ábráról beszél, miközben az  $y$ -tengelyen a tér, míg az  $x$ -tengelyen az idő szerepel. A helyes elnevezés: tér-idő ábra.
3. A vonatkozó névmás előtti vesszők és a főnevek előtti határozott névelők számos helyen hiányoznak.
4. A tanszékünk elnevezése Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék (lásd 66., 107. oldalakat és a 142. hivatkozást)

Az ábrák jól szerkesztettek, olvashatóak, és az értelmezést elősegítően színezettek. Mind a fekete-fehér, mind a színes fotók jó minőségűek, élesek, csak némelyikről hiányzik a tér vagy az idő skála megadása. A grafikonok jelentős része a leolvasást könnyítendően rácsos. A nemegyensúlyi fázisdiagramok feliratozása egyértelmű és elegendő, a bifurkációs diagramok (5.60, 5.63, és 5.73 ábrák) azonban aprók, nehezen olvashatók, és az 5.59 ábra  $y$ -tengelyének feliratai kicsit elcsúsztak. A 2. fejezetben taglalt irodalmi összefoglaló ábrák mintha saját készítésűek lettek volna, ezért sajnálom, hogy a 2.14. ábrán mutatott oszcillációk száma csak kettő, pedig azt tanítjuk, hogy legalább 3 periódus kimérése után beszélhetünk oszcillációról.

A harmadszori elolvasás után 34 kérdést fogalmaztam meg az értekezéssel kapcsolatban, de hogy senkit ne ijesszek meg, ebből csak a legfontosabb tizet írtam le, a többit majd Istvánnal munkabizottságokon vagy konferenciákon beszéljük meg. A megjegyzéseim a következők:

1. A 2.9 egyenlet utáni bekezdésben említi, hogy a többlet entrópiaprodukcióval megmutatható a fluktuációk miatti stabilitásvesztés autokatalitikus rendszerben, míg másodrendű reakciónál ez nem következik be, és ez vezet az autokatalízis központi szerepéhez a nemlineáris dinamikában. Ez az információ valóban nagyon fontos, ezért hiányolom a bemutatását.
2. A 24. oldalon a laterális instabilitás magyarázata nem szabatos, mert akármilyen görbületű részt is nézünk a görbület okozta eltérést a síkfronthoz képest kell viszonyítani és nem "az A anyag koncentrációja lecsökken" hanem az A anyag koncentrációnövekedése lesz kisebb a síkfronthoz képest, ami a reakciósebesség és így a frontsebesség adott iránybeli csökkenését eredményezi.
3. A CT-reakció nemcsak a reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatának kedvelt eszköze, hanem a közegmozgás és a migráció hatásáé is, ahogy azt a hivatkozásokban (60-64) is jelölte a szerző.

A kérdéseim pedig a következők:

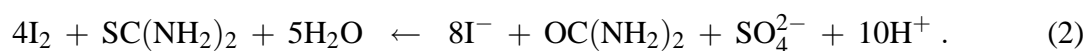
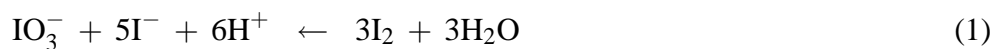
1. A bifurkációk ismertetésénél kiemeli a nyereg-csomó bifurkáció normálformáját, a többi típusnál (vasvilla, szuper- vagy szubkritikus Andronov–Hopf-bifurkációk) is megadhatók ezen egyenletek? Miért jó alkalmazásuk?
2. Azt írta, hogy a kétdimenziós Turing mintázatok lehetnek csíkosak, négyzetes vagy hexagonális szimmetriával jellemezhetőek, de a négyzetesek kémiai rendszerekre nem jellemzőek. Miért?
3. Az irodalmi összefoglalóban az immobilis, reverzibilis megkötés alkalmazásakor Szalai István szépen végigvezeti a Lengyel–Epstein-féle megközelítést, amikor a makromolekula koncentrációja jóval nagyobb az aktivátor (autokatalizátor) koncentrációjánál. A 73. oldalon a jód és a jodidionok megkötésére felsorolt példákra valóban igaz a közelítés, de a hidrogénionok karboxilátionokkal történő megkötésére már nem mindig. (A BSF rendszerben például a NaPAA kezdeti koncentrációja 9 mM, a TuIS rendszerben 6 vagy 12 mM a karboxilátionok kezdeti koncentrációja.) Egyben felhívom a figyelmét az első, hidrogénionok megkötésén alapuló laterális instabilitás kísérleti bemutatására (J. Phys. Chem. 100, 14837 (1996)), ami sajnos kimaradt a hivatkozási listából. Az általunk bevezetett módszer elegáns továbbfejlesztése a poliakrilátok alkalmazása a hidrogénionok megkötésére.

A Lengyel–Epstein-féle megközelítés a gyenge megkötésekre vonatkozó közelítése az általános esetnek, ami a megkötés erősségétől függően jelentős mértékben befolyásolja az autokatalitikus frontoknál a laterális instabilitás megjelenését (Chem. Phys. Lett. 342, 317 (2001)). Mi indokolta ezen közelítés választását?

A modell számolásoknál természetesen bármilyen megközelítést lehet használni, de a megkötő anyag koncentrációját vagy a folyamat  $K_{SX}$  egyensúlyi állandóját nem találtam sehol, csak a  $\sigma=20$  értékét. Ezek összhangban vannak a kísérleti körülményekkel?

4. Milyen típusú komplex oszcillációk tapasztalhatók kísérletileg? Lehetséges lenne az elméleti számolásokkal kapott 5.61. ábrán látható ördög lépcsőjéhez hasonló a kísérleti adatokból is meghatározni?
5. Mennyire változik meg a gélek duzzadási képessége a különböző rendszerekben? Van-e az esetleges duzzadásoknak a mintázatra gyakorolt szerepe?
6. A TuIS rendszerben a hidrogénion autokatalízise a jodátion–szulfition reakcióból származik és a jodátion–tiokarbamid reakció biztosítja a negatív visszacsatolást ditio-bisz-formamidin képződésével. Ugyanakkor a szerző a reakció végén tapasztalt gyors pH-csökkenést és jód keletkezést (80-81. oldalak) a jodidion alábbi reakciók szerinti autokatalízisével magyarázza

(szerintem helyesen)



A tiokarbamid szulfátionig történő oxidálása azonban hidrogénion autokatalízist is eredményez, mert a két folyamatban egy jodátion fogyása  $2\text{H}^+$  és  $3\text{I}^-$  termelésével jár. Ha figyelembe vesszük a  $\text{H}^+$  jodátionnal való fogyását, még akkor is  $\text{H}^+$ -többlet származik, amire a pH-csökkenés is utal. Mennyire jelentős ez a hidrogénion-autokatalízis, hogyan hozható összhangba a hidrogénelvonási lépéssel? A jodidion termelődését ionszelektív elektróddal vagy egyéb módon próbálták-e kimutatni? Mivel két autokatalizátort tartalmaz a rendszer, lehetséges a kettő elkülönítése és az egymásra gyakorolt hatásának vizsgálata?

7. Milyen pontosan határozhatók meg a kialakult mintázatok hullámhosszai (pl. 83., 85., 87, és 91. oldalak)?
8. A HPSF-rendszerben a hidrogén-peroxidból víz keletkezik. Más hasonló reakciót adó hidrogén-peroxid tartalmú rendszerben oxigénfejlődési mellékreakciók zavarták a tapasztalt viselkedést. Tapasztalták a HPSF-rendszerben az esetleges oxigénfejlődési mellékreakciók fellépését?
9. A HPSC-rendszerben miből adódik a gyenge kontraszt? Esetlegesen a szén-dioxid nem zavar? A korábbi rendszerekben tipikusan 2 %-os agarózgél alkalmazott, míg ebben 1,5 %-osat. Miért?
10. A poliakrilátok alkalmazásánál a karboxilátionok mennyisége a döntő. Milyen moláris tömegű poliakrilátokat használt és mennyire befolyásolták a moláris tömegek és a poliakrilátok típusai a mintázatképződést?

A doktori értekezés fontos tartozéka a téziszűzet, ami az eredmények rövid, pontokba szedett összegzése. A tézispontok száma és azok megfogalmazása megfelelő és példaként szolgálhat doktoranduszhallgatóknak is. A tézispontokat elfogadom, bár az első pontban előforduló "gyenge polielektrolit" kifejezés nem egyértelmű, hiszen például aminocsoportokból származtatható polielektrolitok nem jöhetnek szóba a kérdéses rendszerben. Másik, inkább "kukacoskodó kérdésem" a "kémiai és diffúziós anyagtranszport" kifejezésre vonatkozik, még pedig, hogy mit is ért a szerző kémiai anyagtranszporton? A tézispontokból kiemelkedő fontosságú a reakció-diffúzió mintázatok szisztematikus tervezésének lépéseit megadó 5. számú, aminek jelentőségét a hozzákapcsolódó közlemények nagy száma (9) és hatástényezője (54,576) is mutat. A két megjegyzésemtől függetlenül a tézispontokban foglaltakat új tudományos eredményeknek fogadom el.

Összegezve, az értekezés igényesen kivitelezett kísérletek, adekvát módszerekkel végzett számítások eredményeit ismerteti. Az értekezés alapjául szolgáló közlemények minősége kiemelkedő, az azokra kapott hivatkozás a kutatási terület kisebb számú közösségét figyelmen kívül hagyva is megfelelő. Mindezek alapján javaslom az értekezés nyilvános vitára bocsájtását és sikeres védelem esetén az MTA doktora cím odaítélését.

Szeged, 2016. május 19.

Dr. Tóth Ágota  
tanszékvezető egyetemi tanár  
SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék