

Válasz Dr. Gáspár Vilmos által a
„Kémiai mintázatok szisztematikus előállítása nyitott reakció-diffúzió rendszerekben”
című akadémiai doktori értekezésre adott bírálatra

Megköszönöm Dr. Gáspár Vilmosnak, hogy elvállalta értekezésem bírálatát, időt és fáradságot fordított annak alapos áttanulmányozására és véleménye megírására. Köszönöm a munkámat és az elért eredményeket méltató szavait is.

Örülök, hogy bírálóm összességében elégedett a dolgozatom nyelvhelyességével és egyetértek az ide vonatkozó kifogásaival és javaslataival. A „paramétertartomány” sajnos valóban helytelenül kötőjellel szerepel több helyen is a dolgozatban, a reakciókoordináta használata a reakcióextenzitás helyett pedig jobb megoldás lett volna. A [94] hivatkozás valóban hiányos, ez helyesen a következő lenne: M. Golubitsky, I. Stewart: Recent advances in symmetric and network dynamics *Chaos*, **2015**, 25, 097612.

Bírálóm kifogásolta az egyes reaktortípusok magyar elnevezését, arra hivatkozva, hogy a „folyamatos” jelző használata nem egyértelmű az olvasó számára. Elfogadom ezt a kritikát azzal, hogy a műszaki szakirodalomban a reaktorok osztályozásának és elnevezésének szempontjai között szokásos a szakaszos, félfolyamatos és folyamatos jelzők használata azok üzemmódjára utalva. Ilyen szempontból nézve a „folyamatos, kevert tartályreaktor” (CSTR) véleményem szerint elfogadható elnevezés.

A bírálóm által felvetett kérdésekre az alábbiakban válaszolok.

1. „Kérem, hogy a 3. tézispont kapcsán fejtse ki, mit kell pontosan értenünk a „térbeli oszcilláció” fogalmán! Milyen feltételek esetén lehet ennek oka diffúzióvezérelt, illetve kinetikailag vezérelt instabilitás?”

Térbeli oszcilláción a térben kiterjesztett reakció-diffúzió rendszer időben periodikus viselkedését értem. A periodicitás az egyes komponensek koncentrációjában figyelhető meg. A dolgozatomban bemutatott reaktorok két csatolt dinamikai rendszert tartalmaznak. Az egyik egy folyamatos üzemmódú kevert tartályreaktor (CSTR), a másik pedig az ezzel érintkező gél, amelyben a reakció-diffúzió jelenségeket vizsgáljuk. A CSTR mint dinamikai rendszer lehet stacionárius vagy éppen oszcilláló állapotban is. A bemutatott munkák során mindig olyan körülményeket tartottunk fenn, ahol a CSTR stacionárius állapotban van. Ezzel együtt fontosnak gondoltam a szövegben egyértelműen jelezni, hogy amikor a rendszer térbeli dinamikai állapotról beszélek (oszcilláció, bistabilitás...), akkor az a gélben lévő reakció-diffúzió rendszerre vonatkozik. Ezért gondolom hasznosnak a térbeli jelző használatát a gélben kialakuló oszcilláció bistabilitás esetében. Érdemes kiemelni azt is, hogy mivel a CSTR/gél határfelületen az egyes komponensek koncentrációját a CSTR állandó értéken tartja (Dirichlet-peremfeltétel), ezért a térbeli oszcilláció ezekben a reaktorokban nem terjedhet ki az egész géltre. A gél különböző pontjaiban megjelenő időbeli oszcilláció fázisa szükségszerűen mutat valamekkora eltérést. Ennek megfelelően térben homogén oszcilláció ebben a reaktortípusban nem alakulhat ki.

A dolgozatomban bemutatott rendszerekben a térbeli oszcilláció kialakulása kinetika vagy diffúzióvezérelt instabilitásokra vezethető vissza. A bemutatott reakció-diffúzió rendszerek alapvető építőköve egy autokatalitikus reakció, jellemzően a Landolt-reakció valamelyik változata. Az autokatalízis pozitív visszacsatolást egyik tipikus kinetikai megvalósulása. A vizsgált autokatalitikus rendszerek egy oldalról táplált reaktorban (OSFR) térbeli bistabilitást mutatnak. Ha egy bistabilitást mutató rendszerben egy késleltetett negatív visszacsatolás is kialakul, akkor az ennek következtében az periodikus viselkedést mutathat. A késleltetett negatív visszacsatolást adhatja egy kémiai reakció, vagy valamilyen más fizikai-kémiai folyamat, például a diffúzió. A késleltetett jelző arra utal, hogy a negatív visszacsatolás időskálája hosszabb, mint a pozitív visszacsatolásé.

A kinetikai instabilitás megjelenéséhez szükséges egy megfelelő időskálájú kémiai reakció, ami valamilyen módon gátolja az autokatalitikus folyamatot, legegyszerűbb esetben az autokatalitikus

komponens elfogyasztásával. Erre a célra megfelel akár egy elsőrendű reakció is, hiszen az összetett dinamikai viselkedésért felelős nemlinearitást az általunk vizsgált rendszerekben az autokatalízis adja. Olyan elméleti munkáról, amely az OSFR reaktorokra jellemző vegyes peremfeltételek mellett megadná az oszcillációra vezető kinetikai instabilitás feltételeit, mondjuk egy egyszerű köbös autokatalízis mellett, nincs tudomásom.

Diffúzióvezérelt instabilitás akkor állhat a térbeli oszcilláció kialakulásának hátterében egy OSFR-ban, ha az autokatalitikus részecskére jellemző anyagcsere gyorsabb mint a többi komponensé. Arra van ugyanis szükség, hogy a gél belsejében felhalmozódó autokatalitikus komponens gyorsabban távozzon a diffúziós anyagcsere útján a gélből, mint a többi reaktáns. Pierre Borckmans és munkatársai részletesen vizsgálták egy köbös autokatalízist tartalmazó modell esetén a diffúzióvezérelt instabilitás által kiváltott oszcilláció kialakulásának feltételeit (K. Benyaich, T. Erneux, S. Metens, S. Villain, P. Borckmans: Spatio-temporal behaviors of a clock reaction in an open gel reactor *Chaos* **2006**, *16*, 037109). Ebben arra jutnak, hogy a Hopf-bifurkáció megjelenésének feltételét az alábbi másodfokú egyenlet írja le:

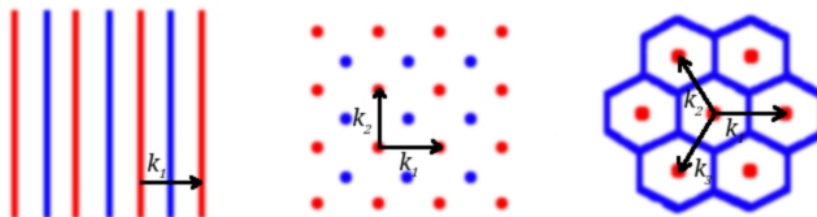
$$\frac{3}{4}A_H^2 - \frac{8}{3\pi}\delta A_H(1 - \delta) + d\delta^2 = 0$$

ahol d egy kinetikai paraméter, A_H az oszcilláció amplitúdója bifurkációs pontban és $\delta = \frac{D_{\text{inhibitor}}}{D_{\text{aktivator}}}$. Ebből azonnal látható, hogy $\delta < 1$ esetén az egyenlet gyökei pozitívak, azaz oszcilláció kialakulása akkor várható ha az aktivátor diffúziós együtthatója a nagyobb.

Dolgozatomban kísérletesen és numerikus szimulációkkal egyaránt megmutattam, hogy mind a kinetikai, mind a diffúziós instabilitás kialakulása függ az alkalmazott gél vastagságától. A gél vastagságán itt azt CSTR/gél határfelületre merőleges irányban mért méretét értem. A gél és a CSTR között zajló diffúziós anyagcsere időskáláját ugyanis a gélvastagság és a diffúziós együtthatók együttesen határozzák meg.

- Az értekezés 32. oldalán olvasható az a megállapítás, hogy a reakció-diffúzió rendszerekben kialakuló mintázatokra nem jellemző a négyzetes szimmetria. Mi ennek az oka? Miért a csíkos vagy a hexagonális Turing-mintázat a domináns?

A hexagonális mintázatok dominanciája nem csak a reakció-diffúzió rendszerekre jellemző, ugyan-ez figyelhető meg például a Rayleigh-Bénard-instabilitás során is és sok más esetben is. Cross és Hohenberg cikkében szimmetria okokkal magyarázza ezt a jelenséget. (M. C. Cross, P. C. Hohenberg: Pattern formation outside of equilibrium *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 851) Szemben a csíkos vagy a négyzetes mintázatokkal a hexagonális mintázat sérti az inverziós szimmetriát. Ezt az alábbi ábra szemlélteti. Az első két esetben a maximumokat és minimumokat (a piros és kék



1. ábra. Csíkos, négyzetes és hexagonális mintázatok. A piros és kék szín a maximumokat és a minimumokat jelöli

szín) felcserélésével nem változik a mintázat, ami viszont nem igaz a hexagonális mintázatok ese-

tén. Így azokban a rendszerekben amelyekre nem jellemző ez a fajta szimmetria, ilyenek a kémiai reakció-diffúzió rendszerek is, az utóbbi elrendeződés lesz a jellemző.

A Turing-instabilitás során megfigyelhető különböző struktúrájú mintázatok stabilitása és ezzel összefüggésben azok megjelenési sorrendje a megfelelő amplitúdóegyenlet vizsgálatával állapítható meg. Ezen a ponton a brüsszeli iskola munkáira kell hivatkoznom (P. Borckmans, G. Dewel, A. De Wit and D. Walgraef: Turing Bifurcations and Pattern Selection, Chemical Waves and Patterns R. Kapral és K. Showalter (szerk.) Kluwer Academic Publisher, 1995). A mintázatok stabilitását vizsgáljuk kétdimenziós esetben. Az egymódusú mintázat csíkos elrendeződést mutat, ezek stabilitása az alábbi egyenlet segítségével vizsgálható:

$$\frac{dA_1}{dt} = \mu A_1 - g_D |A_1|^2 A_1$$

ahol μ a bifurkációs paraméter, g_D pedig az adott rendszerre jellemző koefficiens. Ha $g_D > 0$ akkor a mintázat szuperkritikus bifurkációval alakul ki és stabil ha $\mu > 0$. Ha $g_D < 0$ akkor a mintázat szubkritikus bifurkációval alakul ki és stabil ha $\mu < 0$.

A kétmódusú struktúrák lehetnek csíkosak vagy négyzetesek. A vonatkozó amplitúdóegyenletek a következő formában írhatók fel:

$$\frac{dA_1}{dt} = \mu A_1 - g_D |A_1|^2 A_1 - g_{ND} |A_2|^2 A_1 \quad (1)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \mu A_2 - g_D |A_2|^2 A_2 - g_{ND} |A_1|^2 A_2 \quad (2)$$

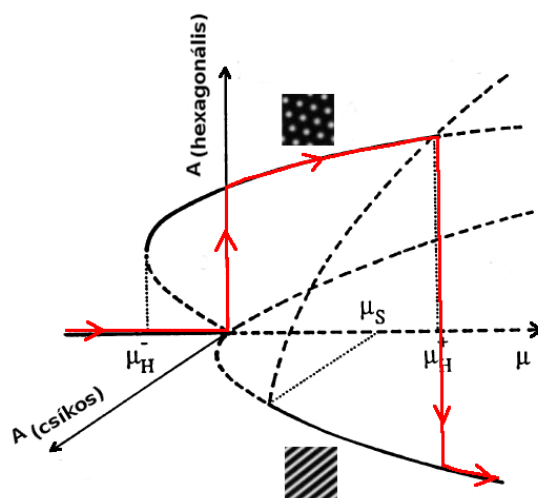
ahol g_{ND} a módusok közötti nemlineáris csatolást adja meg és szintén a rendszerre jellemző koefficiens. Az izotrop reakció-diffúzió rendszerekre jellemző esetben, amikor $g_D < g_{ND}$ a csíkos mintázat stabil, a négyzetes viszont instabil.

A hárommódusú struktúrák tipikus megjelenését az idézett cikk ábrájának egyszerűsített változatával mutatom be. Ezen a piros vonalat követve azt látjuk, hogy a bifurkációs pontban $\mu = 0$ a hexagonális mintázat jelenik meg (szubkritikus instabilitás során). Ennek stabilitási tartománya részben átfed a csíkos mintázattal (ez szuperkritikus bifurkációval alakul ki), amely csak akkor jelenik meg, amikor a hexagonális már instabillá vált ($\mu > \mu_H^+$). A négyzetes elrendeződés ebben az esetben is instabil.

Természetesen találhatók olyan speciális körülmények, amelyek stabilizálják a négyzetes mintázatokot kémiai rendszerekben is. Például megfelelő homogén térbeli kényszer hatására előállhat ilyen struktúra, erről több publikációban is beszámolt I. R. Epstein csoportja (L. Yang, A. M. Zhabotinsky, I. R. Epstein: Stable Squares and Other Oscillatory Turing Patterns in a Reaction-Diffusion Model, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 198303; L. Yang, M. Dolnik, A. M. Zhabotinsky, I. R. Epstein: Turing patterns beyond hexagons and stripes *Chaos* **2006**, *16*, 037114)

3. A 119. oldalon az ún. Rábai-moddal végzett számítások eredményei alapján magyarázza a Swinney-csoport korábbi kísérleteinek nehézségeit. Mennyire releváns a pH-oszcillátorok egyszerű modelljével végzett számítás a kinetikailag jóval összetettebb FIS rendszerre? Mennyire alkalmas az egydimenziós (vonal menti) diffúziót feltételező modellel végzett számítás a kétdimenziós gélben kialakuló (síkbeli) mintázatok tulajdonságainak jellemzésére?

A pH-oszcillátorok Rábai Gyula által javasolt vázmodellje arra alkalmas, hogy ezen rendszerek közös jellemzőit vizsgáljuk. Mindegyik konkrét rendszer így a FIS reakció esetén is igaz, hogy azok kinetikailag összetettebbek és ez akár lényegesen is befolyásolhatja azok dinamikai viselkedését. Nem tudok a FIS rendszer estében olyan szimulációs vizsgálatról, amely kinetikailag releváns modellt használva írná le annak OSFR reaktorban tapasztalható mintázatképződést. Az alapreakció,

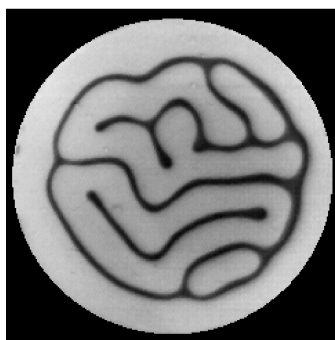


2. ábra. Hárommódusú mintázatok megjelenése a Turing-bifurkáció során. A folytonos vonalak a stabil, a szaggatott vonalak pedig az instabil állapotokat jelölik

a jodátion–szulfition (IS) reakció esetében összevethetők a J. Boissonade által végzett részletes modellt használó, az egyszerű vázmodellel általam végzett szimulációk és a vonatkozó kísérletek eredményei. (J. Boissonade, P. De Kepper: Multiple types of spatio-temporal oscillations induced by differential diffusion in the Landolt reaction *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 4132-4137.; I. Szalai: Spatiotemporal Behavior Induced by Differential Diffusion in Landolt Systems *J. Phys. Chem. A*, **2014**, *118*, 10699-10705.; I. Szalai, P. De Kepper: Spatial Bistability, Oscillations and Excitability in the Landolt Reaction *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 1105-1110.). Az IS reakció-diffúzió rendszerben két egymástól eltérő jellegű oszcillációs viselkedést figyeltünk meg (lásd a dolgozat 5.1.3. fejezete) a kísérletekben, amelyekről feltételeztük, hogy a diffúzóvezérelt instabilitás miatt alakulnak ki. A kétféle periodikus viselkedést a rendszer részletes modelljével végzett szimulációk jól visszaadták. Az 5.3.2 fejezetben tárgyalt, a Rábai-modellel épülő szimulációk dinamikai szempontból ezzel jó egyezést mutatnak. Ehhez persze hozzátartozik, hogy ezek a jelenségek szulfition felesleg mellett alakulnak ki, amikor a jód nem tud felhalmozódni a rendszerben és a jodátion–jodidion reakció hatása kevésbé érvényesül. Ilyen körülmények között jól teljesít a Rábai-modell.

A FIS rendszerben ennél biztosan összetettebb a helyzet, ezt példázza az is, hogy a mintázatok kialakulása követhető poli(vinil-alkohol) segítségével is (3. ábra), ami a trijodidionokkal képez színes komplexet (J. Horváth, I. Szalai, I.; P. De Kepper: Pattern formation in the Thiourea-Iodate-Sulfite system: spatial bistability, waves, and stationary patterns *Physica D*, **2010**, *239*, 776-784.). A jodátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció kinetikai összetettsége ezt a helyzetet tovább bonyolítja. Összefoglalva a Rábai-modell segítségével kapott szimulációs eredmények csak korlátozottan alkalmasak a FIS rendszer dinamikai jelenségeinek értelmezésére.

Az egydimenziós szimulációk nem alkalmasak a kísérletekben megfigyelt háromdimenziós mintázatok leírására. Ezek a szimulációk jók lehetnek a térbeli bistabilitás és részben a térbeli oszcillációk vizsgálatára. Ez utóbbi esetben is a háromdimenziós hullámviselkedés számos aspektusa, például a görbület hatása így nem vizsgálható. A dolgozatomban a 115-119. oldalon bemutatott eredményeket kétdimenziós (\hat{x}, \hat{y}) szimulációk segítségével kaptam, ezek már alkalmasak a

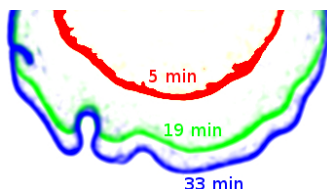


3. ábra. Poli(vinil-alkohol) indikátor által mutatott stacionárius mintázat a FIS reakció-diffúzió rendszerben

mintázatok megjelenésének vizsgálatára. Természetesen ma már megoldható egy reakció-diffúzió rendszer háromdimenziós szimulációja is, bár ehhez lényegesen nagyobb számítási kapacitásra van szükség, különösen ha nem az egyszerűsített, hanem egy részletes kinetikai modellt akarunk használni. Ilyen vizsgálatok elvégzése a jövőbeli terveim között szerepel.

4. Az értekezés alapjául felsorolt utolsó, 18. közlemény a dolgozat benyújtásakor még csak megjelenés alatt állt. Az 5. tézispontban ugyan van hivatkozás erre a közleményre, de mintha az ebben szereplő eredmények nem kaptak volna megfelelő hangsúlyt a dolgozatban. Kérem, oszlassa el ezt a véleményemet, vagy ha jól értekelem a dolgot, akkor adjon kicsit részletesebb betekintést ebbe a munkába is.

A 18. közlemény fontosabb eredményeit (a térbeli oszcilláció megjelenése, a dinamikai viselkedés függése a hőmérséklettől és a gélvastagságtól, a stacionárius mintázatok kialakulásának módjai) a dolgozatomban a 87-93. oldalon mutatom be. A laterális instabilitás megjelenése a terjedő frontok esetében valóban kimaradt a dolgozathoz. Ezt nátrium-poliakrilát jelenlétében figyeltük meg amikor az F állapot instabillá válik és a gélben egy front halad végig, amely mögött az M állapot alakul ki. Ez a front kezdetben sima, majd a haladása során begyűrődések jelennek meg, ez a jelenség azt jelzi, hogy diffúzióvezérelt instabilitás jöhet létre a rendszerben.



4. ábra. Laterális frontinstabilitás a bromátion-szulfition-[hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszerben

Szintén kimaradt a dolgozathoz az inert só hatásának vizsgálatára vonatkozó rész. A közelmúltban Horváth Dezső és Tóth Ágota megmutatta, hogy az ionos reaktánsokra épülő reakció-diffúzió rendszerek (amilyenekkel általában dolgozunk) viselkedésében lényeges szerepet játszhat a lokális elektromos tér által előidézett migráció, amely elősegítheti vagy éppen gátolhatja a mintázatok megjelenését. (D. Horváth, Dezső, Á. Tóth: Diffusion-driven instabilities by immobilizing the autocatalyst in ionic systems *Chaos*, **2015**, 25, 064304.) Ezzel kapcsolatban vizsgáltuk a bromátion-szulfition-[hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszerben megjelenő stacionárius mintázatok stabilitásának

változását hozzáadott só (nátrium-szulfát) hatására. Azt tapasztaltuk, hogy a nátrium-szulfát koncentrációjának növelésével az álló mintázatok pulzálni kezdenek, majd egy adott sókoncentráció felett eltűnnek. Ez jól egyezik az idézett cikk elméleti eredményeivel. Kiegészítő méréseink szerint a nátrium-szulfát hozzáadása a CSTR-ben tapasztalható dinamikai viselkedésre is hatással van. Azaz a só nemcsak az ionok migrációjára, hanem a rendszer kinetikai viselkedésére is befolyással van. Ennek pontosabb megértéséhez további vizsgálatok lennének szükségesek.

Remélem sikerült megválaszolni a bírálóm kérdéseit. Végül még egyszer köszönöm a Gáspár Vilmosnak, hogy kritikai megjegyzéseiből és kérdéseiből tanulhattam!

Budapest, 2016. augusztus 21.

Szalai István