

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

Köszönöm Dr. Tóth Ágotának, hogy elvállalta értekezésem bírálatát és azt részletesen és különös gonddal áttanulmányozta. Az, hogy a bírálóban a dolgozat elolvasása után 34 kérdés fogalmazódott meg, számomra fontos pozitív visszajelzés. A bíráló szerkesztési és tipográfia megjegyzéseivel egyetértek, azokból igyekszem tanulni. A Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszékének pontatlan elnevezésére nincs melegségem, elnézést kérek érte. A bírálatban három kiemelt megjegyzés szerepel, először ezekre válaszolok.

1. „A 2.9 egyenlet utáni bekezdésben említi, hogy a többlet entrópiaprodukcióval megmutatható a fluktuációk miatti stabilitásvesztés autokatalitikus rendszerben, míg másodrendű reakcióknál ez nem következik be, és ez vezet az autokatalízis központi szerepéhez a nemlineáris dinamikában. Ez az információ valóban nagyon fontos, ezért hiányolom a bemutatását.”

Ez a gondolatmenet többek között olvasható Kondepudi és Prigogine könyvében is. (D. Kondepudi, I. Prigogine: Modern Thermodynamics John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1998). A dolgozatom kezdeti verzióiban még szerepeltettem, de egy ponton az elhagyása mellett döntöttem. A bíráló visszajelzése alapján ez nem volt jó döntés, ezt most korrigálom.

Vizsgáljuk a  $A + B \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} C + D$  reakció stacionárius állapotának stabilitását a B komponens koncentrációjának kismértékű perturbációjával szemben ( $\delta[B]$ ). Tegyük fel, hogy az oda és visszaalakulás elemi reakció, tehát:

$$v_f = k_f[A][B] \quad (1)$$

$$v_r = k_r[C][D] \quad (2)$$

$$v = v_f - v_r \quad (3)$$

$$A = RT \ln \left( \frac{v_f}{v_r} \right) \quad (4)$$

Ezek alapján a stacionárius állapot perturbációjához tartozó többlet entrópiaprodukció pozitív:

$$\sum_k \delta F_k \delta J_k = \frac{\delta A}{T} \delta v = Rk_f \frac{[A]_s}{[B]_s} (\delta[B])^2 \quad (5)$$

tehát a stacionárius állapot stabil. Itt  $[ ]_s$  a stacionárius állapotban jellemző koncentrációkat jelöli.

Mást tapasztalunk az  $A + 2B \xrightleftharpoons[k_r]{k_f} 3B$  autokatalitikus reakció stacionárius állapotának stabilitását vizsgálva a B komponens koncentrációjának kismértékű perturbációjával szemben ( $\delta[B]$ ). Az előbbiekhöz hasonlóan tegyük fel az alábbiakat:

$$v_f = k_f[A][B]^2 \quad (6)$$

$$v_r = k_r[B]^3 \quad (7)$$

$$v = v_f - v_r \quad (8)$$

$$A = RT \ln \left( \frac{v_f}{v_r} \right) \quad (9)$$

Ezek alapján a stacionárius állapot perturbációjához tartozó többlet entrópiaprodukciónak előjele lehet negatív is, például ha  $k_f \gg k_r$ :

$$\sum_k \delta F_k \delta J_k = \frac{\delta A}{T} \delta v = -R(2k_f[A]_s[B]_s - 3k_r[B]_s^2) \frac{(\delta[B])^2}{[B]_s} \quad (10)$$

tehát a stacionárius állapot instabillá válhat.

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.”

A pontosítást köszönöm, az általam írt magyarázat valóban nem elég szabatos.

3. „A CT-reakció nemcsak a reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatának kedvelt eszköze, hanem a közege mozgás és a migráció hatásáé is, ahogy azt a hivatkozásokban (60-64) is jelölte a szerző.”

A CT-reakció kinetikai és nemlineáris dinamikai szempontból mind a mai napig széleskörű vizsgálatok tárgya, valóban az én megfogalmazásomban ez nem derült ki világosan. Érdekes lenne egyszer összefoglalóan bemutatni azt a kiterjedt dinamikai jelenségek kört, amely ezzel a reakcióval tanulmányozható.

A továbbiakban a bírálóban szereplő kérdésekre válaszolok.

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?”

Az normálformák lehetővé teszik az egyes bifurkációk során bekövetkező jelenségek vizsgálatát és leírását. Ezek az egyenletek rámutatnak a dinamikai rendszerekben megjelenő univerzális tulajdonságokra, hiszen akármilyen sokváltozós is egy adott rendszer, annak viselkedése a bifurkációs pont környezetében leírható ezen egyszerű normálformák segítségével.

A vasvilla-bifurkáció normálformája az alábbi:

$$\dot{u} = \mu u - u^3 \quad (11)$$

A Hopf-bifurkáció esetén nyilvánvaló módon egy kétváltozós egyenletrendszer jelenti a normálformát:

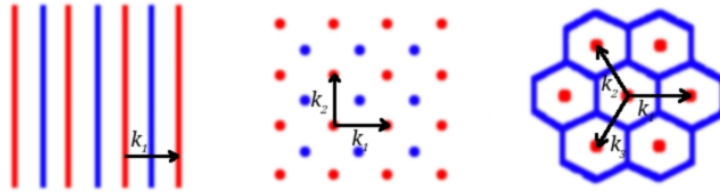
$$\dot{u} = \beta u - v + \sigma u(u^2 + v^2) \quad (12)$$

$$\dot{v} = u + \beta v + \sigma v(u^2 + v^2) \quad (13)$$

A bifurkáció szuperkritikus ha  $\sigma = -1$ , illetve szubkritikus ha  $\sigma = 1$ . A normálformák részletes bemutatása megtalálható például Guckenheimer és Holmes könyvében. (J. Guckenheimer, P. Holmes: *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields* Springer-Verlag, New York, 1993)

2. „Azt írta, hogy a kétdimenziós Turing mintázatok lehetnek csíkosak, négyzetes vagy hexagonális szimmetriával jellemezhetőek, de a négyzetesek kémiai rendszerekre nem jellemzőek. Miért?”

A hexagonális mintázatok dominanciája nem csak a reakció-diffúzió rendszerekre jellemző, ugyanez figyelhető meg például a Rayleigh–Bénard-instabilitás során is és sok más esetben is. Cross és



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

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 szín) felcserélésére nem változik a mintázat, ami viszont nem igaz a hexagonális mintázatok esetén. 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  $\mu$  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:

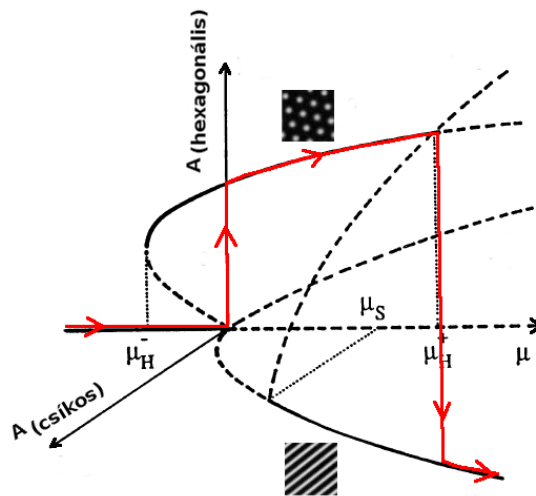
$$\frac{dA_1}{dt} = \mu A_1 - g_D |A_1|^2 A_1 - g_{ND} |A_2|^2 A_1 \quad (14)$$

$$\frac{dA_2}{dt} = \mu A_2 - g_D |A_2|^2 A_2 - g_{ND} |A_1|^2 A_2 \quad (15)$$

ahol  $g_{ND}$  a módusok közötti nemlineáris csatolást adja meg és szintén a rendszerre jellemző koefficiens. Az izotróp 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 mintázatot kémiai rendszerekben is. Például megfelelő homogén térbeli kényszer hatására előállhat ilyen



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

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. „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 TuS 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?”

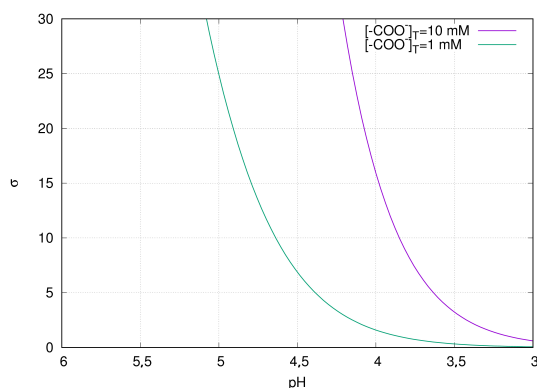
A hidrogénionok megkötésén alapuló laterális instabilitást bemutató cikket ismerem, hiba volt azt nem szerepeltetni a hivatkozások között.

A Lengyel–Epstein-féle megközelítés valóban csak akkor alkalmazható, amikor a makromolekula koncentrációja jóval nagyobb az aktivátor koncentrációjánál. Azt gondolom, hogy a legjobb megoldás ebből a szempontból ha a makromolekulát nem elimináljuk a modell változói közül. A bemutatott szimulációk célja a dinamikai viselkedés kvalitatív jellemzése volt, egy kinetikai ér-

telemben is egyszerűsített modellel, ahol a makromolekula szerepét is a lehető legegyszerűbben vettük figyelembe. Mindazonáltal a kritika jogos, hiszen nem tudjuk, hogy a Lengyel–Epstein-féle megközelítés használata mennyiben torzítja a kapott eredményeket. Mindez óvatosságra int a kísérletekkel való összevetésnél. A választ a kísérleti rendszereket és körülményeket pontosabban leíró modellekkel végzett szimulációk adhatják majd meg. A nátrium-poliakrilát kapcsán azonban előkerül egy további fontos kérdés is, hiszen az nem jellemezhető egyetlen disszociációs állandóval. A pH=3-8 tartományban a következő összefüggést adtuk meg az S12 cikkünk kiegészítő anyagában poliakrilát  $pK_a$  értékére vonatkozóan:

$$pK_a = 2,83 + 0,444 \times pH$$

A  $\sigma$  értéke pH=4-nél, ami a szimulációkban használt paramétereknél az elreagált állapot közelítő kémhatása, és 1-10 mM összes immobilis karboxilátion-koncentrációnál a bírálóm által megadott cikkben megtalálható összefüggést használva ( $\sigma = 1 + K_a[-\text{COO}^-]_T / (K_a + [\text{H}^+])^2$ ), a 16,9-2,59-es tartományban van. A dolgozatban szereplő 20-as érték ezzel összhangban van. A következő ábra mutatja  $\sigma$  számított értékét a pH függvényében.



3. ábra. A  $\sigma$  paraméter számított értékét a pH függvényében

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?”

A jodátion–szulfition rendszerben megfigyelt komplex oszcillációkat nem elemeztük részletesen. Az ilyen jellegű elemzéshez hosszú időtartamot felölelő adatsorra lenne szükség, ez nem áll jelenleg a rendelkezésünkre. A komplex oszcillációk kialakulását megerősítő szimulációk jóval később készültek el. Ezek ismeretében valóban érdekes lenne visszatérni a kísérletekhez ebben a rendszerben, de ez még nem történt meg. Nem tartom lehetetlennek, hogy az 5.61. ábrán látható viselkedés bizonyos mértékig kísérletesen is kimérhető lenne.

5. „Mennyire változik meg a gélek duzzadási képessége a különböző rendszerekben? Van-e az esetleges duzzadásoknak a mintázatra gyakorolt szerepe?”

Nem vizsgáltuk, hogy az agaróz gélek duzzadása milyen hatással van az észlelt jelenségekre. Mivel a gélek a kísérleteket megelőzően az indikátort és nátrium-szulfidot tartalmazó oldatban álltak, feltehető, hogy azok duzzadási foka már nem változott jelentős mértékben a kísérletek alatt.

6. „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  $H^+$  jodáttionnal való fogyását, még akkor is  $I^-$ -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?”

A korong alakú reaktorban megfigyelt dinamika jelenségek (hullámok, Turing-mintázatok) szempontjából, az ott alkalmazott 1 mm-es vagy annál kisebb gélvastagságnál és reakciókörülményeknél, ezek a hosszú idő után jelentkező reakciók, így a jodidion autokatalízis sem játszanak fontos szerepet. Ezt az is alátámasztja, hogy ezekben a kísérletekben bár kerestük, nem sikerült a trijodidionokkal színes komplexet képző poli(vinil-alkohol) segítségével követni a térbeli struktúrák kialakulását. A korong alakú reaktorban használt körülmények között a tiokarbamid szerepe valóban a hidrogénionok elvonása.

A kúp alakú gélben végzett kísérletekben azonban a gélben is megfigyeltük a jód megjelenését. Nem alkalmaztunk jodidionszelektív elektródot a kinetika követésére kádreaktorban, bár ez valóban kézenfekvő megoldás lenne ebben az esetben. Elvben mindegyik jodáttion alapú rendszerben jelen van a hidrogénion és a jodidion autokatalízis egyaránt. Az általunk alkalmazott kísérleti körülmények között tapasztalataink szerint az előbbi a domináns. Ez nem zárja ki, hogy lehetséges olyan paramétertartomány ahol a kétféle autokatalízis kölcsönhatása eddig nem tapasztalt dinamikai jelenségeket eredményezne.

7. „Milyen pontosan határozható meg a kialakult mintázatok hullámhosszai (pl. 83., 85., 87, és 91. oldalak)?”

Azt, hogy milyen pontossággal határozható meg a mintázatok hullámhossza, a képek felbontása és azok kontrasztja szabja meg. Ez a kérdéses esetekben jellemzően  $\pm 0,07 - 0,09$  mm körül van.

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?”

Nem tapasztaltunk oxigénfejlődéssel járó zavaró mellékreakciót sem a HPSF sem a HPSC rendszerben. Viszont, a hidrogén-peroxid-réz(II)-ion-tiosulfátion rendszerben, amelynek vizsgálatával jelenleg foglalkozunk, sajnos valóban fellép ez a zavaró jelenség.

9. „A HPSC-rendszerben miből adódik a gyenge kontraszt? Esetlegesen a szén-dioxid nem zavar? A korábbi rendszerekben tipikusan 2%-os agarózzal alkalmazott, míg ebben 1,5%-osat. Miért?”

A HPSC rendszerben valóban szinte észrevehetetlen volt a direkt felvételeken a mintázatok kialakulása. Ennek az egyik oka az lehet, hogy a szulfítion/hidrogén-szulfítion mellett itt a hidrogén-karbonátion/szénsav pufferrendszer hatása is érvényesül. Ez közelebb tolhatja egymáshoz a mintázatokra jellemző maximális és minimális pH értékét. A kisebb pH különbség csökkenti az indikátor színváltozása által létrehozott kontraszt erősségét. Ezen részben brómtimolkék indikátor alkalmazásával, ennek átcsapási tartománya  $pH=5,8-7,6$ , és az agaróz koncentrációjának, és ezzel a bevitt karboxilátionok mennyiségének csökkentésével próbáltunk javítani. Ezzel együtt a mintázatok csak megfelelő háttérkorrekció után váltak vizsgálhatóvá.

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?”

Nem vizsgáltuk szisztematikusan a poliakrilát moláris tömegének hatását. Eddigi munkáink során 10 kDa-tól 20 kDa-ig terjedő tartományba eső poliakrilátokat használtunk és ezek hatásában

nem láttunk különbséget. Ezen nagy molekulatömegű polimerek diffúziós együtthatója kellőképpen kicsi a reakcióinkban szereplő kismolekulákhoz és ionokhoz képest. Ezeket a vegyszereket két gyártótól (Polyscience és Aldrich) vásároltuk, de ebben a tekintetben sem tapasztaltunk különbséget.

Remélem sikerült megválaszolnom bírálóm kérdéseit. Végül még egyszer köszönöm Tóth Ágotának, hogy kritikai észrevételeiből és kérdéseiből tanulhattam!

Budapest, 2016. augusztus 21.

Szalai István