

dc_1081_15

MTA Doktori értekezés

Kémiai mintázatok szisztematikus előállítása nyitott reakció-diffúzió rendszerekben

Szalai István



ELTE Természettudományi Kar, Kémiai Intézet,
Analitikai Kémiai Tanszék

2015

dc_1081_15

„Ez egy csodálatos kísérlet. Két oldatot összekeverünk egy csőrös pohárban, majd miután meghatározott ideig várunk, az egész hirtelen sötétkékké válik. Tudtam, hogy várni kell 30 másodpercet, aztán kékké válik 1/10 másodperc alatt, vagy még gyorsabban.”

*Alan Turing leírása a Landolt-reakcióval végzett kísérleteiről
(Andrew Hodges: Kódjátzsma Alan Turing élete, Gabo Kiadó, 2015)*

dc_1081_15

Tartalomjegyzék

Jelölések jegyzéke	VII
1. Bevezetés	1
2. Irodalmi összefoglaló	4
2.1. Disszipatív struktúrák: nemlinearitás és fluktuációk	4
2.2. Dinamikai rendszerek: instabilitás és bifurkációk	7
2.3. Dinamikai alapjelenségek folyamatos, kevert tartályreaktorban . . .	15
2.3.1. Hidrogénion-autokatalitikus reakciók és pH-oszcillátorok .	18
2.4. Mintázatképződés nemlineáris reakció-diffúzió rendszerekben . . .	24
3. Vizsgálati módszerek	39
3.1. Kísérleti eszközök és módszerek	39
3.2. Numerikus módszerek	45
4. Célkitűzés	47
5. Eredmények	49
5.1. Előtanulmányok	49
5.1.1. Gyenge polielektrolit hatása a kloritium-tetracionion nyi-	
tott reakció-diffúzió rendszer dinamikai viselkedésére . . .	49
5.1.2. Frontpárok és labirintus mintázatok a klór-dioxid-jód-	
jodidion-malonsav rendszerben	55
5.1.3. Kémiai hullámok a jodátion-szulfition és a bromátion-	
szulfition reakció-diffúzió rendszerekben	61
5.1.4. Stacionárius mintázatok a jodátion-szulfition-[hexaciano-	
ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben	67
5.2. Reakció-diffúzió mintázatok szisztematikus előállítására	72
5.2.1. Turing-mintázatok a jodátion-szulfition-tiokarbamid	
reakció-diffúzió rendszerben	74

5.2.2.	A gél és a CSTR közötti diffúziós anyagtranszport szerepének vizsgálata	78
5.2.3.	A hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion és a hidrogén-peroxid–szulfition–karbonátió reakció vizsgálata	82
5.2.4.	Mintázatképződés a bromátió–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben	87
5.3.	Numerikus szimulációk	96
5.3.1.	A kétszubsztrátos pH-oszcillátorok modellje OSFR-ban . . .	96
5.3.2.	Az autokatalitikus részrendszer dinamikai viselkedése . . .	99
5.3.3.	Kétszubsztrátos pH-oszcillátorok viselkedése nyitott gélreaktorokban	109
6.	Összefoglalás és kitekintés	120
	Köszönetnyilvánítás	124
	Az értekezés alapjául szolgáló közlemények	125
	Irodalomjegyzék	127

Jelölések jegyzéke

A	affinitás
BS-reakció	bromátion–szulfition reakció
BSF-reakció	bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
BZ-reakció	Belouszov–Zsabotyinszkij-reakció
c	anyagmennyiség-koncentráció
c_{cstr}	anyagmennyiség-koncentráció a folyamatos, kevert tartályreaktor elegyében
c_0	betáplálási anyagmennyiség-koncentráció
CFUR	folyamatos, nem kevert reaktor
CDIMA-reakció	klór-dioxid–jód–malonsav reakció
CIMA-reakció	klorition–jodidion–malonsav reakció
CSTR	folyamatos, kevert tartályreaktor
CT-reakció	klorition–tetrátion reakció
$d_e S$	a környezettel történő energia és anyagcsere entrópiajáruléka
$d_i S$	a rendszerben zajló irreverzibilis folyamatok entrópiajáruléka
D	diffúziós együttható
EDTE	etilén-diamin-tetraecetsav
F	termodinamikai erő
F_{cstr} állapot	a CSTR elegyének olyan stacionárius állapota, ahol $\xi \sim 0$
FIS-reakció	jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
J	Jacobi-mátrix
HPS-reakció	hidrogén-peroxid–szulfition reakció
HPSF-reakció	hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció
HPSC-reakció	hidrogén-peroxid–szulfition–hidrogén-karbonátion reakció
IS-reakció	jodátion–szulfition reakció
J	fluxus
k	hullámszám
k_i	az i -edik reakció sebességi állandója
M	mol/dm ³
NIB bifurkáció	nemegyensúlyi Ising–Bloch-bifurkáció
OSFR	egy oldalról táplált reaktor

P	entrópiaprodukció
\mathbf{r}	helyvektor
R	egyetemes gázállandó
S	entrópia
t	idő
\hat{t}	dimenziómentes idő
T	termodinamikai hőmérséklet
T	periódusidő
TSFR	két oldalról táplált reaktor
TuIS-reakció	jodátion–szulfition–tiokarbamid reakció
T_{cstr} állapot	a CSTR elegyének olyan stacionárius állapota, ahol $\xi \sim 1$
$[X]$	az X anyag anyagmennyiség-koncentrációja
$[X]_0$	folyamatos, kevert tartályreaktor esetén az X anyag betáplálási anyagmennyiség-koncentrációja
v	reakciósebesség
V	térfogat
w	gélvastagság
W_i	instabil módus amplitúdója
(x, y, z)	Descartes-féle koordináták
$(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})$	dimenziómentes Descartes-féle koordináták
μ	kémiai potenciál
∇f	az f függvény gradiense
\dot{x}	x idő szerinti deriváltja
$\text{Im}(z)$	a z komplex szám képzetes része
τ	tartózkodási idő folyamatos, kevert tartályreaktorban
$\partial_i f$	az f függvény i -edik változó szerinti parciálisderivált-függvénye
Δ	Laplace-operátor
ξ	reakcióextenzitás
θ	hőmérséklet ($^{\circ}\text{C}$)

1. fejezet

Bevezetés

Complexity Science is one of the most fascinating and unorthodox areas at the frontiers of science and mathematics. To those with imagination, it offers new hope of understanding apparently intractable problems of huge importance to humanity.¹

Ian Stewart (Fellow of the Royal Society)

Értekezésemben kémiai reakciók és a hozzájuk kapcsolódó transzportfolyamatok összjátékán alapuló *komplex rendszerek* tervezett előállítását és azok vizsgálatát mutatom be. Komplexitáson ebben az összefüggésben olyan viselkedésformák megjelenését értjük, amelyek a részelemek tulajdonságainak egyszerű összegzéséből nem vezethetők le. Ezért a szokásos redukcionista tanulmányozási mód mellett érdemes rendszerszintű megközelítéseket alkalmazni, azaz ahelyett, hogy feldarabolnánk a vizsgálandó objektumot, majd a részlemeit tanulmányoznánk, inkább a teljes szerkezet működését átfogóan leíró, olykor mégis meglepően egyszerű modellek segítségével próbáljuk megérteni a jelenségeket. Ez azért is ajánlatos stratégia, mert az egyszerű rendszerekre jellemző lineáris ok-okozati viszonyokból fakadó kiszámíthatóság és előrejelezhetőség számos esetben korlátozott a komplex rendszerek esetében. Ezekben ugyanis, a visszacsatolások és rekurziók hatásának köszönhetően a paraméterek kis mértékű változásai drámai eredményekre vezethetnek. Az elvesztett kiszámíthatóságért cserébe a komplex rendszerekben önszerveződés révén új viselkedésformák, rendezett struktúrák kialakulása figyelhető meg.² Ezen a ponton a nyitottság – azaz a környezettel való folyamatos kapcsolattartás – is fontos szerepet kap, hiszen ez az ami lehetővé teszi, hogy a rendszer elkerülje az uniformizáló egyensúlyi állapotot. A *nemlineáris dinamika* ebben a szellemben foglalkozik a rendezett struktúrák kialakulásának vizsgálatával: fő célja a dinamikai rendszer térbeli és időbeli fejlődésének kvalitatív jellemzése.³ Az elsődleges kérdés

tehát az, hogy a rendszert meghatározó paraméterek függvényében milyen típusú viselkedésmódok jelennek meg, és nem az egyes partikuláris feltételekhez tartozó, konkrét megoldások megtalálása.

J. H. Poincaré (1854-1912) A tudományterület létrejöttét általában Poincaré nevéhez szokás kötni, de annak intenzív fejlődése az 1970-es években indult el. A nemlineáris dinamikai kutatások három fő terület köré csoportosulnak, ezek a kis számú változóval leírható rendszerekben kialakuló kaotikus viselkedés,⁴ a nagy amplitúdójú nemlineáris hullámok (szolitonok) és a reakció-diffúzió rendszerek vizsgálata. Az első témakör a dinamikai rendszerek szabálytalan, előrejelezhetetlen és bonyolult geometriájú mozgásával foglalkozik. Ez a jelenség megfigyelhető például három test egymás gravitációs terében végzett mozgása során. Éppen ezt a problémát tanulmányozva jutott Poincaré 1890-ben arra az eredményre, hogy egy ilyen rendszerben a kezdeti feltételekben lévő kicsi bizonytalanság olyan mértékű eltérésekre vezethet, ami lehetetlenné teszi a mozgás pontos előrejelzését. A szolitonok mindenki számára ismerős példája az egyik legpusztítóbb természeti katasztrófa, a szökőár. A jelenség fizikai leírásával először az 1830-as években Russell foglalkozott. Megállapította, hogy ezek a nagy amplitúdójú nemlineáris hullámok mozgásuk során megőrzik állandó sebességüket és alakjukat, továbbá egymással szembe találkozáskor áthaladnak egymáson. Eredményei azonban saját korában nem kaptak elismerést, ehhez várni kellett az 1970-es évekig. Az elmúlt évek tragikus eseményei, a 2004-es indiai-óceáni és a 2011-es Japánban bekövetkezett szökőár is jelzik, hogy mennyire fontos ennek a jelenségnek az alapos megismerése.

A harmadik terület a reakció-diffúzió jelenségeké, ide kötődik az értekezésemben tárgyalt kutatómunka is. Az első fontos eredmények itt is már több, mint száz évesek. Luther 1906-ban a permanganation és oxalation közötti reakcióban kialakuló kémiai front mozgását vizsgálva, annak sebességére vonatkozóan az alábbi egyszerű összefüggést állapította meg:⁵

$$v \sim \sqrt{kD} \quad (1.1)$$

ahol k egy pszeudoelsőrendű sebességi állandó, D pedig egy diffúziós együttható. A képlet szabatos matematikai levezetése Fisher és Kolmogorov munkáiban található meg.^{6,7} Luther azt gondolta, hogy az általa megfigyelt kémiai reakció-diffúzió frontok és az idegi impulzusok között van valamiféle kapcsolat. Ma már tudjuk, hogy a két jelenség fizikai-kémiai, illetve biofizikai háttere eltérő. Az a feltevés azonban, hogy létezik valamilyen összefüggés, analógia a biológiai rendszerekben megjelenő térbeli és időbeli periodicitás és a kémiai reakció-diffúzió rendszerek között mind a mai napig él. Ez egyfelől triviálisnak is tűnhet, hiszen kémiai reakciók és a hozzájuk kapcsolódó transzportfolyamatok nélkül nem képzelhető el élet. Másfelől azt is tudjuk, hogy egy laboredényben reagáló-diffundáló egyszerű molekulák rendszeréhez képest egyetlen sejt is jóval összetettebb, abban az enzimreakciók, a

génműködés szabályozása, a strukturált környezet és az aktív transzport együttesen a komplexitás egy magasabb szintjét hozzák létre. Érdekes azonban elgondolkozni azon, hogy az élet kialakulásához milyen módon és mértékben járulhattak hozzá reakció-diffúzió rendszerek.⁸ A továbbiakban ez utóbbinál jóval egyszerűbb kérdésekkel foglalkozom: komplex dinamikai jelenségek széles körét fogom bemutatni, melyek könnyen előállíthatók és vizsgálhatók szerves kémiai alapú reakciók segítségével, jól definiált és viszonylag egyszerű kísérleti körülmények között.

2. fejezet

Irodalmi összefoglaló

Ebben a részben először röviden áttekintem a nyitott reakció-diffúzió rendszerek elméleti (fizikai-kémiai és matematikai) leírásának azon pontjait, amelyek segítenek az értekezésben tárgyalt kutatómunka megértésében. A szokásosnál talán hosszabb ismertetést az indokolja, hogy a nemlineáris dinamika jelenleg nem része a tradicionális egyetemi kémiaoktatásnak. Ezt követően összefoglalom a kapcsolódó kísérleti eredményeket. Külön kitérek a hidrogénion autokatalitikus reakciók dinamikai viselkedésére, illetve a reakció-diffúzió rendszerek vizsgálatára használt reaktorok leírására is.

2.1. Disszipatív struktúrák: nemlinearitás és fluktuációk

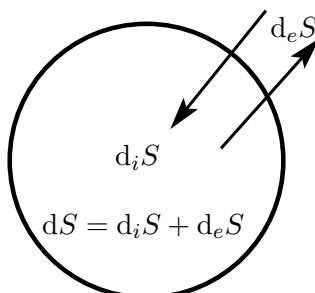
Termodinamikai szempontból nézve egyértelmű, hogy önszerveződő struktúrák kialakulása egyensúlytól távoli, nemlineáris kémiai rendszerekben várható. Az idevágó elméletek alapjait Prigogine fektette le. Az ő gondolatmenete szerint egy nyitott rendszerben, amely energiát és anyagot is cserél a környezetével, a rendszer entrópiájának dt idő alatt bekövetkező dS változása két tagra bontható. Ezek a környezettel történő energia- és anyagcsere $d_e S$ és a rendszerben zajló irreverzibilis folyamatok $d_i S$ járulékai (2.1. ábra):

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} \quad (2.1)$$

Az $d_i S/dt$ tagot entrópiaprodukciónak (P) hívjuk. Ez felírható a termodinamikai erőök (F) és áramok (J) segítségével és a második főtételek megfelelően értéke pozitív vagy nulla lehet:

$$P \equiv \frac{d_i S}{dt} = \sum_k F_k J_k \geq 0 \quad (2.2)$$

Egy nyitott nemegyensúlyi reakció-diffúzió rendszerben, ahol az intenzív válto-



2.1. ábra. Egy nyitott rendszer entrópiájának dt idő alatt bekövetkező dS megváltozását a környezettel történő energia és anyagcsere $d_e S$ és a rendszerben zajló irreverzibilis folyamatok $d_i S$ járulékaiknak összege adja

zók értéke hely- és időfüggő, P a lokális entrópiaprodukció térfogati integráljaként számítható:

$$P = \int_V \left(- \sum_k \nabla \left(\frac{\mu_k}{T} \right) J_k + \sum_j \frac{A_j}{T} v_j \right) dV \quad (2.3)$$

ahol k a komponenseket, j a reakciókat jelező index, μ a kémiai potenciál, J az anyagáram, T a hőmérséklet, A és v pedig az reakciók affinitása és sebessége. Az affinitás De Donder féle definíciója szerint a reakcióban résztvevő anyagok sztöchiometriai együtthatói és a kémiai potenciálok segítségével számítható: $A = - \sum_i \nu_i \mu_i$. A diffúziós anyagáram, izoterm esetben és a keresztteffektusok elhanyagolásával, $J_k = -D_k \nabla c_k(\mathbf{r})$, ahol D a diffúziós együttható, c pedig a koncentráció.

T. De Donder
(1872-1957)

Termodinamikai egyensúlyban (ami egy időfüggetlen állapot) lévő rendszerben $P_{eq} = 0$. Ezzel szemben egy nyitott rendszer stacionárius állapotában $P_{st} > 0$, mivel ekkor az alábbi összefüggés írható fel:

$$\frac{d_i S}{dt} = - \frac{d_e S}{dt} \quad (2.4)$$

Amennyiben a nyitott nemegyensúlyi rendszer a lineáris (egyensúlyhoz közeli) tartományban van, az erők és áramok kapcsolatát az alábbi összefüggés írja le:

$$J_k = \sum_j L_{kj} F_j \quad (2.5)$$

ahol az L_{kj} együtthatókra teljesül az Onsager-féle reciprocitási feltétel ($L_{jk} = L_{kj}$).

L. Onsager
(1903-1976)

Nyilvánvaló kérdés, hogy mikor van egy reagáló kémiai rendszer a lineáris, illetve a nemlineáris tartományban. Tekintsük az $A \xrightleftharpoons[v_{kr}]{v_{kf}} B$ megfordítható elemi reakciót, ahol reakció sebessége és az affinitása közötti összefüggés a következő:

$$v_k = v_{kf} - v_{kr} = v_{kf} \left(1 - e^{-\frac{A_k}{RT}} \right) \quad (2.6)$$

itt v_{kf} és v_{kr} az oda- és visszaalakulás sebessége, R az egyetemes gázállandó. Ebből látszik, hogy akkor van a reagáló rendszer a lineáris tartományban, amikor teljesül az $\frac{A_k}{RT} \ll 1$ feltétel. A lineáris tartományban az entrópiaprodukciónak minimuma van a stacionárius állapotban, és annak közelében az entrópiaprodukció monoton csökken. Ennek megfelelően ebben a tartományban periodikus viselkedés kialakulása nem is várható.

A továbbiak szempontjából érdekesebb a nemlineáris tartományban működő rendszerek vizsgálata. Tekintve, hogy az RT szorzat értéke szobahőmérséklet környékén $\sim 2,5$ kJ/mol körüli és a kémiai reakciók affinitása 10–100 kJ/mol, egy reagáló kémiai rendszer jellemzően a nemlineáris tartományban van, ahol $\frac{A_k}{RT} \gg 1$. Ugyanezt a feltételt jóval nehezebb lenne csak transzport folyamatok által biztosítani. Ez a kémiai reakciók kitüntetett szerepét mutatja. A nemlineáris tartományban azt, hogy a lehetséges stacionárius állapotok közül éppen melyikben van a rendszer, a peremfeltételek és az irreverzibilis folyamatok együttesen sem határozzák meg egyértelműen. A belső fluktuációk vagy az esetleges külső perturbációk hatására egy instabil stacionárius állapotból a rendszer átkerülhet valamelyik másik stacionárius állapotba. Ez az állapot az előzőnél rendezettebb is lehet, olyan időbeli és térbeli struktúrával bír. Az instabilitások és a fluktuációk tehát kitüntetett szerephez jutnak a nemlineáris tartományban. Így érthető, hogy nem ismertek olyan termodinamikai összefüggések, amelyek egyértelműen megszabnák a rendszer állapotát. Azt azonban meg lehet adni, hogy milyen feltételek esetén válhat egy stacionárius állapot instabillá, amely instabilitás aztán lehetőséget teremt a struktúrák kialakulására. Az előzőek alapján az entrópiaprodukció, $P = \int_V \sum_k F_k J_k dV$, időbeli változása felírható a következőképpen:

$$\frac{dP}{dt} = \int_V \left(\sum_k \frac{dF_k}{dt} J_k \right) dV + \int_V \left(\sum_k F_k \frac{dJ_k}{dt} \right) dV \equiv \frac{d_F P}{dt} + \frac{d_J P}{dt} \quad (2.7)$$

Időfüggetlen peremfeltételek esetén az első tagra igaz, hogy

$$\frac{d_F P}{dt} \leq 0 \quad (2.8)$$

Ebből csak az olvasható ki, hogy $d_F P$ -nek csökkennie kell, de nem kapunk információt a rendszer konkrét időbeli viselkedésére vonatkozóan, sőt még azt sem tudjuk, hogy milyen a $\frac{dP}{dt}$ előjele. A stacionárius állapot stabilitásnak feltétele azonban

megadható, mégpedig az úgynevezett többlet entrópiaprodukciónak segítségével:

$$\sum_k \delta F_k \delta J_k > 0 \quad (2.9)$$

ahol δ a stacionárius állapot körüli kis perturbációkat jelenti. Amennyiben ez pozitív, akkor a nemegyensúlyi stacionárius állapot stabil. Ezt az összefüggést használva megmutatható, hogy autokatalitikus reakció jelenlétében egy nemegyensúlyi stacionárius állapot instabillá válhat a fluktuációkkal szemben, míg ez nem következik be például egy másodrendű reakció esetében. Ez érthetővé teszi az autokatalízis központi szerepét a kémiai nemlineáris dinamika területén.

Az itt bemutatott termodinamikai elmélet csak az instabilitás lehetőségére és a fluktuációk szerepére mutat rá. Abban, hogy többlet mondhassunk az instabilitásokról, illetve a lehetséges állapotokról, a rendszert leíró kinetikai egyenletek (mozgásegyenletek) matematikai vizsgálata segíthet. Ez a következő fejezet tárgya. A nemegyensúlyi termodinamika részletesebb kifejtése iránt érdeklődőknek Kondrupi és Prigogine munkája⁹ mellett ajánlom Baranyai és Schiller,¹¹ illetve Gyarmati könyvét.¹⁰ Zárásul Prigogine és Stengers gondolatsorát idézem: „Az irreverzibilis folyamatok termodinamikája felfedezte, hogy azok a fluxusok, amelyek egyes fizikai-kémiai rendszereket átjárják, és eltávolítják őket az egyensúlytól, spontán önszerveződő jelenségekhez, szimmetriasértésekhez, a növekvő bonyolultság és sokféleség irányába tartó változásokhoz vezetnek. Ott, ahol a termodinamika általános törvényei már nem érvényesek, megnyilvánulhat a megfordíthatatlanság alkotó szerepe. Ez az a terület, ahol a dolgok megszületnek és elpusztulnak, vagy olyan egyedi történetssorok alakulnak, mely fluktuációk véletlenjének és a törvények szükségességének szövevényéből áll össze.”¹²

2.2. Dinamikai rendszerek: instabilitás és bifurkációk

Matematikai meghatározása szerint a *dinamikai rendszer* egy determinisztikus folyamat modelljének fogható fel, melyhez hozzárendelhető egy differenciálegyenlet. A dinamikai rendszerek vizsgálatának fő tárgya a fázistérbeli mozgás geometriájának, illetve a pályák összessége által meghatározott fáziskép elemzése. Fázistéren a dinamikai rendszer változói által kifeszített teret értjük. Az idevágó matematikai elmélet kifejtése megtalálható kitűnő magyar és angol nyelvű tankönyvekben,^{13–16} ezért itt annak csak néhány fontos elemét fogom kiemelni. Tekintsük tehát az

$$\dot{\mathbf{u}}(t) = f(\mathbf{u}(t)) \quad (2.10)$$

n -dimenziós autonóm rendszert. A viselkedés kvalitatív elemzése szempontjából különösen fontosak az *egyensúlyi (stacionárius) pontok*, ahol bármely t esetén

$\mathbf{u}(t) = \mathbf{u}^*$, illetve ezek stabilitásának vizsgálata. A stacionárius pontokat az $f(\mathbf{u}^*) = 0$ algebrai rendszer megoldásaként kapjuk meg. Ezek kis környezetében a trajektóriák viselkedése linearizálással vizsgálható. A $\delta(t) = \mathbf{u}(t) - \mathbf{u}^*$ függvényre a következő differenciálegyenlet vonatkozik:

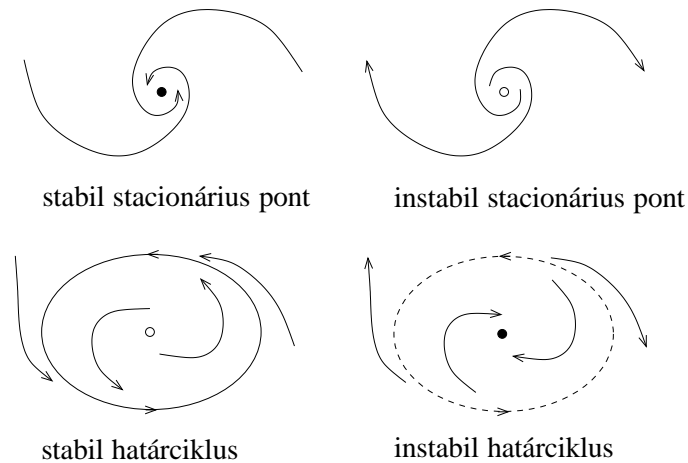
$$\dot{\delta}(t) = \mathbf{J}(\mathbf{u}^*)\delta(t) + O(\delta(t)) \quad (2.11)$$

ahol O a maradék tagot jelenti, ami elhanyagolható a lineáris taghoz képest ha $\delta(t)$ kicsi. Az $\mathbf{J}(\mathbf{u}^*)$ mátrixot a rendszer Jacobi-mátrixának nevezzük. A stacionárius pontot stabilnak nevezzük, ha onnan kis perturbációkkal kimozdítva a rendszer nem távolodik el az egyensúlyi ponttól (2.2. ábra). Amennyiben a perturbációt követően visszajut rendszer a stacionárius pontba, aszimptotikus stabilitásról beszélünk. Ezzel ellenkezően, ha a perturbációt követően a rendszer eltávolodik az egyensúlyi ponttól, akkor instabil stacionárius pontról beszélünk. Az egyensúlyi pont stabilitása vizsgálható a Jacobi-mátrix segítségével. Abban az esetben ha a Jacobi-mátrix minden sajátértékének negatív a valós része, a stacionárius pont aszimptotikusan stabil. Akkor viszont, ha van olyan sajátérték, amelynek a valós része pozitív, a stacionárius pont instabil. Amennyiben a sajátértékek valós része nulla, ilyen módon nem dönthető el, hogy milyen az egyensúlyi pont körüli lokális viselkedés. Mindez belátható abból kiindulva, hogy a linearizált rendszer megoldásai az $\delta(t) = \sum_i c_i e^{\lambda_i t} \mathbf{s}_i$ alakban írhatók fel, ahol λ_i és \mathbf{s}_i a Jacobi-mátrix sajátértékei és sajátvektorai. Ez a fajta lineáris stabilitásvizsgálat kulcsszerepet tölt be a dinamikai rendszerek leírásában. További érdekes probléma a periodikus megoldások létezésének és stabilitásának vizsgálata. Mindkettő nehezebb feladat, mint azt az egyensúlyi pontoknál láttuk. Az olyan zárt trajektóriát, amelyre legalább egy másik trajektória rácsavarodik, ha t tart végtelenhez vagy mínusz végtelenhez, *határciklusnak* nevezzük (2.2. ábra). Határciklus kialakulásához legalább kétdimenziós fázistér szükséges. A disszipatív rendszerekben, mint amilyenek a kémiai reakció-diffúzió rendszerek is, a periodikus viselkedés határciklus kialakulásának a következménye.

A következő lépés annak vizsgálat, hogy a rendszer viselkedése miként függ az egyes paramétereinek értékétől. *Bifurkációnak* hívjuk azt a jelenséget, amikor egy paraméterváltozás a rendszer viselkedésében minőségi változást okoz. Ez például jelentheti azt, hogy megváltozik az egyensúlyi pontok száma, illetve azok stabilitása, esetleg kialakul vagy eltűnik egy határciklus. Az egyik legegyszerűbb és legfontosabb típus a nyereg-csomó bifurkáció, melynek normálformája a következő egyváltozós egyenlet:

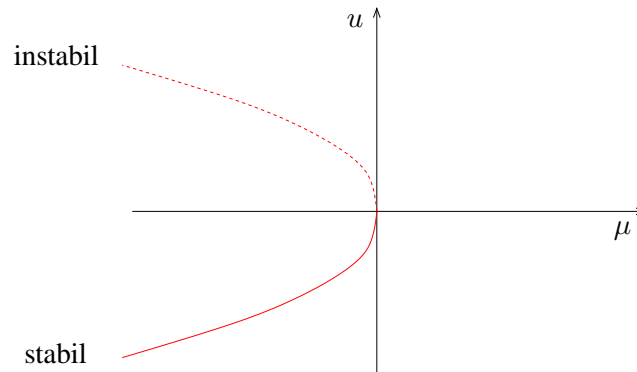
$$\dot{u} = \mu + u^2 \quad (2.12)$$

Egy bifurkáció normálformájának azt a legegyszerűbb egyenletet nevezzük, amelyben az megjelenik. Könnyen belátható, hogy $\mu < 0$ -nál kettő (egy stabil és egy instabil), $\mu = 0$ -nál egy stacionárius pontja van a rendszernek, míg $\mu > 0$ -nál pedig nincs egy sem. A bifurkáció a $\mu = 0$ pontban következik be, ahol a rendszer



2.2. ábra. Stabil és instabil egyensúlyi pont és határciklus körüli fáziskép illusztrációja

viselkedése drámaian megváltozik. Ezt mutatja be a 2.3. ábrán látható bifurkációs diagram.

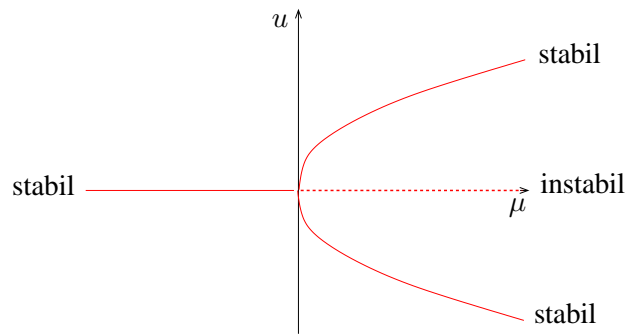


2.3. ábra. A nyereg-csomó bifurkációhoz tartozó bifurkációs diagram. A folytonos és szaggatott piros vonalak a stabil és az instabil egyensúlyi pontokat jelölik

Szimmetriával rendelkező rendszerekre jellemző a vasvilla-bifurkáció, amely az alábbi egyenlet segítségével mutatható be:

$$\dot{u} = \mu u - u^3 \quad (2.13)$$

Ennek $\mu \leq 0$ esetben egy, $\mu > 0$ -nál pedig három (két stabil és egy instabil) egyensúlyi pontja van (2.4. ábra). Ez utóbbi esetben *bistabilitásról* szokás beszélni, mivel egyazon paraméter értéknél két stabil stacionárius állapot van a rendszernek. Ez a jelenség kulcsszerepet kap az értekezésben bemutatott kísérleti munkában. A valós

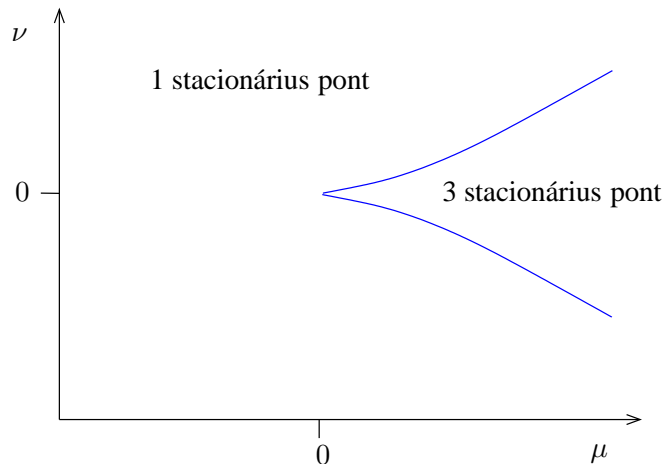


2.4. ábra. A vasvilla bifurkációhoz tartozó bifurkációs diagram. A folytonos és szaggatott piros vonalak a stabil és az instabil egyensúlyi pontokat jelölik

fizikai-kémiai rendszerekre nem jellemző az előbb bemutatott tökéletes szimmetria. Érdekes tehát megnézni, hogy milyen változást okoz egy újabb, a szimmetriát megtörő paraméter bevezetése:

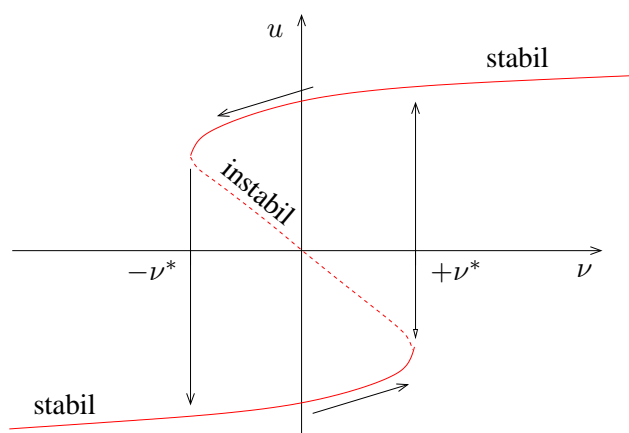
$$\dot{u} = \nu + \mu u - u^3 \quad (2.14)$$

A megfelelő kétparaméteres bifurkációs diagram a 2.5. ábrán látható, ahol a $(\mu, \nu) = (0, 0)$ fordulópontból két bifurkációs görbe indul. Ezen görbék mentén nyereg-csomó bifurkáció történik, azaz a ν paraméter megjelenése megváltoztatta a bifurkáció jellegét. A közöttük lévő tartományban két stabil és egy instabil stacionárius pontja van a rendszernek, azaz bistabil. Tanulságos a rendszer viselkedését



2.5. ábra. A 2.14 egyenlethez tartozó bifurkációs diagram. A kék vonalak a bifurkációs görbéket jelölik

megvizsgálni $\mu > 0$ paraméterértékeknél (2.6. ábra). Ekkor a rendszer bistabilitást mutat két kritikus paraméterérték között, a $|\nu| < \nu^*(\mu)$ tartományban. Induljunk el az alsó stabil ágon növelve ν értékét. A stacionárius állapot stabil, amíg elérünk a $\nu = +\nu^*(\mu)$ értékhez, ahol egy nyereg-csomó bifurkáció során eltűnik ez a stabil állapot és egy ugrásszerű változást követően a felső stabil ághoz tartozó stacionárius állapotba kerül a rendszer. Csökkentve ν értékét, ezen az ágon maradunk, amíg el nem érjük a $\nu = -\nu^*(\mu)$ értéket, ahol az előzőhöz hasonló hirtelen ugrással az alsó ágra kerül a rendszer. A μ paramétert változtatva tehát *hiszterézist* tapasztalunk. A továbbiakban látni fogjuk majd, hogy az autokatalitikus kémiai rendszerek nyitott reaktorban a 2.6. ábrának megfelelő bifurkációs diagramnak megfelelően viselkednek.



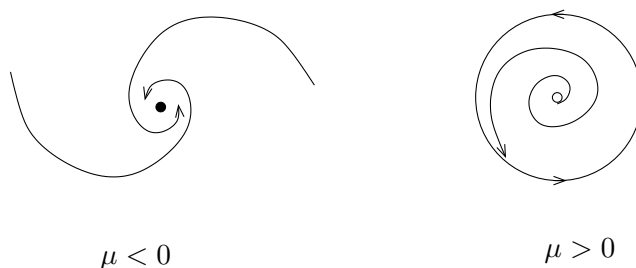
2.6. ábra. A 2.14 egyenlethez tartozó bifurkációs diagram ($\mu > 0$). A folytonos és szaggatott piros vonalak a stabil és az instabil egyensúlyi pontokat jelölik

Határciklus kialakulásához vezető egyik tipikus út az úgynevezett szuperkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció. Ennek bemutatására a következő polárkoordinátákkal megadott rendszer használható:

$$\dot{r} = \mu r - r^3 \quad (2.15)$$

$$\dot{\theta} = \omega + br^2 \quad (2.16)$$

A három paraméter közül μ szabja meg a rendszer stacionárius pontjának stabilitását. Ha $\mu < 0$, akkor stabil fókusz jellegű a stacionárius pont ($r = 0$), azaz a környezetéből induló trajektóriák spirális alakban jutnak el hozzá (csillapított oszcilláció). Ha $\mu > 0$, a stacionárius pont ($r = 0$) instabil fókusszá válik és egy stabil határciklus jelenik meg $r = \sqrt{\mu}$ -nél, $T = 2\pi/\omega$ periódusidővel (2.7 ábra). Általában igaz, hogy a szuperkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció során a megjelenő határciklus mérete $\sqrt{\mu - \mu^*}$ -vel arányosan nő, ahol μ a bifurkációs paraméter



2.7. ábra. A fáziskép változása szupercritikus Andronov–Hopf-bifurkáció során a 2.15–2.16 rendszerben

és μ^* annak kritikus értéke a bifurkációs pontban. A mozgás periódusideje pedig $T = 2\pi/\text{Im}(\lambda)$, ahol λ a Jacobi-mátrix sajátértéke, a bifurkációs pont közelében.

Bizonyos értelemben az előbbi ellentette a szubkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció (2.8. ábra). Egy olyan helyzetből indulunk amikor egy stabil fókusz egy instabil határciklus vesz körül, ezeket pedig egy stabil határciklus foglalja magában. Ez utóbbi kitétel azt szolgálja, hogy a trajektóriák ne tartsanak a végtelenbe. A stacionárius pont vonzási tartománya csak az instabil periodikus megoldáson belüli tartomány. A bifurkációs pontban a határciklus eltűnik és a stacionárius pont instabil fókusszá alakul át. Ennek a bifurkációnak egy fizikai szempontból is reális modellje a következő egyenletrendszer:

$$\dot{r} = \mu r + r^3 - r^5 \quad (2.17)$$

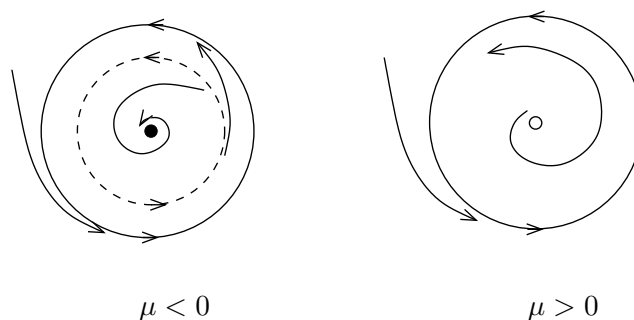
$$\dot{\theta} = \omega + br^2 \quad (2.18)$$

Két jellemző fázisképet mutat be a 2.8. ábra. A $\mu < 0$ eset érdekessége, hogy ebben az állapotban két stabil állapota van a rendszernek: egy oszcilláló és egy stacionárius, ezeket választja el az instabil határciklus. Ez egy érdekes változata a bistabilitás jelenségének.

Az egyes bifurkációk során bekövetkező változások részletesebb analizésére az amplitúdóegyenleteket lehet felhasználni. Ezek az instabillá váló módusok (sajátvektorok) amplitúdóinak (W_i) időbeli fejlődését írják le, általános alakjuk pedig a következő:

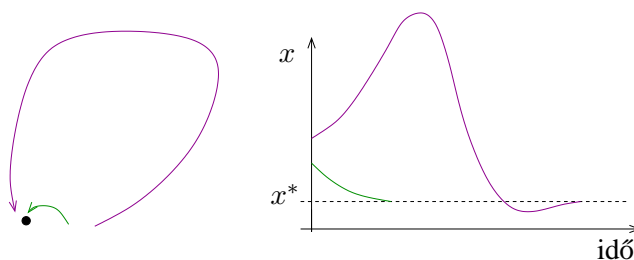
$$\dot{W}_i = \mu W_i + G_i(\{W_j\}) \quad (2.19)$$

ahol $G_i(\{W_j\})$ az aktív módusok nemlineáris polinomja. Minden bifurkációhoz tartozik egy sajátos polinom (normálforma), amely tükrözi annak univerzális jellemzőit.¹¹⁰ Például a vasvilla bifurkáció esetében ez a $\dot{W} = \mu W - gW^3$, a szupercritikus Andronov–Hopf-bifurkációnál pedig a $\dot{W} = (\epsilon + i\omega)W - (1 - ib)|W|^2W$ alakú, ahol μ, ϵ és b paraméterek, i az imaginárius egység, ω pedig az oszcilláció frekvenciája.



2.8. ábra. A fáziskép változása szubkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció során a 2.17–2.18 rendszerben

A nemlineáris dinamikai rendszerek egyik további érdekes viselkedésmódja a *gerjeszthetőség*. Ennek kiemelt jelentősége van az idegsejtek működésében: egy adott küszöbértéknél kisebb jelekre nem válaszolnak a neuronok, de ha a beérkező jel meghaladja azt, akkor ez kiválthatja egy válaszjel (impulzus) kibocsátását.¹⁷ A gerjeszthető dinamikai rendszernek van egy stabil stacionárius pontja, azért egy kis perturbációt követően a rendszer visszatér ebbe az állapotba. Bizonyos esetekben azonban, ha egy küszöbértéket meghaladó mértékben mozdítjuk ki a rendszert, csak egy, a fázistéren történő hosszadalmas barangolás után tér vissza a stacionárius állapotba. A gerjeszthető rendszerek különböző bifurkációs utakon keresztül oszcillálóvá válhatnak, azaz határciklus alakul bennük ki. Így érthető, hogy az oszcilláló reakciók egy részében ez a jelenség kísérletesen is megfigyelhető.



2.9. ábra. A gerjeszthetőség illusztrációja: a zöld görbék a küszöbérték alatti, míg a lilák az azt meghaladó perturbációra kapott választ mutatják a fázistérben, illetve az idő függvényében

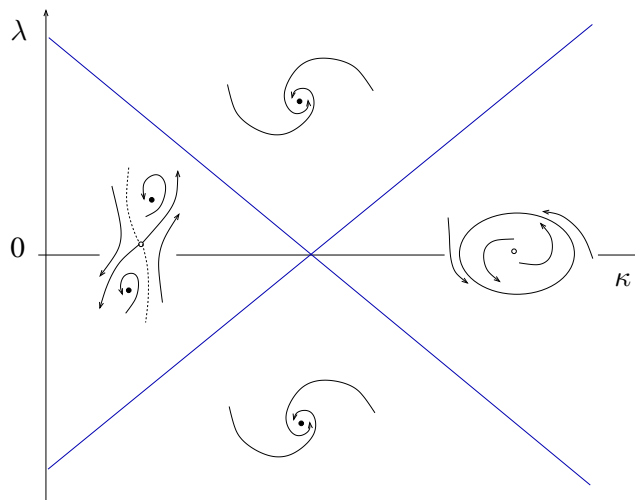
Végül térjünk vissza a bistabilitást mutató 2.14 egyenlethez és adjunk hozzá egy negatív visszacsatolást egy új változó (v) segítségével. Az így kapott 2.20–2.21 rendszer, amely az aktivátor-inhibitor rendszerek prototípusának tekinthető,

viselkedését Boissonade és De Kepper részletesen tanulmányozta.²¹

$$\dot{u} = -u^3 + \mu_0 u - \lambda - \kappa v \quad (2.20)$$

$$\dot{v} = \frac{1}{\tau}(u - v) \quad (2.21)$$

Nyilvánvaló, hogy $\kappa = 0$ határesetben valóban a 2.14 egyenletnek megfelelő bifurkációs képet kapjuk. A kétváltozós rendszer dinamikai viselkedését $\mu_0 > 1/\tau$ határesetben a 2.10 fázisdiagram mutatja be. Ezen az látható, hogy a bistabilitás tartomá-



2.10. ábra. A 2.20–2.21 egyenletek által leírt rendszer kereszt alakú fázisdiagramjának illusztrációja, Boissonade és De Kepper cikke alapján²¹

nya a κ paraméter, azaz a negatív visszacsatolás szerepének növelésével csökken, és egy kritikus κ érték felett határciklusos oszcilláció alakul ki. Ez a kvalitatív kép, miszerint oszcilláló rendszerhez juthatunk egy bistabilitást mutató alrendszerből annak egy negatív visszacsatolással való bővítésével, rendkívül hasznosnak bizonyult a kémiai oszcillátorok tervezett előállításában.^{24–28}

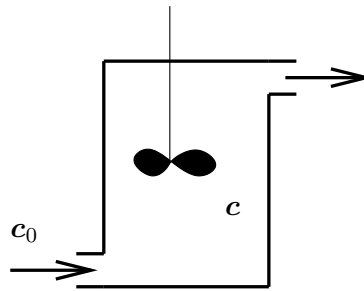
Az eddig ismertetett dinamikai jelenségek elegendő alapot adnak ahhoz, hogy a következő részben áttekintsük a kémiai rendszerekben megfigyelhető jelenségeket, de fontosnak tartom megjegyezni, hogy számos érdekes témakör kimaradt ebből az áttekintésből, például a kaotikus viselkedés, illetve annak szabályozása, vagy a szinkronizáció. Ezekkel kapcsolatban a már említett könyvek^{2–4, 12, 16, 17} mellett Gáspár,¹⁸ Pikovsky¹⁹ és Strogatz²⁰ munkáit javasolom elolvasni az érdeklődőknek.

2.3. Dinamikai alapjelenségek folyamatos, kevert tartályreaktorban

A kémiai rendszerekben kialakuló nemlineáris dinamikai jelenségek közül, az értekezés tárgyának megfelelően azokat emelem ki, amelyek a környezettel való folyamatos anyagcsere mellett figyelhetők meg. A egyéb jelenségek, például a kádreaktorban fellépő tranziens oszcillációk iránt érdeklődők magyar és angol nyelven is számos kitűnő olvasmányt találhatnak.^{22–28}

A folyamatos, kevert tartályreaktor (CSTR) egy olyan reaktor, amelybe a reagáló anyagokat folyamatosan bevezetjük, míg a reakcióelegy egy részét elvezetjük, így a reakcióelegy térfogata állandó marad (2.11. ábra). Ideális keverés és termosztálás esetén a reaktorban a reakcióelegy összetétele és hőmérséklete mindenhol azonos, a távozó elegy összetétele pedig megegyezik a reaktorban kialakulóval. Egy ilyen reaktor alkalmas eszköz arra, hogy nemlineáris kémiai rendszerek viselkedését tanulmányozzuk egyensúlytól távoli körülmények között. A reaktorbeli elegy össze-

Continous Stirred
Tank Reactor



2.11. ábra. Folyamatos kevert tartályreaktor vázlatos rajza

tételének változását a következő egyenlet írja le:

$$\dot{c} = f(c, k_1, k_2 \dots k_n) + \frac{1}{\tau}(c_0 - c) \quad (2.22)$$

ahol, c_0 és c a betáplálási áramban lévő és a reaktortérbeli koncentrációk, $f(c, k_1, k_2 \dots k_n)$ a reakciók kinetikáját a leíró tag, τ pedig a tartózkodási idő.

Az (R1) egyenletnek megfelelő autokatalitikus kinetikájú reakciót folyamatos kevert tartályreaktorban végrehajtva, bistabilitás kialakulása figyelhető meg.



$$v_1 = k_1[A][X]^2 \quad (v1)$$

Az egyik stabil állapotban a reakcióextenzitás (ξ) értéke kicsi, azaz $c \simeq c_0$. Ezt szokás áramlási (F_{cstr}) állapotnak nevezni. A másik stacionárius állapotban ξ értéke

nagy, a reaktorbeli elegy összetétele közel van ahhoz, amit egy zárt kádreaktorban kialakuló termodinamikai egyensúlynak megfelel. Ennek megfelelően ezt termodinamikai (T_{cstr}) állapotnak hívjuk. A két állapot stabilitásának paramétertartománya átfed, és a közöttük lévő átmenet hiszterézist mutat, pontosan úgy, ahogy azt a 2.6. ábrán látható bifurkációs diagram mutatja. A rendszer viselkedése leírható az alábbi egyváltozós köbös differenciálegyenlettel, mivel A és X koncentrációja között az $[X] = [A]_0 - [A] + [X]_0$ kapcsolat áll fenn.²⁹

$$\dot{[A]} = -k_1[A]([A]_0 + [X]_0 - [A])^2 + \frac{1}{\tau}([A]_0 - [A]) \quad (2.23)$$

Összevetve ezt az egyszerűbb alakú, de szintén köbös 2.14 egyenlettel, érthető a binstabilitás megjelenése. Természetesen egy kísérleti rendszerben, a jelenlévő fluktuációk miatt az instabil egyensúlyi állapot nem észlelhető. Az előző részben tárgyaltak alapján egy az autokatalitikus komponenst fogyasztó reakció (R2) beiktatásával oszcilláló rendszerré alakítható.



$$v_2 = k_2[X] \quad (v2)$$

Az (R2) reakció beiktatásával kétváltozóssá válik a rendszer (2.24–2.25 egyenletek), ami elengedhetetlen feltétele a határciklus kialakulásának. Az (R1)–(R2) reakciókból álló mechanizmust Gray–Scott-modell néven ismeri az irodalom.²⁹

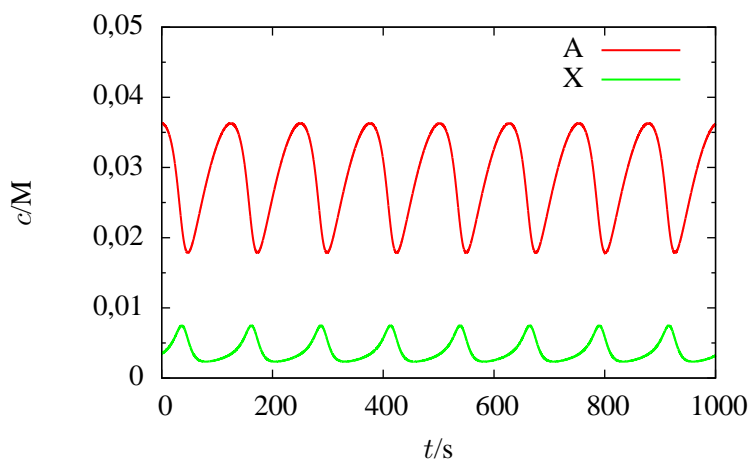
$$\dot{[A]} = -k_1[A][X]^2 + \frac{1}{\tau}([A]_0 - [A]) \quad (2.24)$$

$$\dot{[X]} = k_1[A][X]^2 - k_2[X] + \frac{1}{\tau}([X]_0 - [X]) \quad (2.25)$$

A 2.12. ábra a fenti egyenletek numerikus megoldásával kapott periodikus viselkedést mutatja be. Mindez annak az illusztrációja, hogy a CSTR-ben megfelelő kinetikájú reakciók segítségével komplex viselkedésű dinamikai rendszert lehet előállítani.

Az oszcilláló kémiai reakciók tervezett előállítását elméleti szempontból az egymáshoz kapcsolódó pozitív és negatív visszacsatolásokat tartalmazó rendszerekre jellemző általános viselkedésmód felismerése (binstabilitás, oszcilláció és kereszt alakú fázisdiagram), gyakorlati szempontból pedig a CSTR technika használata tette lehetővé. Ezt a két elemet felhasználva az 1980-as évektől napjainkig tucatnyi reakciócsalád, több száz változatában sikerült periodicitás megfigyelni.^{26–28} A közelmúltban ezen az elvi alapon periodikus enzimreakciót is előállítottak tervezett módon.³⁰

A legfontosabb kémiai oszcillátorcsaládokat Orbán Miklós rendezési elvét²⁷ követve a 2.1. táblázat foglalja össze. Ezekre a zömében szerves kémiai redoxireak-

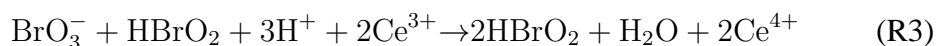


2.12. ábra. Oszcilláció a Gray–Scott-modellben. Paraméterek: $k_1 = 1000 \text{ mol}^{-2}\text{dm}^{-6}\text{s}^{-1}$, $k_2 = 0,2 \text{ s}^{-1}$, $\tau = 150 \text{ s}$, $[A]_0 = 0,1 \text{ M}$, $[X]_0 = 0,05 \text{ M}$

ciókra épülő rendszerekre az a jellemző, hogy a nemlineáris pozitív visszacsatolást (pl. autokatalízis) az oxidálószer kémiája adja. Érdeemes megjegyezni, hogy a bio-kémiai oszcillátorok jellemző mechanizmusa ettől eltérő,^{31,32} mivel az késleltetett nemlineáris negatív visszacsatolásra épül.³³

A bromátion alapú oszcillátorok családja az egyik legnépesebb és legtöbbet vizsgált csoportja az oszcilláló kémiai reakcióknak. Az ide tartozó Belousov–Zsabotjinszkij-reakció történeti szempontból és sokoldalúsága okán is kiemelkedő szerepet játszik ezen a tudományterületen.²⁷ Az autokatalitikus részfolyamat a bromátion alapú oszcillátorok családjába tartozó reakciókban, a brómosav termelődése az (R3) egyenletnek megfelelő módon.

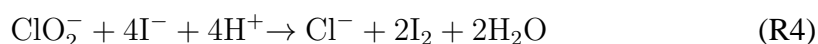
BZ-reakció



A BZ-reakció mechanizmusának mind a mai napig elfogadott vázát 1972-ben Field, Körös és Noyes írták le,³⁴ de egyes részfolyamatainak vizsgálata még ma sem tekinthető teljesen lezártnak. Dinamikai viselkedését tekintve állatorvosi lóként tekinthetünk erre a reakcióra, hiszen szinte minden érdekes dinamikai jelenség (bistabilitás, gerjeszthetőség, oszcilláció, káosz, reakció-diffúzió mintázatok) előállítható és vizsgálható vele.

A kloritron alapú oszcillátorok családjának legismertebb tagjai a kloritron–jodidion–malonsav- és a klór-dioxid–jód–malonsav reakció.^{35,36} Ezekben a kulcs-lépés a kloritronok és a jodidionok közötti reakció, amelynek kinetikájában autokatalízis és szubsztráthinhibíció egyaránt jelen van.

CIMA- és
CDIMA-reakció

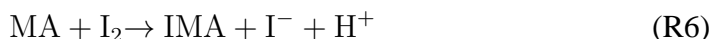
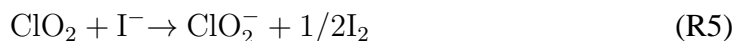


2.1. táblázat. Az oszcilláló kémiai reakciók családjai²⁷

Csoport neve	Variánsok száma
Bromátion alapú oszcillátorok	~70
Klorit ion alapú oszcillátorok	~25
Hidrogén-peroxid alapú oszcillátorok	4
Oxigén alapú oszcillátorok	5
Mangán(II)-ion alapú oszcillátorok	~30
Cu(II)-katalizált oszcillátorok	4
pH-oszcillátorok	~25
Indukált oszcillátorok	10

$$v_4 = k_{4a}[\text{ClO}_2^-][\text{I}^-][\text{H}^+] + k_{4b}[\text{ClO}_2^-][\text{I}^-][\text{I}_2]/(\alpha + [\text{I}^-]^2) \quad (\text{v4})$$

Ehhez a folyamathoz kapcsolódik a klór-dioxid és a jodidionok gyors reakciója és a malonsav jódozódása. Utóbbi reakció szerepe az, hogy termeli az (R4) reakció inhibitorát.



A reakció mechanizmusát Lengyel és munkatársai vizsgálták részletesen.³⁷ Hasonlóan a BZ-reakcióhoz gazdag dinamikai viselkedés jellemzi ezeket a rendszereket is, a CSTR-ben megfigyelhető bistabilitás és csillapítatlan oszcillációk mellett periodikus jelenségeket mutatnak kádreaktorokban is.³⁸ Igazán híressé azonban az a CIMA- és CDIMA-reakciókat, hogy megfelelő reaktorokat alkalmazva (erre később részletesen kitérek) ezekben sikerült úgynevezett Turing-mintázatokat, azaz stacionárius reakció-diffúzió struktúrákat oldatfázisban először előállítani.³⁹

A pH-oszcillátorokat a következő részben fogom bemutatni, mivel ez a reakciócsalád kiemelt szerepet játszott az értekezésemben bemutatott kutatómunkában. Mindegyik további család kémiai és nemlineáris dinamikai szempontból is érdekes reakciókat tartalmaz, ezek részletes ismertetése megtalálható Orbán Miklós munkáiban.²⁴⁻²⁷

2.3.1. Hidrogénion-autokatalitikus reakciók és pH-oszcillátorok

Az értekezésemben bemutatott kísérletek zöme a pH-oszcillátorok⁴⁰⁻⁴³ családjához kötődik. Ezek olyan reakciók, amelyekben az autokatalitikus folyamat kulcsszereplői a hidrogénionok vagy a hidroxidionok, aminek következtében a folyama-

tot jelentős mértékű pH-változás kíséri. Az egyik jellemző autokatalitikus mechanizmus gyenge sav jellegű anyagok oxidálására épül, ahol teljesül, hogy a protonált formák gyorsabban reagálnak mint a deprotonált forma, illetve a termék erős sav. Ilyen feltételek mellett a reakció előrehaladtával az elegy pH-jának csökkenése mellett, a reakció sebessége egy maximumon megy át. Rábai szerint ezek a reakciók az alábbi sémával írhatók le a legegyszerűbben, ahol az A^-/HA gyenge sav és B oxidálószer reakciójában P termék keletkezik.⁴¹



Az (R7–R8) reakciókhoz tartozó sebességi egyenletek a következő alakban írhatók fel, figyelembe véve a hidrogénionok katalitikus hatását is az (R8) reakcióra:

$$v_7 = k_7[A^-][H^+] - k_{-7}[HA] \quad (v7)$$

$$v_8 = (k_8[H^+] + k'_8)[HA][B] \quad (v8)$$

Redukálószerként (A^-) szóba jöhet például szulfition, arzenition, szulfidion, hidroxilamin, oxidálószerként (B) pedig bromáton, jodáton, perjodáton, klorition vagy hidrogén-peroxid.^{40,42} Egy ilyen autokatalitikus rendszer CSTR körülmények között bistabilitást mutat, ám egy megfelelő sebességű hidrogénion-fogyasztó lépés beiktatásával (R9) oszcillálóvá alakítható.

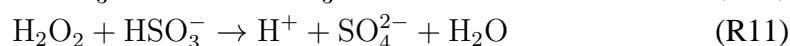


$$v_9 = k_9[H^+][C] \quad (v9)$$

Az (R9) reakció szerepét betöltheti egy újabb reaktáns által kiváltott folyamat, ezeket kétszubsztrátos pH-oszcillátoroknak hívjuk. Egyes esetekben azonban az A és B közötti redoxireakció két egymástól eltérő sztöchiometria szerint is végbemehet. Ezek közül az egyik a savtermelő, a másik pedig hidrogénion-fogyasztó folyamat. Az ilyen rendszereket egyszubsztrátos pH-oszcillátoroknak nevezzük.²⁷ Az elmúlt évtizedek során közel két tucatnyi pH-oszcillátort állítottak elő, javarészt magyar kutatók közreműködésével.^{40–43}

Először a hidrogén-peroxid–szulfition rendszer példáján bemutatom az ezekre a reakciókra jellemző általános dinamikai viselkedést, majd összefoglalom a munkámhoz kapcsolódó további reakciók jellemzőit. A HPS-rendszerben Rábai és munkatársai szerint a következő reakciókat kell figyelembe vennünk annak leírásához:⁴⁴

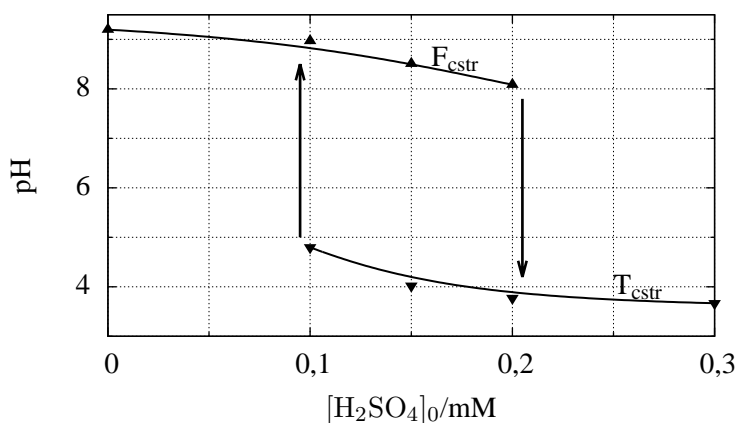
HPS-reakció



ahol az (R11) reakció kísérletileg megállapított v_{11} sebességi egyenlete a $k'_{11}[\text{H}^+]$ tag segítségével figyelembe veszi a H_2SO_3 oxidációjának kinetikai hatását is.

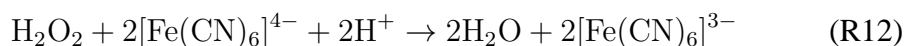
$$v_{11} = (k_{11} + k'_{11}[\text{H}^+])[\text{HSO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{v11})$$

A CSTR-ben megfigyelhető bistabilitást a 2.13. ábra mutatja, a betáplálási kénsav-koncentráció mint kontrollparaméter függvényében. A két fő reagens mellé adott erős sav a betáplálási árambeli elegy pH-ját és a $[\text{HSO}_3^-]/[\text{SO}_3^{2-}]$ arányt) szabja meg. Az F_{cstr} állapotban ($\xi \sim 0$) az elegy pH-ját az (R10) egyensúly jellemzően a $\text{pH} \geq 7$ tartományban tartja. A T_{cstr} állapotban ($\xi \sim 1$) az oxidáció során szabaddá váló hidrogénionok savassá ($\text{pH} \leq 5$) teszik a CSTR-beli elegyet. Hidrogénion-



2.13. ábra. Bistabilitás a hidrogén-peroxid–szulfition reakcióban. A fekete háromszögek a mért adatokat jelzik. A kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

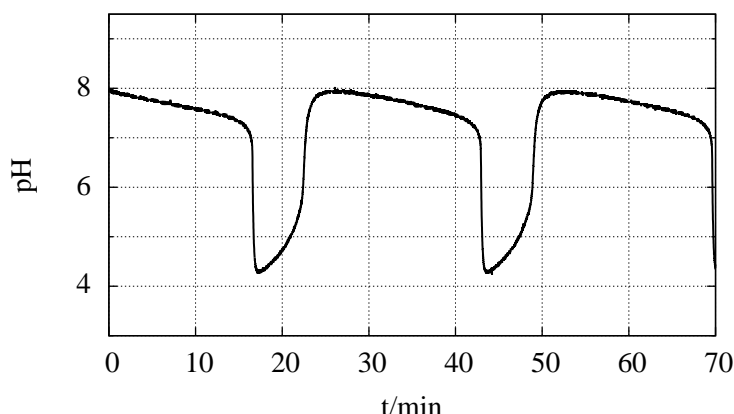
fogyasztó folyamatként felhasználható a hidrogén-peroxid–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció, melynek bruttó sztöchiometriája az (R12) egyenlettel írható le.



Rábai és munkatársai mérései alapján az oszcillációs viselkedés kialakulásához szükséges $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ koncentrációtartományban az (R12) reakció elsőrendű kinetikát követ.

$$v_{12} = k_{12}[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (2.26)$$

Ennek oka az, hogy a reakció sebességét a rendszerben jelen lévő, katalitikus hatású [monoakva-pentaciano-ferrát(II)] komplex koncentrációja szabja meg. Ez a komplex forma fotokémiai úton is képződhet, ami ezt a pH-oszcillátort fényérzékeny



2.14. ábra. Oszcilláció a hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban. A CSTR kísérletek paraméterei: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 2,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,3 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

teszi. A 2.14. ábra egy jellemző oszcillációs görbét mutat. A hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja (2.15. ábra) az elméletileg megjósolt kereszt alakú topológiát mutatja (2.10. ábra). A $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ növelésével a negatív visszacsatolás szerepe egyre erősebbé válik. Ez a binstabilitás tartományának szűküléséhez, majd egy kritikus érték fölött az oszcilláció megjelenéséhez vezet. A (R12) reakció alternatívájaként használható a hidrogén-peroxid–tiosulfátion reakció,⁴⁵ a hidrogén-peroxid–hemin reakció⁴⁶ vagy egyszerűen a karbonátionok protonálódási reakciója.⁴⁷ Tiosulfátion, vagy karbonátion alkalmazása esetén a szabályos oszcillációk mellett kaotikus viselkedés is megfigyelhető az így létrehozott rendszerekben.

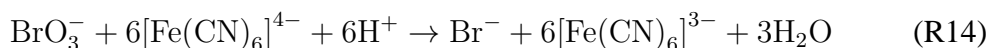
HPSF-reakció

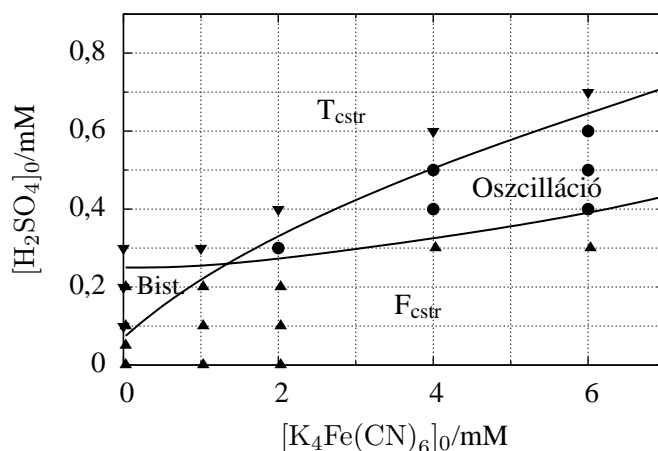
A bromátion–szulfition reakció alapvetően hasonló viselkedést mutat, de természetesen megjelennek sajátos jellegek is.

BS-reakció



Mivel az (R13) reakció lassúbb, mint az (R11) reakció, ezért jellemzően nagyobb koncentrációk, magasabb hőmérséklet és kisebb pH szükséges az autokatalitikus folyamat elindulásához.⁴⁸ Az oszcillációk kialakulásához szükséges negatív visszacsatolásként felhasználható a bromátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció,⁴⁸ a bromátion–mangán(II)-ion reakció, a szulfition–permanganátion reakció⁴⁹ reakció vagy a karbonátionok protonálódási reakciója.⁵⁰



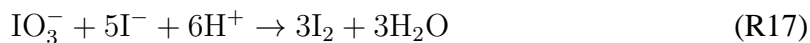


2.15. ábra. A hidrogén-peroxid–szulfion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció nem-egyensúlyi fázisdiagramja. A fekete háromszögek és a körök a mért adatokat jelzik. A CSTR kísérletek paramétereit: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 21 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 14 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

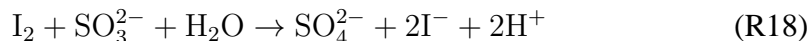
BSF-reakció A bromátion–szulfion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban a binstabilitás és oszcilláció mellett gerjeszthetőséget is megfigyeltek a CSTR-ben végzett kísérletek során.⁵¹ A BS-reakció további érdekessége, hogy belőle egyszubsztáros pH-oszcillátor is létrehozható, ha kellően nagy feleslegben van jelen a bromátion. Ekkor ugyanis a (R13) sztöchiometria alternatívájaként megjelenik az alábbi részleges oxidáció, amely alkalmas a hidrogénionok eltávolítására.⁵²



IS-reakció A klasszikus Landolt-reakció a jodátion–szulfion reakció,⁵³ szintén használható komplex viselkedésű kémiai rendszerek felépítésének kiindulópontjaként. Az IS-reakció fő lépései a következők:

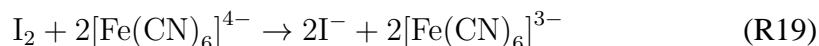


Amennyiben a jodidionok feleslegben vannak a reagáló elegyben, akkor az (R17) Dushman-reakció eredményeként jód megjelenése is tapasztalható. Ez utóbbi reakció egy újabb autokatalitikus ciklust is előidéz, amelyben a jodidionok játsszák a kulcsszerepet.



Az (R17) és (R18) reakciók összegzéseként azt láthatjuk, hogy a jodidionok pozitív módon járulnak hozzá saját termelődésükhöz. Ez azért fontos, mert így puffertel

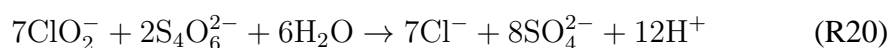
közegben is autokatalitikus jellegű a reakció, ahol a hidrogénionokra épülő pozitív visszacsatolás nem működik. Az IS-reakció, hasonlóképpen mint az analóg HPS- és BS-reakciók, bistabilitást mutat CSTR-ben. A [hexaciano-ferrát(II)]-ionokkal bővített rendszer, FIS- vagy más néven EOE-reakció (Edblom–Orbán–Epstein), fontos szerepet játszott a kémiai reakció-diffúzió mintázatok vizsgálatának történetében.⁵⁴ Az (R17) és (R19) reakciók együttes hatásaként kialakuló negatív visszacsatolás nagy pH-amplitúdójú oszcillációkat eredményez.



A reakció működésének legelfogadottabb modelljét Gáspár és munkatársai írták le,⁵⁵ amely mechanizmust később Rábai és munkatársai pontosították.⁵⁶

Az eddig tárgyalattól eltérő mechanizmus szerint működnek azok a hidrogénion autokatalitikus reakciók, amelyekben a redukálószer sav-bázis tulajdonságát tekintve semleges. Erre jellemző példa a kloritium–tetratioátion reakció, amely kis mértékű kloritium felesleg mellett leírható az alábbi sztöchiometriai egyenlettel:

CT-reakció



A reakció kinetikája meglehetősen összetett,^{57–59} ennek ellenére viszonylag széles paramétertartományban alkalmazható a leírására a v_{20} sebességi egyenlet.

$$v_{20} = k_{20}[\text{ClO}_2^-][\text{S}_4\text{O}_6^{2-}][\text{H}^+]^2 \quad (\text{v20})$$

A CT-reakció CSTR-ben bistabilitást mutat, azonban az irodalomban nem ismert olyan bővített változata, amelyben periodikus viselkedés is megjelenik. A reakció kedvelt eszköze a reakció-diffúzió jelenségek tanulmányozásának.^{60–64}

Végül említést érdemel még a szulfition–formaldehid reakció, amelynek az a különlegessége, hogy abban a hidroxidionok felelősek az autokatalízis kialakulásáért és a mechanizmusában a szerves kémiai reakciók játsszák a meghatározó szerepet.^{65,66} A reakció bistabilitást és oszcillációt is mutat CSTR-ben.

A kémiai nemlineáris dinamikai rendszerek kutatásával kapcsolatos gyakori kritika, hogy a területen elért eredményeknek nincs gyakorlati alkalmazása. Amennyiben a gyakorlati alkalmazáson valami olyan dolgot értünk, ami szorosan kötődik az emberek hétköznapi életéhez, a kritika jogos: nem lehet olyan terméket kapni a boltokban, amely működéséhez oszcilláló kémiai reakciót használna. A pH-oszcillátorokat azonban előszeretettel alkalmazzák olyan autonóm laboratóriumi rendszerek kialakítására, amelyekben a pH-változás egy arra érzékeny egyensúlyi folyamatot periodikusan mozgat oda-vissza. Ezt az elvet követve oszcillálóvá tehető hidrogének alak és térfogatváltozása,^{67–69} DNS szálak konformációváltozása,⁷⁰ nanorészecskék aggregációja,⁷¹ egyes komplex- és csapadékképződési reakciók⁷² vagy hatóanyagok gélmembránon való átjutása.^{73,74}

2.4. Mintázatképződés nemlineáris reakció-diffúzió rendszerekben

Reakció-diffúzió rendszereken matematikai értelemben a 2.27 alakú, parabolikus egyenlettel leírható rendszereket nevezzük,

$$\partial_t \mathbf{u} = \mathbf{f}(\mathbf{u}) + \mathbf{D}\Delta \mathbf{u} \quad (\text{peremfeltételek}) \quad (2.27)$$

ahol $\mathbf{f}(\mathbf{u})$ jellemzően nemlineáris függvényei az $\mathbf{u}(t, \mathbf{r})$ változóknak, \mathbf{D} pedig pozitív elemű, diagonális mátrix.¹⁴ Ilyen típusú modelleket a kémián kívül számos más területen is alkalmaznak a közgazdaságtantól kezdve a járványterjedések leírásáig.

A legegyszerűbb reakció-diffúzió jelenség egy autokatalitikus folyamat által létrehozott, térben állandó alakkal terjedő reakciófront. A front a reagáló rendszer két különböző stacionárius állapotát köti össze. Az egyváltozós 2.28 egyenlet esetén,

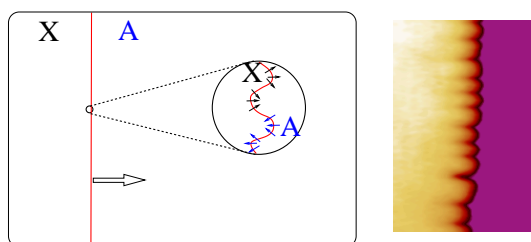
$$\partial_t u = \kappa u(u - 1) + D\partial_x^2 u \quad (2.28)$$

Fisher, Kolmogorov és munkatársai megmutatták, hogy a haladó front sebessége $v \geq 2\sqrt{\kappa D}$.^{6,7} Formailag hasonló eredményre vezet a köbös autokatalízist (R1 reakciót) tartalmazó rendszer vizsgálata is.²⁷ Ezek az elméleti eredmények jó összhangban vannak a kísérletek alapján felállított tapasztalati összefüggésekkel.²⁶

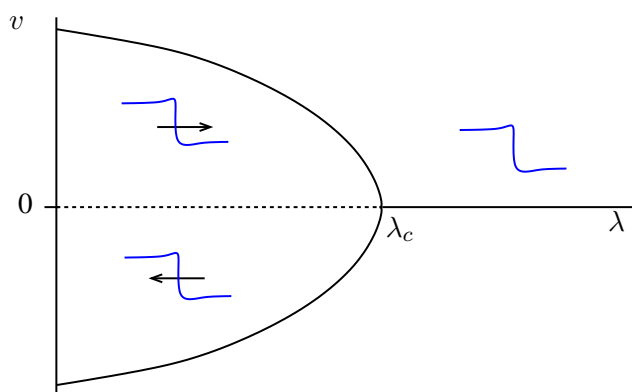
Egy autokatalitikus front instabilitása mintázatok kialakulásához vezethet. Laterális frontinstabilitás akkor alakulhat ki, ha az autokatalitikusan termelődő komponens, az (R1) reakcióban például X, diffúziója lassúbb, mint a reaktánsé (A). Ekkor ugyanis a fluktuációk által létrehozott begyűrdések növekedésével cellás frontalak jön létre. A haladási irányának megfelelően nézve konvex görbületű helyeken a front haladása lelassul, mivel ott az A anyag koncentrációja lecsökken, míg a konkáv görbületű helyeken ezzel ellentétes jelenség alakul ki (2.16. ábra). Összességében tehát a lemaradó és az előrenyomuló szakaszok közötti távolság növekszik. Horváth Dezső és munkatársai analitikus és numerikus módszereket használva megmutatták, hogy köbös autokatalízis esetén a cellás frontalak kialakulása mellett a frontzóna szabályos és kaotikus oszcillációja is megfigyelhető.⁷⁵ A jelenség kísérletes vizsgálatában előszeretettel használják a CT-reakciót.^{61,62}

Ugyancsak gazdag dinamikai viselkedést eredményez a nemegyensúlyi Ising–Bloch-bifurkáció (NIB),^{77,78} amelynek során egy álló vagy mozgó (Ising) frontból két ellentétes irányba haladó (Bloch) front jön létre. Ez a bifurkáció analóg a már bemutatott vasvilla bifurkációval (2.4. ábra). A NIB-bifurkációhoz kapcsolódva számos érdekes viselkedésmód megfigyelhető, kialakulhatnak labirintus mintázatok, osztódó vagy pulzáló foltok vagy éppen turbulencia is.^{77,78}

Bár az autokatalitikus frontok egyes jellemzői zárt reaktorban, például egy Hele-Shaw-cellában is vizsgálhatóak,^{61,62} a nyitott reaktorok alkalmazása ebben az esetben is előnyös a különböző instabilitások vizsgálatában. Mivel a reaktorok konfigurációja megszabja a peremfeltételeket és ezen keresztül a kialakuló dinamikai



2.16. ábra. Laterális frontinstabilitás szemléltetése és kísérleti megjelenése a klórdioxid-jodidion reakcióban (a szerzők engedélyével átvéve).⁷⁶ A nyilak A és X anyagok (R1 reakció) transzportját jelzik a görbült frontszakaszon



2.17. ábra. A nemegyensúlyi Ising–Bloch-bifurkáció szemléltetése: v a front haladási sebessége, λ pedig a kontrollparaméter

viselkedést is, elméleti szempontból is fontos ismernünk azok felépítését. Az ilyen reaktorok tervezése során azzal a kihívással kell szembenézni, hogy úgy kell biztosítani a folyamatos anyagcserét a reakciózóna és a környezet között, hogy mindközben ne indukáljunk makroszkópikus folyadékmozgást. Modellszámításokban gyakran azzal az egyszerűsítéssel élnek, hogy beillesztenek egy az anyagcserét leíró homogén tagot az egyenletekbe, jellemzően a következő módon:

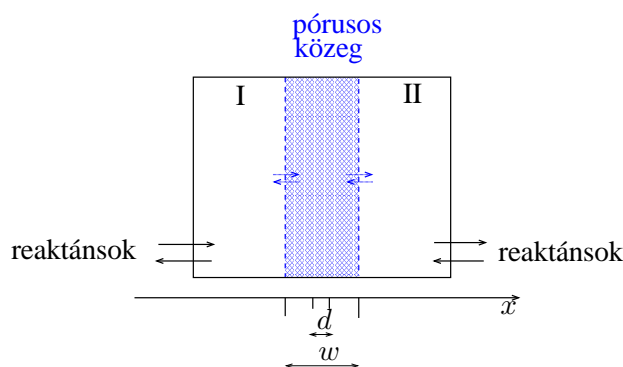
$$\partial_t \mathbf{c} = f(\mathbf{c}) + \frac{1}{\tau}(\mathbf{c}_0 - \mathbf{c}) + \mathbf{D}\Delta \mathbf{c} \quad (2.29)$$

ahol \mathbf{c}_0 a betáplálási koncentrációkat jelöli, \mathbf{D} a diffúziós együtthatók mátrixa, τ pedig az anyagcserére jellemző időskála. Ez az irodalomban folyamatos nem kevert reaktor (CFUR) közelítés néven ismert.⁷⁹ A 2.29 egyenletrendszer szerint a reakcióter minden egyes pontja közvetlen kapcsolatban áll a környezettel, azaz egy különálló CSTR-ként működik és a pontok között a diffúzió biztosítja a kapcsolatot. Ez a közelítés azonban nem használható (vagy csak speciális körülmények esetén)

Continous-Fed
Unstirred Reactor

a kísérletekben használt reaktorokra, mivel azokban az anyagtranszportot a környezet és a reaktortér között diffúzió szolgáltatja. Ezért a CFUR közelítés alkalmazása gondos mérlegelést igényel.

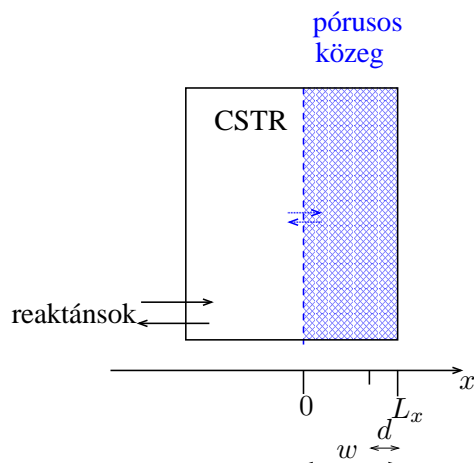
Two-Side Fed Reactor Két eltérő reaktortípus használata terjedt el a kísérletezők körében. Az úgynevezett két oldalról táplált reaktorban (TSFR) egy pórusos anyagból álló reakciótér két szemközti oldalán egy-egy kevert tartály található.^{90,91} A reakciótér anyaga leggyakrabban inert hidrogél (agaróz, poliakrilamid, poli(vinil-alkohol)) esetleg pórusos üveg. A tartályokba (I és II a 2.18. ábrán) folyamatosan beáramoltatjuk a reagenseket, és eltávolítjuk az elegy feleslegét. A két tartály alkalmazása lehetőséget ad a fő reagensek szétválasztására, így azok csak a pórusos közegbe bediffundálva találkozhatnak egymással. Ez azt jelenti, hogy a két tartályban nem történik kémiai átalakulás, a reakció csak a kívánt helyen, a pórusos közeg mélyén (d -val jelölt zóna a 2.18. ábrán) megy végbe. A hátránya ennek a konfigurációnak, hogy a reagensek



2.18. ábra. Két oldalról táplált reaktor (TSFR) keresztmetszeti rajza. Az I és II kevert tartályokba pumpáljuk a friss reagenseket, amelyek a kék szaggatott vonallal jelölt határfelületen bediffundálnak a w vastagságú pórusos közegbe. A reakció a d zónában megy végbe. Az x irányt megegyezés szerint a reaktor tengelyének mentén vesszük fel. Általában a kevert tartályok térfogata lényegesen nagyobb mint a pórusos közegé

folyamatosan fenntartott és ellentétes irányú koncentrációgradiense a d zónán belüli pontokban eltérő instabilitások egyidejű kialakulást eredményezheti. Ez pedig jelentősen megnehezíti a kísérletek során tapasztalt jelenségek értelmezését, különösen amikor a megfigyelést nem az x tengely mentén (2.18. ábra), hanem arra merőlegesen az (y, z) síkban végezzük.

One-Side Fed Reactor Az értekezésben bemutatott kísérletekben egy oldalról táplált reaktorokat (OSFR) használtunk (2.19. ábra), részben az előbb említett nehézségek elkerülésére. Ezekben a pórusos közeg csak az egyik felületén érintkezik egy CSTR reakcióelegyével. A reakció ebben a konfigurációban mind a CSTR-ben mind a pórusos közegben végbemehet. A CSTR-ben megfigyelhető dinamikai jelenségek tárgyalásánál láttuk, hogy az F_{cstr} stacionárius állapotban a reakcióextenzitás közel nulla.



2.19. ábra. Egy oldalról táplált reaktor (OSFR) keresztmetszeti rajza. A folyamatos kevert tartályreaktor (CSTR) táplálja az $(x = 0)$ határfelületen keresztül a w vastagságú pórusos közeget. A reakció a d zónában megy végbe. Az x irányt megegyezés szerint a reaktor tengelyének mentén vesszük fel. A CSTR térfogata jellemzően lényegesen nagyobb, mint a pórusos közegé

Az OSFR-ban végzett kísérletek során ezt használjuk ki. A CSTR elegyét az F_{cstr} állapotban tartva, a pórusos közeget friss reaktánsokkal tápláljuk, így a reakció csak azon belül megy számottevő mértékben végbe. A reaktor modellezésére a 2.30–2.33 egyenletrendszer használható fel. A CSTR-ben kialakuló koncentrációviszonyokat a 2.30 egyenletek írják le.

$$\dot{\mathbf{c}}_{\text{cstr}} = \mathbf{f}(\mathbf{c}_{\text{cstr}}, k_1, k_2 \dots k_n) + \frac{1}{\tau}(\mathbf{c}_0 - \mathbf{c}_{\text{cstr}}) \quad (2.30)$$

Itt \mathbf{c}_{cstr} és \mathbf{c}_0 a CSTR-ben, illetve a betáplálási áramban jellemző koncentrációk, τ a tartózkodási idő, $k_1, k_2 \dots k_n$ pedig a megfelelő kinetikai paraméterek. Határestben az F_{cstr} állapotban alkalmazható az a közelítés, hogy $\xi = 0$, azaz $\mathbf{c}_{\text{cstr}} = \mathbf{c}_0$. A pórusos közegben kialakuló reakció-diffúzió rendszer a 2.31–2.33 egyenletekkel modellezhető, figyelembe véve, hogy a $(x = 0)$ határfelületen a CSTR-ben kialakuló összetétel szabja meg a peremfeltételt.

$$\partial_t \mathbf{c} = \mathbf{f}(\mathbf{c}, k_1, k_2 \dots k_n) + \mathbf{D} \Delta \mathbf{c} \quad (2.31)$$

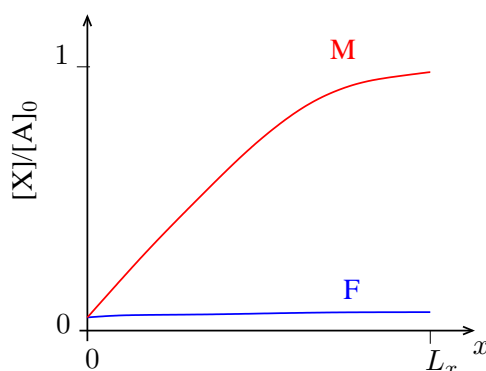
$$\mathbf{c}(x = 0) = \mathbf{c}_{\text{cstr}} \quad (2.32)$$

$$(\partial_x \mathbf{c})_{x=L_x} = 0 \quad (2.33)$$

ahol, \mathbf{c} a pórusos közegben jellemző koncentrációk, \mathbf{D} a diffúziós együtthatók mátrixa. A CSTR és pórusos közeg határán $(x = 0)$ Dirichlet-, míg a többi felületen

Neumann-peremfeltételt alkalmazunk, feltéve hogy $x = L_x$ -nél átjárhatatlan fal határolja a reaktort. A kialakuló reakció-diffúzió mintázatokat az x tengely mentén, ami a CSTR és a pórusos közeg közötti diffúziós anyagtranszport iránya, vagy erre merőlegesen az (y, z) síkban is megfigyelhetjük.

Elméletileg és kísérletesen is igazolt, hogy egy köbös autokatalitikus reakció, mint (R1), OSFR-ban két egymástól eltérő térbeli koncentrációprofillal jellemezhető állapot eredményez, és ezek stabilitásának paramétertartománya átfed.^{63,64,80–83} Ezt a jelenséget *térbeli bistabilitásnak* hívjuk. Az egyik állapotban a reakcióex-tenzitás közel nulla a pórusos közegen belül, azaz $c(\forall x) \sim c_{\text{cstr}}$. Ennek megfelelően ezt az állapotot a reakció-diffúzió rendszer F állapotának hívjuk. A másik stacionárius állapotban a CSTR és a pórusos közeg határfelületéhez közel a Dirichlet-peremfeltétel miatt nem indul el kémiai átalakulás ($\xi(x \sim 0) \sim 0$), azonban az ezzel szemközti falnál, gyakorlatilag teljes mértékű a reakció előrehaladása ($\xi(x = L_x) \sim 1$). Így a pórusos közeg két szemközti oldalán egymástól eltérő összetétel alakul ki, ezért ezt kevert (M) állapotnak nevezzük. Az (R1) reakcióban például a 2.20. ábrán látható stacionárius koncentrációeloszlások alakulnak ki az F és az M állapotban. A térbeli bistabilitás kialakulása a köbös kinetika mellett a



2.20. ábra. Az F és M állapotokra jellemző koncentrációprofilok illusztrációja az x koordináta mentén, a térbeli bistabilitás mutató (R1) reakcióban

vegyes peremfeltételeknek és a a pórusos közeg x irányú véges kiterjedésének következménye. Matematikai szempontból vasvilla bifurkáció (2.4. ábra), illetve annak aszimmetrikus változata (2.6. ábra) áll a jelenség mögött.^{81,82} Egy megfelelő nagyságú lokális perturbáció hatására kialakulhat egy autokatalitikus front, amely a két stabil stacionárius állapotot köti össze. A front haladásának irányát a két stacionárius állapot egymáshoz mért relatív stabilitása szabja meg. A jelenséget előbb a klór-dioxid-jodidion-, majd a CT-reakcióban vizsgálták részletesen.^{63,64,83} A térbeli bistabilitás fogalmát a biológiai irodalomban hasonlóképpen olyan mintázatok kialakulásával kapcsolatban használják, amelyek egy pozitív visszacsatolást tartal-

mazó reakció és egy állandó koncentráció-gradiens összjátéka által jönnek létre.⁸⁴

A térbeli bistabilitás vizsgálata a CT-reakcióban egy új jellegű instabilitás felismeréséhez vezetett el.^{63,64} Ezen instabilitás oka, hogy a a reakcióban autokatalitikusan termelő hidrogénionok diffúziója lényegesen gyorsabb, mint a többi reaktánsé. Ezt hosszú hatótávú aktivációnak szokás hívni. A hidrogénionok gyorsabb kiürülése a pórusos közegből az M állapot instabilitását okozhatja, ami térben és időben periodikus viselkedéshez vezet. Az oszcilláció az ismertett Andronov–Hopf-bifurkáció során alakul ki.⁸² Megfigyelték azt is, hogy oszcilláló viselkedés paramétertartományának közelében az F állapot gerjeszthetőséget mutat (2.21. ábra). Mindezekből



2.21. ábra. Savas perturbáció hatására kialakuló balról jobbra mozgó autokatalitikus impulzus a kloritron–tetrónation reakció F állapotában (a szerzők engedélyével).⁶³ Az alkalmazott brómfenolkék indikátor kék-sárga színváltást mutat a pH = 3-4,6 tartományban

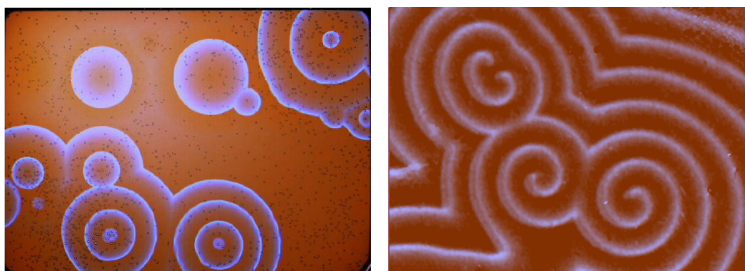
látható, hogy egy autokatalitikus reakció önmagában is izgalmas jelenségek megfigyelésére ad alkalmat, ha azt OSFR-ban hajtjuk végre.

Még tovább gazdagítható a dinamikai viselkedés, ha egy megfelelő kémiai inhibíciót kapcsolunk az autokatalitikus reakcióhoz: jól kevert rendszerekben így jutunk el a bistabilitástól az oszcillációig. A közegmozgás mentes aktivátor-inhibitor rendszerek egyik alapvető dinamikai jelensége a kémiai hullámok és az általuk létrehozott mintázatok (2.22. ábra) kialakulása. Klasszikus példája ezeknek a BZ-reakcióban Petri-csészében is megfigyelhető céltáblamintázatok és spirálhullámok.^{85,86} Ez utóbbiak állandó periódusidővel forognak, és bennük a hullám terjedési sebessége is állandó. Gáspár és munkatársai megmutatták, hogy a BZ-hullámok diszperziós törvénye leírható az alábbi egyenlettel:¹⁸

$$c(T) = c_{\infty} \tanh \frac{T}{T^*} \quad (2.34)$$

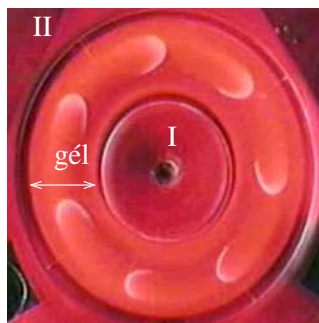
ahol $c(T)$ a T periódusidővel képződő hullámok, c_{∞} pedig egy magányos síkhullám állandósult terjedési sebessége. T^* a reakció mechanizmusából következő, s így a közeg összetételétől függő ún. „kémiai időskála”. A gerjeszthető közegekben kialakuló jelenségek vizsgálata önmagában is szerteágazó probléma,⁸⁷ hiszen a szívzomműködéstől⁸⁸ a heterogén katalízisig⁸⁹ számos területen találkozhatunk velük.

A BZ-reakció egyik előnyös tulajdonsága, hogy zárt rendszerben is hosszú ideig



2.22. ábra. Petri-csészében megfigyelhető célábramintázat és spirálok a ferroin katalizált Belouszov–Zsabotyinszkij-reakcióban

fennmaradó, tranziens dinamikai jelenségeket mutat. Nyitott reaktorok alkalmazásával azonban lehetőségünk van aszimptotikus viselkedésmódokat, illetve azok paraméterfüggését is vizsgálni. Az első ilyen típusú kísérletekben, TSFR elrendezést használva, a BZ-reakcióban állandósult szélforgóra emlékeztető alakú mintázatot állítottak elő.^{90,91} Később, a spirálok instabilitásait vizsgálva Ouyang és munkatársai hasonló körülmények között végzett kísérleteiben megmutatta, hogy ezek az instabilitások a spirálok széttöredezéséhez és végső soron kémiai turbulencia kialakulásához vezetnek.⁹²



2.23. ábra. Szélforgó alakú mintázat a ferroin katalizált Belouszov–Zsabotyinszkij-reakcióban, két oldalról táplált gyűrű alakú reaktort használva (a szerzők engedélyével).⁹¹ A két tartály (I: bromátion-kénsav-ferroin és II: malonsav-kénsav-ferroin) tartalmazza a reaktánsokat, ezekkel a gyűrű alakú gél csak a peremén érintkezik

társai hasonló körülmények között végzett kísérleteiben megmutatta, hogy ezek az instabilitások a spirálok széttöredezéséhez és végső soron kémiai turbulencia kialakulásához vezetnek.⁹²

Alan Turing az 1952-ben megjelent „The Chemical Basis of Morphogenesis” című cikkében azt a gondolatot vetette fel, hogy reakció-diffúzió rendszerek, mozgó hullámok mellett álló mintázatokat is létrehozhatnak.⁹³ Megmutatta, hogy egy homogén kezdeti állapotból a fluktuációk hatására szabályos, stacionárius térbeli koncentrációeloszlás, azaz mintázat alakulhat ki. Szimmetrikus rendszerekben a

mintázatok kialakulása spontán szimmetriatöréssel jár:⁹⁴ egy olyan kezdeti állapotból, ahol a reakciótér minden pontja felcserélhető a másikkal, a kémiai reakció és a diffúzió összjátéka egy kevésbé szimmetrikus állapotba viszi a rendszert. Fontos, hogy a kialakuló mintázatnak saját „kémiai hullámhossza” van, amely független a rendszer geometriájától. Turing elképzelésének alkalmazása az élővilágban előforduló mintázatok kialakulásának magyarázatára mára a matematikai (rendszer) biológia egyik paradigmájává vált.^{95–104}

A Turing-instabilitás bemutatására vizsgáljuk az alábbi kétkomponensű, egydimenziós reakció-diffúzió rendszert.

$$\partial_t u = f(u, v) + D_u \partial_x^2 u \quad (2.35)$$

$$\partial_t v = g(u, v) + D_v \partial_x^2 v \quad (2.36)$$

ahol $f(u, v)$ és $g(u, v)$ nemlineáris függvények. A homogén, stacionárius állapotot érő k hullámszámú perturbációt követő viselkedést lineáris közelítésben az alábbi sajátérték-probléma írja le:

$$\| \mathbf{J} - \mathbf{D}k^2 - \mathbf{I} \omega \| = 0 \quad (2.37)$$

ahol $\mathbf{J} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ a Jacobi-mátrix, $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_u & 0 \\ 0 & D_v \end{pmatrix}$, \mathbf{I} pedig az egységmátrix. Tegyük fel, hogy a homogén reakciórendszer egyensúlyi állapota stabil, valamint $a > 0$, azaz u gyorsítja önmaga termelődését és $d < 0$ azaz v fogyasztja u -t. Bevezetve a következő távolságskálákat:

$$l_u = \sqrt{D_u/a} \quad (2.38)$$

$$l_v = \sqrt{D_v/(-d)} \quad (2.39)$$

a Turing-instabilitás feltétele így írható fel:

$$k^2 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{l_u^2} - \frac{1}{l_v^2} \right) > \sqrt{\frac{ad - bc}{D_u D_v}} \quad (2.40)$$

Ami azt jelenti, hogy l_v -nek kellőképpen nagyobbak kell lennie l_u -nál, azaz az inhibitor távolságskálája hosszabb kell, hogy legyen mint az aktivátoré. Némileg leegyszerűsítve ezt azt szokás mondani, hogy az aktivátor mozgékonyasága kisebb kell, hogy legyen mint az inhibitoré, azaz $D_v \gg D_u$ (hosszú hatótávú inhibíció vagy rövid hatótávú aktiváció). A (2.40) egyenlet definiálja a rendszerre jellemző belső vagy kémiai hullámhosszt, ami az alábbi módon számítható ki:

$$k_c^2 = \sqrt{\frac{ad - bc}{D_u D_v}} \quad (2.41)$$

$$\lambda_c = 2\pi/k_c \quad (2.42)$$

A Jacobi-mátrix determinánása ($ad-bc$) és a diffúzióvezérelt instabilitásoktól mentes rendszerben kialakuló időbeli oszcillációk periódusideje (T) között a Andronov–Hopf-bifurkációs pont közelében az alábbi kapcsolat áll fent:

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{(ad-bc)}} \quad (2.43)$$

Ezt felhasználva a Turing-mintázat kémiai hullámhosszát az alábbi módon is megadhatjuk:¹⁰⁵

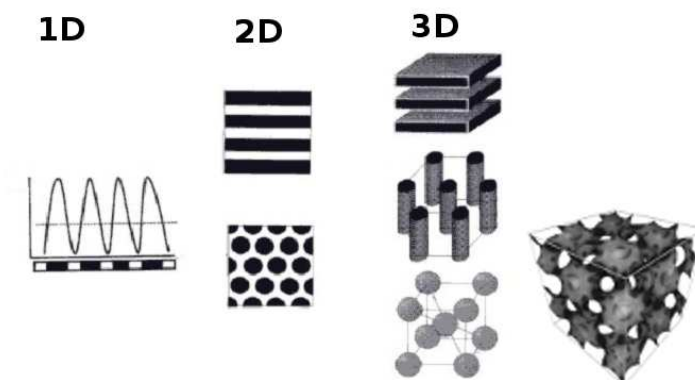
$$\lambda_c = \sqrt{2\pi TD} \quad (2.44)$$

ahol $D = \sqrt{D_u D_v}$, az átlagos diffúziós együttható. Ez a formula jól illusztrálja a Andronov–Hopf- és Turing-bifurkációk közötti kapcsolatot is.

A kísérletekben a reakciótér mérete általában jelentősen meghaladja a reakció-diffúzió rendszer kémiai hullámhosszát. Kétdimenziós esetben a Turing-instabilitással csíkokból, négyzetes vagy hexagonális szimmetriával rendelkező pontokból álló mintázat jöhet létre (2.24. ábra). Ezek közül a kémiai rendszerekre a négyzetes elrendeződésű struktúra nem jellemző. Tipikus esetben a bifurkáció során először a hexagonális mintázat jelenik meg szubkritikus módon, azaz véges amplitúdóval. A bifurkációs paraméter értékét növelve a hexagonális struktúra instabillá válik és átalakul csíkoská. A hexagonális és a csíkos mintázat stabilitási tartománya átfed, azaz bistabilitást mutat. A hexagonális mintázatok preferenciája általában jellemző a nemlineáris dinamikai rendszerekre, ami szimmetria-megfontolásokkal is alátámasztható.^{106,107} Azt a kérdést, hogy a bifurkáció során milyen mintázatok jelennek meg és a különböző megoldások stabilitása miként viszonyul egymáshoz, a megfelelő amplitúdóegyenletek (2.19) segítségével lehet vizsgálni.

Három dimenzióban aztán a helyzet tovább bonyolódik, a jellemző Turing-struktúrák térben középpontos köbös elrendezést mutató gömbök, hexagonálisan rendezett oszlopok, lamellák és láncolatos mintázatok, például giroid formájában jöhetnek létre (2.24. ábra). A háromdimenziós struktúrák és azok dinamikai viselkedése elméleti szempontból is kevésbé ismert, különösképpen igaz ez OSFR reaktoroknak megfelelő vegyes peremfeltételek (Dirichlet és Neumann) esetében.^{108,109}

A Turing-instabilitás kísérleti megfigyelése oldatfázisú kémiai rendszerben 1989 végén sikerült először.³⁹ Ugyan az oszcilláló kémiai reakciók rendelkeznek a szükséges kinetikai tulajdonságokkal, de a távolságskálákra vonatkozó feltétel teljesítése komoly kihívást jelentett a kísérletezőknek. Vizes oldatban az ionok és kis molekulák diffúziójában, leszámítva a kiugró hidrogén- és hidroxidionokat, nincs meg az ehhez szükséges különbség. A kívánt mozgékonyágbeli különbség elérésére jelenleg két eltérő megoldás ismert. Az első, és szélesebb körben alkalmazható módszer makromolekulák, illetve makroionok bevonására épül. Amennyiben a



2.24. ábra. Jellemző Turing-mintázatok 1, 2 (csíkos, hexagonális) és 3 (lamellák, oszlopok, köbös és giroid) dimenzióban

makromolekula képes reverzibilisen kötést létesíteni (komplexet képezni) a kiszemelt kis molekulával vagy ionnal, akkor annak effektív mozgékonyasága lecsökken. Tekintsük például az (R1) reakciót és tegyük fel, hogy az aktivátor (X) reverzibilisen megkötődik az S makromolekulán, amely más reakcióban nem vesz részt.



Feltéve, hogy $D_S = D_{SX} \simeq 0$, a következő egyenletrendszer írja le a rendszer viselkedését (az A komponensre vonatkozó egyenlet mellőzésével):

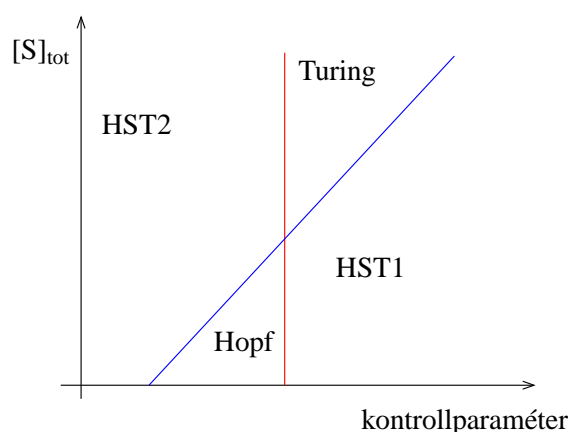
$$\partial_t [X] = k_1 [A][X]^2 - k_{21}^+ [S][X] + k_{21}^- [SX] + D_X \Delta [X] \quad (2.45)$$

$$\partial_t [SX] = k^+ [S][X] - k^- [SX] \quad (2.46)$$

Megmutatható, hogy ha $[S]_{\text{tot}} = [S] + [SX] \gg [X]$ akkor a makromolekula hatása megadható az alábbi módon:^{111,112}

$$\partial_t [X]_t = \frac{1}{\sigma} (k_1 [A][X]^2 + D_X \Delta [X]) \quad (2.47)$$

ahol, $[X]_t = [X] + [SX]$ és $\sigma = 1 + K_{SX}[S]_{\text{tot}}$. Ami azt jelenti, hogy az aktivátor (X) effektív diffúziós együtthatója ($D_X^{\text{eff}} = D_X/\sigma$) lecsökken a makromolekulával történő komplexképzés hatására. Hasonló hatás figyelhető meg a kinetikai tag esetében is, ami oda vezethet, hogy egy oszcillációt mutató aktivátor-inhibitor rendszerben (amilyen például az (R1)-(R2) rendszer) S növelésével az oszcilláció paramétertartománya eltolódik és egy kritikus érték felett megjelennek a Turing-mintázatok. Az első sikeres kísérletekben a CIMA-reakcióban a trijodidionokat, a reakció aktivátorát keményítő (amilóz) segítségével vitték lényegében immobilis komplexbe.³⁹

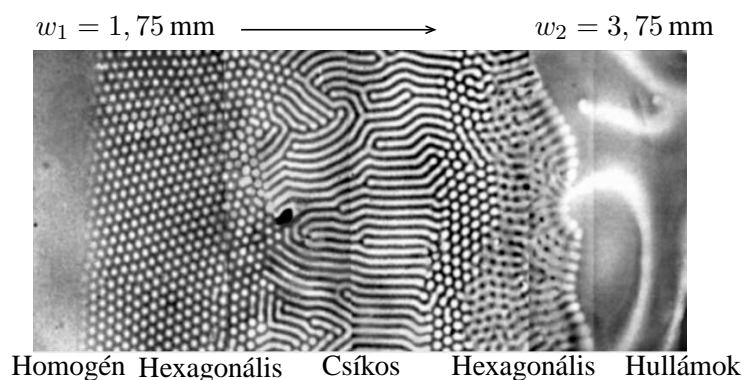


2.25. ábra. Átmenet a Andronov–Hopf- és Turing-bifurkációk között egy aktivátor-inhibitor rendszerben az S makromolekuláris komplexképző hatására. HST1 és HST2 két különböző homogén stacionárius állapotot jelöl

A makromolekuláris komplexképzők hatásának vizsgálata alapján 1992-ben Lengyel és Epstein leírtak egy olyan módszert, amelynek segítségével elvben Turing-mintázatok egy megfelelő kinetikájú rendszerben szisztematikusan előállíthatók.¹¹¹ Eszerint egy oszcilláló reakcióhoz nagy molekulatömegű komplexképzőt kell növekvő mennyiségben adni addig, amíg ezzel sikerül stabilizálni annak egy stacionárius állapotát. Ezzel elérjük azt a paramétertartományt, ahol gélreaktorban Turing-mintázatok alakulhatnak ki. Az első szisztematikusan tervezett stacionárius mintázat előállítására 2009-ig kellett várni, mivel ehhez az általuk javasolt eljárás továbbfejlesztésére volt szükség. Ennek fő okai, hogy a Lengyel–Epstein féle megközelítés a zárt rendszerben is oszcilláló CIMA-reakció tapasztalataira épült, és nem vette figyelembe, hogy a kísérletekben használt reaktorokban az anyagcsere diffúzió útján történik (CFUR megközelítés).

A TSFR reaktorokban végzett kísérletekben az elméletileg jóslott sorrendnek megfelelően a Turing-bifurkáció során előbb a hexagonális pontokból majd a csíkokból álló mintázatok jelentek meg. A 2.26. ábra egy speciális változó vastagságú gélben végzett kísérletben egymás mellett mutatja a teljes mintázatspektrumot. A későbbiekben az előnyösebb tulajdonságú OSFR reaktorok használata vált jellemzővé, mivel megkönnyíti a kísérletekhez kapcsolódó numerikus modellezést és végső soron a megfigyelések értelmezését.¹¹⁴ A CIMA/CDIMA reakció-diffúzió rendszerek segítségével széleskörűen vizsgálták a Turing-mintázatok tulajdonságait: az egy-, két- és háromdimenziós mintázatokot,^{114,115} a Turing- és Andronov–Hopf-bifurkációk kölcsönhatását¹¹⁶ és a kényszerek hatását a mintázatokra.^{117,118}

A BZ-reakció esetén egy speciális módszer segítségével lehet elérni a kívánt mozgékonyágbeli különbséget: a reakciót úgynevezett V/O (víz-az-olajban) mik-



2.26. ábra. Mintázatok a TSFR-ban végrehajtott kloriton–jodidion–malonsav reakcióban a változó vastagságú gélben (a szerzők engedélyével)¹¹³

roemulzióban kell lejátszatni. A V/O mikroemulziók olyan termodinamikailag stabil rendszerek, ahol a vizes fázis apró, néhány 10-100 nanométeres átmérőjű gömbjei vannak elosztatva az apoláris fázisban (pl. heptán). Az mikroemulzió stabilitását ebben az esetben egy felületaktív anyag, a nátrium-bisz(2-ethylhexil)szulfoszukcinát (aerosol OT, AOT) biztosítja. Mivel az apoláris molekulák az apoláris fázison keresztül is képesek diffundálni, ezek transzportja közel 10-100-szor gyorsabb, mint a poláris molekuláké, illetve ionoké, amelyek csak a vízcseppecskékkel együtt mozognak. Ez a szeparáció lehetőséget ad diffúzióvezérelt instabilitások által létrehozott mintázatok kialakulására.¹¹⁹ Ezt a módszert eddig csak a BZ-reakcióban tudták sikerrel alkalmazni, mivel csak olyan reakció esetén működik, amely zárt rendszerben is hosszan tartó oszcillációra képes.

A Turing-instabilitás során a rendszerben lévő fluktuációk hatására spontán módon alakulnak ki a stacionárius mintázatok egy homogén, instabil állapotból. Van azonban olyan bifurkációk (például gerjeszthető vagy bistabil rendszerekben), amelyeknél szükséges egy véges nagyságú kezdeti perturbáció a mintázatok létrejöttének beindításához. Ez a helyzet a már említett NIB-bifurkációval kialakuló labirintus mintázatoknál is. Arról, hogy van-e lényeges különbség az infinitezimális, illetve a véges perturbációk révén létrejött mintázatok között, megoszlanak az álláspontok az irodalomban. Kerner és Oszipov szerint ennek nincs elvi jelentősége,¹²⁰ míg ezzel szembeálló véleményen van például a brüsszeli iskola, illetve Hagberg és Meron.⁷⁶⁻⁷⁸ Utóbbi álláspont az instabilitás jellegének fontosságát hangsúlyozza, és ebben az értelemben valóban eltérő egy monostabil és egy bistabil rendszer.

Érdekes egybeesés, hogy a Turing-mintázatok CIMA-reakcióban történő előállításával szinte egyszerre a FIS-reakcióban olyan jelenségeket (labirintus mintázatok és önreprodukáló foltokat), figyeltek meg, amelyeket a NIB-bifurkáció segítségével lehetett magyarázni.¹²¹⁻¹²⁴ Ebben a rendszerben a mintázatok kialakulásában

egymással kölcsönható kémiai frontok játsszák a főszerepet, a frontok pedig valamilyen véges perturbáció hatására alakulnak ki. A kísérleteket OSFR reaktorban hajtották végre, poliakrilamid-gélt használva pórusos közegként. Az egyik nehezen értelmezhető körülmény ezekkel a megfigyelésekkel kapcsolatban az, hogy semmilyen direkt módon nem kellett beavatkozni a diffúziós viszonyokba a stacionárius labirintus mintázatok létrejöttéhez. Ami azért is érdekes, mert a kapcsolódó szimulációkban szükséges volt annak feltételezése, hogy a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója kisebb, mint a többi komponensé. A rendszer további vizsgálatát megakadályozta, hogy a texasi csoport 1993 és 1996 között publikált eredményeit évekig – egészen pontosan 2008-ig – nem sikerült más laborokban reprodukálni és akkor is csak módosított körülmények között.^{S6,S7} Ez az általunk végezett kísérlet-sorozat központi szerepet játszott az értekezésben bemutatott kutatómunka sikerességében. A Swinney-csoport által leírt módon még később, 2011-ben Yoshida és munkatársai tudták előállítani ezeket a FIS-reakcióban kialakuló mintázatokat.¹²⁵

A rendkívül szerteágazó irodalomból a dolgozatban tárgyalt kérdésekhez kapcsolódóan fontosnak tartok kiemelni még néhány további eredményt. Az első a diffúziós együtthatók különbségével kapcsolatos: Vastano és munkatársai megmutatták, hogy stacionárius mintázat elvben kialakulhat olyan rendszerben is, ahol a reagáló anyagok diffúziós együtthatói egyenlőek. Ehhez a homogén állapot véges perturbációjára szükséges, amely perturbációt követően létrejön egy front amely egy stabil és egy instabil állapotot köt össze, de nem mozog.¹²⁶ Tudomásom szerint azonban jelenleg nincs olyan kísérleti megfigyelés, amely ezzel az elméleti eredménnyel egybevágná. Érdekes problémára világít rá Horváth Dezső és Tóth Ágota elméleti munkája, amelyben megmutatják, hogy az (R1) autokatalitikus reakció önmagában, azaz inhibíció (pl. (R2)) jelenléte nélkül is Turing-mintázatokat hozhat létre, ha $D_X \ll D_A$.¹²⁷ Az ehhez szükséges feltételek azonban nem teljesíthetők a Lengyel–Epstein által javasolt makromolekuláris komplexképzők alkalmazásával. Fel kell tehát tennünk azt a kérdést, hogy a mintázatok létrejöttének szükséges feltétele-e a diffúziós együtthatók különbsége, illetve a kémiai inhibíció jelenléte egy autokatalitikus rendszerben. A válasz a fenti elméleti munkák alapján, egyértelműen nem. Azonban, ha a kérdést úgy tesszük fel, hogy egy vizes közegben lejátszódó kémiai reakció-diffúzió rendszerben kísérletesen milyen körülmények esetén várható stacionárius mintázatok kialakulása, a válasz nem ilyen egyértelmű. Elsősorban azért nem, mert egy kísérleti rendszerben a fluktuációk és a nem ideális viszonyok (inhomogenitások) miatt nem tudjuk az összes matematikailag létező viselkedésmódot megfigyelni. Másrészt diffúzióvezérelt instabilitások kísérletes vizsgálatára jelenleg a makromolekuláris komplexképzők alkalmazása tekinthető bevált módszernek. Dolgozatomban ezekre a problémákra vissza fogok térni. Ugyancsak Horváth Dezső és Tóth Ágota mutatták meg a közelmúltban, 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.¹²⁸ Ezek egy olyan aspektusa a reakció-diffúzió rendszerek működésének, amelyről ma még kevés kísérletes információ áll a rendelkezésünkre.

Dolgozatomban a transzportfolyamatok tárgyalását leszűkítettem a diffúziós esetre, de a természetben az anyagáramlás általában advektív és diffúziós folyamatok kombinációján keresztül valósul meg. Nem meglepő, hogy az advektív diffúziós egyenlettel leírható rendszerek is változatos dinamikai viselkedést mutatnak, többek között stacionárius mintázatok is kialakulhatnak bennük. Amennyiben a diffúzió hozzájárulása elhanyagolható, a kialakuló mintázat hullámhossza ezekben a rendszerekben lineárisan változik az áramlási sebességgel.¹²⁹ Az ilyen típusú rendszerek tárgyalása azonban túlmutat az értekezés témakörén.

Turing modelljének konkrét biológiai alkalmazhatósága ma is kutatások és ehhez kapcsolódó viták tárgyát képezi. Kiemelkedő eredményeket ért el ezzel kapcsolatban a Shigeru Kondo által irányított kutatócsoport. A zebrahalak (2.27. ábra) külsején megjelenő mintázatot vizsgálva arra az eredményre jutottak, hogy azok kialakításában a melanofor (fekete szín) és a xantofor (sárga szín) nevű pigmentek kölcsönhatásai játsszák a kulcsszerepet.¹³¹ A melanofor sejtek aktiválása negatívan



2.27. ábra. Zebrahal (*Danio rerio* vagy *Brachydanio rerio*) (commons.wikimedia.org)

hat az azok közelében lévő xantofor sejtekre, ami az adott területen tovább aktiválja a melanofor sejteket (rövid hatótávú aktiváció). A xantofor sejtek inhibíciója pedig negatívan hat a tőle adott távolságban lévő melanofor sejtekre (hosszú hatótávú inhibíció). Fontos kiemelni, hogy itt diszkrét sejtekről beszélünk és ezeknek semmiféle térbeli mozgását nem kell feltételeznünk. A megfelelő sztochasztikus modell vizsgálatával bizonyítható, hogy abban kialakulhat Turing-bifurkáció.¹³² Ennek magyarázata az, hogy sejtek szaporodását nem csak lokális kölcsönhatások szabják meg és a kölcsönhatások jellege a sejt aktuális környezetétől függ. Ez ugyan nem az a reakció-diffúzió modell amelyet Turing felvázolt, hiszen nincs szükség a mintázat kialakulásához a sejtek mozgására, mégis nagyon közeli rokona annak, hiszen a rendezett struktúra megjelenését itt is rövid hatótávú aktiváció és hosszú hatótávú inhibíció összjátéka eredményezi. A matematikai biológiával foglalkozók számára továbbra is bőséggel akad ezen a területen megválaszolendő kérdés. Itt gondolatébresztőként Philip Ball írását idézném: „*From a biological perspective, the broader*

*question is how a spontaneous process such as that deduced by Turing, which gives rise to a particular palette of shapes and patterns, interacts with natural selection. To what extent can evolution adapt and modify Turing structures? Are all such structures necessarily adaptive at all? Or are we too readily tempted, when we descry order and regularity in nature, to attribute a 'purpose' to it? Might some of it, at least, represent nothing more than a kind of intrinsic creative potential in the natural world?"*¹³³

A nemlineáris dinamika az 1970-es évektől kezdődő intenzív fejlődése során – jellegéből adódóan szerteágazó kapcsolódási pontokkal bíró – önálló tudományterületté vált, amit jól reprezentál az Alwyn Scott által szerkesztett *Encyclopedia of Nonlinear Science*¹³⁰ 1010 oldalán olvasható 438 izgalmas címszó. Az Amerikai Fizikai Intézet által kiadott *Chaos* című folyóirat 2015-ös jubileumi számában Epstein és Showalter, a terület két meghatározó kutatója, a nemlineáris dinamika kémiai ágának eddig elért eredményeiről és kilátásairól a következőket mondja: „*We believe that the field has reached a level of maturity and a breadth of scope that will enable its practitioners to focus their future efforts on problems of increasing practical importance and relevance to other areas of science and technology.*”¹³⁴

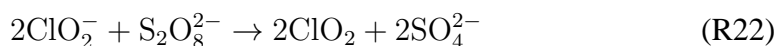
3. fejezet

Vizsgálati módszerek

Értekezésemben javarészt kísérletes kutatómunkát mutatok be, kisebb részben pedig ezekhez kapcsolódó numerikus szimulációkat. Ennek megfelelően részletesebben tárgyalom a használt egyedi gyártású reaktorok jellemzőit. A reaktorok Patrick De Kepper tervei alapján készültek.¹³⁵ A szimulációkhoz kész programcsomagokat használtam, az azokban alkalmazott numerikus módszerek fejlesztésére nem volt szükség.

3.1. Kísérleti eszközök és módszerek

A kísérletekhez szükséges oldatokat analitikai tisztaságú gyári vegyszereket és ioncserélt vizet használva készítettük el. A felhasznált vegyszerek listája: agaróz (05070 Fluka vagy Sigma type I), I₂ (Suprapur), poli(vinil-alkohol) (80%-ban hidrolizált, Mt:9000-10000 g/mol, Aldrich), KI (Prolabo), malonsav (Fluka), NaClO₂ (Prolabo), K₂S₄O₆ (Fluka), NaOH (Fluka), HClO₄ (Fluka) nátrium-poliakrilát (Polyscience Mt:20000 g/mol vagy Aldrich, Mt:15000 g/mol), brómfenolkék (Sigma), KIO₃ (Aldrich) and Na₂SO₃ (Aldrich), H₂SO₄ (Fluka vagy Sigma), NaBrO₃(Prolabo vagy Sigma), K₄Fe[(CN)₆]·3H₂O (Acros Organics és Sigma), brómtimolkék (Sigma), brómkrezolöld (Sigma), SC(NH₂)₂ (Riedel-de Haën), H₂O₂ (VWR-Prolabo, Normapur vagy Sigma), brómkrezollila (Sigma), Na₄Fe[(CN)₆]·10H₂O (Sigma), NaHCO₃ (Euromedex), arzénazo III (Sigma), kalcium-dinátrium-(etilén-diamin)-tetraacetát (Sigma). A felhasznált sav-bázis indikátorok jellemző adatait a 3.1. táblázat foglalja össze. A ClO₂-ot klorition savas közegben lejátszódo peroxo-diszulfátos oxidációjával állítottuk elő.¹³⁵



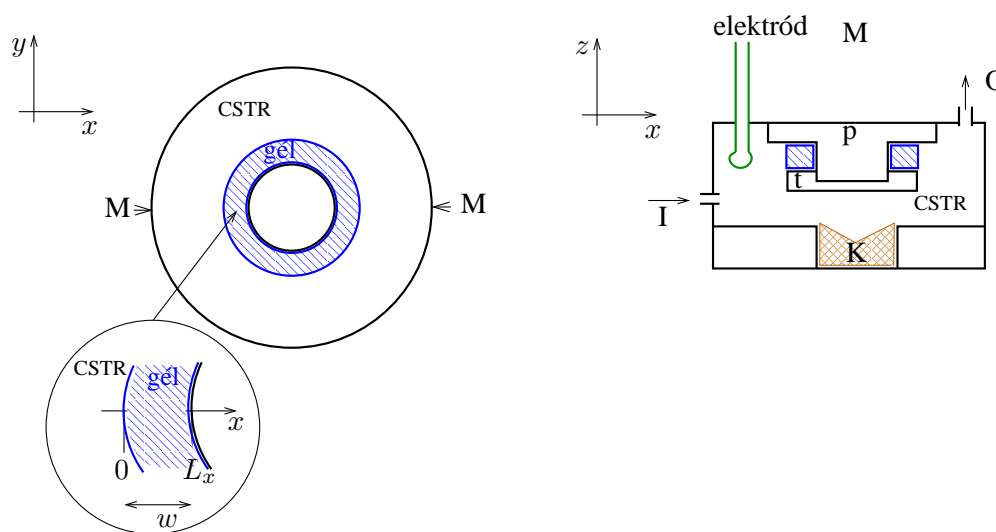
A keletkező gázt,jégbe hűtött 1 M-es kénsavoldatban fogtuk fel. Az így előállított ClO₂ oldat koncentrációját felhasználás előtt jodometriás titrálással ellenőriztük. A

3.1. táblázat. A felhasznált sav-bázis indikátorok jellemzői

Indikátor	átcsapási tartomány	színváltás	abszorpciós maximum (λ_{\max})
brómfenolkék	3,0-4,6	sárga-kék	439 nm (pH=3,0), 590 nm (pH=4,6)
brómkrezolöld	3,8-5,4	sárga-kék	444 nm (pH=3,8), 616 nm (pH=5,4)
brómkrezollila	5,2-6,8	sárga-lila	430 nm (pH=5,2), 590 nm (pH=6,8)
brómtimolkék	5,8-7,6	sárga-kék	435 nm (pH=5,8), 615 nm (pH=7,6)

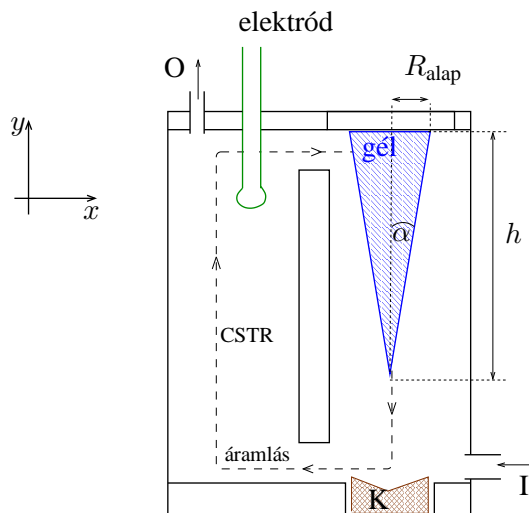
szulfitionokat tartalmazó törzsoldatokat jégbe hűtve tartottuk az állás során bekövetkező koncentrációváltozás mérséklésére. Ha még így sem volt elegendő a törzsoldat stabilitása, akkor nitrogén gáz átbuborékolatást is alkalmaztunk. A [hexaciano-ferrát(II)]-ionok törzsoldatait sötét üvegben tároltuk.

A reakció-diffúzió rendszerek vizsgálatára, a tárgyalt kutatómunka során, három különböző elrendezésű OSFR reaktort használtunk. Ezekben a porózus közeg 2–4 m/m%-os agarózgél volt. A reakciók vizuális követésére pH-indikátorokat (3.1. táblázat) alkalmaztunk. A gyűrű alakú OSFR (3.1. ábra) elrendezés célja, hogy képet kapjunk a diffúziós anyagtranszport iránya (x irány) mentén kialakuló koncentrációeloszlásról. A gyűrű alakú gél belső átmérője 2,5 cm, vastagsága (x irányú)



3.1. ábra. Gyűrű alakú OSFR vázlatos felülnézeti (balra) és metszeti képe (jobbra) az M sík mentén. A rajzon I és O jelöli a CSTR be- és kimenetét, K a keverőt, p a plexi tetőt és t a fehér teflon tartót, amely egyben háttérként is szolgál. A felvételeket felülnézetből ((x, y) sík) készítjük, a CSTR állapotát egy alkalmas elektród segítségével követjük

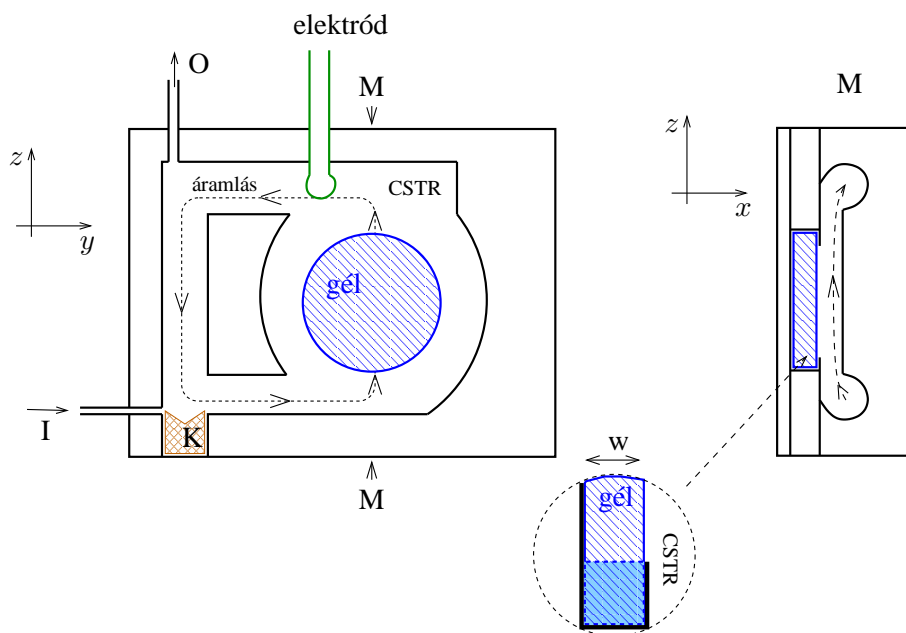
$w = 1\text{--}2$ mm, z irányú magassága pedig $0,25\text{--}0,5$ mm. A gélyűrű csak a külső peremén érintkezik az őt körülvevő CSTR tartalmával, amelynek térfogata $25\text{--}30$ cm³. A reaktort felülről homogén, szórt fényvel megvilágítva, reflektált fény által szolgáltatott képeket lehet ebben az elrendezésben rögzíteni.



3.2. ábra. Kúp alakú OSFR vázlatos rajza. A rajzon I és O jelöli a CSTR be- és kimenetét, K a keverőt, R_{alap} , h és α a kúp geometriai paramétereit. A felvételeket oldalnézetből ((x, y) sík) áteső fényben készítjük, a CSTR állapotát egy alkalmas elektród segítségével követjük

A gélvastagság w szerepének részletesebb vizsgálatát teszi lehetővé a kúp vagy henger alakú OSFR reaktor (3.2. ábra). Ebben a gélt ragasztással rögzítjük az alapjánál és belemerítjük a CSTR-ba ($V_{cstr} = 45$ cm³), amelyben a folyadékáramlás a gél mentén, hosszirányban történik. A gélkúp jellemző méretei: $R_{alap} = 2,25$ mm, $h = 40$ mm ($\alpha = 3,22^\circ$), míg az alkalmazott gélhengereké pedig $R_{alap} = 1,10\text{--}1,55$ mm, $h = 35$ mm. A képeket az (x, y) síkban, áteső fényben rögzítjük. Mivel a CSTR körülveszi a gélt, ezért az abban történő fényelnyelés is hozzáadódik a keletkezett képekhez.

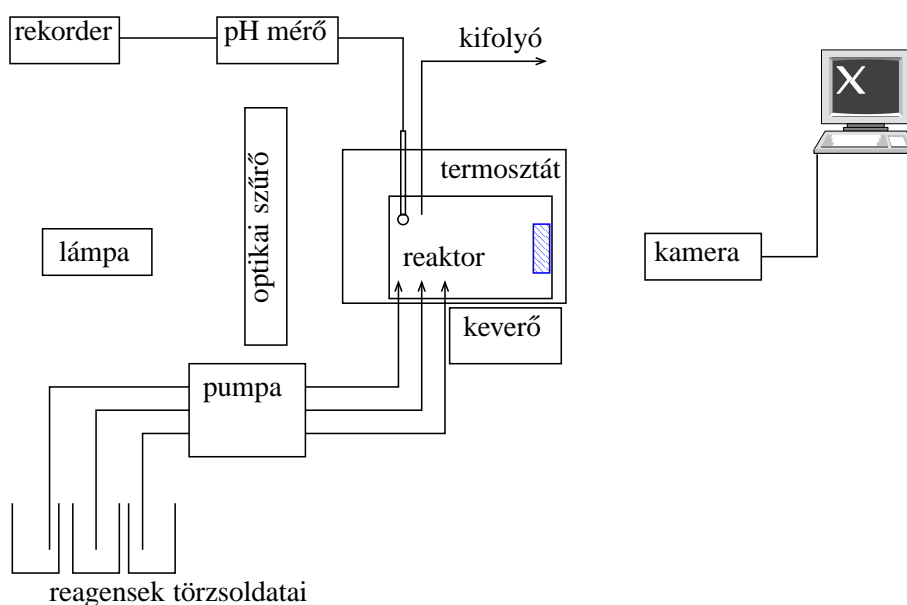
A harmadik konfigurációban az x irányra merőleges (y, z) síkban követjük a reakció-diffúzió jelenségeket. Ehhez általában $w = 0,5\text{--}1$ mm vastagságú, korong alakú gélt használunk. A 3.3. ábrán bemutatott elrendezésben a CSTR elegyének vékony folyadék rétege áramlik el a gélszöglet mögött. Ez lehetővé teszi, hogy áteső fényben, azaz hátulról megvilágítva kövessük a gélben kialakuló mintázatokat, mivel így jelentősen csökkenthetjük a CSTR elegyének fényelnyelése okozta hozzájárulást a kapott képhez. A kép ebben az esetben a háromdimenziós mintázat (y, z) síkra vonatkozó vetülete. Fontos megemlíteni, hogy a gél rögzítésére szolgáló tartóelem miatt a gél peremének egy szakasza (lásd a kinagyítást a 3.3. ábrán) nincs



3.3. ábra. Korong alakú OSFR szemközi (balra) és metszeti képe (jobbra) az M sík mentén. A rajzon I és O jelöli a CSTR be- és kimenetét és K a keverőt. A felvételeket szemből ((x, y) sík) áteső fényben készítjük, a CSTR állapotát egy alkalmas elektród segítségével követjük

közvetlen érintkezésben a CSTR elegyével. Ezért a rögzítő elem alatt az összetétel jelentősen eltérhet a gél többi részén kialakulótól. Ez az állandó perturbáció az oka annak, hogy a kísérletek során jellemzően a perem közeléből indultak el a frontok vagy a kémiai hullámok. Ez a hatás nehezíti a stacionárius állapotok stabilitásának vizsgálatát ebben a reaktortípusban.

A teljes mérőrendszer vázlatos felépítését a 3.4. ábra illusztrálja. A megvilágításra halogén izzóval működő száloptikás lámpa vagy fehér led fényforrás szolgál. A kontraszt növelésére sáváteresztő vagy felüláteresztő optikai szűrőket alkalmazunk a követendő komponens fényelnyelésének megfelelően. A szűrők ezen felül a zavaró fotokémiai mellékreakciók kikapcsolásában is segíthetnek. A megvilágítás a kamerával átellenes oldalról történik a korong és kúp alakú OSFR használata során, míg azonos oldalról a gyűrű alakú OSFR esetében. A reagensek folyamatos betáplálását vagy egy többcsatornás perisztaltikus (Gilson Minipuls2), vagy pedig több (minden reagenshez egy-egy) különálló kromatográfias pumpa (Pharmacia P500) szolgáltatja. A reaktor egy termosztált vízzel teli kádba merül. A CSTR viselkedésének követésére platinaelektrodot (referenciaelektrod: Ag/AgCl/telített KCl) vagy kombinált üvegelektrodot használtunk, a mért jelet analóg rekorderen vagy digitalizálás után számítógépen rögzítettük. A CSTR-ban szükséges keverést mágneses



3.4. ábra. A reakció-diffúzió jelenségek követésére alkalmas mérőrendszer vázlatos felépítése

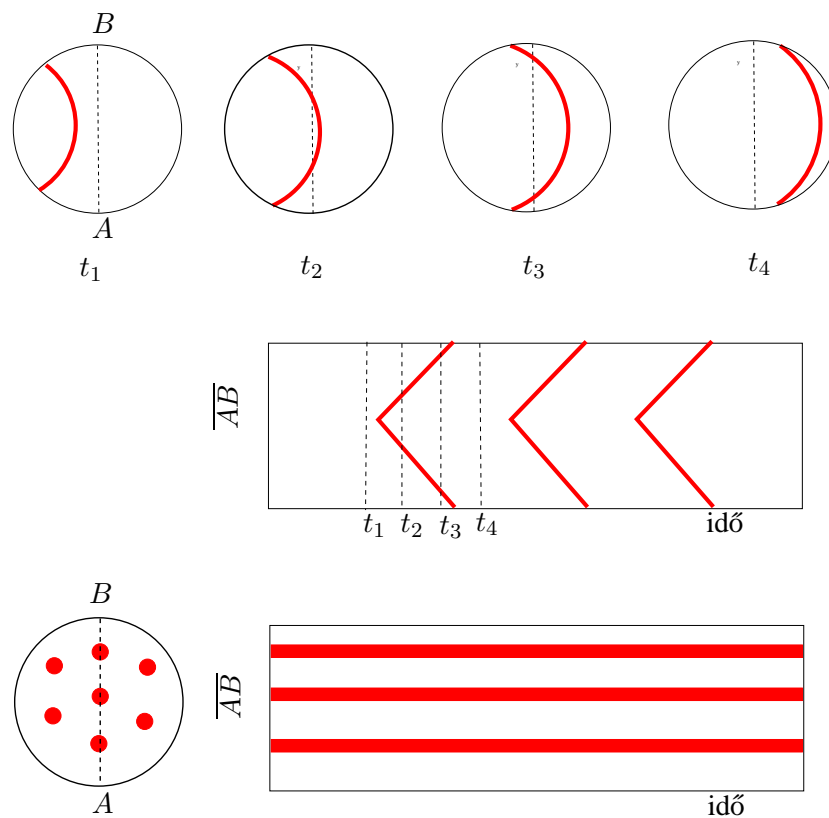
keverővel oldottuk meg. A képek rögzítésére analóg vagy digitális (Sony XCD X-710, Imagingsource DFK31BF04, AVT Stingray F-033B) CCD kamerákat alkalmaztunk, utóbbiak legalább 1024×768 -as felbontású 8-14 bites képeket szolgáltatnak. Az analóg jeleket time-lapse VHS videorögzítőkön, illetve párhuzamosan futó digitalizálás (Global Lab, Data Translation) után számítógéppel rögzítettük. A digitális kamerák által felvett képeket Streampix (Norpix) szoftver segítségével mentettük el tömörítésmentes formátumban. A képrögzítések során minden esetben képátlagolást (4–32 kép) használtunk a zajszint csökkentésére. A képek további feldolgozására az ImageJ¹³⁶ szabad felhasználású programot használtuk. A képfeldolgozás során háttérkorrekciót, a kontraszt javítását, a fényesség beállítását és esetenként zajszűrést alkalmaztunk. A fekete-fehér képeket néhány esetben utólag átszíneztük az aktuális indikátor színátcsapásának megfelelően.

Kiegészítő méréseket végeztünk termosztált kádreaktorban ($V = 20 \text{ cm}^3$), ahol a potenciometriásan (platina vagy üvegelektrod segítségével) követtük a reakciók lefutását, illetve spektrofotometriásan Milton Roy MR3000 diódasoros spektrofotométerrel 1 cm-es kvarc küvettában.

A nemegyensúlyi rendszerek viselkedésének leírására a mért direkt információk megjelenítése (pl. 2.14. és 2.21. ábrák) mellett alkalmazhatók a kontrollparaméter-válasz grafikonok (pl. 2.13. ábra), illetve a két különböző kontrollparaméter síkjában felrajzolt nemegyensúlyi fázisdiagramok (pl. 2.15. ábra). Ez utóbbiakon az

aszimptotikus állapotok paramétertartományait ábrázoljuk. Az OSFR reaktorokban végzett kísérletek során kontrollparaméterként alkalmazhatók a reagensek betáplálási koncentrációi (c_0), a CSTR tartózkodási ideje ($\tau = V_{\text{cstr}}/v_t$, ahol V_{cstr} és v_t a CSTR térfogata és a betáplálási térfogatáram), a hőmérséklet (T) és a gél vastagsága (w). Ezek közül az első kettő direkt módon a CSTR állapotát szabja meg, ezáltal pedig a CSTR/gél határfelületen ($x = 0$) érvényes peremfeltételt. A hőmérséklet egyaránt hat a peremfeltételekre és a gélben kialakuló reakció-diffúzió rendszer paramétereire (sebességi állandók és diffúziós együtthatók), a gélvastagság (w) csak a gélben kialakuló állapotokat befolyásolja.

A reakció-diffúzió rendszerek időbeli és térbeli viselkedésének együttes jellemzésére az idő-tér ábrák alkalmasak. Ezeket a 3.5. ábrán bemutatott módon lehet elkészíteni. Vesszünk egy felvételsorozatot, amely időben mutatja a rendszer állapo-



3.5. ábra. Idő-tér ábrák szerkesztése egy képsorozatból a kijelölt \overline{AB} szakasz mentén periodikus (pl. kémiai hullámok) és stacionárius mintázat esetén. A szerkesztés során a t_i időpontokban az \overline{AB} szakasz mentén kapott képpontsorozatokat illesztjük össze

tát. Kivágunk egy képpontsort egy adott szakasz (\overline{AB}) mentén minden felvételen és ezeket időben egymás mellé rakjuk. Az így keletkezett ábra a kijelölt szakasz

mentén bekövetkező intenzitásváltozást mutatja időben. Periodikus jelenség esetén, az idő-tér ábrán az időtengelyre merőlegesen ismétlődő sávokat látunk. A stacionárius mintázatoknak pedig az időtengellyel párhuzamosan futó csíkok felelnek meg ebben az ábrázolásban. Ez az egyszerűsített kép segít a dinamikai viselkedés megértésben, a jelenség mögött álló bifurkációk azonosításában. Érdekességképpen megemlíthető, hogy Meinhardt szerint a kagylókon látható mintázatok természetes úton keletkezett idő-tér ábrák.⁹⁵ Az ábrák előállítását az ImageJ program beépített funkciói segítségével könnyen megoldható.

3.2. Numerikus módszerek

A kísérleti megfigyelések megértésében a megfelelő reakció-diffúzió modellekkel végzett numerikus szimulációk segítséget adhatnak. Erre többféle megoldási mód is ismert, az egyik ezek közül a véges differenciák módszere, mi ezt használtuk. Keressük például az alábbi egyenlet közelítő megoldását az $0 \leq x \leq L_x$ szakaszon.

$$\partial_t u = f(u) + D\partial_x u + \text{peremfeltételek} \quad (3.1)$$

Ennek során először a 3.1 egyenletet átalakítjuk egy csatolt közönséges differenciálegyenlet-rendszerre:

$$\dot{u}_i = f(u_i) + \frac{D}{h^2}(u_{i-1} - 2u_i + u_{i+1}) \quad (i = 2 \dots N - 1) \quad (3.2)$$

ahol a szakaszt N darab pontra bontjuk, amelyek egymástól $h = L_x/N$ távolságra vannak. A számunkra érdekes esetben ($i = 1$)-nél Dirichlet-, ($i = N$)-nél pedig Neumann-peremfeltételekkel (zéró fluxus) kell számolni. Ennek megfelelően:

$$u_1 = u^* \quad (3.3)$$

$$u_N = f(u_N) + \frac{D}{h^2}(u_{N-1} - u_N) \quad (3.4)$$

Amennyiben n kémiai komponens szerepel a modellben, összesen $m = n \times N$ egyenletből áll a rendszer. Ezt a kémiai modellek jellegéből adódóan merev rendszerekre tervezett algoritmusokkal érdemes megoldani. A rendszer merevségét a Jacobi-mátrix legnagyobb és legkisebb (nem nulla) sajátértékének hányadosa jellemzi: $|Re(\lambda)_{max}|/|Re(\lambda)_{min}|$. Az értekezésben bemutatott számítások egy részében a szabadon hozzáférhető XPPAUT programot használtuk.¹³⁷ Ennek előnyei, hogy egyszerű módon adható meg a probléma leírása, számos algoritmust ismer a differenciálegyenletek megoldásainak közelítésére, és kifejezetten dinamikai rendszerek vizsgálatára alkalmas eszközöket (pl. bifurkációk vizsgálatára az AUTO programcsomagot¹³⁹) is tartalmaz. A merev és sokváltozós feladatok megoldására az egyik legjobb teljesítményt nyújtó algoritmus CVODE néven ismert.¹³⁸ Ennek

forráskódja szabadon letölthető, így az XPPAUT csomagtól függetlenül is használható, minimális C programozási ismeretekkel. Ez az algoritmus a BDF-módszert használja, mely egy többlépéses implicit módszer. Ez a

Backward
Differentiation
Formula

$$\dot{u} = f(t, u) \quad u(t_0) = u_0 \quad (3.5)$$

kezdetiérték-problémát a következő közelítéssel oldja meg:

$$u_n = \sum_{i=1}^q \alpha_{qi} u_{n-i} + h f(t_n, u_n) \quad (3.6)$$

ahol α_{qi} -k konstansok, q a módszer rendűsége, h pedig a lépésköz. A q és h dinamikusán változnak a számolás során. A rendűség egyről indul, maximális értéke pedig öt. A CVODE algoritmus a 3.6 nemlineáris egyenletrendszer gyökeit minden lépés során Newton-módszerrel számolja, amihez hat különböző lineáris egyenletrendszer-megoldó módszer közül választhatunk. A reakció-diffúzió problémák kezelése során előnyös ezek közül olyan módszert választani amely kihasználja a Jacobi-mátrix ritkaságát. A CVODE algoritmus erőssége a lokális hiba és ehhez kapcsolódóan a lépésköz szabályozásában rejlik.

4. fejezet

Célkitűzés

Az értekezésben bemutatott kutatómunka célja reakció-diffúzió jelenségek előállítása és vizsgálata volt nyitott kémiai rendszerekben. Amikor 2002-ben bekapcsolódtam ennek a problémának a vizsgálatába, még csak meglehetősen kisszámú kémiai rendszerben sikerült kísérletekben aszimptotikus mintázatokat előállítani. A bevezetőben ismertetett BZ- CIMA- és CDIMA-reakciók mellett a FIS-reakció tartozott ebbe a sorba, utóbbinál azonban az eredeti kísérletek reprodukálása is nehézséget okozott. Ez a szűkös paletta ellentmondásos volt annak a fényében, hogy az akkor is már nagy számban ismert oszcilláló reakciók mindegyike rendelkezik azokkal a kinetikai jellemzőkkel, amelyek alapján ezekben reakció-diffúzió mintázatok kialakulása is várható lenne. Jogosan felmerül tehát a kérdés, hogy miképpen lehet bevonni a többi reakciót a kémiai mintázatképződés vizsgálatába? Figyelembe véve, hogy a BZ- és a CIMA-rendszerek lenyűgözően széles jelenségkör előállítására alkalmasak, azt is lehetne persze mondani, hogy elégedjünk meg ezzel a két reakciócsaláddal. Fontos azonban megjegyezni, hogy mindkét reakció speciális abból a szempontból, hogy bennük nem a kiindulási anyagok, hanem egyes köztitermékek a kulcsszereplői a dinamikai viselkedésnek. Ez a tulajdonság teszi lehetővé azt, hogy akár zárt reaktorban is tranziens periodikus jelenségeket produkáljanak. Az oszcilláló reakciók túlnyomó többségét adó rendszerek azonban más jellegűek, hiszen azok csak folyamatos reagens-utánpótlás mellett, nyitott reaktorokban működnek. A kiinduló kérdést akár át is fogalmazhatjuk ennek megfelelően: Lehet-e a csak CSTR-ben működő nemlineáris kémiai rendszereket mintázatképzésre bírni? Mivel a FIS-reakcióban ez már sikerült egyszer a 1990-es évek elején, a válasz minden bizonnyal az, hogy igen. A nehézségeket azonban jelezte, hogy a texasi csoport kísérleteit más laboratóriumokban nem tudták reprodukálni. Ezek után az sem meglepő, hogy 1990-es évek elejét követően több, mint egy évtizeden át nem jelent meg olyan új kémiai rendszerről szóló publikáció, amelyben nyitott reaktorban mintázatokat állítottak volna elő. Ezen a vonalon tehát elakadt a kutatómunka, miközben a kémiai nemlineáris dinamika ebben az időszakban is aktívan fejlődött. Nyilvánva-

ló, hogy pusztán termodinamikai megfontolások nem elegendőek ahhoz, hogy egy konkrét rendszerben megtaláljuk a szükséges kísérleti körülményeket. Az oszcilláló reakciók előállításában alapvető fontosságú eszköz a bevezetőben említett tervező módszer, amelynek során egy bistabil alrendszerből kiindulva szisztematikusan felderíthetők a periodikus viselkedés kialakulásához szükséges körülmények. Ennek használata eredményezte a tucatnyi oszcillátorcsalád felfedezését. A dinamikai rendszerek viselkedésének univerzális jellege miatt okkal várható tehát, hogy létezhet egy hasonlóképpen a dinamikai tulajdonságokra alapozó általános módszer, amely útmutatóként szolgálna a kísérletezők számára reakció-diffúzió jelenségek keresésében. Sajnos az irodalomban fellelhető nagyszámú elméleti munka ebből a szempontból kevés segítséget nyújtott a kutatómunkánk kezdetén, mivel a modellezések során csak nagyon ritkán veszik figyelembe azt a tényt, hogy a kísérletekben használt reaktorokban a környezettel történő anyagcsere diffúzió útján történik. Ennek a körülménynek a dinamikai viselkedésre kifejtett hatásáról tehát nem áll rendelkezésre elegendő ismeret. Ebből adódóan kutatómunkánk egyik első fontos feladata volt az OSFR reaktorokban kialakuló dinamikai viselkedést meghatározó kísérleti paraméterek vizsgálata. A kapott ismeretek alapvető jelentőséggel bírtak az elsődleges célunk megvalósításában.

Összefoglalva: az értekezésemben bemutatott kutatás során azt kerestem, hogy miként lehet reakció-diffúzió jelenségeket kémiaiilag eltérő, új rendszerekben szisztematikus kísérletezőmunkával előállítani. Az értekezésemben a megjelent publikációkat követve először bemutatom azokat a lépéseket, amelyek elvezettek egy dinamikai alapokon nyugvó és a gyakorlatban eredményesen használható tervező módszerhez, majd ezt követik az ennek használatával elért eredmények és a kísérletekhez kapcsolódó numerikus modellezés ismertetése.

5. fejezet

Eredmények

A publikált eredmények bemutatása során egységes jelölésrendszer használatára törekszem, ezért főként a régebben megjelent munkák esetén eltérek az eredetileg használtaktól. Azt remélem, hogy ez segíti az olvasót a különböző kémiai rendszerekben tapasztalt jelenségek összekapcsolásában és egyben rámutat a dinamikai viselkedés univerzális jellegére is. A társszerzőkkel írt munkákból igyekszem kiemelni azokat a pontokat, ahol a saját hozzájárulásom a legjelentősebb volt.

5.1. Előtanulmányok

Ebben a részben azokat a munkákat mutatom be, amelyek jelentősen hozzájárultak a reakció-diffúzió rendszereken végzett kísérletek alaposabb megértéséhez és ezen keresztül megalapozták a kémiailag új rendszerek későbbi sikeres vizsgálatát.

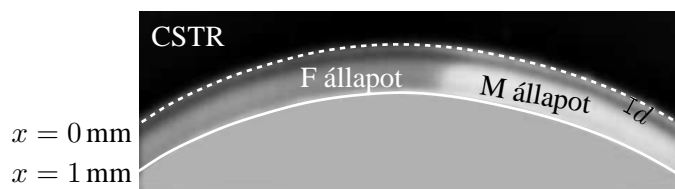
5.1.1. Gyenge polielektrolit hatása a klorition–tetracionátion nyitott reakció-diffúzió rendszer dinamikai viselkedésére

Kiinduló kérdésként arra kerestük a választ, hogy miként befolyásolja egy bistabilitást mutató reakció-diffúzió rendszer viselkedését, ha az autokatalitikus species mozgékonyágát egy alkalmas polielektrolit segítségével lecsökkentjük. Különös tekintettel arra az esetre, amikor a polielektrolit-mentes rendszerben az autokatalitikus species gyorsabban diffundál, mint a reakció többi komponense. Ez a körülmény, a hosszú hatótávú aktiváció, ugyanis a bistabilitás mellett oszcilláció és gerjeszthetőség megjelenéséhez is vezet. Ehhez a feladathoz kitűnő kísérleti rendszer a CT-reakció, mely az (R20) egyenlettel írható le. Amint a bevezetőben említettem, ennek a reakciónak az OSFR-ban mutatott dinamikai viselkedése már sok szempontból ismert volt.^{63,64} Továbbá, Hele-Shaw-cellában végzett kísérletekből az is

S1 közlemény

tudható volt, hogy kellő mennyiségű polielektrolit jelenlétében laterális frontinstabilitás kialakulása is megfigyelhető benne.⁷⁵ Ez azt jelzi, hogy a hosszú hatótávú aktiváció által vezérelt dinamikai viselkedésből elvben a rendszer átvezethető az ellenkező jellegűbe, ami hosszú hatótávú inhibíciót jelent. Azaz, az időben és térben periodikus viselkedést felválthatja egy stacionárius, de térben periodikus mintázat.

A kísérleteket gyűrű alakú OSFR-ban végeztük, ahol a gélgyűrű vastagsága $w = 1$ mm, a CSTR térfogata 25 cm^3 , a tartózkodási idő $\tau = 600$ s, a hőmérséklet pedig $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A betáplálási koncentrációk: $[\text{NaClO}_2]_0 = 19 \text{ mM}$ és $[\text{K}_2\text{S}_4\text{O}_6]_0 = 5 \text{ mM}$. A térbeli pH-eloszlás követésére brómfenolkék indikátort használtam. Ennek megfelelően a fekete-fehér felvételeken a világos területeken a $\text{pH} \leq 3$ míg a sötéteken a $\text{pH} \geq 4,6$. A dinamikai viselkedés vizsgálatához a betáplálási áram kémhatását változtattuk, úgy hogy perklórsavat és nátrium-hidroxidot adtam ahhoz változó mennyiségben. Kontrollparaméterként egy arányossági számot (α) használtunk, amelynek segítségével a következő módon adható meg a perklórsav és a nátrium-hidroxid betáplálási koncentrációja: $[\text{HClO}_4]_0 = \alpha \times 3,3 \text{ mM}$ és $[\text{NaOH}]_0 = (1 - \alpha) \times 16,7 \text{ mM}$. Ez azt jelenti, hogy a betáplálási áram kémhatása szigmoid alakú titrálási görbét követve változik α függvényében, élesen váltva lúgosból savas kémhatásba $\alpha = 0,835$ értéknél. Az α paraméter értékét változtatva vizsgálható CT-reakció CSTR-beli stacionárius állapotainak stabilitása. Végül változó mennyiségben nátrium-poliakrilátot is adtunk a betáplálási áramhoz. Ennek mennyiségét a karboxilát csoportok számított koncentrációjával fejeztük ki: $[-\text{COO}^-]_0 = [\text{NaPAA}]_0 (\text{M}_{\text{polimer}}/\text{M}_{\text{monomer}})$. A vizsgált körülmények között a CT-

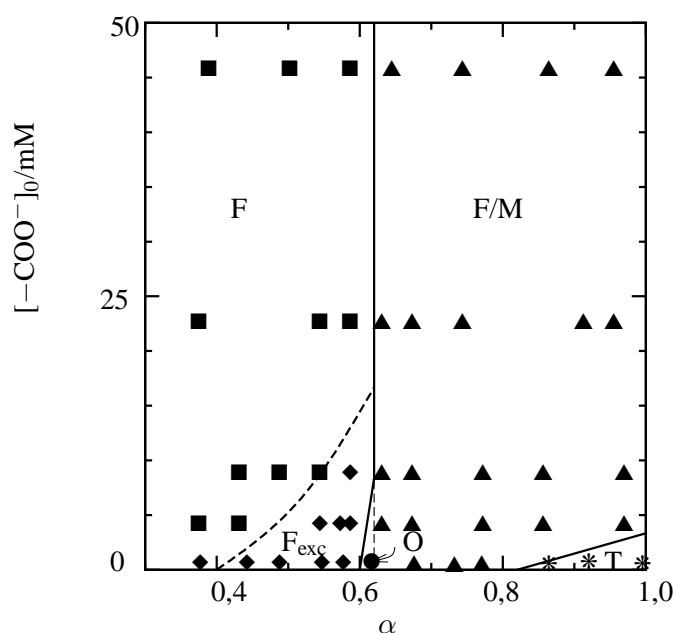


5.1. ábra. Jobbról balra mozgó front kloriton–tetracionátion-reakcióban. A gélgyűrű baloldali részén az F, a jobboldalán pedig az M állapot látható, miközben a CSTR az F_{CSTR} állapotban van

reakció CSTR-ben bistabilitást mutat, a savas ($\text{pH} \sim 2$) T_{CSTR} és a lúgos ($\text{pH} \sim 10$) F_{CSTR} állapotok között. Amikor a CSTR a T_{CSTR} állapotban van, a gélben is mindenütt az elreagált ($\xi \sim 1$) állapotnak megfelelő összetétel alakul ki. Érdekesebb a helyzet akkor, amikor a CSTR-t az F_{CSTR} állapotban tartjuk. Ekkor a gélben két eltérő koncentrációprofilal jellemezhető stabil stacionárius állapot is létrejöhet. Az egyik esetben az összetétel a gél minden pontjában közel azonos a CSTR-ben lévővel, azaz a kémhatás lúgos, ez az F állapot. Ez az állapot látható a 5.1. ábra baloldali részén, ahol az indikátor színének megfelelően a gél sötét színű. Az M állapotban

a gél külső peremétől ($x = 0$ mm) elindulva egy d vastagságú sötét majd egy éles váltást követően a savas összetételnek megfelelő világos zóna jelenik meg. Az M állapot a 5.1. ábra jobboldali részén figyelhető meg.

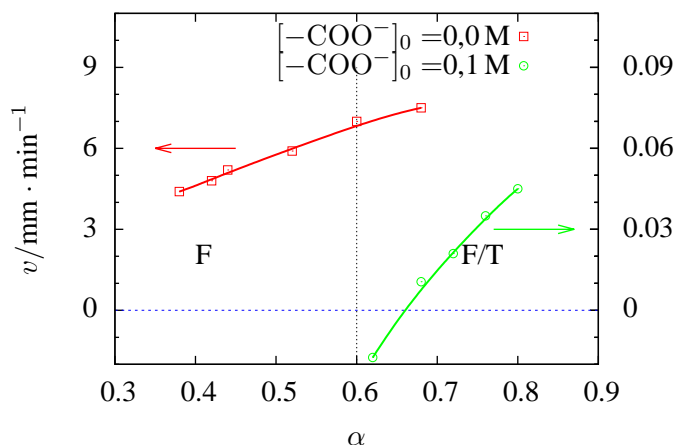
Elsőként tekintsük át a poliakrilát mentes rendszer dinamikai viselkedését. Az F állapot stabilis $\alpha = 0$ -tól egészen addig, amíg F_{cstr} állapot is az ($\alpha < 0,835$). Ez azt jelenti, hogy α változtatásával nem érhető el az M állapot spontán megjelenése. Azonban az $0,6 < \alpha < 0,835$ tartományban egy megfelelő savas perturbáció hatására létrejön a 5.1 ábrán látható M/F front, amely végighalad a gélgyűrűn és így az az M állapotba kerül. Ebben a tartományban tehát térbeli bistabilitás figyelhető meg. A stacionárius M állapot $\alpha = 0,60 - 0,62$ tartományban instabillá válik,



5.2. ábra. A klorition–tetrónation-reakció gyűrű alakú OSFR-ban felvett nemegyensúlyi fázisdiagramja az $(\alpha - [-\text{COO}^-]_0)$ paraméterek síkjában. Az F (■), F/M (▲), O (●), F_{exc} (◆) és T (*) a monostabil F állapot, a térbeli bistabilitás, az oszcilláció, a gerjeszthető F állapot és a T állapot tartományát, a megfelelő szimbólumok pedig a mérési pontokat jelölik

ami időben és térben periodikus viselkedéshez vezet. Azt tapasztaljuk, hogy a lúgos (sötét) és a savas (világos) zónákat elválasztó front oszcillálni kezd, azaz d időben és térben periodikusan változik. Ezt az instabilitást a hidrogénionok, azaz a reakció aktivátorának a többi komponenshez képest nagyobb mozgékonyága okozza.^{63,64} Az $0 < \alpha < 0,6$ tartományban egyetlen stabil stacionárius állapota van a gélben lévő elegynek, ez az F állapot. Ez azonban gerjeszthetőséget mutat az $0,4 < \alpha < 0,6$

tartományban, az itt végrehajtott savas perturbáció hatására két ellentétes irányba haladó savas impulzus indul el (2.21. ábra), amelyek a gélgyűrű szemközti pontjában találkozási kioltják egymást. A haladó impulzusok mögött visszaáll az F állapot.



5.3. ábra. Az M/F front haladási sebessége α függvényében, akrilát mentes esetben (piros görbe és a mérési pontok \square , a vonatkozó skála a baloldali) és poliakrilát jelenlétében (zöld görbe és a mérési pontok \circ , a vonatkozó skála a jobboldali). A pozitív irány azt jelöli amikor az M állapot terjed az F ellenében

Ezzel elértünk a kiindulásként feltett kérdéshez, azaz a betáplálási áramba juttatott polielektrolit hatásának vizsgálatához. Az egyes poliakrilát-koncentrációknál végzett kísérleteket megelőzően egy napig vártunk, hogy a CSTR-ből az agarózgélbe bediffundáljon a polielektrolit. A poliakrilát mennyiségét növelve azt tapasztaltuk, hogy mind az oszcilláció mind a gerjeszthetőség tartománya lecsökken. Oszcillációt már $[-\text{COO}^-] = 10 \text{ mM}$ koncentrációnál sem láttunk, míg gerjeszthetőség jelensége $[-\text{COO}^-] = 20 \text{ mM}$ -nél szűnik meg. Fontos tapasztalat, hogy az M állapot stabilitásának alsó határa lényegében változatlan marad ($\alpha = 0,6 - 0,62$) mindeközben. A térbeli bistabilitás felső határa viszont hamar eléri az $\alpha = 1$ értéket. Összefoglalva, a polielektrolit jelenlétében megszűnnek azok a dinamikai jelenségek, amelyeket a hidrogénionok kiemelkedő mozgékonyasága okoz.

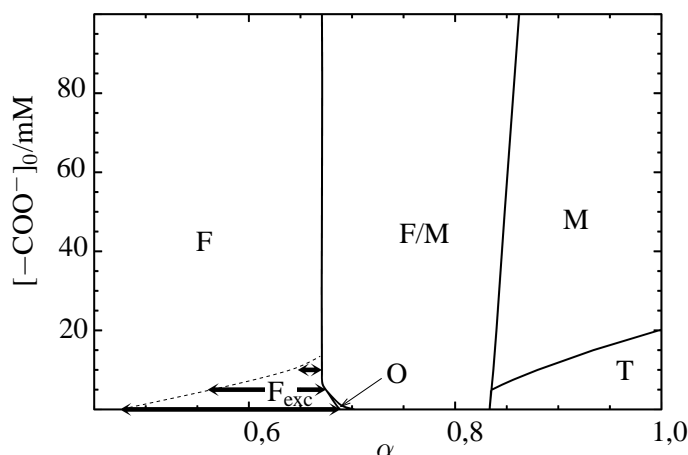
Vizsgáltuk továbbá a haladó M/F front jellemzőinek megváltozását is. A poliakrilát mentes rendszerben az M/F front haladási iránya minden kontrollparaméter értéknél azonos: az M állapot terjed az F állapot rovására. Ez a gerjeszthetőség tartományában is igaz. Az M/F front haladási sebessége lassul α értékét csökkentve (5.3. ábra). Az, hogy a bistabilitás és a gerjeszthetőség tartományában mért haladási

sebességek között semmiféle törés nem mutatható ki arra utal, hogy front mozgását csak a lokális koncentrációeloszlás szabja meg. Az a tény, hogy a front haladási iránya nem vált előjelet – azaz nincs olyan kontrollparaméter érték, ahol a front visszafordulna – szokatlan jelenség. Általában az várható egy autokatalitikus front esetében, hogy az a két stacionárius állapot relatív stabilitásának megfelelően mozog egyik vagy másik irányba. A CT-reakcióban tapasztalt viselkedés ismét a hidrogénionok kiugró mozgékonyaságára vezethető vissza. Kellően nagy mennyiségű polielektrolit jelenlétében, például $[-\text{COO}^-]_0 = 100 \text{ mM}$ -nél, az M/F front haladási sebessége jelentősen lelassul és előjelet vált a bistabilitás tartományában (5.3. ábra). Ilyen körülmények között a rendszer már nem mutat gerjeszthetőséget.

Ezek a kísérleti eredmények igazolják, hogy a CT-reakció OSFR-ban megfigyelt különleges dinamikai viselkedése a hosszú hatótávú aktiváció eredménye. Azzal, hogy poliakrilát segítségével megszüntettük a hidrogénionok javára fennálló mozgékonyaságbeli különbséget, visszakaptuk az autokatalitikus reakció-diffúzió rendszerek általános jellemzőit. Cikkünkben megmutattuk azt is, hogy a kísérleti megfigyelések kvantitatív módon visszaadhatók numerikus szimulációk segítségével (5.4. ábra). Ezeket szimulációkat Jacques Boissonade kollégám végezte. A kémiai folyamatok leírására az (R20) reakció mellett a következő egyensúlyi reakciókat vettük figyelembe:



A gyűrű alakú OSFR-ban megfigyelt jelenségek leírására az 2.30–2.33 egyenleteket alkalmaztuk a következő paraméterekkel: $k_{20} = 5 \times 10^6 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$, $k_{23}^+ = 1.4 \times 10^{11} \text{ Ms}^{-1}$, $k_{23}^- = K_{23} \times k_{23}^+$, $K_{23} = 10^{-14} \text{ M}^{-1}$, $k_{24}^+ = 10^{11} \text{ Ms}^{-1}$, $k_{24}^- = K_{24} \times k_{24}^+$, $K_{24} = 1.15 \times 10^{-2} \text{ M}^{-1}$, $k_{25}^+ = 10^{11} \text{ Ms}^{-1}$ and $k_{25}^- = K_{25} \times k_{25}^+$, $K_{25} = 3,16 \times 10^{-6} \text{ M}^{-1}$, $D_{\text{H}^+} = D_{\text{OH}^-} = 3,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, az összes többi komponensre pedig $D = 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. A kísérletek és a szimulációk is azt mutatták, hogy a polielektrolit jelenléte nem befolyásolja az M állapot stabilitásának alsó határát. Ez a jelenség azzal magyarázható, hogy a poliakrilát egyforma mértékben hat a hidrogénionok effektív mozgékonyaságára és kinetikájára. A diffúziós anyagtranszport és a kinetikai időskálák aránya ennek megfelelően pedig változatlan marad. Az M állapot stabilitását pedig ez az arány szabja meg, amint azt az M állapotra jellemző d értékre vonatkozó közelítés is mutatja.⁸³ Ez abból indul ki, hogy ebben az állapotban a CSTR/gél határfelületről bediffundáló friss reaktánsok egy pontban eltűnnek a beinduló autokatalitikus folyamat hatására. Lineáris koncentrációprofil feltéve azt mondhatjuk, hogy a reaktánsok koncentrációgradiense $[A]_0/d$, ahol feltesszük, hogy a d távolságnál a reakció teljes mértékben elfogyasztja az A komponenst. A határfelületen beáramló és a d zónában eltűnő A mennyisége



5.4. ábra. A kloritron–tetracionátion reakció numerikusan számított nemegyensúlyi fázisdiagramja az $(\alpha\text{--}[\text{COO}^-]_0)$ paraméterek síkjában. Az F , F/M , O, F_{exc} és T a monostabil F állapot, a térbeli bistabilitás, az oszcilláció, a gerjeszthető F állapot és a T állapot tartományát jelölik (Jacques Boissonade munkája)

megegyezik, tehát $SD_A[A]_0/d = \dot{Q}$, ahol S a határfelület nagysága, \dot{Q} pedig az A reaktáns elfogyásának sebessége. Ebből d a diffúziós anyagtranszport és a lokális kinetika arányának segítségével fejezhető ki:

$$d = \frac{SD_A[A]_0}{\dot{Q}} \quad (5.1)$$

Az M állapot addig stabil amíg d értéke el nem éri a gél vastagságát (w). Hasonló eredetű invarianciát már korábban is megfigyeltek a Turing-mintázatokkal kapcsolatban, ahol struktúrák megjelenésének paraméterértéke független a hozzáadott immobilis komplexképző koncentrációjától.¹¹²

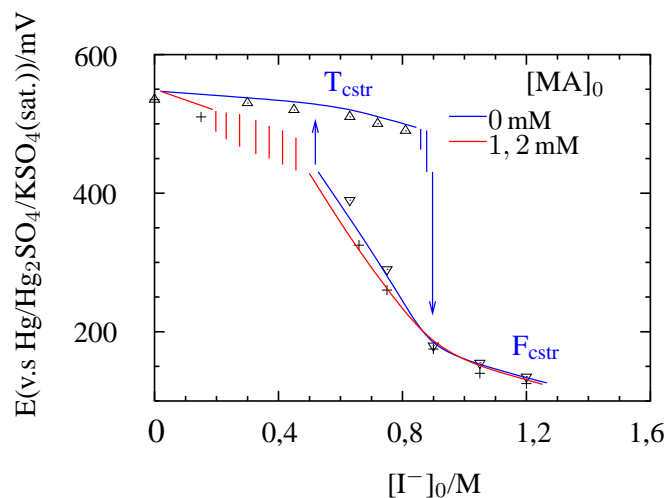
Az, hogy a polielektrolit hatására a rendszerben az M/F frontok mozgási iránya megváltoztatható a kontrollparaméter segítségével felveti annak is a lehetőségét, hogy a frontok találkozásakor stabil frontpárok alakulhatnak ki. Ez azt jelenti, hogy két lassan mozgó front egymás közelébe érve megáll és így egy stacionárius mintázat alakul ki. Ennek a jelenségnek az előállítására irányuló kísérleti próbálkozásaink azonban nem jártak sikerrel a CT-reakcióban. Ebből azt a következtetést vontuk le, hogy érdekesebb lenne olyan rendszerben keresnünk ezt ahol az autokatalízis mellett jelen van kémiai, azaz lokális inhibíció is. Az inhibitor ugyanis segíthet a frontpárok stabilizálásában az aktivátor elvonása révén.

5.1.2. Frontpárok és labirintus mintázatok a klór-dioxid–jód–jodidion–malonsav rendszerben

A következő kísérletsorozatban a CDIMA-reakciót választottuk kiindulási pontként, mert ebben a rendszerben ismertek voltak azok a körülmények, amelyeknél stacionárius mintázatok kialakulása várható OSFR-ban.¹¹⁴ Ez a reakció önmagában nem mutat bistabilitást, ezért mi a jodidionokkal bővített verzióját vizsgáltuk, mivel a klór-dioxid–jodidion reakcióról ismert, hogy az térbeli bistabilitást mutat.⁸³ A reakció összefoglalóan a (R4–R6) egyenletekkel írható le. Ez által egy olyan rendszert kaptunk amelyben az előző eredményeink alapján sokkal inkább várható frontok kölcsönhatásán alapuló mintázatok létrejötte.

S2 közlemény

CDI-reakció

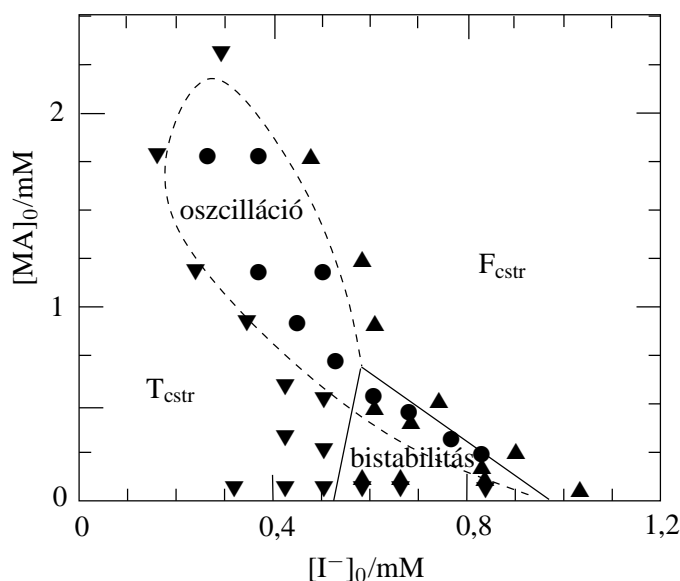


5.5. ábra. A klór-dioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer viselkedése CSTR-ban. A malonsav mentes esetben a Δ és ∇ jelek (és az összekötő kék vonal), míg 1,2 mM malonsav jelenlétében a + jel (és az összekötő piros vonal) jelzi az stacionárius állapotokat. A függőleges vonalak az oszcillációk amplitúdóját mutatják. A reakció állapotának követésére platinaelektrodot használtunk

A kísérleteket korong és gyűrű alakú OSFR-ban végeztük. Az előbbiben lévő géllkorong átmérője 18 mm, vastagsága 1 mm, a CSTR térfogata pedig 14 cm^3 . A gyűrű alakú reaktorban lévő géllgyűrű vastagsága $w = 1 \text{ mm}$, a CSTR térfogata 25 cm^3 . A tartózkodási idő $\tau = 480 \text{ s}$ és a hőmérséklet pedig $4 \text{ }^\circ\text{C}$ mindkét esetben. A térbeli I_3^- koncentrációeloszlás követésére poli(vinil-alkohol)-t (PVA) használtam, amely egyben a jodidionok mozgékonyosságát is lassítja. A fekete-fehér felvételek világos területein kicsi, a sötét területein pedig nagy a PVA- I_3^- komplex koncentrációja. A betáplálási koncentrációk: $[\text{ClO}_2]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{I}_2]_0 = 0,33 \text{ mM}$ és $[\text{PVA}]_0 = 10 \text{ g/dm}^3$. A dinamikai viselkedés vizsgálatához a jodidionok és a malonsav (MA) betáplálási koncentrációját választottuk kontrollparaméterként.

CDIIMA-reakció

A klór-dioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer CSTR-ben mutatott dinamikai viselkedését két szélsőséges esetben a 5.5. ábra mutatja. Malonsav menetes körül-

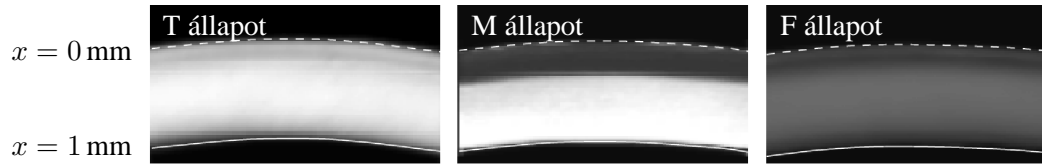


5.6. ábra. A klórdioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer nemegyensúlyi CSTR fázisdiagramja. A szimbólumok néhány reprezentatív kísérleti adatot jeleznek, ahol a ▲, a ▼, és ●, a T_{cstr} , az F_{cstr} és az oszcilláló állapotokra utalnak

mények között (CDI alrendszer) bistabilitás és oszcilláció kialakulása figyelhető meg. A T_{cstr} állapot kis jodidion-koncentrációval és nagy (~ 500 – 550 mV) redoxipotenciállal, míg az F_{cstr} nagy jodidion-koncentrációval és kis (~ 150 – 450 mV) redoxipotenciállal jellemezhető. A T_{cstr} állapot a $[I^-]_0$ növelésével instabillá válik és ennek eredményeként kis amplitúdójú oszcillációk alakulnak ki. Malonsav-betáplálás hatására a bistabilitás tartománya szűkül és $[MA]_0 > 0,7$ mM felett már csak monostabilitás és oszcilláció figyelhető meg. Amennyiben a $[I^-]_0 = 0$ mM, a CDI-alrendszerhez jutunk, ami az alkalmazott PVA jelenlétében nem mutat oszcillációt. Ekkor a $[MA]_0$ változtatásával folytonos átmenet tapasztalható egy kis és nagy redoxipotenciálú állapot között. A teljes nemegyensúlyi fázisdiagramot a 5.6. ábra mutatja be, amely az aktivátor-inhibitor rendszerekre jellemző topológiát mutatja.

A gélben megfigyelhető stacionárius állapotokról a gyűrű alakú OSFR szolgáltatja a megfelelő információkat. Ismét kezdjük a CDI-alrendszerrel ($[MA]_0 = 0$ M), amelynek három eltérő térbeli koncentrációeloszlással jellemezhető stacionárius állapota van (5.7. ábra). A T állapot akkor alakul ki a gélben amikor a CSTR T_{cstr} állapotban van. Mivel a gél tápláló CSTR elegyében is jelentős a reakció előrehaladása, nem várható további jelentős változás a kémiai összetétel tekintetében a gélben sem. Az M és F állapotok kialakulása során a CSTR az F_{cstr} állapotban van, azaz lényeg-

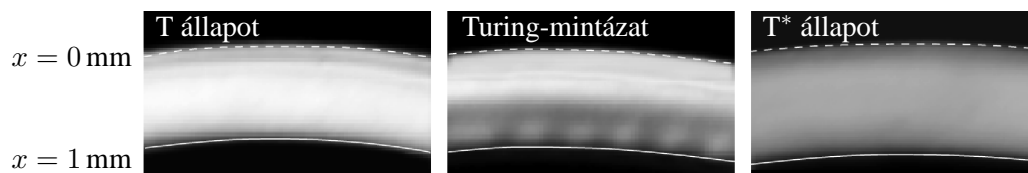
gében friss reaktánsokkal táplálja a gélt. Ekkor a bevezetőben tárgyaltaknak megfelelően térbeli bistabilitás is kialakul, azaz a két állapot stabilitási tartománya átfed. Az M állapotban a CSTR/gél határfelület közelében a sötét színűként megjelenő



5.7. ábra. A klórdioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer stacionárius állapotai malonsav mentes esetben (CDI alrendszer). Balról jobbra haladva látható a T állapot $[I^-]_0 = 0,13$ mM-nél, az M és az F állapot $[I^-]_0 = 0,92$ mM-nél. A szaggatott vonal ($x = 0$ mm) jelöli a CSTR/gél határfelületet

nagy jodidion-koncentrációjú, míg beljebb a világos, kis jodidion-koncentrációjú összetétel alakul ki. A két zónát éles front választja el. Az F állapotban lényegében homogén sötét színű gélt látunk, ami nagy jodidion-koncentrációnak felel meg.

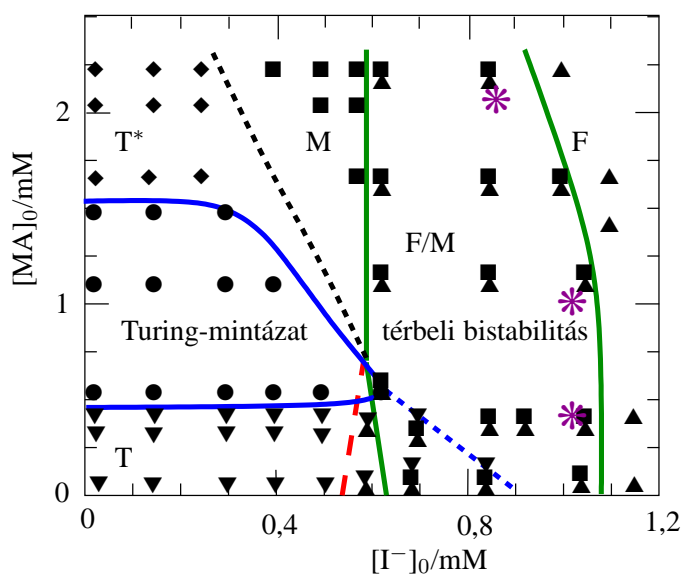
A CDIMA-alrendszerben ($[I^-]_0 = 0$ M) is három eltérő stacionárius állapot figyelhető meg (5.8. ábra). Ezek közül kettő, a T és T^* állapot homogén térbeli koncentrációeloszlással jellemezhető. Ez a T és az előző ábrán bemutatott T-vel jelölt állapot egyazon dinamikai állapotoknak tekinthetők. A T^* homogén stacionárius állapot nagy $[MA]_0$ -nál jelenik meg, ahol meghatározóvá válik a malonsav–jód reakció, amely jodidionokat termel. A kettő között Turing-mintázat kialakulása tapasztalható, ezt mutatja be a középső kép a 5.8 ábrán. A gél belső oldalán, távol a CSTR/gél határfelülettől, egy sötét zónában, világos pöttyök alakulnak ki. A teljes CDIIMA-



5.8. ábra. A klór-dioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer stacionárius állapotai $[I^-]_0 = 0$ M-nél (CIMA alrendszer). Balról jobbra haladva látható a T állapot $[MA]_0 = 0,3$ mM-nél, Turing-mintázatok $[MA]_0 = 1,0$ mM-nél, és a T^* állapot $[MA]_0 = 2,5$ mM-nél

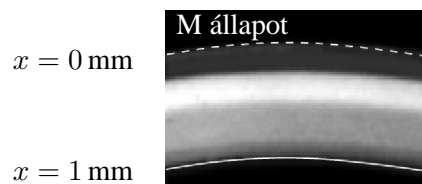
rendszer OSFR-ban felvett nemegyensúlyi fázisdiagramját a 5.9. ábra mutatja. Ezen azt látjuk, hogy Turing-mintázatok csak a monostabil régióban alakulnak ki a T és T^* állapotok közötti paramétertartományban. A T^* állapot megjelenése jól példázza, hogy egy dinamikai rendszer viselkedése mennyire összetett lehet. A T jelölés

hagyományosan arra utal, hogy olyan állapotról van szó, amelyben az összetétel közel van ahhoz, ami zárt rendszerben a termodinamikai egyensúlyt jellemezné. A másik véglet az F állapot, ahol a folyamatos anyagtranszport mellett elhanyagolható mértékű kémiai átalakulás mehet csak végbe. Ezek között azonban több nemegyensúlyi stacionárius állapota is lehet a rendszernek, jelen esetben ezek a T^* , az M és a Turing-mintázatot tartalmazó állapotok. A T^* és az M állapotok között folytonos átmenetet tapasztaltunk. Az M állapot profilja megváltozik malonsav jelenlétében: a CSTR/gél határfelület közelében lévő sötét zóna után egy világosat, majd egy szürkét figyelhetünk meg (5.10. ábra). Ez megérthető, ha a gél egyes pontjait nyitott reaktorként képzeljük, ahol az x koordináta mentén befelé haladva a gélben nő a tartózkodási idő. A gél külső pereme a nagy jodidion-koncentrációjú (sötét szín) CSTR eleggyel érintkezik, a határfelület közelében kicsi a tartózkodási idő, tehát lényegében nem indul el számottevő mértékű átalakulás. Befelé haladva a gélben az autokatalitikus folyamat hatására kialakul a világos, kis jodidion-koncentrációjú sáv. Legfelül, ahol elegendően nagy a tartózkodási idő, a lassúbb malonsav–jód reakció által termelt jodidionok megjelenése okozza a jodidion-koncentráció növekedését. Az M és F állapotok közötti bistabilitás tartománya szűkül a növekvő mennyiségű



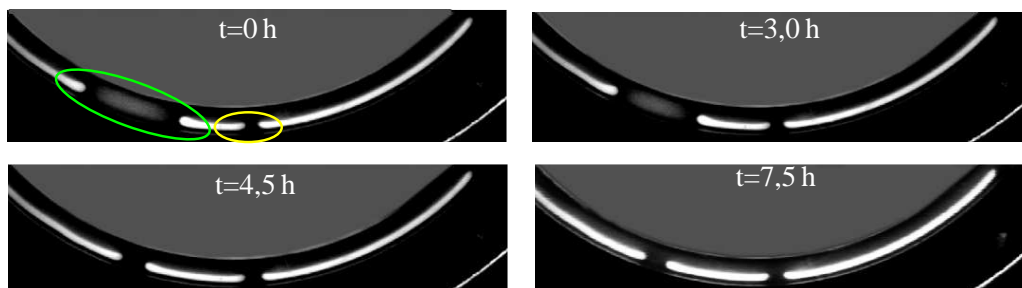
5.9. ábra. A klór-dioxid–jód–jodidion–malonsav rendszer nemegyensúlyi OSFR fázisdiagramja. A szimbólumok a kísérleti megfigyeléseket jelölik a következő módon: \blacktriangle (F), a \blacktriangledown (T), és \bullet (Turing-mintázat), \blacklozenge (T^*) és \blacksquare (M). A folytonos kék és zöld vonalak a Turing-mintázatok és a térbeli bistabilitás tartományát jelölik. A szaggatott kék, piros és fekete vonalak rendre a T állapot felső, az F és M állapot alsó határát jelölik. A $*$ azokat a pontokat jelöli, ahol tranziens mintázatokat figyeltünk meg

malonsav-betáplálás hatására. Fontos észrevenni, hogy a térbeli bistabilitás tartománya sokkal kiterjedtebb, mint a CSTR bistabilitásé. (5.6. ábra). Ezzel eljutottunk



5.10. ábra. Az M állapot jellemző megjelenése malonsav jelenlétében a teljes klórdioxid-jód-jodidion-malonsav rendszerben. Kísérleti körülmények: $[MA]_0 = 2,0 \text{ mM}$, $[I^-]_0 = 0,92 \text{ mM}$.

ahhoz a ponthoz, ahol frontok kölcsönhatását vizsgálhattuk inhibitort is tartalmazó rendszerben. Fontos, hogy PVA jelenlétében teljesülnek a diffúzióvezérelt instabilitások kialakulásához szükséges feltételek, ezt a Turing-mintázatok megjelenése igazolja. Ahogy azt a CT-reakcióban végzett kísérleteink megmutatták, az M és F állapotokat összekötő frontok mozgásának sebességét és irányát szabályozhatjuk egy megfelelő kontrollparaméter, jelen esetben például a $[I^-]_0$ segítségével. A következő kísérletekben előállítottunk egy olyan kezdeti állapotot, amelyben egymással szemben álló frontpárok találhatók, de az egyes párok közötti távolság különböző. A kísérlet azt mutatta meg, hogy alkalmasan választott kontrollparaméternél

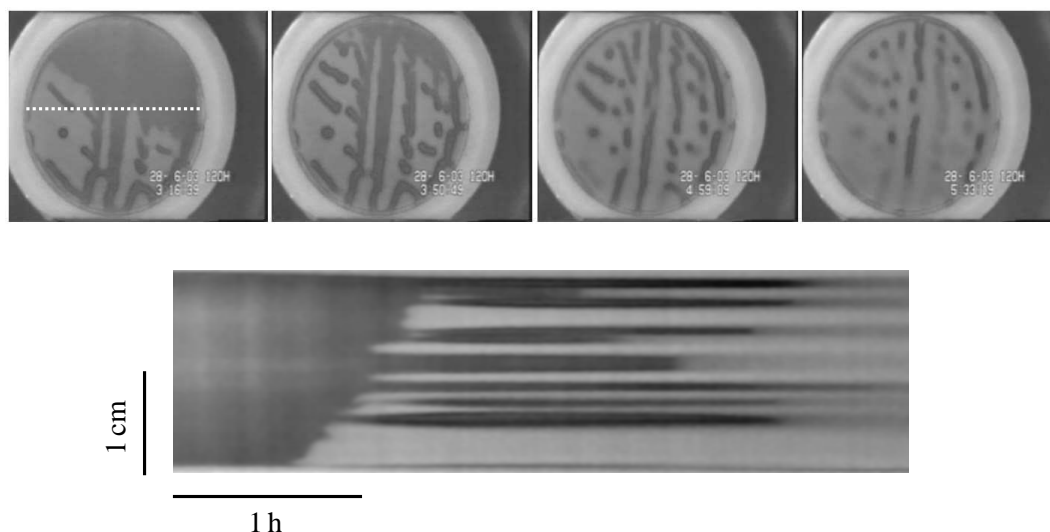


5.11. ábra. Frontok kölcsönhatásának vizsgálata. A kiindulási állapotban a zölddel bekarikázott frontok egymástól távol vannak és egymás felé mozognak mindaddig, amíg el nem érnek egymás közelébe. A sárgával jelöltek viszont már kezdetben sem tudnak mozogni egymás közelsége miatt. Kísérleti körülmények: $[MA]_0 = 0,5 \text{ mM}$, $[I^-]_0 = 1,0 \text{ mM}$

az egymás közelében lévő frontok mozdulatlanok, míg az egymástól távol lévők közelednek egymás felé, $\sim 0,8 \text{ mm/h}$ sebességgel. Ez a közeledés addig tart, amíg el nem érnek egy kritikus távolságot ($\sim 0,7\text{--}0,8 \text{ mm}$) ahol megáll a mozgásuk. Így

végül stacionárius mintázat alakult ki a gyűrű alakú reaktorban. Összehasonlításként, az ebben a rendszerben kialakuló Turing-mintázatok jellemző hullámhossza jelentősen rövidebb, $\sim 0,2\text{--}0,3\text{ mm}$.

Az előbbi eredmények birtokában áttértünk a mintázatképződés korong alakú reaktorban történő vizsgálatára. A legérdekesebb jelenségeket a térbeli bistabilitás



5.12. ábra. Tranziens mintázatképződés korong alakú reaktorban. Az idő-tér ábrázolás az első képen berajzolt fehér szaggatott vonal mentén készült. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[MA]_0 = 1,0\text{ mM}$, $[I^-]_0 = 1,0\text{ mM}$

paramétertartományának határán tapasztaltuk. Ebben tartományban tranziens mintázatok alakulnak ki egy olyan mozgó front áthaladása nyomán, amely front az F állapotból az M állapotba viszi rendszert. Ezt a jelenséget illusztrálja a 5.12. ábra. Az áthaladó front mögött elszórt F állapotú domének (foltok, elnyúlt alakzatok) maradnak meg, amelyek időben előbb növekednek is, de aztán eltűnnek. A tranziens mintázatok több órán át láthatóak, de nem sikerült olyan kísérleti körülményeket találni, ahol stacionáriussá váltak volna.

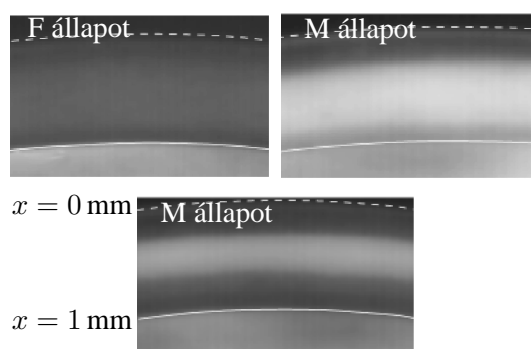
A CT- és a CDIIMA-rendszerek vizsgálatával kapott eredmények egyértelműen jelezték, hogy a térbeli bistabilitást mutató rendszerek ígéretes kiindulási pontjai lehetnek diffúzióvezérelt instabilitások nyomán kialakuló mintázatok előállításának. Ezt alátámasztották Strier kapcsolódó numerikus szimulációi is, melyek jó egyezést mutatnak a kísérleti eredményekkel.¹⁴⁰

5.1.3. Kémiai hullámok a jodátion–szulfition és a bromátion–szulfition reakció-diffúzió rendszerekben

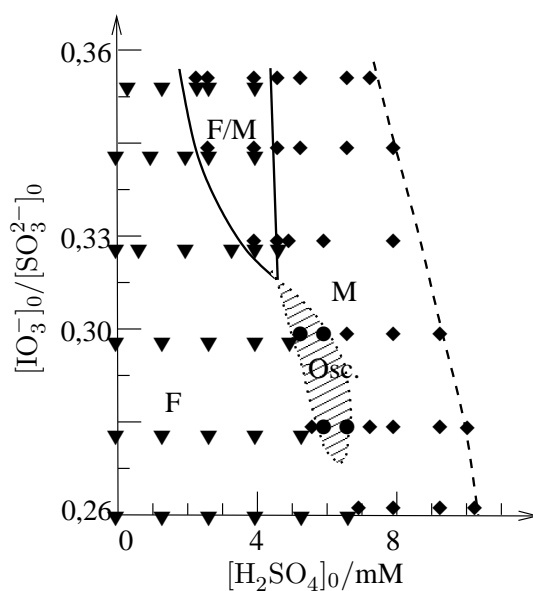
Landolt-típusú reakciókra építve kémiailag változatos rendszerekben, gazdag dinamikai viselkedést (bistabilitás, pH-oszcillációk, káosz) lehet megfigyelni CSTR-ben, amint az irodalmi összefoglalóban bemutattam.^{40–43} Figyelembe véve Swinney és munkatársai mintázatképződéssel kapcsolatos megfigyeléseit is a FIS reakcióban,^{121–124} kézenfekvő a jodátion–szulfition- és a bromátion–szulfition reakció (IS- és BS-reakció) vizsgálatával folytatni a térbeli bistabilitást mutató reakció-diffúzió rendszerek vizsgálatát.

S3, S4 és S5
közlemények

Az IS-reakció, amely az (R10 és R16–R18) egyenletekkel írható le, autokatalitikus hidrogén- és jodidionokra nézve egyaránt. Nem pufferelt közegben az előbbi játssza a meghatározó szerepet. Kádreaktorban órareakcióként viselkedik, CSTR-ben pedig bistabilitást mutat. Az irodalomban elterjedt kísérleti körülmények között a reakcióelegy pH-ja az F_{cstrs} és T_{cstrs} állapotokban rendre, a 7–5 és a 2,5–3 tartományokban van. Ennek megfelelően brómfenolkék indikátorral jó követhető a rendszer viselkedése OSFR-ban. A vizsgálatokat gyűrű alakú OSFR-ban végeztük ($w = 1$ mm, $\tau = 500$ s, $\theta = 30$ °C, 2%-os agarózgél), a jódkiválás elkerülése érdekében a $[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$ arányt a sztöchiometrikus (R16) reakció szerinti) $1/3$ arány közelében tartva. Az eddig ismertett elméleti és kísérleti eredményekkel összhangban ebben a rendszerben is megfigyelhető térbeli bistabilitás kialakulása az F és M állapotok között (5.13. ábra). Az F állapotban a gélbeli elegy a nagy pH-jú állapotban van, a képeken ennek a sötét szín felel meg. Az M állapotban a gél/CSTR határfelület közelében nagy pH-jú, míg a gél belsejében kis pH-jú (a képeken ennek a világos szín felel meg) állapot alakul ki szulfition-felesleg esetén ($[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0 < 1/3$). Az M állapot térbeli profilja megváltozik, amint a jodátionok feleslegbe kerülnek ($[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0 > 1/3$), mivel ekkor a gél belső zónájában az (R17) Dushman-reakció hatására megemelkedik a pH, azaz a savas zóna két nagyobb pH-jú sáv közé szorul (5.13. ábra alsó sor). Az IS-reakció kísérletileg mért nemegyensúlyi fázisdiagramját az 5.14. ábra mutatja. Ezen látható, hogy a térbeli bistabilitás tartománya összeszűkül a $[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0$ arány csökkenésével. A kísérletek szerint $[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0 < 0,31$ alatt oszcilláció alakul ki a gélben. A reakció mechanizmusa ezt nem indokolja, hiszen abban nincs számottevő jelentőségű hidrogénion-fogyasztó lépés. Ez arra mutat, hogy a CT-reakció reakció esetéhez hasonlóan, diffúzióvezérelt instabilitás áll a megfigyelt jelenség háttérében (hosszú hatótávú aktiváció). Azonban az IS-reakció sokkal változatosabb oszcillációs viselkedést mutat, mint a CT-reakció. Az oszcillációs tartományban csökkentve a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ kontrollparaméter értékét előbb kis térbeli amplitúdójú oszcillációk (5.15. ábra) figyelhetők meg. Ekkor a gélgyűrű belső része ($x \sim 1$ mm) az oszcilláció során is az M állapotban marad. Kisebb $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értékeknél azonban nagy amplitúdójú oszcilláció alakul ki, ekkor a a gélgyűrű belső részén is megfigyelhető

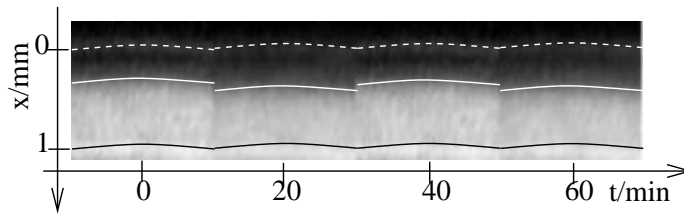


5.13. ábra. Stacionárius állapotok a jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszerben: F és M állapot $[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,32$ aránynál (felső sor) és M állapot $[\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0,35$ aránynál

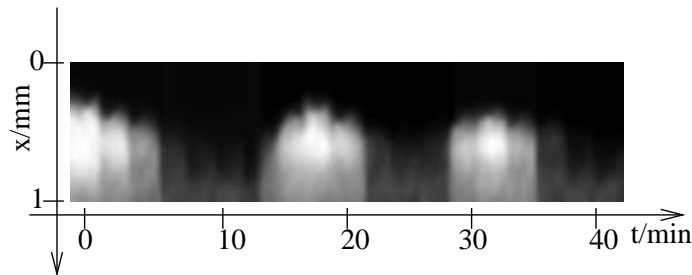


5.14. ábra. A jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ban, a $([\text{IO}_3^-]_0/[\text{SO}_3^{2-}]_0, [\text{H}_2\text{SO}_4]_0)$ paraméterek terében. A szimbólumok a kísérleti megfigyeléseket mutatják: \blacktriangledown F állapot, \blacklozenge M állapot, \bullet oszcilláció

az F és M állapotok periodikus váltakozása (5.16. ábra). Ezt a fajta viselkedésmódot nem mutatták sem a korábbi CT-reakcióban végzett kísérletek sem az ahhoz kapcsolódó numerikus modellezések. Boissonade az IS-reakció egy részletes modelljének segítségével azonban vissza tudta adni a kísérletekben megfigyelt dinamikai jelenségeket.¹⁴¹ A modellezéssel kapcsolatos részben (5.3.2.) rámutatok majd, hogy kettős oszcillációs viselkedésmód megjelenése a Landolt-típusú reakciók kinetiká-



5.15. ábra. Kis amplitúdójú oszcilláció a jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszerben. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 18 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,6 \text{ mM}$, $w = 1 \text{ mm}$.



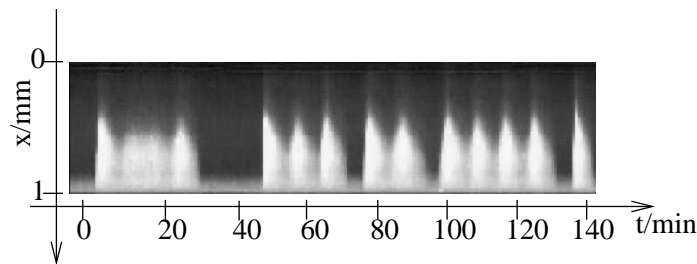
5.16. ábra. Nagy amplitúdójú oszcilláció a jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszerben. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 18 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,3 \text{ mM}$, $w = 1 \text{ mm}$.

jának következménye.

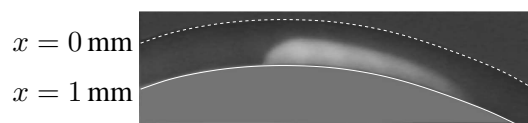
További érdekességként megfigyeltük, hogy az oszcillációk aperiodikussá válnak növelve a kontrollparaméter ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$) értékét (5.17. ábra). Ebben az aperiodikus viselkedésben kis és nagy amplitúdójú oszcillációk követik egymást szabálytalanul váltakozva. Az oszcillációs tartomány közelében az IS-reakció gerjeszthetőséget is mutat. Ez mozgó savas impulzusok formájában figyelhető meg, amelyek egy megfelelő perturbációt (például a kontrollparaméter ugrásszerű megváltoztatását) követően végighaladnak a gélgyűrűn (5.18. ábra). A savas impulzus elhaladtával a rendszer visszatér a stabil F állapotba.

Az IS reakció–diffúzió rendszer vizsgálata OSFR-ban számos nem várt jelenség megfigyeléséhez vezetett, ismételten rámutatva ezzel a diffúzióvezérelt instabilitások jelentőségére. Az a reakció, amely CSTR-ben csak bistabilitást mutat két stacionárius állapot között, OSFR-ban a térbeli bistabilitás mellett gazdag oszcillációs viselkedés és gerjeszthetőség megfigyelésére is módot ad.

Az analóg bromátion–szulfition reakció–diffúzió rendszer vizsgálata váratlan eredményre vezetett. A reakció mechanizmusát az (R10, R13 és R15) egyenletek mutatják be. A kísérleteket az előzővel azonos gyűrű alakú OSFR-ban végeztük

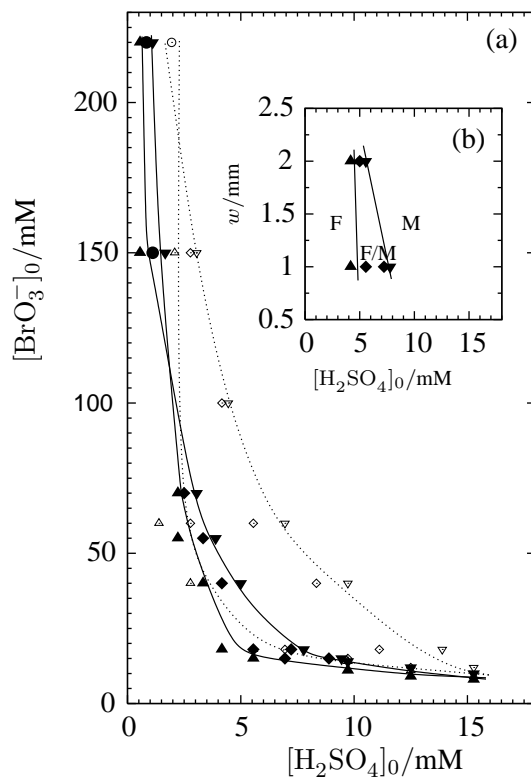


5.17. ábra. Aperiodikus oszcilláció a jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszerben. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 18 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,4 \text{ mM}$, $w = 1 \text{ mm}$.



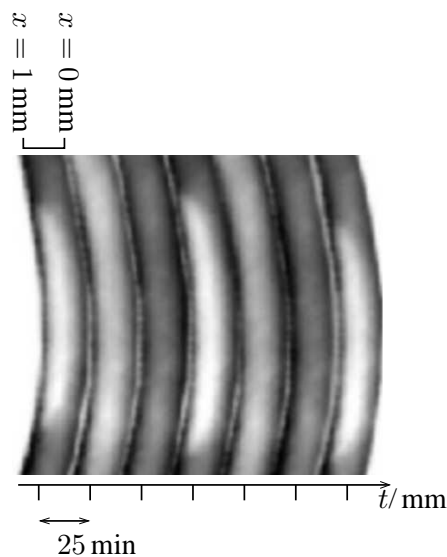
5.18. ábra. Jobbról balra haladó savas impulzus (gerjeszthetőség) a jodátion–szulfition reakció–diffúzió rendszerben. Kísérleti paraméterek: $[\text{IO}_3^-]_0 = 18 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $w = 1 \text{ mm}$.

($w = 1 \text{ mm}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél), brómfenolkék indikátort használva. A megfigyelhető térbeli stacionárius állapotokra (F és M) jellemző pH eloszlás teljesen hasonló mint amit az IS reakcióban tapasztaltunk (5.13. ábra). Mivel ez a reakció is hidrogénionra autokatalitikus (R13 reakció), az eddigi eredmények alapján diffúzióvezérelt instabilitás révén kialakuló oszcillációk megjelenését vártuk. Kísérleteinkben azonban ezt a jelenséget nem sikerült megfigyelnünk. A BS-rendszerben végzett kísérletekből felrajzolható nemegyensúlyi fázisdiagramját a 5.19. ábra mutatja. Eszerint ugyan megjelenik oszcillációs viselkedés, de csak jelentős bromátion feleslegnél (5.20. ábra). Jól látható a fázisdiagramon, hogy a gélben, illetve a CSTR-ban ugyanaz a dinamikai viselkedés alakul ki, egy kismértékű eltolódással. Ez azt jelzi, hogy a gélben is csak azok a kinetikai eredetű instabilitások alakulnak ki, mint a jól kevert reaktorban. Ezt a megállapítást alátámasztották a Jacques Boissonade által végzett numerikus szimulációk is. Megfelelő bromátion feleslegnél számottevővé válik a hidrogénion-fogyasztó (R15) reakcióút hatása, azaz a rendszer tipikus egyszubsztrátos pH oszcillátorként működik. Arra a kérdésre, hogy mi annak az oka, hogy szemben a CT- és az IS-reakciókkal a BS-rendszerben nem sikerült megtalálni a diffúzióvezérelt instabilitás révén kialakuló oszcillációkat, nem tudok egyértelmű választ adni. Összevetve a kísérleti körülményeket nem található olyan eltérés, amely ezt önmagában magyarázná. A két reakció mechanizmusa az analógiák mellett számos különbözőséget is mutat. Talán a legfonto-



5.19. ábra. (a) A bromátion–szulfítion reakció–diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ban, a $([\text{BrO}_3^-]_0, [\text{H}_2\text{SO}_4]_0)$ paraméterek terében. A szimbólumok a kísérleti megfigyeléseket mutatják: \blacktriangledown M állapot, \blacktriangle F állapot; \blacklozenge térbeli bistabilitás (F és M állapot), \bullet oszcilláció. Az üres szimbólumok a CSTR-ban kialakuló állapotokra vonatkoznak: ∇ T_{cstrs} ; \triangle F_{cstrs} ; \diamond CSTR bistabilitás (T_{cstrs} és F_{cstrs}); \odot oszcilláció. (b) A térbeli bistabilitás paramétertartományának változása a gélvastagság függvényében ($[\text{BrO}_3^-]_0 = 18 \text{ mM}$)

sabb, hogy az analóg bromátion által kiváltott reakciók általában lassúbbak, mint a jodátion esetében. A modellezést bemutató részben látható, hogy a Landolt-típusú rendszerekben a paraméterek viszonylag széles tartományában megjelenik diffúzióvezérelt instabilitás, így nincs okunk kizárni ennek a lehetőségét a BS-rendszerben sem. A szimulációk alapján ennek kialakulása csak akkor várható, ha a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója több mint ötszöröse a többi ionénak (5.65.



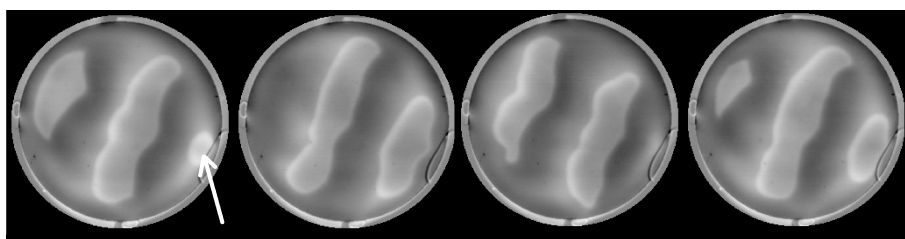
5.20. ábra. Oszcilláció a bromátion–szulfítion reakció-diffúzió rendszerben. Az ábra a gélgyűrű azonos szakaszát mutatja egymást követő időpillanatokban. Kísérleti paraméterek: $[\text{BrO}_3^-]_0 = 150 \text{ mM}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 60 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,1 \text{ mM}$, $w = 1 \text{ mm}$

ábra). Az irodalomban kevés információ található a hidrogénionok hidrogélekben mérhető diffúziós együtthatójára vonatkozóan. Egy friss, a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéken készült méréssorozat alapján viszont agarózgélben is jelentősen lecsökkenhet a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója,¹⁴² és az alapján lehet, hogy a problémát az ellenkező irányból kell szemlélnünk. Inkább, azt kellene megmagyarázni, hogy miként lehetett a CT- és az IS-reakcióval végzett kísérletekben biztosítani olyan körülményeket, hogy a hidrogénionok mozgékony-sága kellő mértékben meghaladja a többi komponensét. Ebben kulcsszerepet játszik a felhasznált agarózgélben lévő protonálódásra képes funkciós csoportok mennyisége. A BS-rendszeren végzett kísérletek a nyitott kérdések ellenére megerősítették azt az elgondolásunkat, hogy a CSTR oszcillátorok tervezésére használt, a dinamikai alapjelenségekre (bistabilitás és oszcilláció) épülő tervező módszer átültethető reakció-diffúzió rendszerekre is. Ezek a kísérletek megmutatták, hogy a kinetikai okokra visszavezethető CSTR-ben kialakuló instabilitások párhuzamosan megjelenhetnek OSFR-ban is.

5.1.4. Stacionárius mintázatok a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben

Következő lépésként a FIS reakció-diffúzió rendszerben korábban megfigyelt, de nehezen reprodukálható jelenségek vizsgálatát tűztük ki.^{121–124} A munka során nem a Swinney-csoport által leközölt receptekre, hanem saját tapasztalatainkra építettünk. Ennek megfelelően előbb térbeli bistabilitást, majd onnan az inhibíciót adó [hexaciano-ferrát(II)]-ion segítségével oszcillációt kívántunk előállítani. Kapaszkodóként az előzőekben megfigyelt, a CSTR és az OSFR dinamika közötti párhuzamosságra építettünk, mivel ennek a kétszubsztrátos pH-oszcillátornak a CSTR-ben mutatott dinamikai viselkedése jól ismert az irodalomból.^{54–56} A FIS-reakció mechanizmusa az (R10, R16–R18 és R19) egyenletekkel írható le. A feladat tehát olyan kísérleti paraméterek keresése volt, amelyeknél a CSTR F_{cstr} állapotú elegye által táplált gélben térbeli bistabilitás és oszcilláció jöhet létre. Az itt bemutatásra kerülő korong alakú OSFR-ban ($\tau = 250$ s, $\theta = 30$ °C, 4%-os agarózgél, brómtimolkék indikátor) végzett kísérleteinkben a rendelkezésre álló paraméterek közül a reaktánsok betáplálási koncentrációját és a gélvastagságot változtattuk. Korábbi eredményeink alapján a térbeli bistabilitás paramétertartományát könnyen megtaláltuk. Az első lényeges megfigyelést a [hexaciano-ferrát(II)]-ionok jelenlétében megjelenő térbeli oszcillációk (hullámok) megtalálása jelentette egy 0,75 mm vastagságú korong alakú gél tartalmazó OSFR-ban (5.21. ábra). A $[K_4Fe(CN)_6]_0$ paraméter

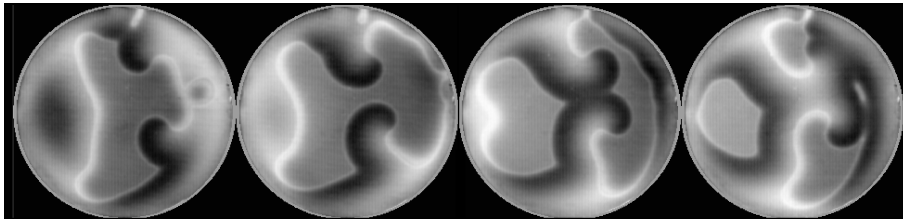
S6 és S7
közlemények



5.21. ábra. A jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban kialakuló mozgó M állapotú domének OSFR-ban. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[H_2SO_4]_0 = 2,86$ mM, $[K_4Fe(CN)_6]_0 = 20$ mM, $w = 0,75$ mm. A bemutatott felvételek között eltelt idő 6 perc. A nyíl az M állapotú régió megjelenési helyét jelzi

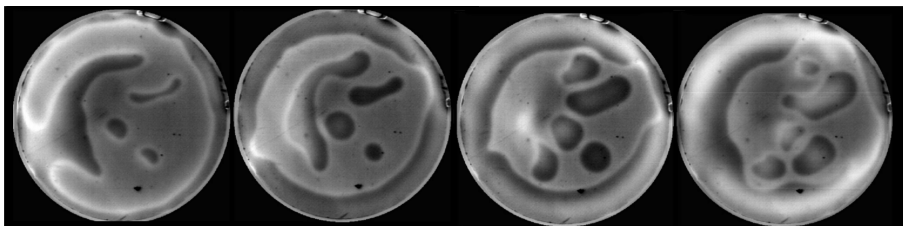
egy kritikus értéke fölött azt tapasztaltuk, hogy a kezdetben F állapotú géلكorong pereméhez közel megjelenik egy M állapotú régió (ennek helyét a 5.21. ábra első felvételén egy nyíl jelzi), amely kezdetben minden irányba egyenletesen növekszik. Ennek peremén egy éles front látható, amelynek mozgásával az M állapot terjed az F állapot rovására, ezt (+) frontnak nevezzük. A gél peremének közelébe érve a (+) front lelassul és mozgásának iránya előjelet vált, azaz visszaverődik. A géلكo-

rong pereme – amint azt a 3.3. ábrán bemutattam – technikai okoknál fogva nem érintkezik a CSTR elegyével, ezért ebben a régióban az elegy összetétele eltér a gél többi pontján érvényestől. Logikus feltezés, hogy itt a reakció előrehaladása nagyobb, mint azokon a területeken, ahol a gél érintkezik a CSTR elegyével. Ezzel az előjelváltással kialakul egy (+) és egy (–) front által határolt egyirányba haladó, M állapotú domén. Amint a gélbeli elegy egy adott ponton visszatér az F állapotba, ott újabb M régió alakulhat ki. Ez a mechanizmus periodikusan megjelenő és vándorló M állapotú doméneket eredményez. Ez a fajta hullámviselkedés, tekintettel a fron-



5.22. ábra. Spirál alakú M domén a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,92 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $w = 0,75 \text{ mm}$. A bemutatott felvételek között eltelt idő 4 perc

tok megfigyelt előjelváltására, leginkább az 2.17. ábrán bemutatott nemegyensúlyi Ising–Bloch-bifurkációval magyarázható.^{77,78} A $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ paraméter változtatásával további érdekes jelenségek figyelhetők meg. Ugyanazon M domén határán lévő ellentétes előjelű frontok kapcsolódása egyfajta szingularitást hozhat létre. Az így kijelölt pont körül pedig forgó mozgást végző spirál fejlődik ki (5.22. ábra). A (–)



5.23. ábra. Komplex dinamikai viselkedés a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban: F állapotú domének beékelődése, növekedése és eltűnése, illetve M állapotú fonalak létrejötte. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,09 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $w = 0,75 \text{ mm}$. A bemutatott felvételek között eltelt idő 4 perc

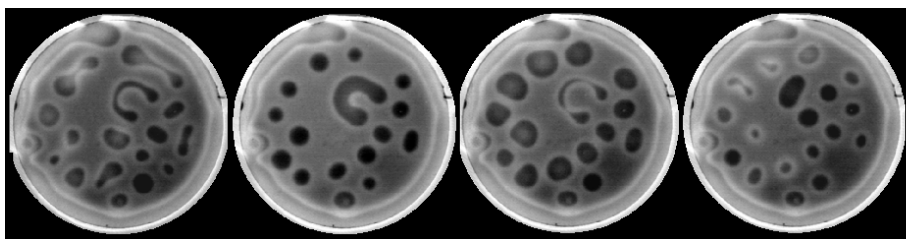
frontok között egyfajta taszítás is fellép, ami időlegesen kialakuló M állapotú fonalakat eredményez. Nagyobb $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ -nál már az M állapot dominál a gélben, ám

a periodikus viselkedés folytán újabb és újabb F állapotú domének ékelődnek be annak belsejébe. Ezeknek az F állapotú régióknak ismét csak a (–) frontok közötti taszítás ad stabilitást.



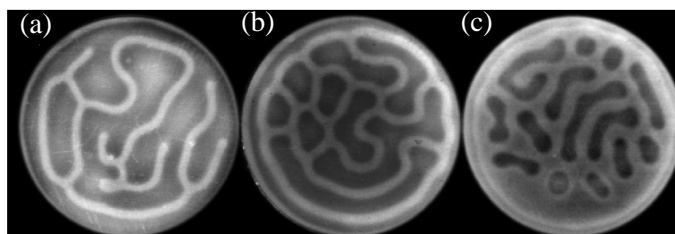
5.24. ábra. Stacionárius labirintus alakú mintázat kifejlődése a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerében, nátrium-poliakrilát jelenlétében. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,98 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 2.0 \text{ mM}$. A bemutatott felvételek között eltelt idő 10 perc, kivéve az utolsót, ahol ez 30 perc

A következő lépésben nátrium-poliakrilát segítségével próbáltuk a dinamikai viselkedést a stacionárius mintázatok kifejlődése felé tolni, sikerrel. Azt tapasztaltuk, hogy amint a $[-\text{COO}^-]_0 \geq 1.0 \text{ mM}$ az F állapotú gélben, a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelésével M állapotú domének jelennek meg, amelyek fonalakat hoznak létre, de ebben az esetben ezek már stabilak. A fonalak növekedése során azok első (feji) része periodikusan kitér, majd összeszűkül. Ahol az adott fonalak közelében nincs másik fonal, elágazások alakulnak ki. Ez a viselkedés végül egy stacionárius, labirintus-szerű mintázatot hoz létre (5.24. ábra). A $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelése az M állapot számára kedvező. Amikor már a gél nagyobbik része M állapotú, az M állapotú doménon belül dinamikusan viselkedő F állapotú foltok jöhetnek létre. Ezek pulzálnak, osztoznak, illetve eltűnhetnek (5.25. ábra). Ezt a viselkedésmódot nevezte önreprodukciónak a Swinney-csoport.¹²² Kísérleteink egyértelműen megmutatták, hogy a megközelítőleg immobilis karboxilát csoportok hatására kialakuló hosszútávú inhibíció meghatározó szerepet játszik a FIS reakció-diffúzió rendszer viselkedésében. Ez a hatás kontrollált módon előidézhető nátrium-poliakrilát adagolásával, ami egyben jól reprodukálható kísérleti körülményeket is biztosít.



5.25. ábra. Dinamikus F állapotú foltok. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3.09 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 2.0 \text{ mM}$. A bemutatott felvételek között eltelt idő 8 perc

Vizsgáltuk még a $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ változtatásának hatását is a dinamikai viselkedésre (5.26. ábra). Mintázatok megjelenését csak akkor láttuk, amikor $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 \geq 5.0 \text{ mM}$. E koncentráció alatt a gél egyöntetűen vagy az F vagy az M állapotban lehet. Ez a megfigyelés arra mutat rá, hogy az inhibíciót adó kémiai komponens egy kritikus koncentrációt meghaladó jelenléte szükséges feltétele a mintázatok megjelenésének a FIS-reakcióban. A $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ paraméter növelésével az M szálak által létrehozott stacionárius mintázatot növekvő mennyiségű elágazás jellemzi (5.26. a és b ábra). Az előzőekben leírt, F állapotú domének által létrehozott mintázat alakul ki $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 30 \text{ mM}$ koncentrációnál.



5.26. ábra. Mintázatok a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakcióban különböző $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ -nál. Az F és M állapotú területeket rendre sötét és világos szín jelzi. Kísérleti paraméterek: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2.86 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 4.0 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 15$ (a), 25 (b), 30 mM (c)

Ez a kísérletsorozat meghatározó jelentőségű eredményeket hozott. Sikerült reprodukálható módon megfigyelnünk a Swinney-csoport által publikált dinamikai jelenségeket a FIS-reakcióban. Arra is rámutattunk, hogy ebben kulcsszerepet játszik a nátrium-poliakrilát, mint hidrogénion-megkötő komponens adagolása a reagálegyhez, hiszen ezáltal jön létre hosszútávú inhibíció. Megállapítottuk, hogy inert (protonálódásra képes funkciós csoportokat csak nyomnyi mennyiségben tartalma-

z) gélben , nátrium-poliakrilát hiányában csak térbeli bistabilitás vagy hullámok jöhetnek létre. Feltehető, hogy azt a hatást amit mi a nátrium-poliakrilát segítségével értünk el, a Swinney-csoport kísérleteiben az általuk használt poliakrilamid-gél részleges hidrolízise okozta. A szimulációkat bemutató részben a rendszer dinamikai viselkedéséből adódó további olyan okokat is bemutatok (5.81. ábra), amelyek szintén hozzájárulhattak az eredeti megfigyelésekkel kapcsolatos reprodukálhatósági problémához.

Ezekből a kísérletekből azt a fontos következtetést vonhattuk le, hogy amennyiben egy aktivátor-inhibitor típusú reakció-diffúzió rendszerben az anyagcsere diffúzióval történik, akkor a stacionárius mintázatok kialakulásához szükség van hosszú hatótávú kémiai inhibíció jelenlétére.

5.2. Reakció-diffúzió mintázatok szisztematikus előállítás

S8, S9 és S13 közlemények Popper¹⁴³ azt mondja, hogy „A kísérleti munkát az elmélet uralja a tervezéstől az utolsó laboratóriumi simításokig”. Az itt következő kísérleti munkák során általunk követett „elméleti” útmutató Lengyel és Epstein,¹¹¹ illetve De Kepper és Boissonade²¹ munkái mellett az eddig bemutatott kísérleti eredmények alapján állt össze. Ennek lépései a következők:

Első lépés *Egy olyan, CSTR-ben bistabilitást és oszcillációt mutató reakció kiválasztása, amelyben a pozitív és negatív visszacsatolási folyamatokat külön-külön kísérleti paraméterrel (pl. betáplálási koncentráció) lehet szabályozni.*

Az elmúlt évtizedek során felfedezett több száz oszcilláló reakció kinetikai szempontból mind alkalmas reakció-diffúzió mintázatok előállítására. A problémát az jelenti, hogy megtaláljuk azokat a fizikai-kémiai paramétereket, amelyek segítségével ezek megfelelően szabályozhatók, akár a mechanizmus részletes ismerete nélkül is. Ebben a CSTR-ben végzett kísérletek adnak segítséget. A pozitív és negatív visszacsatolási folyamatok egymástól független szabályozása elengedhetetlen a szisztematikus építkezéshez. A negatív visszacsatolás kikapcsolásával vizsgálhatóvá válik önmagában is, a pozitív visszacsatolást adó alrendszer. Ekkor a bistabilitás az a dinamikai jelenség, ami a további építkezés alapjául szolgál. A kétszubsztrátos pH-oszcillátorok ennek a követelménynek megfelelnek, ezért ideális kiindulópontot jelentenek a további kísérleti munkához.

Második lépés *A kiválasztott reakciót OSFR-ban vizsgálva meg kell keresni azt a paramétertartományt, ahol térbeli bistabilitás és oszcilláció alakul ki. Ebben arra támaszkodhatunk, hogy a tapasztalataink szerint OSFR-ban is az úgynevezett kereszt alakú fázisdiagram jellemző az aktivátor-inhibitor rendszerekre: azaz a térbeli bistabilitásból indulva, az inhibíciót adó komponens koncentrációját növelve egy kritikus pont felett alakul ki a periodikus viselkedés.*

Jelenleg nem ismert olyan elmélet, amely alapján megállapíthatók lennének OSFR-ban az oszcillációk kialakulásának feltételei. A kereszt alakú fázisdiagram²¹ kialakulását OSFR-ban csak kísérleti tapasztalatok és numerikus szimulációk támasztják alá. Annak, hogy egy CSTR-ben (azaz homogén, jól kevert reakcióközegben) oszcillálót mutató reakció esetében OSFR-ban miért nem sikerül periodikus viselkedést létrehozni, több oka is lehet: i) amennyiben az alkalmazott gél vastagsága kicsi, a CSTR és gél közötti gyors anyagcsere stabilizálja az F állapotot; ii) míg CSTR-ben az összes kémiai komponens anyagcsereje azonos időskálával történik (τ a 2.30 egyenletben), OSFR-ban a diffúziós anyagcsere sebessége akár lényegesen is eltérő lehet a különbözős specíesek esetében. Ez a dinamikai viselkedés

szempontjából lényeges eltérés a két reaktortípus között. Ebből a szempontból is előnyös, ha a pozitív és negatív visszacsatolási folyamatokat egymástól függetlenül tudjuk szabályozni, mivel így a diffúziós anyagcsere eltérő sebességének hatása is kompenzálható.

Harmadik lépés *Hosszú hatótávú inhibíció kialakítása. Ehhez a pozitív visszacsatolási lépés egyik kulcsszereplőjének diffúzióját egy megfelelő immobilis, reverzibilis komplexképző segítségével lelassítjuk, ahogyan azt Lengyel és Epstein javasolta.*¹¹¹

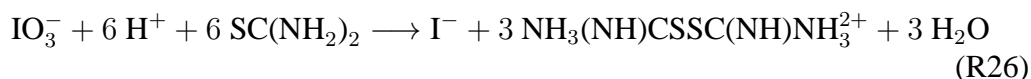
Tegyük fel, hogy amikor a dinamikai szempontból meghatározó komponensek diffúziós együtthatói azonosak, a rendszer stacionárius pontja instabil csomópont. Ez az Andronov–Hopf-bifurkációs ponttól távol, az oszcillációs tartomány belsejében teljesül általában. Ekkor a hozzáadott immobilis, reverzibilis komplexképző hatására Turing-bifurkáció alakulhat ki.¹¹¹ Ebben a megközelítésben tehát egy oszcillációt mutató aktivátor-inhibitor típusú reakcióra van szükségünk, hiszen a periodikus viselkedés megjelenése jelzi, hogy megtaláltuk a megfelelő paramétertartományt. Ez nem mond ellent Horváth Dezső és Tóth Ágota elméleti munkájának, amelyben megmutatták hogy egy autokatalitikus reakció inhibíció nélkül is Turing-mintázatokat hozhat létre, ha a diffúziós együtthatók között megfelelő mértékű különbség áll fenn.¹²⁷ Az immobilis komplexképző hatására ugyanis az OSFR-ban lelassul a megkötött komponens diffúziós anyagcseréje a gél és a CSTR között. Ez az autokatalitikus komponens felhalmozódását okozza a gélben, ami kedvezőtlen a mintázatok kialakulásának szempontjából. Ezt a hatást a helyi kémiai inhibíció kompenzálhatja, ami az aktivátor-inhibitor típusú reakciók szerepének fontosságát támasztja alá.

Immobilisnak tekinthető (nagy molekulatömegű) és kellően szelektív komplexképzőszerként sikerrel alkalmazták már a keményítőt³⁹ vagy poli(vinil-alkohol)-t¹¹⁴ a jóddal (pontosabban a trijodidion), illetve a ciklodextrint a jodidionok megkötésére.¹⁴⁴ A pH-oszcillátoroknál tapasztalataink szerint nátrium-poliakrilát alkalmazásával könnyen elérhető a kívánt hatás, de ezt a szerepet más gyenge polielektrolit is betölthetné. Hasonló tulajdonságú, azaz kellően specifikus komplexképző megtalálása, esetleg célzott előállítása kémikusi szempontból érdekes kihívást jelent a többi oszcillátorcsalád esetében, ahol például a brómosav vagy Mn(IV) speciestek megkötése a feladat.

Végül ismét Popper gondolatait idézem: „csak akkor tekintek valamely rendszert tapasztalatnak, ha tapasztalatilag ellenőrizhető... egy tapasztalati-tudományos rendszernek alkalmasnak kell lennie arra, hogy a tapasztalat megcáfolja”.¹⁴³ Ennek szellemében az itt vázolt tervezőmódszer kísérletek és numerikus szimulációk segítségével történő ellenőrzését mutatom be a hátralévő részben. Fontos megjegyezni, hogy ez a módszer nem kizárólagos, de hasonlóan széles körben alkalmazható alternatív eljárásról nincs tudomásom.

5.2.1. Turing-mintázatok a jodátion–szulfition–tiokarbamid reakció-diffúzió rendszerben

S8 és S10 közlemények Az előbb megfogalmazott tervező módszer ellenőrzéséhez, a FIS-reakció egyik közeli rokonát, a Rábai és munkatársai által vizsgált jodátion–szulfition–tiokarbamid-reakciót választottuk.¹⁴⁵ A reakció leírásában az (R10 és R16–R18) TuIS-reakció reakciók mellett a következő hidrogénion-fogyasztó lépést kell figyelembe venni:



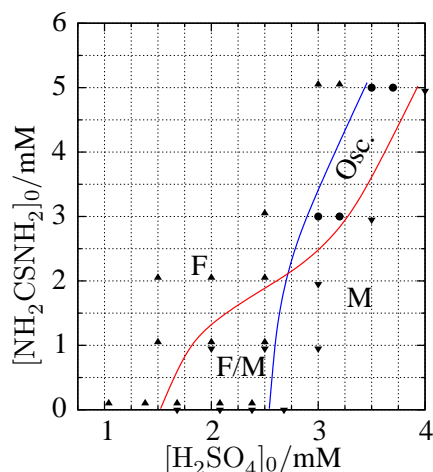
A termékként megjelenő a ditio-bisz-formamidin a számunkra érdekes időskálán csak elhanyagolható mértékben oxidálódik tovább, de számottevő pufferhatást fejt ki.



Az (R27-R28) reakciókhoz tartozó pK értékek rendre $-7, 6$ és $-5, 5$.¹⁴⁶ A betáplálási hidrogénion- és tiokarbamid-koncentrációk megfelelő kontrollparaméterek a visszacsatolási folyamatok közben tartására.

A kísérleteket gyűrű ($w = 1$ mm, $\tau = 240$ s, $\theta = 30$ °C, 4%-os agarózzgél, brómkrezolzöld indikátor), illetve korong ($w = 0,75$ mm, $\tau = 240$ s, $\theta = 30$ °C, 4%-os agarózzgél, brómkrezolzöld indikátor) alakú OSFR-ban végeztük. A térbeli bistabilitást mutató IS-alrendszerből indulva a tiokarbamid betáplálási koncentrációját fokozatosan növelve térképeztük fel a TuIS-rendszer dinamikai viselkedését. A rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0$ paraméterek síkjában kereszt alakú topológiát mutat (5.27. ábra). Az adott körülmények között, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 \leq 2$ mM koncentrációnál csak a stacionárius F és M állapotok figyelhetők meg. A bistabilitás tartományában egy alkalmas perturbáció hatására (ami megvalósítható például a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értékének ugrásszerű változtatásával), egy mozgó front hozható létre (5.28.a ábra). Várakozásunknak megfelelően egy kritikus $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0$ koncentráció (az adott körülmények között ez 2 mM) felett periodikus viselkedésmód alakul ki. Ezt szemlélteti a gélgyűrű egy sugárirányú vonala mentén elkészített téridő ábrázolás (5.28.b ábra).

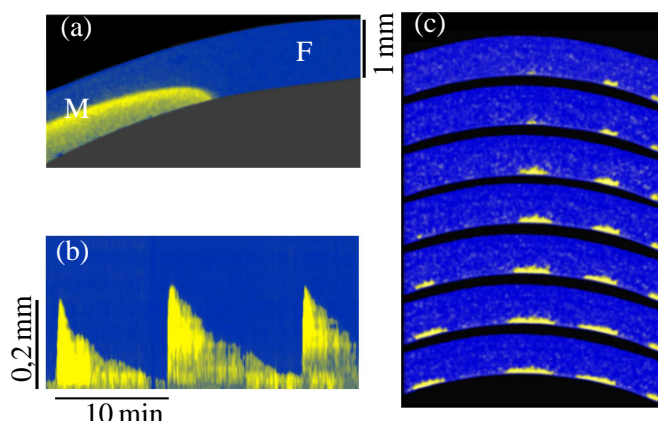
Ezzel elértünk arra a pontra, ahol elgondolásunk szerint stacionárius mintázatok hozhatók létre, megfelelő tulajdonságú komplexképző segítségével. A 5.28.c ábrán egy NaPAA jelenlétében végzett kísérlet során rögzített képsorozat látható. A gyűrű alakú gél külső pereme a CSTR elegyével való közvetlen kapcsolat miatt végig a nagy pH-jú állapotban marad. A belső peremen viszont egymás mellett kis pH-jú (sárga színű) rendezetten elhelyezkedő foltok jelennek meg. Jól látszik a felvételeken, hogy a mintázat a belső fal közvetlen közelében alakul ki. Ennek a



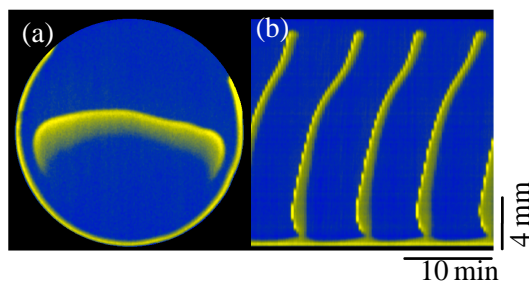
5.27. ábra. A jodátion–szulfition–tiokarbamid rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja OSFR-ban. A szimbólumok az M (\blacktriangledown), az F (\blacktriangle) és az oszcilláló (\bullet) állapotot jelölik. A piros vonal az M, a kék pedig az F állapot stabilitásának határát mutatja. Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$

reaktortípusnak a fő előnye, hogy pontosan követhető benne a diffúziós anyagcsere iránya (sugárirány) mentén kialakuló koncentrációeloszlás. Hátránya viszont, hogy lényegében csak kétdimenziós térbeli jelenségek figyelhetők meg benne.

A korong alakú OSFR viszont lehetőséget ad a mintázatképződésnek a diffúziós anyagcsere irányára merőleges síkban való követésére. Ebben a reaktorban az oszcillációk pH-hullámok formájában jelennek meg, amelyek egy adott pontból kiindulva végighaladnak a géllorongon, majd eltűnnek annak peremére érve (5.29. ábra). Ez a viselkedésmód jelentősen eltér a FIS-reakcióban megfigyelthez képest, hiszen itt nem tapasztaltuk ellentétes előjelű frontok megjelenését, illetve azok kölcsönhatását. Hasonló különbséget tapasztaltunk a NaPAA adagolása mellett megfigyelt mintázatok estében is. A TuIS-reakcióban jellemzően Turing-bifurkáció során egy homogén kezdeti állapotból hexagonális szerkezetben elrendeződő, egymás közelében lépcsőről-lépcsőre megjelenő foltokból álló mintázat alakul ki (5.30. ábra). Ez az eredmény sikeres ellenőrzése az általunk javasolt tervező módszernek, továbbá ez a második olyan homogén oldatfázisú reakció-diffúzió rendszer, amelyben fenntartható módon Turing-mintázatokat sikerült előállítani. A mintázatok hullámhossza az általunk vizsgált körülmények között 1,6–1,9 mm között változik. A Turing-bifurkáció során az elméletnek megfelelően a kontrollparaméter értékét növelve előbb a hexagonális, majd a csíkokból álló mintázat jelenik meg (5.31.a-c ábra). A fázisdiagram (5.27. ábra) kereszteződési pontjának közelében labirintusmintázatok fejlődnek ki, elszórtnan megjelenő kis pH-jú foltok növekedésével (5.31.d



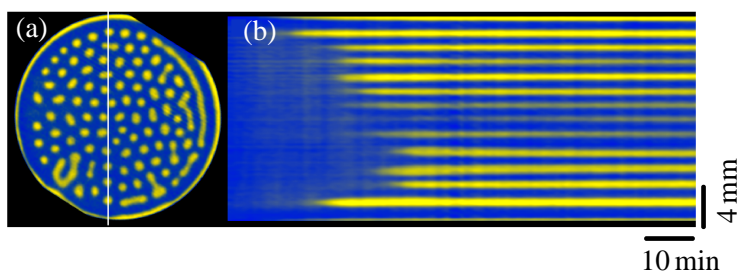
5.28. ábra. Gyűrű alakú OSFR-ban megfigyelt jelenségek a jodátion–szulfition–tiokarbamid reakcióban: az M és F állapotokat összekötő mozgó front (a), a tiokarbamid jelenlétében létrejövő oszcillációk idő-tér ábrázolása (b) és stacionárius mintázat kialakulása nátrium-poliakrilát jelenlétében (c). Utóbbi esetben az egyes felvétek között eltelt idő 200 s. Az eredetileg szürkeárnyaltos képek utólagos színezése az indikátor színváltását imitálja. A kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$ és $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 1,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,0 \text{ mM}$ (a); $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 3,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,0 \text{ mM}$ (b); $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 4,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,70 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-] = 6 \text{ mM}$ (c)



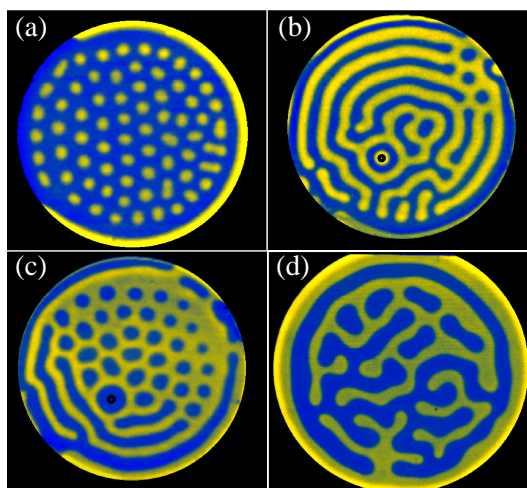
5.29. ábra. Mozgó (lentől felfelé) pH-hullám korong alakú OSFR-ban (a) és megfelelő idő-tér ábra (b). Az F és M állapotú területeket rendre kék és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,39 \text{ mM}$

áb)ra). Ez közelebb áll a FIS-reakcióban tapasztalható Ising-Bloch-bifurkációval jellemzhető viselkedéshez.

A FIS- és TuIS-rendszerek vizsgálata arra is rávilágított, hogy egymással analóg kémiai rendszerek a szükségesszerűen jelenlévő egyéni jellemzőik miatt ugyanazon



5.30. ábra. Hexagonális elrendeződésű Turing-mintázatot alkotó kis pH-jú foltokból álló struktúra (a) és a annak kialakulását bemutató idő-tér ábra (b). Az F és M állapotú területeket rendre kék és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,54 \text{ mM}$ és $[-\text{COO}^-] = 12 \text{ mM}$



5.31. ábra. Különböző jellegű stacionárius mintázatok a jodátion–szulfition–tiokarbamid reakcióban: hexagonális (a), csíkos (b), kevert módusú (c) és labirintus (d). Az F és M állapotú területeket rendre kék és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5,0 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,57 \text{ mM}$, (a); $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 4,5 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,60 \text{ mM}$ (b); $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 4,5 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,63 \text{ mM}$ (c); $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 3,0 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,36 \text{ mM}$ (d); $[-\text{COO}^-]_0 = 6 \text{ mM}$ (a-c), $[-\text{COO}^-]_0 = 12 \text{ mM}$ (d)

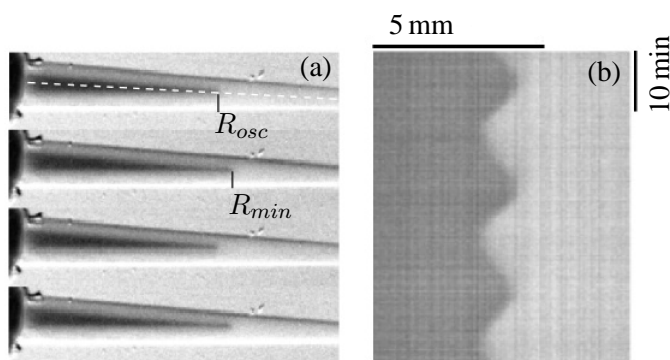
dinamikai jelenségkör eltérő szegmenseit képesek feltárni. Azaz, az eltérő kémiai rendszerek vizsgálata, a kémikusi érdeklődésen túlmutatóan, nemlineáris dinamikai szempontból is érdekes eredményeket hozhat. Ez a gondolat irányította a további kísérletező munkánkat, amelynek során Landolt-típusú, két szubsztrátos pH-oszcillátorok viselkedését tanulmányoztuk OSFR reaktorokban.

5.2.2. A gél és a CSTR közötti diffúziós anyagtranszport szerepének vizsgálata

S11 közlemény

Új kémiai reakciók vizsgálata előtt a már megismert két rendszer (FIS- és TuIS-reakció) segítségével megvizsgáltuk a gélvastagság (w) és ezen keresztül a diffúziós anyagtranszport szerepét. Ehhez olyan OSFR-t használtunk, amelyben egy kúp alakú gél merül a CSTR elegyébe. A kúp hegyétől az alapja felé haladva folyamatosan nő a gélvastagság és ezzel együtt az egyes anyagfajtákra a gél közepén jellemző tartózkodási idő, amelyet lineáris koncentrációeloszlást feltéve a w^2/D hányados ad meg. A gél belsejében a dinamikai állapotot a kémiai reakciókra, illetve a diffúziós anyagtranszportra jellemző időskálák viszonya határozza meg. Az M állapot akkor jelenik meg a gélben, amikor a Landolt-reakcióra jellemző indukciós időnél hosszabb az anyagtranszport időskálája. Kísérleteinkben elsősorban az oszcillációs viselkedést vizsgáltuk, kontrollparaméterként a kénsav betáplálási koncentrációját használva. Az oszcillációk során a kúp alapjának környékén megjelenő M állapotú zóna kiterjed gélben és annak a kúp csúcsa felőli része periodikusan mozog. A mozgás egy R_{osc} és egy R_{min} sugárral jellemezhető tartományra korlátozódik (5.32.a ábra). A gélkúp azon része, ahol $R < R_{min}$ ezalatt az F állapotban van. Amennyiben az oszcillációs viselkedés periódusidejét a diffúziós anyagtranszport időskálája szabja meg, az a gélvastagság négyzetével arányosan változik: $T \sim w^2$. Ez tapasztalható például az IS-rendszerben.¹⁴⁷

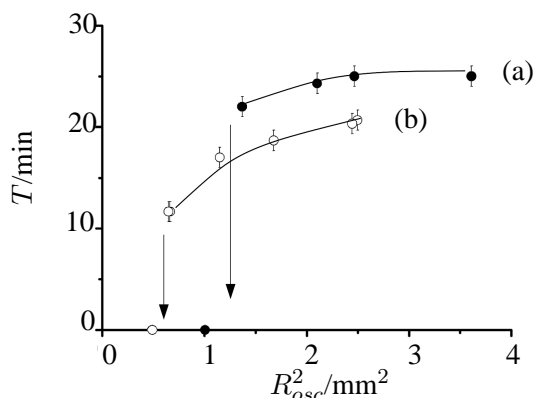
A FIS-reakcióban megfigyelt oszcillációs viselkedést a 5.32. ábra mutatja be. Az oszcillációk amplitúdója, $A = (R_{osc} - R_{min})/\tan(\alpha)$ és az R_{osc} értéke egyre



5.32. ábra. Oszcilláció a jodátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció során kúp alakú OSFR-ban (a) és a megfelelő idő-tér ábra (b). Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,8 \text{ mM}$, $\tau = 250 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 4%-os agarózgél, brómkrezolzöld indikátor

csökken a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelésével, azaz az oszcilláló zóna egyre közelebb kerül a kúp

csúcsához, de nem éri azt el. Ez azt jelenti, hogy egy kritikus R_{osc} , azaz gélvastagság alatt nem alakul ki oszcilláció. A kísérletek alapján megállapítottuk, hogy ez a kritikus érték csökken a $[K_4Fe(CN)_6]_0$ növelésével. A periódusidő változását az

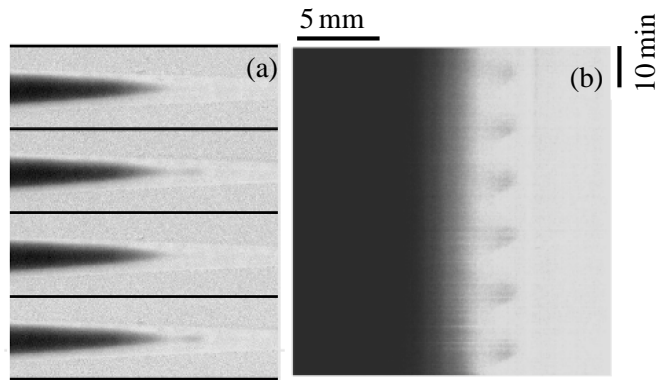


5.33. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása az R_{osc}^2 függvényében a jodátion–szulfiton–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció estében: $[K_4Fe(CN)_6]_0 = 10 \text{ mM}$ (a) és $[K_4Fe(CN)_6]_0 = 20 \text{ mM}$ (b)

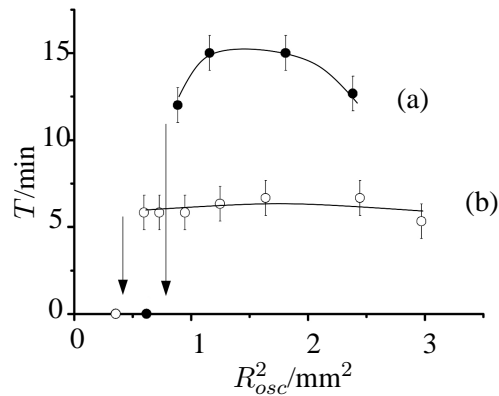
R_{osc}^2 függvényében a 5.33. ábra mutatja be. Ez az ábra két dolgot világosan mutat: az első, hogy a kapcsolat nem a diffúziós anyagtranszport alapján várható lineáris jellegű; a második, hogy a periódusidő függ az inhibíció időskáláját meghatározó $[K_4Fe(CN)_6]_0$ értéktől.

Az oszcillációk az előbbinél összetettebb módon alakulnak ki a TuIS-rendszerben (5.34. ábra). Az egyik jellegzetessége ennek, hogy a mozgó csúcs mögött az M állapotú zóna elkeskenyedik. Ez fajta különválása az oszcilláló zónának a mögötte lévő stacionárius M régiótól jól kivehető az idő-tér ábrán is (5.34.b ábra). Ahogy az előbb is, oszcilláció csak egy kritikus gélvastagság (R_{osc}) felett alakulhat ki. A periódusidő függ a tiokarbamid betáplálási koncentrációjától és az R_{osc}^2 függvényében maximumot mutat (5.35. ábra).

A kísérletek alapján megállapítható, hogy az oszcillációk periódusidejét az anyagtranszport és a negatív visszacsatolást adó kémiai reakciók sebessége együttesen szabják meg mindkét reakcióban (5.33. és 5.35. ábrák). Erre a kapcsolatra a szimulációkat tárgyaló részben még visszatérek (5.71. ábra). A TuIS-reakció egy további érdekes idevágó jelenséget is mutat. Ahogyan a $[H_2SO_4]_0$ növelésével az oszcilláló zóna egyre közelebb kerül a kúp csúcsához, mögötte azaz a talphoz közelebb megjelenik egy újabb éles front. A front mögötti, a képeken fekete színű zónában jóde jelenik meg a gél közepén (5.36.a ábra). Az idő-tér ábrázolás (5.36.b ábra) azt is megmutatja, hogy ez a második, jódfront nem mozog, miközben a pH-front oszcillál. A jelenség megértéséhez a negatív visszacsatolást adó jodátion–[hexaciano-

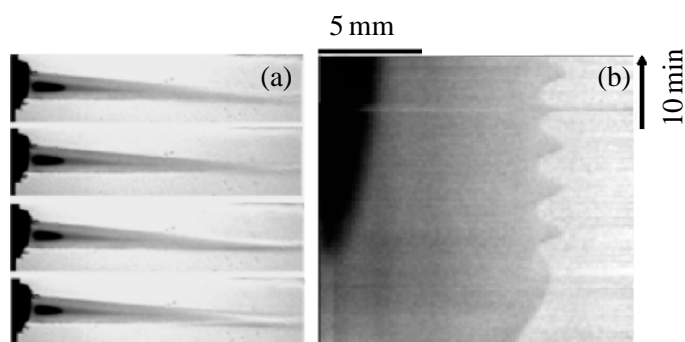


5.34. ábra. Oszilláció a jodátion–szulfítion–tiokarbamid reakció során kúp alakú OSFR-ban (a) és a megfelelő idő-tér ábra (b). Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 3 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,2 \text{ mM}$, $\tau = 250 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 4%-os agarózgél, brómkrezolöld indikátor

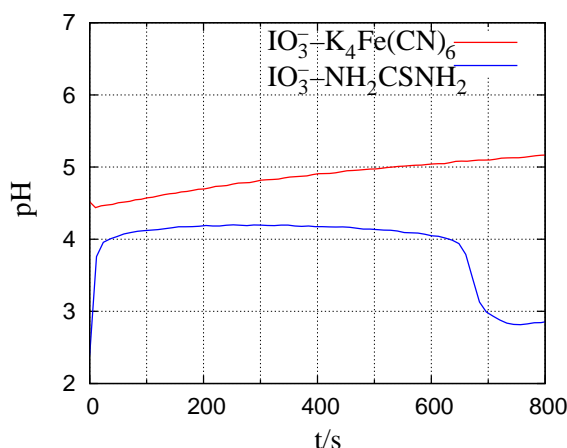


5.35. ábra. Az oszcilláció periódusidejének változása az R_{osc}^2 függvényében a jodátion–szulfítion–tiokarbamid reakció estében: $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 3 \text{ mM}$ (a) és $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5 \text{ mM}$ (b)

ferrát(II)]-ion- és a jodátion–tiokarbamid-reakciók viselkedését kell összehasonlítanunk. A kádreaktorban mért kinetikai görbéket a 5.37. ábra mutatja. A jodátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció során monoton pH-növekedés mérhető. Azonban a jodátion–tiokarbamid reakcióban előbb egy gyors pH-növekedés (R29 reakció), majd ezt követő közel állandó pH-jú állapot alakul ki. Ennek végén ($\sim 650 \text{ s}$) gyors pH-csökkenés és jód keletkezése figyelhető meg, ami egy jodidion-



5.36. ábra. Stacionárius jódfront és pH-oszcilláció a jodátion–szulfition–tiokarbamid reakció során kúp alakú OSFR-ban (a) és a megfelelő idő-tér ábra (b). Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 89 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,2 \text{ mM}$, $\tau = 250 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 4%-os agarózgél, brómkrezolzöld indikátor



5.37. ábra. A jodátion–[hexaciano-ferrát(II)]-ion- és a jodátion–tiokarbamid-reakciók során mért pH-változás kádreaktorban. Kísérleti körülmények: $[\text{KIO}_3]_0 = 75 \text{ mM}$, $[\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 20 \text{ mM}$, $[\text{NH}_2\text{CSNH}_2]_0 = 5 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,54 \text{ mM}$

autokatalitikus folyamat eredménye.

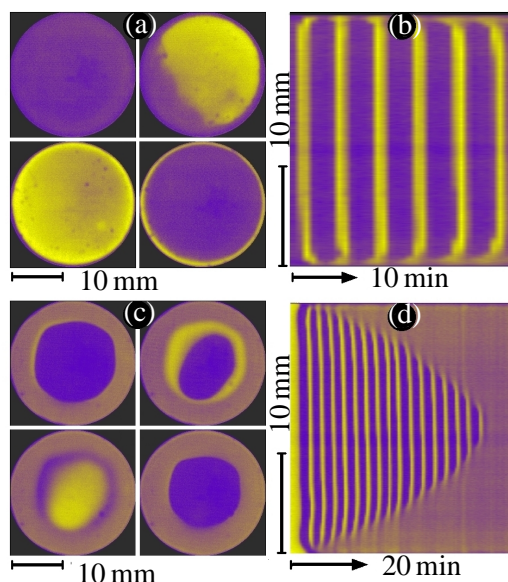


A jodidion-autokatalizist a Dushman-reakció (R17) és az (R30) reakció hozza létre. Azt is mondhatjuk, hogy a gélkúpban annak tengelye mentén térben figyelhetjük meg azokat a kinetikai állapotokat amelyek a kádreaktorban időben egymás után jelennek meg.

5.2.3. A hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion- és a hidrogén-peroxid–szulfition–karbonátion reakció vizsgálata

S12 és S14
közlemények

A HPSF-reakció (R10–R12) is a kétszubsztrátos pH-oszcillátorok családjába tartozik.⁴⁴ Ebben az esetben azonban az oxidálószer nem halogénvegyület és a hidrogén-peroxid–szulfition reakció az analóg jodátion–szulfition- és bromátion–szulfition reakciókkal szemben már pH=7–8 között is számottevő sebességű. Ez az oka annak, hogy CSTR-ben és OSFR-ban is az érdekes dinamikai jelenségek egy nagyságrenddel kisebb betáplálási savkoncentráció tartományban jelentkeznek mint a FIS- vagy TuIS-reakciók esetében. Ennek megfelelően egy nagyobb pK-jú indikátort, a brómkrezollilát használtuk a mintázatképződés követésére. A kísérleteket korong alakú OSFR-ban ($w = 0,75$ mm, $\tau = 380$ s, $\theta = 20$ °C, 2%-os agaróz-gél, brómkrezollila indikátor) végeztük. A HPSF reakció-diffúzió rendszer viselke-



5.38. ábra. Periodikus viselkedés a hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben: csillapítatlan oszcillációk (az egyes felvételek között eltelt idő 120 s) (a) és a megfelelő idő-tér ábra (b); Térben szűkülő oszcillációk (az egyes felvételek között eltelt idő 60 s) (c) és a megfelelő idő-tér ábra (d). Az F és M állapotú területeket rendre lila és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[H_2O_2]_0 = 25$ mM, $[Na_2SO_3]_0 = 14$ mM, $[NaOH]_0 = 0,1$ mM, $\tau = 380$ s, $\theta = 20$ °C, 2%-os agaróz gél, brómkrezollila indikátor, $[Na_4Fe(CN)_6]_0 = 7,0$ mM és $[H_2SO_4]_0 = 0,4$ mM (a,b), $[Na_4Fe(CN)_6]_0 = 6,0$ mM és $[H_2SO_4]_0 = 0,38$ mM (c,d)

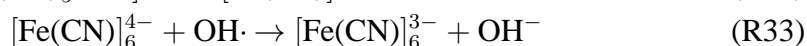
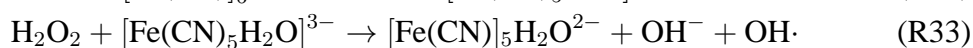
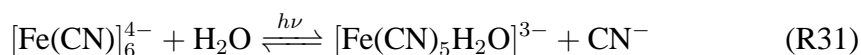
dést is a 5.2. fejezet elején bemutatott tervező módszer segítségével derítettük fel. A

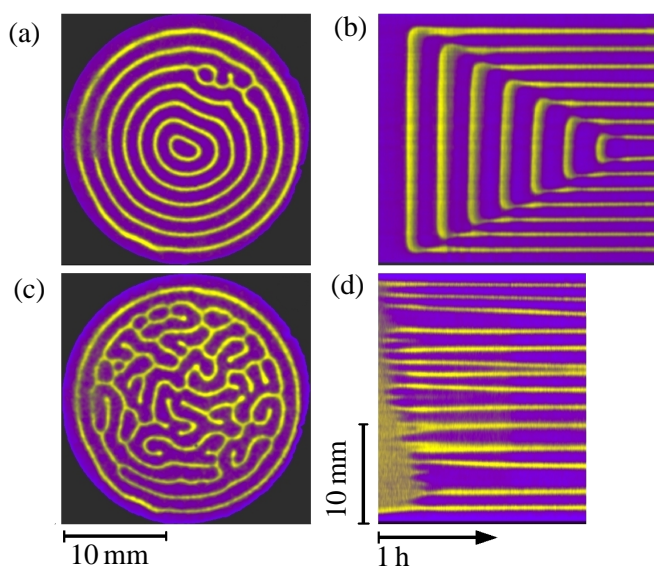
$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ paraméter síkban a várt kereszt alakú topológiát tapasztaltuk: egy kritikus $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ érték alatt térbeli bistabilitás, felette oszcillációk kialakulása (5.38.a és b ábrák) figyelhető meg. Az oszcillációs viselkedés tartományának határán egy kísérletileg korábban nem tapasztalt jelenséget vettünk észre. Ennek során az oszcillációk ciklusonként rendre szűkülő térbeli tartományra terjednek ki, míg végül megszűnnek (5.38.c és d ábrák). Ilyen viselkedésmódot Ermentrout és munkatársai írtak le egy olyan modell vizsgálata során, amelyben a szubkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció bistabilitást alakít ki egy oszcilláló és egy stacionárius állapot között.¹⁴⁸ Ez a fajta bistabilitás nem volt megfigyelhető a kísérleteinkben, de a reaktorunk kialakításából eredően a gélkorong pereme, ami nem érintkezik a CSTR elegyével, egyfajta állandó perturbációként hat. Ez a perturbáció jelentősen nehezítheti a szubkritikus Andronov–Hopf-bifurkációból eredő bistabilitás megfigyelését.

Nátrium-poliakrilát hatására a várakozásunknak megfelelően stacionárius mintázatok létrejöttét tapasztaltuk. A mintázatok stabilitási tartományának közelében azt tapasztaltuk, hogy a kiindulási állapottól függően egyazon $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értéknél eltérő szerkezetek jönnek létre, bár azok hullámhossza megegyezik. A 5.39.a-b ábrákon az F állapotból indulva, a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelésének hatására oszcillációk alakulnak ki. Ezek, az előbbieken tárgyalthoz hasonlóan szűkülő térrészre terjednek ki, azonban minden periódus után egy stacionárius gyűrű alakú M állapotú szál marad vissza. Ez a dinamikai viselkedés egyre kisebb átmérőjű gyűrűkből álló mintázatot hoz létre. A mintázatok hullámhossza ~ 1.7 mm. Ilyen viselkedésmód létrejöhet Hopf- és Turing-állapotok közötti bistabilitást mutató rendszerekben.¹⁴⁹

Az M állapotból kiindulva, ugyanazon $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értéknél szabálytalan elrendeződésű szálakból álló mintázat fejlődik ki (5.39.c-d ábrák) az M állapot instabillá válása során. Ezt a fajta viselkedésmódot többször bemutattam már. Az instabillá váló M állapot szálakat és foltokat hagy maga után, amelyek stabilizálódnak és növekednek. Az M állapotú régiók közötti taszítás révén alakul ki a labirintusszerű mintázat.

A HPSF-rendszer vizsgálatának legérdekesebb eredményeit a különböző jellegű bistabilitások által létrehozott dinamikai jelenségek adták. A reakció azonban további említésre méltó tulajdonsággal is rendelkezik. A negatív inhibíciót adó hidrogén-peroxid–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció jelentős mértékű fényérzékenységet mutat, mivel annak mechanizmusában katalitikus szerepet játszik a részben fotokémiai úton termelődő [monoakva-pentaciano-ferrát(II)]-ion. Fény hatására az alábbi reakciósor eredményeként hidroxidionok termelődnek.¹⁵⁰



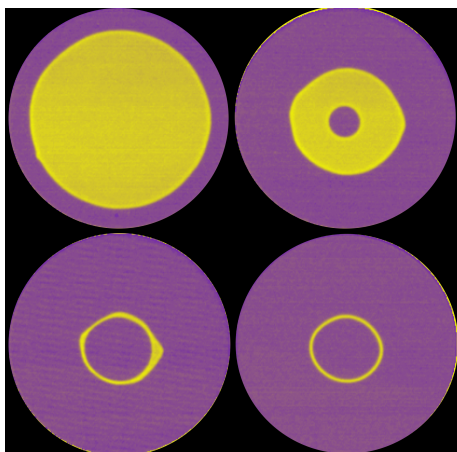


5.39. ábra. Stacionárius mintázatok a hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben: az F állapotból indulva kifejlődő céltábla alakú mintázat (a) és a kialakulását szemléltető idő-tér ábra (b), az M állapotból indulva kifejlődő labirintus alakú mintázat (c) és a kialakulását szemléltető idő-tér ábra (d). Az F és M állapotú területeket rendre lila és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 8,0 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,29 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 1,0 \text{ mM}$, $\tau = 380 \text{ s}$, $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkrezollila indikátor

Ezek alapján az M állapotból az F állapotba vihető át a rendszer állapota. A fotokémiai perturbációhoz egy egyszerű lézermutatóval (405 nm, 200 mW) 2 másodpercig világítottuk meg a gélt. A HPSF-rendszer tulajdonságait kihasználva lokalizált mintázatokat hoztunk létre, ahol izolált M állapotú régiók találhatók az F állapotú gélben. Ilyen szerkezetek jellemzően bistabilitást mutató rendszerekben alakulnak ki és érdekes problémák megoldására, mint például útvonalkeresésre vagy információátvitelre, lehetnek alkalmasak.¹⁵¹ A 5.40. ábrán látható kísérlet során először a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ változtatásával létrehoztunk egy frontot, amelynek haladásával a peremen megjelenő F állapotú térrész növekszik. A csökkenő méretű M zóna közepén fotokémiai perturbációval egy másik frontot hoztunk létre. A két szembe haladó front egymás közelébe érve megáll és így egy keskeny M állapotú gyűrű alakul ki, a gél többi része pedig F állapotú.

HPSC-reakció

A negatív visszacsatolás létrehozásának érdekes alternatív lehetősége a HCO_3^- alkalmazása. Az (R34–R35) egyensúlyi reakciók kellő mértékben elvonják a hidrogénionokat ahhoz, hogy CSTR-ben oszcilláció alakuljon ki a hidrogén-peroxid–



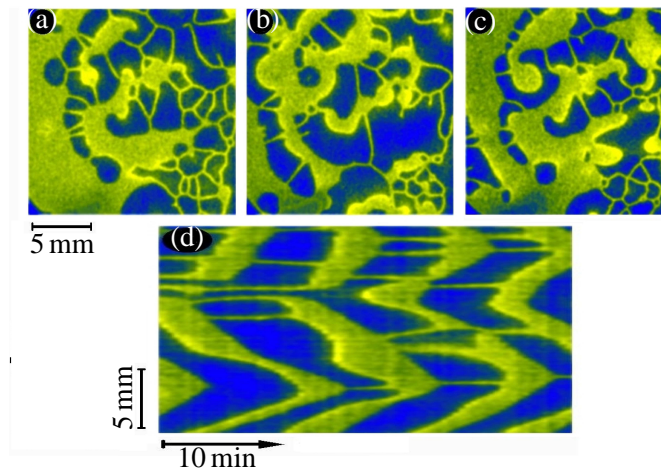
5.40. ábra. Lokalizált mintázat előállítása a hidrogén-peroxid–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben: miközben az F állapot (lila szín) terjeszkedik az M állapot (sárga szín) rovására, egy megfelelő fotokémiai perturbációval az M állapot közepén létrehozunk egy F állapotú foltot. A szembe haladó frontok találkozásakor egy M állapotú stacionárius gyűrű alakul ki. Kísérleti körülmények: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 5,7 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,257 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 2,0 \text{ mM}$, $\tau = 380 \text{ s}$, $\theta = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkrezzollila indikátor

szulfition–karbonátion rendszerben.⁴⁷

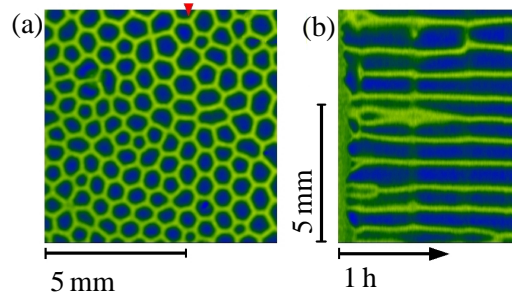


A HPSC-rendszerben az oszcillációk jellemzően a pH 5–7 tartományban alakulnak ki, ennek megfelelően brómtimolkék indikátort használtunk annak követésére. A kísérleteket korong alakú OSFR-ban ($w = 0,75 \text{ mm}$, $\tau = 380 \text{ s}$, $\theta = 11 \text{ }^\circ\text{C}$, 1,5%-os agarózgél, brómtimolkék indikátor) végeztük. A jelenségek megfigyelése rendkívül nehéz volt a gyenge kontraszt miatt. A bemutatott képek 64 felvétel átlagolásával készültek. A HPSC-rendszerben csak komplex viselkedésmódokat rögzítettünk. A megfigyelt kvázi periodikus viselkedés során mozgó M állapotú domének és kvázi-stacionárius szálak összjátékát tapasztaltuk (5.41. ábra). Ez hasonló ahhoz amit a FIS-reakcióban már korábban láttunk (5.23. ábra), de a szálak szerkezete itt sokkal erőteljesebben jelenik meg.

Nátrium-poliakrilát jelenlétében hexagonális jellegű, hálózatszerű mintázatot kaptunk (5.42. ábra). Ez a mintázat kísérleti megfigyeléseink során nem vált stacionáriussá, bár a hálózat struktúrája egy idő után már nem változott lényegesen. A mintázat hullámhossza $\sim 0,8 \text{ mm}$. A NaPAA koncentrációjának növelésével elvben



5.41. ábra. Komplex viselkedés a hidrogén-peroxid–szulfition–karbonátion reakció-diffúzió rendszerben: mozgó M állapotú domének és kvázi-stacionárius szálak által létrehozott mintázat (a-c, az egyes felvételek között 270 s idő telt el), a kapcsolódó idő-tér ábra (d). Az F és M állapotú területeket rendre zöld és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{NaHCO}_3]_0 = 1,0 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,321 \text{ mM}$, $\tau = 380 \text{ s}$, $\theta = 11 \text{ }^\circ\text{C}$, 1,5%-os agarózgél, brómtimolkék indikátor



5.42. ábra. Hexagonális mintázat a hidrogén-peroxid–szulfition–karbonátion reakció-diffúzió rendszerben (a) és annak kialakulását mutató idő-tér ábra (b). Az F és M állapotú területeket rendre zöld és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 25 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 14 \text{ mM}$, $[\text{NaOH}]_0 = 0,1 \text{ mM}$, $[\text{NaHCO}_3]_0 = 1,29 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,337 \text{ mM}$, $[-\text{COO}^-]_0 = 0,43 \text{ mM}$, $\tau = 380 \text{ s}$, $\theta = 11 \text{ }^\circ\text{C}$, 1,5%-os agarózgél, brómtimolkék indikátor

elérhető lenne stacionárius mintázatok kialakulása, de annak pufferhatása miatt bekövetkező további amplitúdócsökkenés az általunk alkalmazott technikával szinte lehetetlenné tenné azok észlelését.

A HPSC-rendszer rendhagyónak látszó viselkedésének megértéséhez figyelembe kell venni, hogy ebben a közegben számos tényező fellép, amely segítheti a kvázi-stacionárius szálak megjelenését hozzáadott gyenge polielektrolit jelenléte nélkül is: (i) a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója csökken az ionerősség csökkenésével, (ii) az ionok migrációja stabilizálhatja a stacionárius mintázatot,¹²⁸ (iii) az indikátor csökkenti a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatóját azok reverzibilis megkötésével. Ezzel együtt is a HPSC-rendszerben megfigyelt jelenségek pontosabb értelmezése jelenleg még nyitott kérdés.

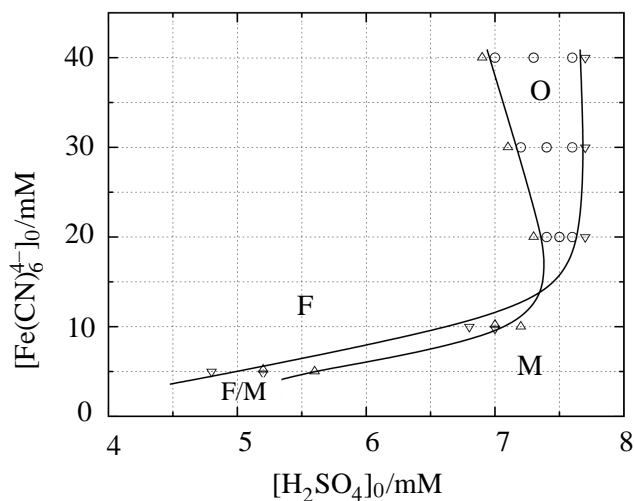
5.2.4. Mintázatképződés a bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben

A bromátion–szulfition autokatalitikus reakcióra alapozva, az egyszubsztrátos mellett⁵² számos variációban állíthatók elő kétszubsztrátos pH-oszcillátorok.^{48–50} Ez a tény önmagában is érdekessé teszi ennek a reakciócsaládnak a vizsgálatát, de azt is fontos megemlíteni, hogy ezeket a rendszereket robusztus viselkedésük és a ciklusok során bekövetkező nagymértékű pH-változás miatt előszeretettel használják periodikus változások indukálására pH-érzékeny egyensúlyi folyamatokban.^{68,69,72} A BSF-reakció az egyik tipikus tagja ennek a családnak, ennek mechanizmusa jól leírható az (R10) és (R13, R14) reakciókkal. A már bemutatott FIS- és HPSF-rendszerekkel kémiai analóg BSF reakció-diffúzió rendszerben a dinamikai viselkedés alapvető elemeit tekintve nem várható lényeges eltérés. Azonban a 5.1.3. fejezetben azt is láttuk, hogy maguk az autokatalitikus részreakciók is jelentősen eltérő dinamikai viselkedést mutatnak attól függően, hogy jodátion vagy bromátion az oxidálószer.

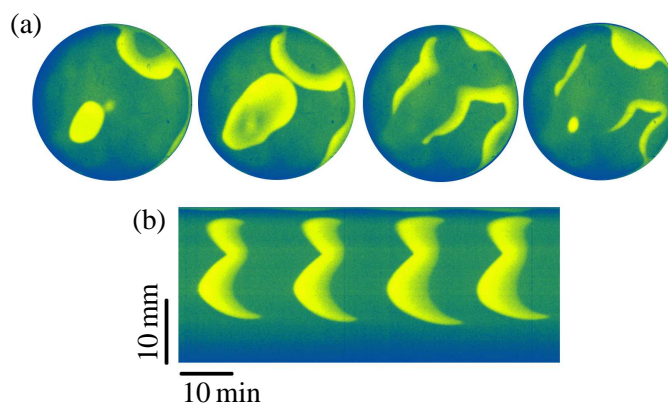
S15 és S18
közlemények

A kísérleteket korong alakú OSFR-ban ($w = 0,75$ mm, $\tau = 500$ s, $\theta = 30$ °C, 2%-os agarózgél, brómkrezolzöld indikátor) végeztük, a bevált kísérleti stratégiával. A térbeli bistabilitás tartománya a $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ növelésével nagyobb $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értékek felé tolódik és leszűkül (5.43. ábra). Az adott körülmények között $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 \approx 14$ mM koncentráció felett pedig oszcilláció jelenik meg (5.44. ábra). Általában ez a periodikus viselkedés nem terjed ki a teljes géلكorongra, ami magyarázható a dinamikai viselkedés nagyfokú érzékenységevel a gélvastagságra. A 5.44.b idő-tér ábrán látható, hogy az oszcillációk a hidrogénionok koncentrációjának hirtelen növekedésével indulnak, ezt egy lassú pH-emelkedés követi, végül pedig egy újabb ugrásszerű változással jut vissza a rendszer a kiindulási állapotába. Ez a viselkedés tipikus relaxációs oszcilláció.

A gélvastagság hatásának vizsgálata során azt tapasztaltuk, hogy akár néhány század milliméter különbség is észlelhető eltérést okozhat. A 5.45. ábrán látható fázisdiagram szerint 0,75 mm gélvastagság környékén az oszcillációs paraméter-tartomány szélessége kb 0,06 mm. A gélvastagság növelésével az oszcillációk tar-

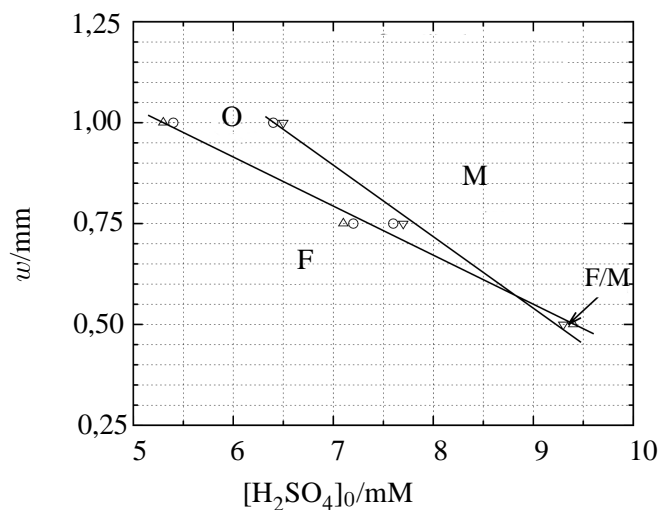


5.43. ábra. A bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ paramétersíkban. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $w = 0,75 \text{ mm}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkkrezolzöld indikátor



5.44. ábra. Periodikus viselkedés a bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben: 300 s-os különbséggel készített pillanatfelvételek (a) és a megfelelő idő-tér ábra. Az F és M állapotú területeket rendre kék (kékeszöld) és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 40 \text{ mM}$ és $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,2 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $\theta = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkkrezolzöld indikátor

tománya kisebb $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ értékek felé tolódik el. Ez azzal függ össze, hogy egy vastagabb gélben a reaktánsok hosszabb ideig tartózkodnak együtt, ami elősegíti az

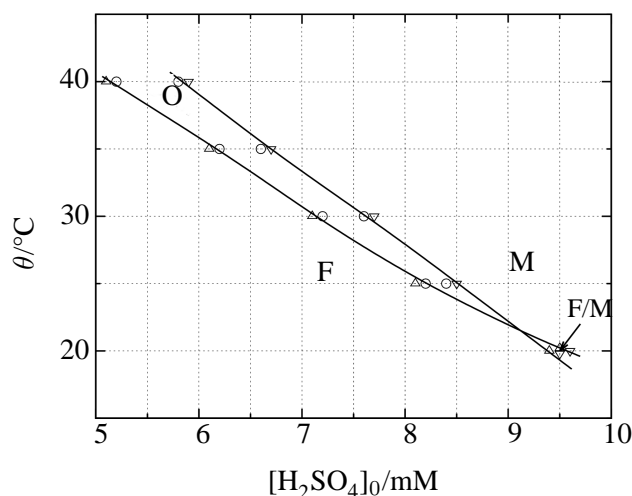


5.45. ábra. A bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - w paramétersíkban. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 30$ mM, $\tau = 500$ s, $\theta = 30$ °C, 2%-os agarózgél, brómkkrezolöld indikátor

M állapot megjelenését. A gélvastagság csökkenése az oszcillációk megszűnéséhez és a térbeli bistabilitás megjelenéséhez vezet. A 5.2.2. fejezetben bemutattam, hogy egy adott vastagság alatt már csak az F állapot lehet stabil a gélben. A korong alakú OSFR-ban az ennek vizsgálatához szükséges 0,5 mm-nél vékonyabb gélekkel nem tudunk kísérletek végezni, ezért a fázisdiagram nem befejezett.

A BSF-reakció CSTR-ben mutatott dinamikai viselkedésének hőmérsékletfüggését vizsgálva Orbán és munkatársai megállapították, hogy a hőmérséklet növelésével a bistabilitás tartománya csökken, míg az oszcillációé nő.⁴⁸ A hőmérséklet növelése OSFR-ban is a térbeli bistabilitástól az oszcilláció felé viszi a rendszert (5.46. ábra). A hőmérséklet egyaránt befolyásolja a diffúzió, így a CSTR és a gél közötti anyagcsere és a kémiai reakciók sebességét is. Nagyobb hőmérsékleten az anyagcsere sebességének növekedése az F állapotot stabilizálja a gélben. Ezzel szemben az autokatalitikus reakció sebességének növekedése az M állapot számára kedvező. A 5.46. ábrán látható, hogy nagyobb hőmérsékleten kisebb $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ is elegendő az M állapot eléréséhez, ami azt mutatja, hogy az előbb említett két hatás közül a második a meghatározó.

A hőmérséklet változtatásának az oszcillációs viselkedésre kifejtett hatása jellemezhető a biológiai rendszerek leírásában használt Q_{10} értékek segítségével, ami a 10 fokonként bekövetkező periódusidő-változást írja le. Ez a $Q_{10} = \left(\frac{T_{per2}}{T_{per1}} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}}$

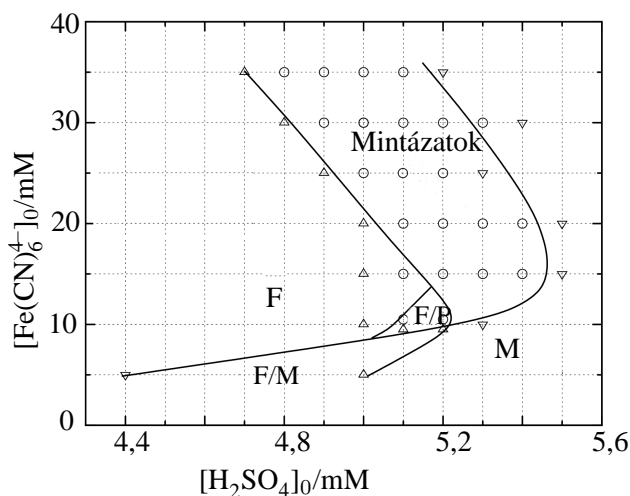


5.46. ábra. A bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - θ paramétersíkban. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 30$ mM, $\tau = 500$ s, $w = 0,75$ mm, 2%-os agarózgél, brómkkrezolöld indikátor

képlettel számítható, ahol T_{per1} és T_{per2} a T_1 and T_2 hőmérsékleteken mért periódusidők. A Rábai és munkatársai által végzett CSTR kísérletek szerint a BSF rendszerben ennek értéke 1,8–2,2.¹⁵² Az OSFR méréseink alapján ezzel teljesen egyező 1,9-es értéket állapítottunk meg. Ez arra utal, hogy az OSFR oszcillációk periódusidejét elsősorban a kémiai folyamatok kinetikája szabja meg, és nem a diffúziós anyagtranszport, amelyre a $Q_{10} = 1$ érték a jellemző. Ez egybevág a 5.2.2. fejezetben bemutatott kísérletekből a FIS- és TuIS-rendszerre vonatkozóan levont következtetésekkel.

A nátrium-poliakrilát jelenlétében végzett kísérleteket a mintázatok kifejlődésének gyorsítására 35 °C-on végeztük. A 5.47. ábrán bemutatott fázisdiagramon látható, hogy $[\text{NaPAA}]_0 = 9$ mM-nál stacionárius mintázatok csak a $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 \geq 10$ mM koncentrációtartományban jelennek meg. Ennél kisebb $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ értékeknél térbeli bistabilitás figyelhető meg. A bistabilitás tartományában létrejövő frontok laterális instabilitását is csak $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 10$ mM-nál tapasztaltuk. A fázisdiagram kereszt alakú topológiát mutat: a bistabilitás tartományának eltűnését jelentő kereszteződési pont felett a stacionárius mintázatok kiterjedt tartománya látható.

A $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0$ növelése során stacionárius mintázatok kialakulása 10 mM-nál figyelhető meg. Ekkor a mintázatok és az F állapot stabilitási tartománya átfed, azaz bistabilitás alakul ki közöttük. A mintázatok az M állapot instabilitása során

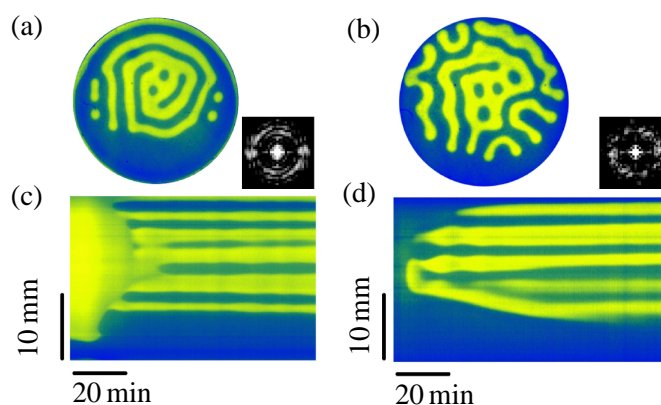


5.47. ábra. A bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ - $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_0$ paramétersíkban nátrium-poliakrilát jelenlétében. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$, $\tau = 500 \text{ s}$, $w = 0,75 \text{ mm}$, $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkkrezolzöld indikátor

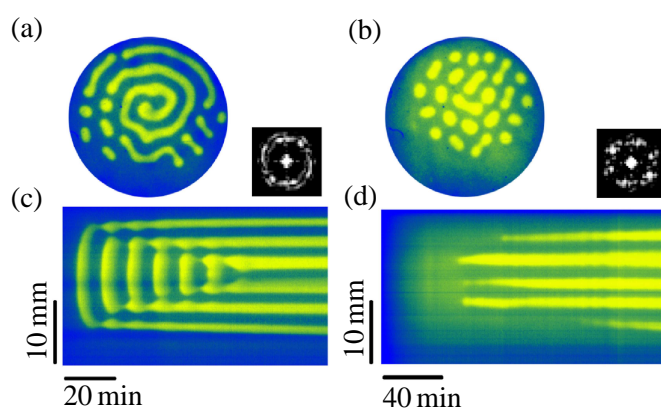
fejlődnek ki, amikor az elszórtan megmaradó M állapotú foltok és szálak stabil és növekvő doméneket alakítanak ki (5.48.a és c ábrák). Ezt az instabilitás már bemutattam a CDIIMA- és a HPSF-reakciók kapcsán is (5.12. és 5.39.c és d ábrák). A kétdimenziós Fourier-spektrum alapján a mintázatra jellemző két hullámhossz 2,7 és 3,6 mm.

A mintázatok és az F állapot közötti bistabilitás megszűnik $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_0 = 15 \text{ mM}$ -nál. Az F állapot a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelésével instabillá válik, a megjelenő M állapotú szálak eleinte pulzáló módon növekednek, majd stabilizálódnak a köztük lévő taszítás miatt (5.48.b és d ábrák). Ez végül labirintusszerű mintázatot eredményez, amelynek hullámhossza 2,7 mm. Ezt a NIB bifurkációra emlékeztető dinamikai viselkedést a FIS- és TuIS-rendszerekben is megfigyeltük (5.24. és 5.31.d ábrák).

A hidrogénion-elvonási reakció (a negatív visszacsatolás) sebességének további növelése során a Andronov–Hopf- és Turing-bifurkációk kölcsönhatására jellemző viselkedésmód jelenik meg (5.49.a és c ábrák). Az F állapot instabillá válik ami oszcillációk megjelenéséhez vezet. Az egyes hullámok a géلكorong pereméhez vagy egy korábban létrejött M állapotú szálhoz érve megállanak és egy újabb szálakat hoznak létre. Az idő-tér ábrán jól látható az oszcilláló és a stacionárius mintázatokot tartalmazó állapotok között kialakuló front. A mintázat hullámhossza 2,7 mm.



5.48. ábra. Mintázatok a bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 10 \text{ mM}$ -nál (a) és $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 15 \text{ mM}$ -nál (b), a hozzájuk tartozó 2 dimenziós Fourier spektrumok, illetve a megfelelő idő-tér ábrák (c) és (d). Az F és M állapotú területeket rendre kék (kékeszöld) és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,2 \text{ mM}$ $\tau = 500 \text{ s}$, $w = 0,75 \text{ mm}$, $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkkrezol-zöld indikátor



5.49. ábra. Mintázatok a bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 25 \text{ mM}$ -nál (a) és $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}] = 35 \text{ mM}$ -nál (b), a hozzájuk tartozó 2 dimenziós Fourier-spektrumok, illetve a megfelelő idő-tér ábrák (c) és (d). Az F és M állapotú területeket rendre kék (kékeszöld) és sárga szín jelzi. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $[\text{NaPAA}]_0 = 9 \text{ mM}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 5,0 \text{ mM}$ (a,c), $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,8 \text{ mM}$ (b,d), $\tau = 500 \text{ s}$, $w = 0,75 \text{ mm}$, $\theta = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, 2%-os agarózgél, brómkkrezol-zöld indikátor

Végül $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 35 \text{ mM}$ -nál Turing-bifurkációval létrejövő hexagonális elrendeződésű struktúra kialakulását figyeltük meg (5.49.b és d ábra). Az egyes fol-

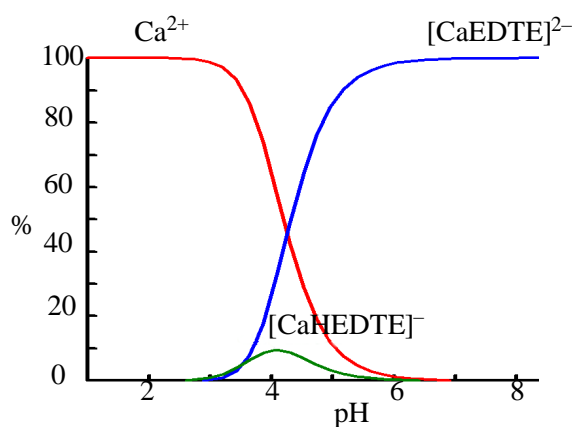
tok egymás közelében jelennek meg, az eddigiekhez hasonlóan 2,7 mm-es hullámhosszal. A kétdimenziós Fourier-spektrumon is egyértelműen látható a szabályos hatszöges elrendeződés. A bevezetőben bemutattam, hogy a Turing-bifurkáció során ez a struktúra jelenik meg először.

Ebben a kísérletsorozatban egyetlen paramétersíkon sikerült bemutatnunk mindazokat a viselkedésmódokat, amelyeket az előzőekben elszórtan tapasztaltunk a különböző rendszerekben. Ez világosan demonstrálja ezen dinamikai jelenségek univerzális, a konkrét kémiai rendszertől független jellegét.

A pH-oszcillátorok egyik jellemző „alkalmazása”, amikor a periodikusan változó pH egy arra érzékeny egyensúlyi folyamatban indukál ritmikus változást.^{67–74} A BSF-rendszert ebben a szellemben kalciumion-mintázatok előállítására is felhasználtuk, amit az irodalmi előzmények alapján a kalciumionok és az etilén-diamin-tetraecetsav (EDTE) közötti komplexképződési folyamat (R36–R37) segítségével lehetett megvalósítani.⁷²



A 5.50. ábrán látható specieseloszlás alapján azt mondhatjuk, hogy a pH = 3 és 6 közötti váltás során a kalciumionok teljes mennyisége a szabad formából az EDTE-hez kötött komplexbe megy át.

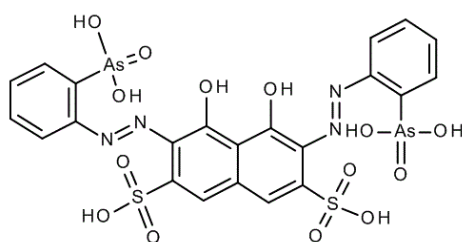
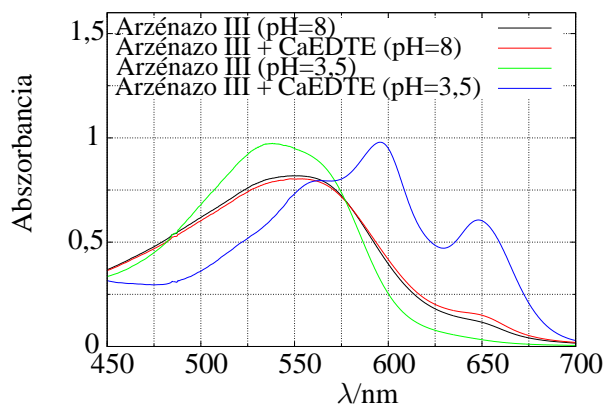


5.50. ábra. Számolt specieseloszlás a kalciumion–etilén-diamin-tetraecetsav rendszerben. A számítás a MEDUSA program segítségével történt¹⁵³

A kalciumionok indikálására arzénazo III indikátort alkalmaztunk, ami 1:1 arányú komplexet képez vele (R38).



A [CaInd] komplex jelenléte 650 nm-en jól követhető, az abszorbancia növekedése egyértelműen a kalciumionok felszabadulását jelzi az EDTE komplexből, hiszen a pH csökkenése ezen a hullámhosszon ezzel ellentétest hatást vált ki a szabad indikátormolekula esetén (5.51. ábra).

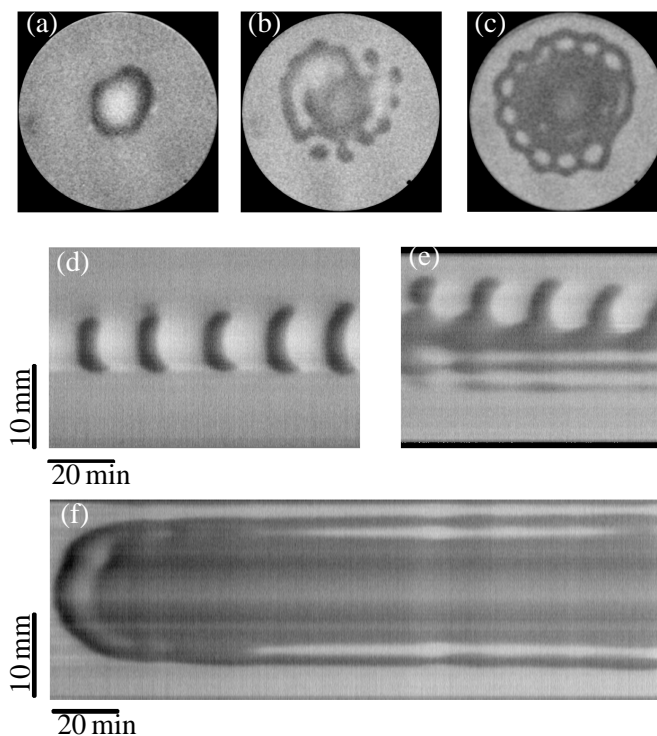


Arzénazo III

5.51. ábra. Az arzénazo III indikátor spektruma pH = 8-nál és pH = 3,5-nél, önmagában és kalcium-EDTE só jelenlétében

A BSF-rendszerhez NAPAA mentes körülmények között adagolva a CaNa_2EDTE sót és arzénazo III indikátort sikerült megfigyelni a pH-oszcillációk által kiváltott kalciumion-oszcillációkat (5.52. ábra). Nem várt módon azt tapasztaltuk, hogy a $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ növelése során az oszcillációk mellett megjelennek kvázistacionárius foltok is. Sőt, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,0 \text{ mM}$ -nál kialakul egy nagy $[\text{Ca}^{2+}]$ -jú folt, amelynek peremén stacionárius kis $[\text{Ca}^{2+}]$ -jú foltok jelennek meg. Az oszcillációs viselkedés megszűnése és a stacionárius mintázat megjelenése azt mutatja, hogy a rendszerben a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója lecsökken. Ennek pontos okát nem sikerült tisztázni még, de vélhetően a $[\text{CaHEDTE}]^-$ képződésének, illetve az indikátor protonálódásának a hatásáról van szó.

A kísérleti eredményeket tárgyaló részt ezen a ponton befejezem. A hátralévő részben szorosán ide kapcsolódó numerikus szimulációkat fogok bemutatni, ame-



5.52. ábra. Kalciumion-mintázatok, az etilén-diamin-tetraecetsav kalcium sójának jelenlétében, a bromátion–szulfition–[hexaciano-ferrát(II)]-ion reakció-diffúzió rendszerben. A képek és az idő-tér ábrák a dinamikai jelenségeket mutatják: oszcilláció $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,8 \text{ mM}$ -nál (a és d), komplex viselkedés $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,9 \text{ mM}$ -nál (b és e), kvázi-stacionárius mintázat $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 7,0 \text{ mM}$ -nál (c és f). A képeken a világos, illetve a sötét területek rendre kis, illetve nagy kalciumion-koncentrációval jellemezhetőek. Kísérleti körülmények: $[\text{NaBrO}_3]_0 = 65 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 = 80 \text{ mM}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_0 = 30 \text{ mM}$, $[\text{CaNa}_2\text{EDTE}]_0 = 2 \text{ mM}$ $\tau = 500 \text{ s}$, $w = 0,75 \text{ mm}$, $\theta = 30^\circ \text{C}$, 2%-os agarózgél, arzénazo III indikátor

lyek segíthetik a dinamikai viselkedés alaposabb megértését.

5.3. pH-oszcillátorokra épülő reakció-diffúzió rendszerek viselkedésének vizsgálata numerikus szimulációkkal

S16 és S17 közlemény Az ebben a fejezetben következő szimulációk célja a kísérleti megfigyelések értelmezésének elősegítése, illetve a kísérletesen nehezen vizsgálható problémák vizsgálata. A numerikus számolások és a laboratóriumi kísérletek összevetésekor azonban figyelembe kell vennünk, hogy a számítások egy adott fizikai-kémiai modellen alapulnak, amelynek érvényessége mindig korlátozott.



5.53. ábra. Modellezés (a kiadó engedélyével átvéve a Eugene M. Izhikevich könyvéből: *Dynamical Systems in Neuroscience: The Geometry of Excitability and Bursting*, The MIT Press, 2010)

5.3.1. A kétszubsztrátos pH-oszcillátorok modellje OSFR-ban

Amint azt az előzőkben bemutattam a kétszubsztrátos pH-oszcillátorok rendkívül gazdag dinamikai viselkedést mutatnak OSFR reaktorokban. A numerikus szimulációkhoz a Rábai-féle modellt használtam,⁴¹ ami az (R7–R9) kémiai reakciókat foglalja magában.



Ezekhez a reakcióegyenletekhez az alábbi sebességi egyenletek rendelhetők:

$$v_7 = k_7[A^-][H^+] - k_{-7}[HA] \quad (v7)$$

$$v_8 = (k_8[\text{H}^+] + k'_8)[\text{HA}][\text{B}] \quad (\text{v8})$$

$$v_9 = k_9[\text{H}^+][\text{C}] \quad (\text{v9})$$

Ez az általános modell alkalmas a kétszubsztrátos pH-oszcillátorok kádreaktorban, félig zárt reaktorban és CSTR-ben mutatott dinamikai viselkedésének leírására egyaránt.⁴¹ A modell kémia egyszerűsége világosan jelzi a korlátait is. Az egyes konkrét esetekben fellépő, nem elhanyagolható mellékreakciók, mint a hidrogénion-fogyasztó (R15) reakció a BS-, a jodidion-autokatalitikus folyamatot létrehozó (R17) az IS-, vagy a fényérzékenységet okozó (R31–R33) a HPSF-rendszerben, nem jelenik meg ebben a modellben. A negatív visszacsatolási reakció (R9) itt egyszerű másodrendű reakcióként szerepel. A kísérleti részben egyértelműen megmutattam, hogy azonos alapreakció esetében is a különböző hidrogénion-fogyasztó folyamatok egymástól akár jelentős eltérő viselkedésű rendszereket eredményezhetnek. Láttuk ezt a FIS- és TuIS-, illetve a HPSF- és HPSC-reakciók esetében egyaránt.

Ahhoz, hogy leírjuk a Rábai-féle modell a viselkedését OSFR-ban a megfelelő 2.30 és 2.31–2.33 egyenleteket alkalmazzuk. Ennek is meg van a maga érvényességi határa, hiszen az ionos komponensek transzportjánál nem veszi figyelembe a lokális elektromos tér indukálta migrációjukat. Továbbá a hozzáadott gyenge polielektrolit hatását a 2.47 egyenlet szerinti közelítés segítségével, azaz egy σ paraméter beillesztésével fogom figyelembe venni a (5.12–5.21) egyenletekben. A CSTR-beli egyenletét ennek megfelelően az (5.2–5.6) egyenletek írják le:

$$\frac{d[\text{A}^-]_{\text{cstr}}}{dt} = -k_1[\text{A}^-]_{\text{cstr}}[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k_{-1}[\text{HA}]_{\text{cstr}} + k_0([\text{A}^-]_0 - [\text{A}^-]_{\text{cstr}}) \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HA}]_{\text{cstr}}}{dt} &= k_1[\text{A}^-]_{\text{cstr}}[\text{H}^+]_{\text{cstr}} - k_{-1}[\text{HA}]_{\text{cstr}} - (k_2[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k'_2)[\text{HA}]_{\text{cstr}}[\text{B}]_{\text{cstr}} \\ &+ k_0([\text{HA}]_0 - [\text{HA}]_{\text{cstr}}) \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{H}^+]_{\text{cstr}}}{dt} &= -k_1[\text{A}^-]_{\text{cstr}}[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k_{-1}[\text{HA}]_{\text{cstr}} + (k_2[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k'_2)[\text{HA}]_{\text{cstr}}[\text{B}]_{\text{cstr}} \\ &- k_3[\text{C}]_{\text{cstr}}[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k_0([\text{H}^+]_0 - [\text{H}^+]_{\text{cstr}}) \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\frac{d[\text{B}]_{\text{cstr}}}{dt} = -(k_2[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k'_2)[\text{HA}]_{\text{cstr}}[\text{B}]_{\text{cstr}} + k_0([\text{B}]_0 - [\text{B}]_{\text{cstr}}) \quad (5.5)$$

$$\frac{d[\text{C}]_{\text{cstr}}}{dt} = -k_3[\text{C}]_{\text{cstr}}[\text{H}^+]_{\text{cstr}} + k_0([\text{C}]_0 - [\text{C}]_{\text{cstr}}) \quad (5.6)$$

A gélben kialakuló koncentráció-eloszlást számítására pedig az (5.7–5.11) egyenletek használhatók:

$$\partial_t[\text{A}^-] = -k_1[\text{A}^-][\text{H}^+] + k_{-1}[\text{HA}] + D_{\text{A}^-}\Delta[\text{A}^-] \quad (5.7)$$

$$\partial_t[\text{HA}] = k_1[\text{A}^-][\text{H}^+] - k_{-1}[\text{HA}] - (k_2[\text{H}^+] + k'_2)[\text{HA}][\text{B}] + D_{\text{HA}}\Delta[\text{HA}] \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} \partial_t[\text{H}^+] &= -k_1[\text{A}^-][\text{H}^+] + k_{-1}[\text{HA}] + (k_2[\text{H}^+] + k'_2)[\text{HA}][\text{B}] - k_3[\text{C}][\text{H}^+] \\ &+ D_{\text{H}^+}\Delta[\text{H}^+] \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\partial_t[\text{B}] = -(k_2[\text{H}^+] + k'_2)[\text{HA}][\text{B}] + D_{\text{B}}\Delta[\text{B}] \quad (5.10)$$

$$\partial_t[\text{C}] = -k_3[\text{C}][\text{H}^+] + D_{\text{C}}\Delta[\text{C}] \quad (5.11)$$

A peremfeltételek az OSFR elrendezésnek megfelelően ($x = 0$)-nál Dirichlet-(pl. $[\text{A}^-]_{(x=0)} = [\text{A}^-]_{\text{cstr}}$) a többi határfelületen pedig Neumann-típusú (pl. $(\partial_x[\text{A}^-])_{(x=L_x)} = 0$).

Az egyenletek dimenziómentesítéshez a következő változókat vezetjük be: $a_{\text{cstr}} = [\text{A}^-]_{\text{cstr}}/[\text{A}^-]_0$, $a_{\text{cstr}}^h = [\text{HA}]_{\text{cstr}}/[\text{A}^-]_0$, $h_{\text{cstr}} = [\text{H}^+]_{\text{cstr}}/[\text{A}^-]_0$, $b_{\text{cstr}} = [\text{B}]_{\text{cstr}}/[\text{A}^-]_0$, $c_{\text{cstr}} = [\text{C}]_{\text{cstr}}/[\text{A}^-]_0$, $a = [\text{A}^-]/[\text{A}^-]_0$, $a^h = [\text{HA}]/[\text{A}^-]_0$, $h = [\text{H}^+]/[\text{A}^-]_0$ and $b = [\text{B}]/[\text{A}^-]_0$, $c = [\text{C}]/[\text{A}^-]_0$. Az egyes komponensek diffúziós együtthatóit egyenlőnek tekintetem ($D_{\text{A}^-} = D_{\text{HA}} = D_{\text{B}} = D$) kivéve a hidrogénionokét, amelyet a következő módon fejeztem ki: $D_{\text{H}^+} = \frac{D}{\delta}$. A megfelelő dimenziómentes idő és a térkoordináták a következő összefüggésekkel számíthatók ki: $\hat{t} = tk_0$, $\hat{x} = x\sqrt{k_0/D}$, $\hat{y} = y\sqrt{k_0/D}$. Ezek után a dimenziómentes paraméterek a következőképpen számíthatók ki: $\kappa_1 = k_1[\text{A}^-]_0/k_0$, $\kappa_{-1} = k_{-1}/k_0$, $\kappa_2 = k_2[\text{A}^-]_0^2/k_0$, $\kappa'_2 = k'_2[\text{A}^-]_0/k_0$, $h_0 = [\text{H}^+]_0/[\text{A}^-]_0$, $\kappa_3 = k_3[\text{A}^-]_0/k_0$, $\kappa_3 = k_3[\text{A}^-]_0/k_0$, $a_0^h = [\text{HA}]_0/[\text{A}^-]_0$, $h_0 = [\text{H}^+]_0/[\text{A}^-]_0$, $b_0 = [\text{B}]_0/[\text{A}^-]_0$ és $c_0 = [\text{C}]_0/[\text{A}^-]_0$. Az egyes paraméterek alkalmazott értékének megválasztásakor a következő a kísérleti rendszerekre jellemző adatokat vettem figyelembe: $k_1 = 10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3\text{s}^{-1}$, $k_{-1} = 10^3 \text{ s}^{-1}$, $k_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $[\text{A}^-]_0 = 10 \text{ mM}$, $[\text{A}^-]_0 = 0 \text{ mM}$, $[\text{B}]_0 = 15 \text{ mM}$. Így $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $a_0^h = 0$ és $b_0 = 1.5$ adódik. A további paraméterek κ_2 , κ'_2 és κ_3 értéke függ alkalmazott oxidálószer és inhibitor kémiai jellegétől, azaz viszonylag széles tartományban változhat. Ezeknél jellemzően $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$ és $\kappa_3 = 1 \times 10^3$ értékeket használtam, ahol ettől eltértem az külön jelzem.

A szimulációkban használt „reaktor” vázlatát a 5.54. ábra mutatja. Ebben a dinamikai viselkedés számítására az (5.12–5.21) dimenziómentes egyenletrendszert fogom használni, ahol a hozzáadott gyenge polielektrolit hatását a 2.47 egyenlet szerinti közelítésnek megfelelően a σ paraméter írja le.

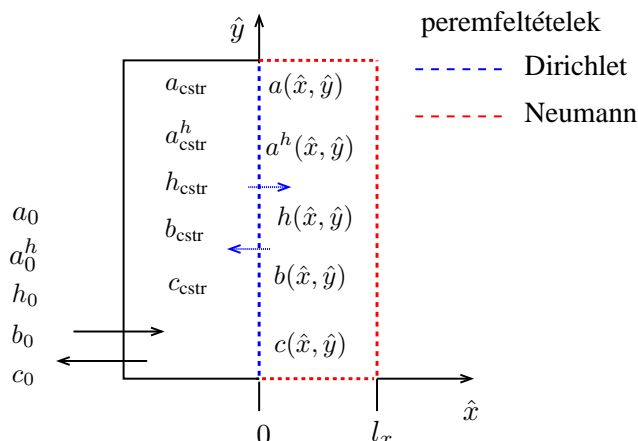
$$\dot{a}_{\text{cstr}} = -\kappa_1 a_{\text{cstr}} h_{\text{cstr}} + \kappa_{-1} a_{\text{cstr}}^h + 1 - a_{\text{cstr}} \quad (5.12)$$

$$\dot{a}_{\text{cstr}}^h = \kappa_1 a_{\text{cstr}} h_{\text{cstr}} - \kappa_{-1} a_{\text{cstr}}^h - (\kappa_2 h_{\text{cstr}} + \kappa'_2) a_{\text{cstr}}^h b_{\text{cstr}} - a_{\text{cstr}}^h \quad (5.13)$$

$$\begin{aligned} \dot{h}_{\text{cstr}} &= \frac{1}{\sigma} (-\kappa_1 a_{\text{cstr}} h_{\text{cstr}} + \kappa_{-1} a_{\text{cstr}}^h + (\kappa_2 h_{\text{cstr}} + \kappa'_2) a_{\text{cstr}}^h b_{\text{cstr}} - \kappa_3 c_{\text{cstr}} h_{\text{cstr}} \\ &+ h_0 - h_{\text{cstr}}) \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\dot{b}_{\text{cstr}} = -(\kappa_2 h_{\text{cstr}} + \kappa'_2) a_{\text{cstr}}^h b_{\text{cstr}} + b_0 - b_{\text{cstr}} \quad (5.15)$$

$$\dot{c}_{\text{cstr}} = -\kappa_3 c_{\text{cstr}} h_{\text{cstr}} + c_0 - c_{\text{cstr}} \quad (5.16)$$



5.54. ábra. A numerikus szimulációkban használt „reaktor” vázlata

$$\partial_t a = -\kappa_1 a h + \kappa_{-1} a^h + \Delta a \quad (5.17)$$

$$\partial_t a^h = \kappa_1 a h - \kappa_{-1} a^h - (\kappa_2 h + \kappa_2') a^h b - \kappa_3 c h + \Delta a^h \quad (5.18)$$

$$\partial_t h = \frac{1}{\sigma} (-\kappa_1 a h + \kappa_{-1} a^h + (\kappa_2 h + \kappa_2') a^h b + \frac{1}{\delta} \Delta h) \quad (5.19)$$

$$\partial_t b = -(\kappa_2 h + \kappa_2') a^h b + \Delta b \quad (5.20)$$

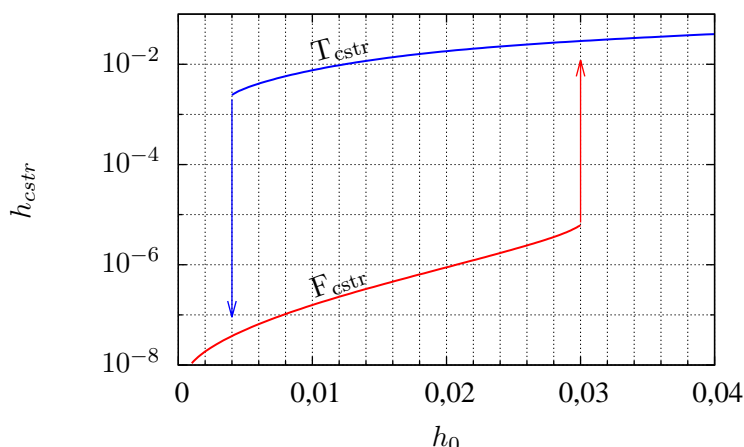
$$\partial_t c = -\kappa_3 c h + \Delta c \quad (5.21)$$

A kísérletekre jellemző módon kontrollparaméterként jellemzően a betáplálási áramban lévő hidrogénion és inhibitor koncentrációkat (h_0 és c_0), a gélvastagságot (l_x), a hidrogénionok relatív diffúziós együtthatóját ($1/\delta$) és az inert gyenge polielektrolit hatását leíró paramétert (σ) alkalmazom.

5.3.2. Az autokatalitikus részrendszer dinamikai viselkedése

Elsőként az autokatalitikus alapreakció (R7–R8) viselkedését mutatom be. Ezek a szimulációk a 5.1.3 fejezetben tárgyalt IS- és BS-reakciókkal végzett kísérletekhez kapcsolhatók, bár az utóbbi esetében a modellben nem szereplő (R15) reakció is lényeges szerepet játszik. A negatív visszacsatolást adó (R8) reakció, illetve a gyenge polielektrolit hatását majd csak ezek után fogom tárgyalni.

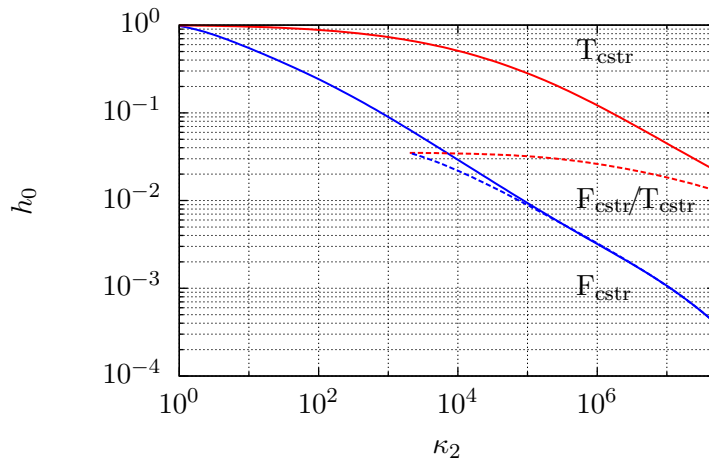
Kezdjük tehát a CSTR dinamika vizsgálatával, amit az 5.12-5.16 egyenletek írnak le, inhibitor, illetve a gyenge polielektrolittól mentes ($c_0 = 0$ és $\sigma = 0$) esetben. Ekkor az autokatalitikus rendszerekre jellemző módon bistabilitás kialakulása figyelhető meg az F_{cstr} és a T_{cstr} stacionárius állapotok között, amint ez a 5.55. ábrán látható. Mivel κ_2, κ_2' aktuális értéke függ alkalmazott oxidálószer és kémiai jellegétől, érdekes megvizsgálni, hogy ezen paraméterek változtatása milyen hatást vált ki



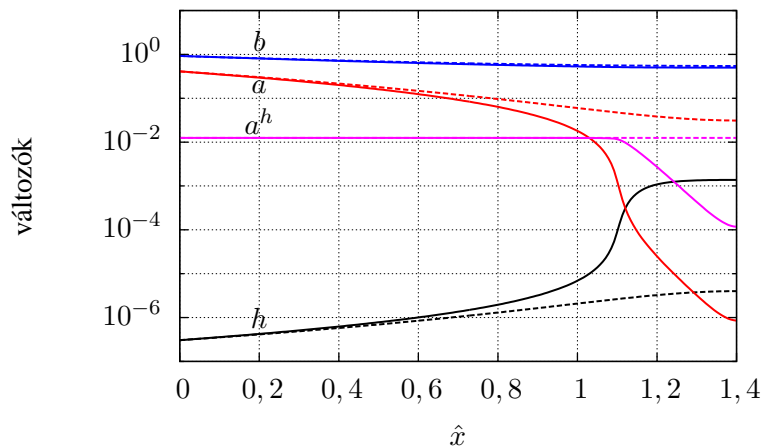
5.55. ábra. A CSTR-ben kialakuló bistabilitás. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$ és $b_0 = 1,5$

a viselkedésre. A szimulációk alapján bistabilitás alakul ki bármely $\kappa_2 \geq 1$ paraméter értéknél ha $\kappa'_2 = 0$, egyre szélesedő h_0 paramétertartományban (5.56. ábra). Az is látható, hogy κ_2 növelésével eltolódik a a bistabilitás paraméter tartomány kisebb h_0 értékek felé. Ez összhangban van a kémiai tapasztalatokkal, mivel például a BS-rendszerben a kísérletek során tipikusan 1–10 mM betáplálási savkoncentrációnál, míg a HPS-reakció esetében ennél egy nagyságrenddel kisebb értékeknél tapasztalható bistabilitás létrejötte. A másodrendű tag megjelenése, $\kappa'_2 > 0$, az F_{cstr} állapot stabilitásának határát kisebb h_0 értékek felé tolja, míg a T_{cstr} állapot stabilitására elhanyagolható hatással van. Ez érthető, hiszen ez a paraméter olyan reakcióhoz tartozik amelynek lényeges hatása a nagy pH-jú F_{cstr} állapotban nyilvánul meg. A továbbiakban gélben kialakuló viselkedést mindig olyan peremfeltételek mentén vizsgáljuk, ahol a CSTR elegye az F_{cstr} állapotban van, azaz gélt friss reaktánsokkal tápláljuk. Fontos megjegyezni, hogy a bistabilitásnál összetettebb viselkedésmód nem jelenik meg a CSTR-ben.

Az OSFR-ban kialakuló dinamikai viselkedést $c_0 = 0$, $\sigma = 0$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$ és $\delta = 1/9$ paramétereknél vizsgáljuk. Ez utóbbi paraméterérték a hidrogénionok gyors diffúzióját reprezentálja. A várható módon két stabil stacionárius állapota (F és M) van a rendszernek amelyeket a 5.57. ábrán mutatok be. Látható, hogy a B oxidálószer térbeli koncentrációeloszlása lényegében azonos, a többi komponensé azonban jelentősen eltér a két állapotban. A két stacionárius állapot stabilitási tartománya átfed, azaz térbeli bistabilitás figyelhető meg. Mindez megfelel az autokatalitikus rendszerek OSFR-ban leírt viselkedésének, melyet a bevezetőben ismerttettem.



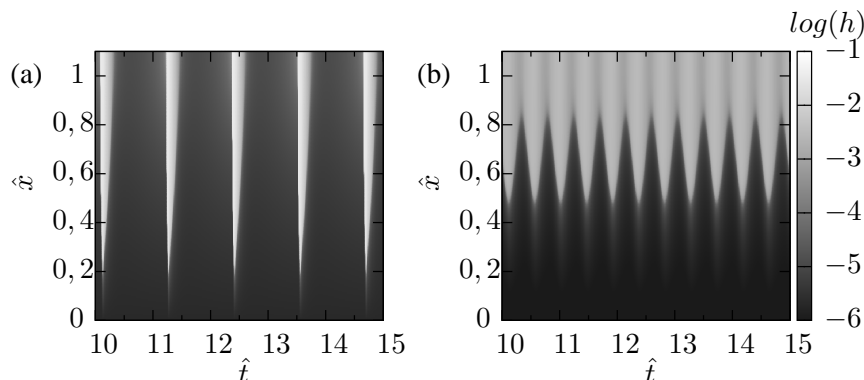
5.56. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi CSTR fázisdiagramja a $\kappa_2 - h_0$ paramétersíkban $\kappa_2' = 0$ (folytonos vonal) és $\kappa_2' = 50$ (szaggatott vonal) esetén. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$ és $b_0 = 1, 5$



5.57. ábra. Az \hat{x} tengely mentén kialakuló stabil stacionárius koncentráció profilk, $l_x = 1, 4$ és $h_0 = 0, 0125$ paramétereknél. A szaggatott vonalak az F, folytonosak pedig az M állapotot mutatják. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa_2' = 50$, $b_0 = 1, 5$ és $\delta = 1/9$

Kísérletesen és elméletileg is alátámasztott, hogy az autokatalitikus speci-es gyorsabb diffúziója OSFR-ban oszcillációs viselkedés kialakulásához vezet-het.^{63,64,82} Ebben a modellben azonban mindjárt két eltérő karakterű oszcillációs viselkedésforma is megjelenik (5.58. ábra). Az F' típusnál nagy amplitúdójú perio-

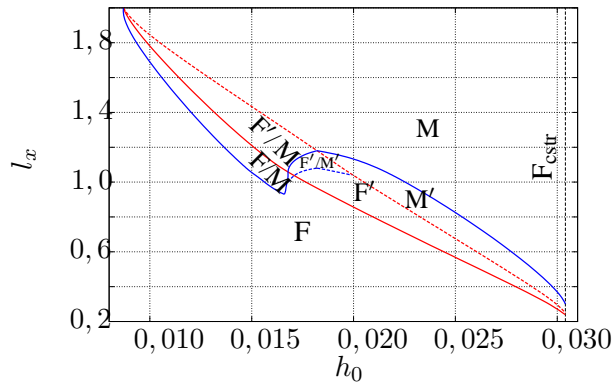
dikus koncentrációoszilláció alakul ki a gél teljes terjedelmében, kivéve természetesen a CSTR/gél határfelületet közeli területet ($\hat{x} \sim 0$). Az M' típusú oszcilláció so-



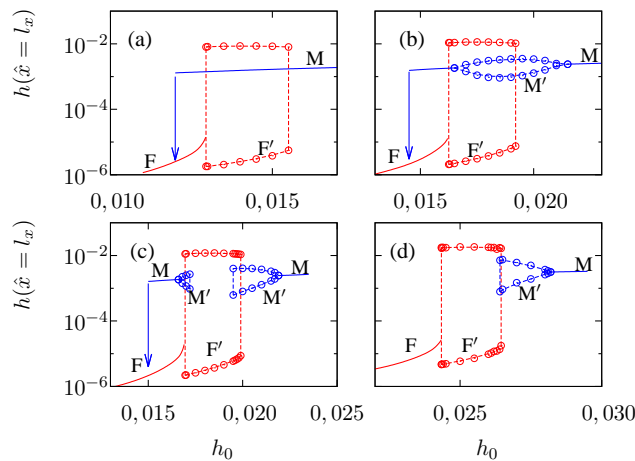
5.58. ábra. A gélben kialakuló periodikus viselkedésformák F' (a) és M' (b) idő-tér ábrázolása. A szimulációkhoz használt paraméterek: $l_x = 1,1$ és $h_0 = 0,018$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$

rán a gél belső részén csak kis amplitúdójú koncentrációváltozások figyelhetők meg, az M állapotra jellemző frontpozíciója periodikusan változik az \hat{x} koordináta mentén. Ezt a kétféle oszcillációt az IS rendszeren végzett kísérletekben is megfigyeltük (5.15. és 5.16. ábrák). Kialakulásukat egy részletes modell vizsgálatával szimulációkban is megmutatta Boissonade.¹⁴¹ Az (R7-R8) rendszer OSFR fázisdiagramja a gélvastagság (l_x) és a betáplálási savkoncentráció (h_0) paraméterek terében a 5.59. ábrán látható. Ez azért is érdekes mert a gélvastagság szerepét kísérletesen nehéz finom felbontásban vizsgálni. Látható, hogy a bistabilitás viszonylagosan nagyobb, oszcilláció pedig kisebb l_x értékeknél alakul ki. Ez pont az ellenkezője annak amit a szintén hidrogénion-autokatalitikus, de nem (R7-R8) mechanizmusú, CT-reakció vizsgálata során tapasztalhatók.¹⁵⁴ A 5.59. ábrán látható fázisdiagram meglehetősen összetett viselkedésről árulkodik szemben a CSTR-re jellemző egyszerű bistabilitással. Ennek megértésben a 5.60. ábrán látható négy bifurkációs diagram segíthet. Ezekben a CSTR/gél határfelülettől legtávolabbi pontban ábrázolom $h(\hat{x} = l_x)$ -et a kontrollparaméter, h_0 függvényében.

Kezdjük $l_x = 1,4$ -nél (5.60.a ábra), ami a fázisdiagram szerint a nagyobb gélvastagságra jellemző viselkedést mutatja. Látható, hogy $h_0 = 0,011$ -nél az F az egyetlen stabil állapota rendszernek egészen $h_0 = 0,01294$ -ig, ahol véges amplitúdójú F' oszcilláció jelenik meg. Az F' állapot $h_0 = 0,0155$ -ig stabil, ahol az M állapotra ugrik a rendszer. Csökkentve h_0 értékét az M állapot $h_0 = 0,0120$ -ig stabil, ahol az F állapotba jut a rendszer. Ez azt jelenti, hogy bistabilitás van az F és M,



5.59. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi OSFR fázisdiagramja a h_0 - l_x paramétersíkban. Itt F, M, F' és M' a stabil stacionárius, illetve az oszcillációs állapotokat jelöli. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$



5.60. ábra. Bifurkációs diagramok $l_x = 1,4$ (a), $l_x = 1,1$ (b), $l_x = 1,05$ (c) és $l_x = 0,6$ (d) paramétereknél. A piros és a kék folytonos vonalak az F és M állapotokat, a szaggatott vonalak körökkel pedig az oszcillációk amplitúdóját mutatják. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$

illetve az F' és M állapotok között.

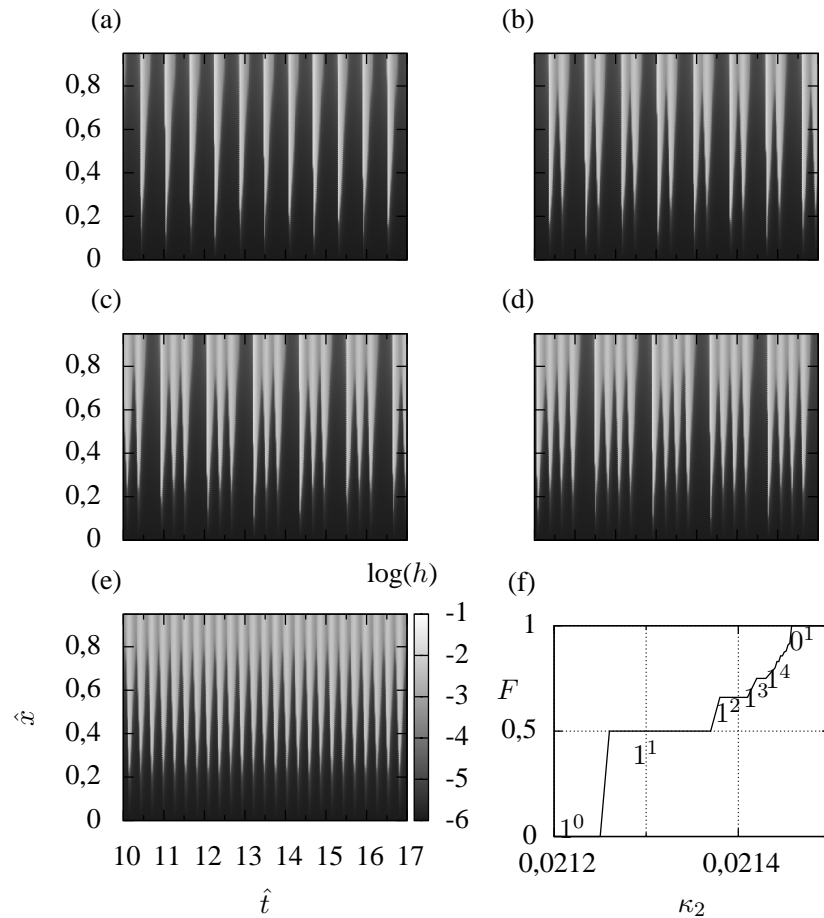
A gélvastagságot csökkentve, $l_x = 1,1$ -nél (5.60.b ábra) tovább gazdagodig a

dinamikai viselkedés: az F állapot $h_0 = 0,0162$ -ig stabil ahol megjelenik az F' oszcilláció. Ezután $h_0 = 0,0193$ -nál egy éles átmenet során az M' állapotba jut a rendszer. A monostabil M állapotból indulva (pl. $h_0 = 0,230$), h_0 csökkentése során $h_0 = 0,0215$ -nál szuperkritikus Andronov–Hopf-bifurkáció következik be. A M' állapotból $h_0 = 0,0165$ -nál ismét egy szuperkritikus Andronov–Hopf-bifurkációval vissza jut a rendszer az M állapotba. Az M állapotból az F állapotba történő ugrás $h_0 = 0,0145$ -nál következik be. Látható, hogy a két oszcillációs állapot stabilitási tartománya átfed, azaz a rendszer biritmiticitást mutat. Az 5.58. ábrán bemutatott szimulációk itt a biritmiticitás tartományában mutatják az oszcillációkat.

Tovább bonyolódik a rendszer viselkedése $l_x = 1,05$ -nál (5.60.c ábra). Itt h_0 növelése vagy csökkentése során az előzőekben látott bifurkációs szekvencia figyelhető meg, $F \leftrightarrow F' \leftrightarrow M' \leftrightarrow M$. Az F' és M' állapotok között átfedés alakul ki a $0,0159 < h_0 < 0,02$ tartományban. Érdekes jelenség látható a $0,0150 < h_0 < 0,0166$ tartományban, ahol nem csak az F vagy F' állapotok stabilak, hanem az M és M' állapotok is. Azonban itt az utóbbi állapotok nem érhetők el h_0 változtatásával, csak egy megfelelő véges perturbációval. Ebben a tartományban az M és M' izolált állapotokként vannak jelen.

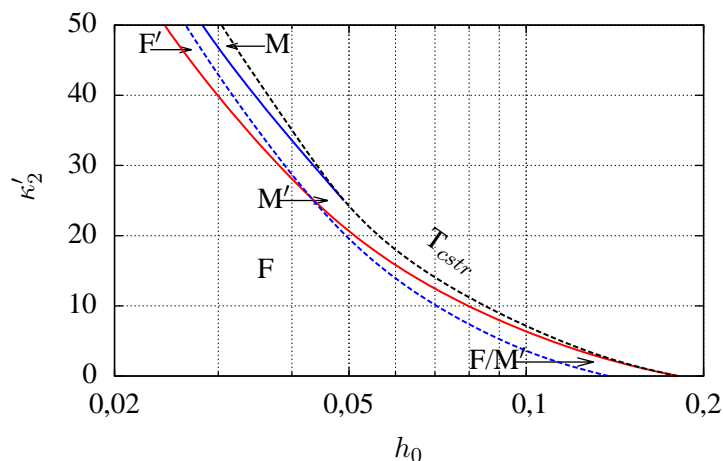
Kisebb l_x értékeknél, például $l_x = 0,6$ -nál (5.60.d ábra) h_0 csökkentése és növelése során egyaránt a $F \leftrightarrow F' \leftrightarrow M' \leftrightarrow M$ bifurkációs sorrend tapasztalható. Itt nincs átfedés az F' és M' állapotok között, de az átmenet során kevert módusú oszcillációk jelennek meg: egy nagy amplitúdójú ciklust egy vagy több kis amplitúdójú követ. Ezt a dinamikai viselkedés általában jellemző az F'-ből M'-ba való átmenetnek (5.61.a-c ábra). Az irodalomban bevett L^S jelölést használva, ahol L és S a nagy, illetve kis amplitúdójú oszcillációk számát jelöli a következő szekvencia figyelhető meg a kontrollparaméter változtatásával: $1^0, 1^1, 1^2, \dots, 1^{11}, 0^1$. Ezt a viselkedést a tüzelési számmal F szokás jellemezni, amit az $F = S/(L+S)$ képlet definiál. A tüzelési számot a kontrollparaméter függvényében ábrázolva az „ördög lépcsője” rajzolódik ki (5.61.d ábra), amelyen úgy juthatunk 0-tól 1-ig, hogy csak nulla összhosszúságú részeken kell felfelé mászni.¹⁵⁵ Az itt láthatóhoz hasonló összetett oszcillációs viselkedést kísérletekben is megfigyeltünk amikor az IS-reakciót OSFR-ban vizsgáltuk (5.17. ábra).

Annak érdekében, hogy kiderítsük ennek komplex viselkedésnek az eredetét megvizsgáltuk az (R8) reakció sebességi egyenletében szereplő másodrendű kinetikai tag, κ'_2 szerepét. Azt a tartományát választottuk erre, ahol mind a kétféle oszcillációs viselkedés megfigyelhető (pl. $l_x = 0,6$ -nál). A κ'_2 paraméter hatását bemutató nemegyensúlyi fázisdiagram a 5.62. ábrán látható. Itt azt figyelhetjük meg, hogy κ'_2 csökkentése során az F_{cstr} és M' állapotok stabilitásának határa nagyobb h_0 értékek felé tolódik nagyjából egymással párhuzamosan. Az F' és az M állapotok eltűnnek $\kappa'_2 = 25$ értéknél, tehát az F' típusú oszcilláció csak κ'_2 egy kritikus értéke felett jelenik meg. A $\kappa'_2 = 25$ paraméter értéknél jellemző dinamikai viselkedést bemutató bi-

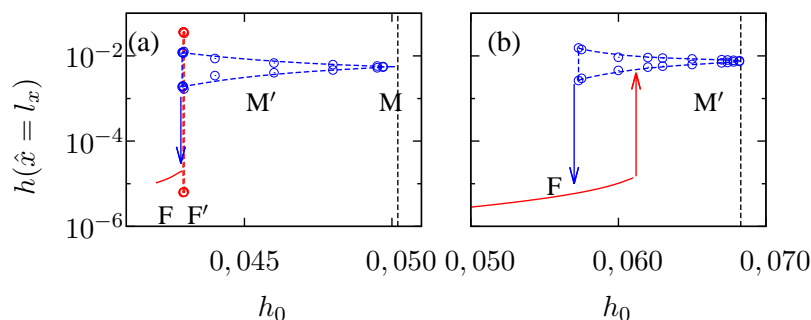


5.61. ábra. Az F' és M' állapotok közötti átmenet jellemző idő-tér ábrái ($l_x = 0,95$): F' (a) 1^1 (b), 1^2 (c), 1^3 (d) M' (e), sorrendben a következő h_0 értékeknél (0,0212, 0,02130, 0,02140, 0,02142, 0,02146). A tüzelési szám ábrázolása h_0 függvényében (f). A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$

furkációs diagram a 5.63.a ábrán látható. Tovább csökkentve κ' értékét, pl. $\kappa'_2 = 15$, már csak az F és az M' állapotok vannak jelen és ezek stabilitási tartománya részben átfed (5.63.b ábra). Az $M' \rightarrow F$ átmenet közelében komplex oszcilláció, illetve kaotikus viselkedés alakul ki (5.64. ábra). A szimulációk szerint $h_0 = 0,0595$ -nél (5.64.a ábra) még egyszerű oszcilláció látható, amely perióduskettőzésen megy át $h_0 = 0,0585$ -nél (5.64.b ábra) és végül $h_0 = 0,0575$ -nél kaotikussá válik (5.64.c ábra). A kaotikus viselkedés jellemzésére a Lorenz-leképezést használtam, ehhez a $h(x = 0,15)$ adatokat használtam fel (5.64.d ábra). Ez az egydimenziós leképezés



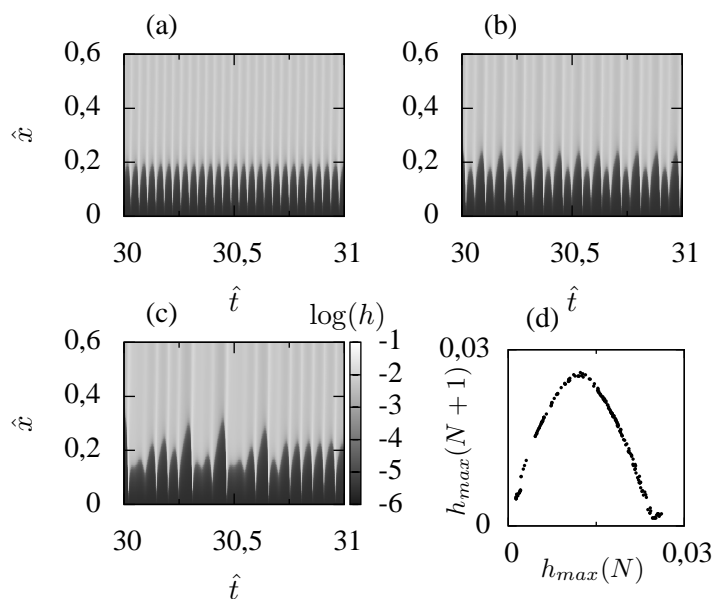
5.62. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi OSFR fázisdiagramja a h_0 - κ_2' paramétersíkban. A szimulációkhoz használt paraméterek: $l_x = 0,6$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$



5.63. ábra. Bifurkációs diagramok $\kappa_2' = 25$ (a) és $\kappa_2' = 15$ (b) paramétereknél. A piros és a kék folytonos vonalak az F és M állapotokat, a szaggatott vonalak körökkel pedig az oszcillációk amplitúdóját mutatja. A szimulációkhoz használt paraméterek: $l_x = 0,6$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $b_0 = 1,5$ és $\delta = 1/9$

az $N + 1$ -edik maximumot mutatja az N -edik maximum függvényében.

Hátramaradt még a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatójának, azaz a δ paraméter szerepének vizsgálata. Amint azt a bevezetőben tárgyaltam a kísérletesen és elméletileg is alátámasztott tény, hogy az aktivátornak a többi komponenshez mért gyorsabb diffúziója oszcillációs instabilitást okozhat.^{63,64,82} Amennyiben a vizes közegű reagáló elegyben nincsenek jelen gyenge elektrolitok és az ionerősség nagy feltehetjük, hogy a hidrogénionok diffúziója jelentősen gyorsabb a többi

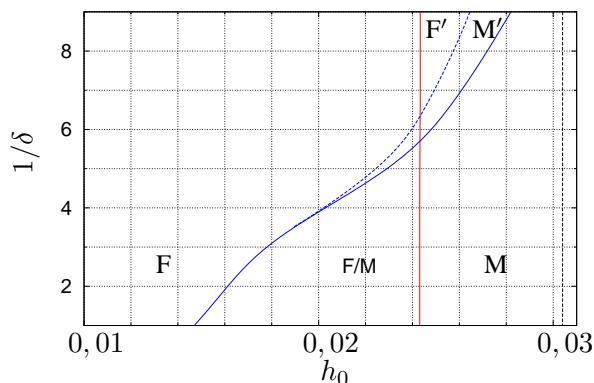


5.64. ábra. Az egyszerű oszcillációs viselkedés kaotikussá válását bemutató idő-tér ábrák $h_0 = 0.0595$ (a), $h_0 = 0.0585$ (b), $h_0 = 0.0575$ (c) paramétereknél. A (d) ábra a Lorenz-leképezést mutatja $h_0 = 0.575$ -nél. A szimulációkhoz használt paraméterek: $l_x = 0.6$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 15$, $b_0 = 1.5$ és $\delta = 1/9$

komponenshez mérten. Érdekes kérdés, hogy mekkora különbség szükséges a diffúziós együtthatókban az oszcillációs viselkedés kialakulásához. Ezt az $1/\delta$ paraméter csökkentésével vizsgáltuk. Azt lehet látni (5.65. ábra), hogy egy kritikus érték ($1/\delta \sim 5$) alatt megszűnik mind a kétféle jellegű oszcilláció és az autokatalitikus rendszerekre jellemző stacionárius állapotok közötti térbeli bistabilitás alakul ki. Ez egybevág az IS-reakcióban kísérletekben megfigyelt dinamikai viselkedésnek.¹⁴⁷

Az általunk vizsgált reakciók komponenseinek diffúziós együtthatóit figyelembe (5.1. táblázat) véve az $1/\delta$ értéke éppen meghaladja ezt a kritikus szintet, pl. $D_{H^+}/D_{HSO_3^-} = 6$. Ezek alapján érthetővé válik, hogy hidrogénionok gyorsabb diffúziójából eredő gazdag dinamikai viselkedés kísérletes megfigyelése nem egyszerű feladat, hiszen az akár az indikátor vagy inert közegként használt gél protonálódása lecsökkentheti a hidrogénionok látszólagos diffúziós együtthatóját a kritikus határérték alá. Ezt alátámasztja a Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszéken készült friss mérésorozat is, amely szerint már agarózgélben is jelentősen lecsökken a hidrogénionok effektív diffúziós együtthatója¹⁴²

Amennyiben tehát a hidrogénionok diffúziós együtthatója közel azonos a többi komponensével a dinamikai viselkedés bistabilitásra egyszerűsödik le. A 5.66. ábra



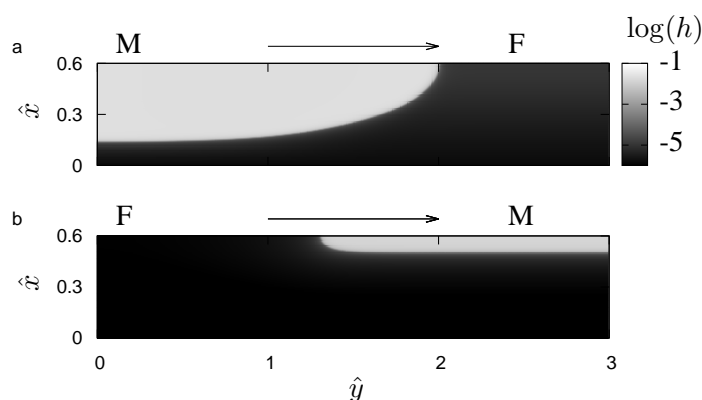
5.65. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi OSFR fázisdiagramja a h_0 - $1/\delta$ paramétersíkban. A szimulációkhoz használt paraméterek: $l_x = 0,6$, $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$ és $b_0 = 1,5$

5.1. táblázat. Ionok diffúziós együtthatói 25°C-on¹⁵⁶

Ion	$D/10^{-5}\text{cm}^2\text{s}^{-1}$
H ⁺	9,31
Na ⁺	1,34
K ⁺	1,96
Br ⁻	2,08
I ⁻	2,04
BrO ₃ ⁻	1,48
IO ₃ ⁻	1,08
[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	0,73
HCO ₃ ⁻	1,18
SO ₃ ²⁻	0,96
HSO ₃ ⁻	1,54

a binstabilitás tartományában megfelelő perturbációval előállított frontokat mutatja be. Jól látható, hogy a front profilja eltérő amikor az M állapot terjeszkedik az F rovására, illetve az ellenkező esetben. A leglátványosabb eltérés a savas zóna (nagy h érték) szélességében jelentkezik. Összehasonlításként a 5.1. és 5.28.a ábrákon látható kísérletekben rögzített felvételekhez érdemes visszalapozni.

Fontosnak tartom végül újra kiemelni, hogy az itt bemutatott szimulációk szerint homogén körülmények között (CSTR-ben) legfeljebb binstabilitást mutató au-

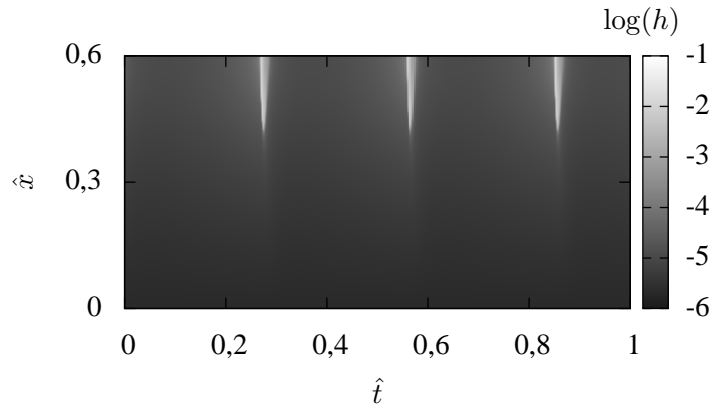


5.66. ábra. Mozgó frontok kétdimenziós szimulációja az (R7–R8) rendszerben. A mozgás irányát a nyilak jelölik, azaz a felső képen az M állapot terjeszkedik az F rovására, az alsón pedig fordítva. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa_2' = 50$, $b_0 = 1,5$, $l_x = 0,6$, $\delta = 1$, $h_0 = 0,0240$ (felső kép) és $h_0 = 0,0150$ (alsó kép)

tokatalitikus reakciórendszer (R7–R8), OSFR-ban lenyűgözően gazdag viselkedést mutat: a térbeli bistabilitás mellett, különböző jellegű oszcillációkat, biritmiticitást, kevert módusú, összetett és kaotikus oszcillációkat egyaránt meg lehet figyelni. Mindezek kiváltó oka az eltérő sebességű diffúziós anyagtranszport és a nemlineáris kinetika összjátéka. A következőkben tovább gazdagítjuk a kinetikát az (R9) reakció bekapcsolásával és az aktivátor immobilis komplexképzővel történő megkötésével.

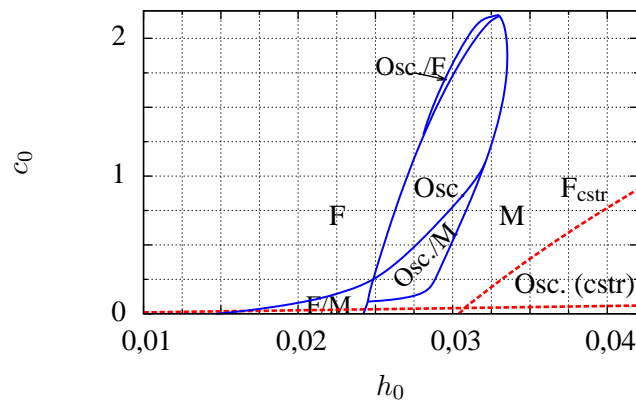
5.3.3. Kétszubsztrátos pH-oszcillátorok viselkedése nyitott gélreaktorokban

Kiindulási pontként feltesszük, hogy $\delta = 1$, azaz a rendszer $c_0 = 0$ -nál csak térbeli bistabilitást mutat. Ez feltevés összhangban van a a FIS-, TuIS-, HPSF-, HPSC- és BSF-rendszerekben született kísérleti megfigyelésekkel egyaránt, hiszen az alkalmazott körülmények között inhibitor mentes esetben mindig csak bistabilitást tapasztaltunk. A C komponens által kiváltott (R9) reakciótól azt várjuk, hogy ugyanúgy periodikus viselkedést hoz létre a gélben mint az jól ismert CSTR-ben. Megfelelő c_0 értékeknél ki is alakul a periodikus viselkedés, a 5.67. ábrán látható módon. Az nagy amplitúdójú oszcillációk a gél belső részén alakulnak ki. A kétdimenziós szimulációkban az \hat{y} tengely mentén nem tapasztalható fáziseltolódás azaz nem alakulnak ki hullámok. A kísérletekben azonban a gél pereme, ami nincs kapcsolatban a CSTR elegyével, illetve gélmátrixban lévő egyenetlenségek elegendő



5.67. ábra. A Rábai-féle modellben inhibitor jelenlétében fellépő oszcillációk tér-idő ábrázolása. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$, $l_x = 0,6$, $h_0 = 0,0270$, $c_0 = 0,5$, $\sigma = 1$ és $\delta = 1$

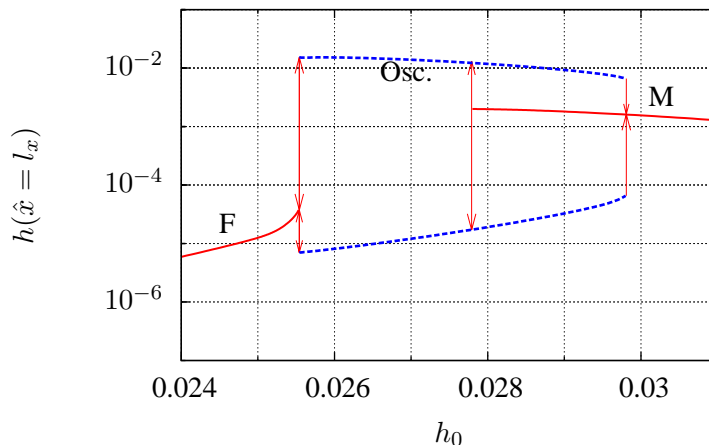
perturbációt adhatnak a hullámok kialakulásához. A Rábai-féle modell nemegyen-



5.68. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi fázisdiagramja a h_0 - c_0 paraméterek terében. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $l_x = 0,6$, $b_0 = 1,5$, $\sigma = 1$ és $\delta = 1$

súlyi fázisdiagramja OSFR-ban a jól ismert kereszt alakú elrendezést mutatja. A c_0 paraméter értékének növelése a térbeli bistabilitás tartományának összeszűkülését okozza és elvezet az oszcillációk megjelenéséhez. A fázisdiagramon megfigyelhe-

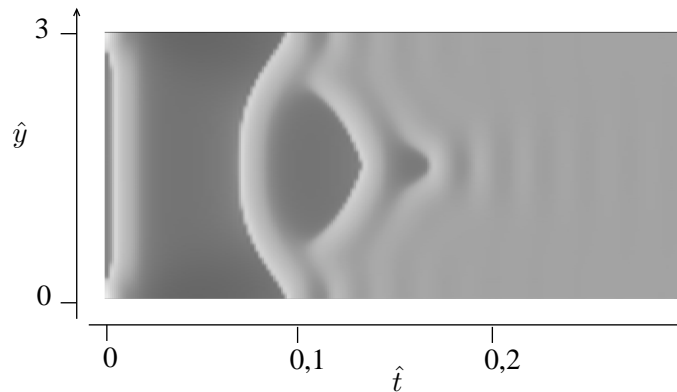
tők egy szubkritikus régiók is ahol az oszcilláló állapot átfedésben van az F, illetve az M állapotokkal. A 5.69. ábrán látható bifurkációs diagram $c_0 = 0,5$ -nél mutatja



5.69. ábra. A Rábai-féle modell bifurkációs diagramja $c_0 = 0,5$ -nél. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $l_x = 0,6$, $b_0 = 1,5$, $\sigma = 1$ és $\delta = 1$

be a dinamikai viselkedést. Az F állapottól indulva ebben a stabil állapotban marad a rendszer $h_0 = 0,0255$ -ig, ahol véges amplitúdójú oszcillációk jelennek meg. Egy az ábrán nem látható szűk tartományban bistabilitás van az F és az oszcilláló állapot között. Ez azt mutatja, hogy szubkritikus Hopf bifurkáció történik ezen a ponton. Az oszcilláló állapot $h_0 = 0,0298$ -ig stabil ahol egy hirtelen ugrással az M állapotba jut a rendszer. Csökkentve a h_0 paraméter értékét az M állapot stabil $h_0 = 0,0278$ -ig, azaz bistabilitás lép fel az M és az oszcilláló állapot között. Ebben a régióban egy alkalmas perturbációval front hozható létre a két állapot között, a HPSF-rendszerben (5.38.c és d ábrák) tapasztaltakhoz hasonlóan.

A szimulációk rámutattak a gélvastagság és a negatív inhibíció hatása közötti kapcsolatra is. Azonos c_0 paraméter értéknél növelve l_x értékét a $h(\hat{x})$ profil maximuma csökken, a az inflexiós pont, azaz a frontpozíciója (d) eltolódik $x = l_x$ irányába és a h elvonása egyre intenzívebbé válik az $x > d$ régióban (5.71.a ábra). Amint azt a 5.1.1. részben bemutattam egy autokatalitikus rendszerben d értékét a diffúziós anyagtranszport és a lokális kinetika aránya szabja meg (5.1 egyenlet), ezért az független l_x -től. Ez tapasztalható a Rábai-féle modellel végzett szimulációk során is $c = 0,70$ -nál (5.71.b ábra). Azonban $c_0 > 0$ -nál a d növekszik l_x -el amíg el nem ér egy aszimptotikus értéket. Az M állapot stabilitási tartományának közelében (a $d(l_x)$ görbék induló pontja) d értéke közel esik l_x -éhez, azaz a frontpozíció az fal közlében lesz. Később látni fogjuk, hogy ezzel összhangban a mintázatok is

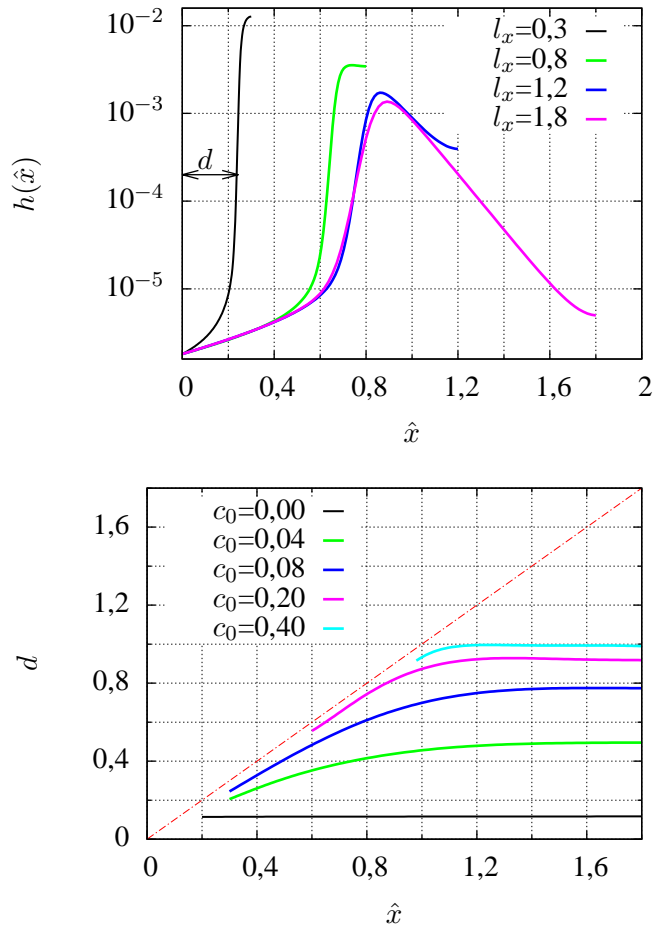


5.70. ábra. Mozgó front idő-tér ábrája az oszcilláló és az M állapot között. A szimuláció során az oszcilláló állapotot $\hat{t} = 0$ -nál a két szélén ($0 \leq \hat{y} \leq 0,12$ és $2,88 \leq \hat{y} \leq 3,0$) egy-egy savas perturbációval zavartuk meg. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $l_x = 0,6$, $\delta = 1$ és $h_0 = 0,0295$

jellemzően a gél belső régiójában alakulnak ki.

A gélvastagság alapvető dinamikai szerepét mutatja a 5.72. ábra. Látható, hogy az adott körülmények között $l_x < 1$ -nél bistabilitás, felette pedig oszcillációs viselkedés alakul ki. Egy minimális gélvastagság alatt azonban már csak az F állapot stabil, köszönhetően a Dirichlet-peremfeltételnek. Nagyon vékony gélben a CSTR és a gél közötti gyors anyagcsere miatt a gélben sem történhet számottevő kémiai átalakulás. A vastagság növelése az oszcillációk megjelenését és egyre komplexebbé válását is okozza (5.73. ábra). Ez a fajta összetett oszcillációs viselkedés olyan rendszerekre jellemző ahol a nagy amplitúdójú oszcillációk mellett egy újabb Andronov–Hopf-bifurkáció történik a bistabil alrendszer egyik ágán.¹⁵⁷ Ennek a dinamika viselkedésmódnak a közelében káosz kialakulása is várható, de ezt itt nem tapasztaltuk.

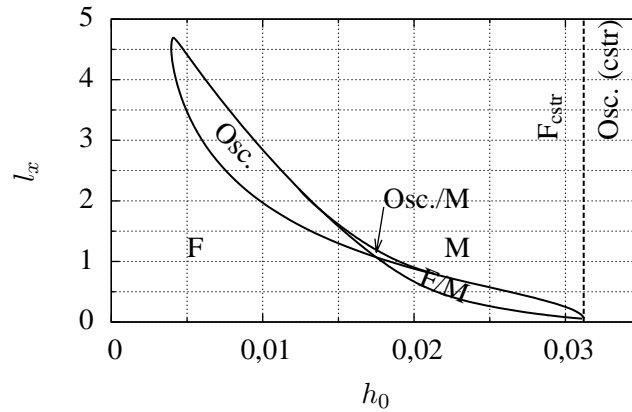
A hozzáadott gyenge polielektrolit (például NaPAA) hatását a Lengyel–Epstein féle közelítést (2.47 egyenlet) használva a σ paraméter veszi figyelembe. A 5.74. ábrán a Rábai-féle modell fázisdiagramja a $h_0 - \sigma$ paraméterek terében látható $c_0 = 0,5$ -nél. A 5.69. ábrán $\sigma = 1$ -nél már tárgyaltam a dinamikai viselkedést, amivel kvalitatíve megegyező tapasztalható egészen $\sigma = 5$ -ig. Az egyik legszembevetőbb változás, hogy az oszcillációk paramétertartománya fokozatosan szűkül σ növelésével. A fázisdiagramon látható, hogy $\sigma \approx 1,2$ felett stacionárius mintázatok is kialakulhatnak, ez az állapot azonban nem érhető el h_0 paraméter folytonos változtatásával. A stacionárius mintázatok izolált állapotként jelennek meg, azaz csak megfelelő véges perturbációval érhető el. Fontos kiemelni, hogy $\sigma = 1$ -nél még nem alakulnak ki stacionárius mintázatok, azaz szükség van az aktivátor lassúbb



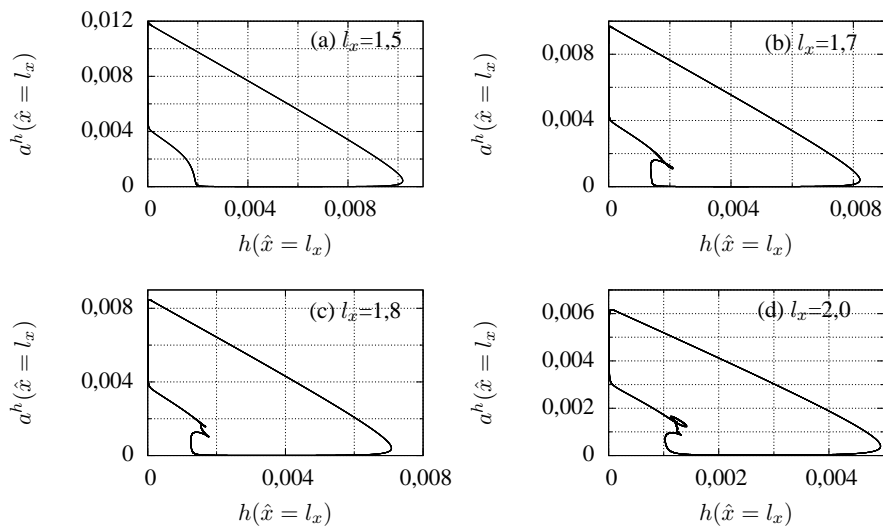
5.71. ábra. Az M állapothoz térbeli koncentráció profil (h) különböző gélvastagságoknál $c_0 = 0,08$ paraméter mellett (a) és a h profil inflexiós pontjához tartozó pozíció (d) változása a c_0 paraméterrel. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa_2' = 50$, $b_0 = 1,5$, $l_x = 0,6$, $\delta = 1$ és $h_0 = 0,0250$

diffúziójára.

Lényeges változás történik $\sigma = 5$ -nél, mert e felett a mintázatok monostabil régióként is megjelennek. Két tipikus spontán kialakuló mintázat képét mutatja a 5.75. ábra $\sigma = 20$ -nál. A mintázatok megjelenhetnek M állapotú foltokként a zömében F állapotú gélben, vagy fordítva, de mindkét esetben a gél belsejében, falhoz közeli régióban. A szimulációval kapott képeket a TuIS-rendszerben gyűrű alakú OSFR-ban rögzített képekkel (5.28.c ábra) összevetve látható, hogy ez egybevág a kísérleti megfigyelésekkel. A 5.75. ábrán látható mintázatokhoz tartozó koncentráció profilokat mutatja be az \hat{y} tengely mentén a 5.76. ábra. Ezen látható, hogy a

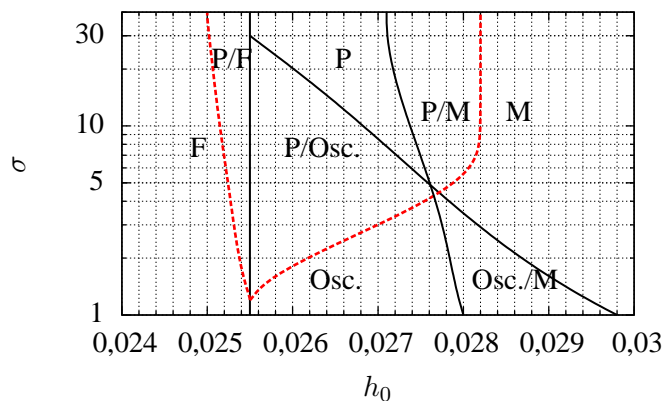


5.72. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi fázisdiagramja a $h_0 - l_x$ paraméterek terében. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$ and $c_0 = 0,08$

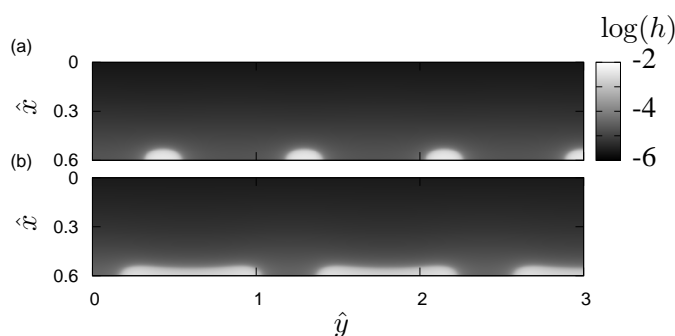


5.73. ábra. Komplex oszcillációs viselkedés trajektóriái által befutott határciklusok levetítése a $h(\hat{x} = l_x) - a^h(\hat{x} = l_x)$ síkra l_x növelése során. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,08$, $c_0 = 0,0125$

lokálisan termelődő hidrogénionok által kialakított régiókat nagy A^- és HA koncentrációjú domének veszik körül. Az oxidálószer (B) és a hidrogénion-fogyasztó reakciót adó komponens (C) koncentrációjának változása nem számottevő, ez arra

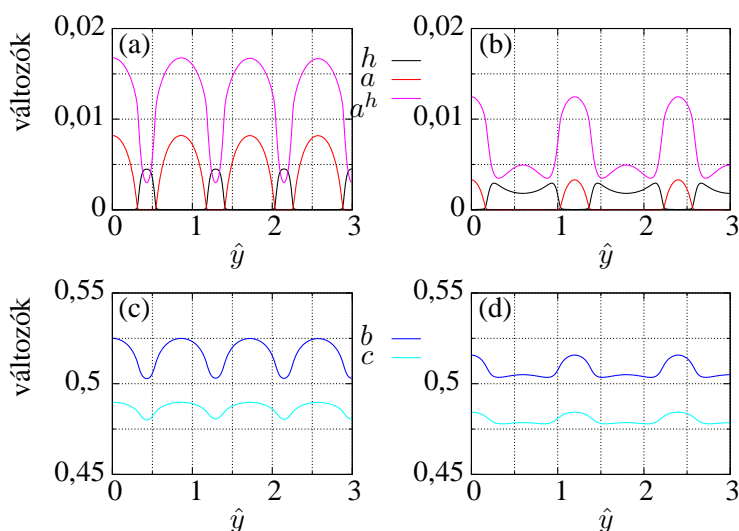


5.74. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi fázisdiagramja a $h_0 - \sigma$ paraméterek terében. Az ábrán F, M, Osc. és P az F, M és az oszcilláló állapotok, illetve a stacionárius mintázatok stabilitási tartományát jelöli. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $l_x = 0,6$, $b_0 = 1,5$ and $c_0 = 0,5$



5.75. ábra. A Rábai-féle modellel végzett szimulációk során kapott stacionárius mintázatok. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $\sigma = 20$, $l_x = 0,6$, $h_0 = 0,0270$ (a) és $h_0 = 0,0282$ (b)

mutat rá, hogy ezek a változók akár ki is küszöbölhetőek a modell esetleges egyszerűsítése során. Az \hat{x} tengely mentén két jellemző \hat{y} helyen, a savas foltnál, illetve a két folt közötti zónában kialakuló profilok nagy mértékben hasonlítanak az autokatalitikus alrendszer F és M profiljaira (5.57. ábra). Itt megint csak azt látjuk, hogy B és C esetében alig észlelhető különbség a két különböző állapothoz tartozó \hat{y} pontban lévő koncentrációeloszlásoknál. A savas foltokban H^+ autokatalitikus

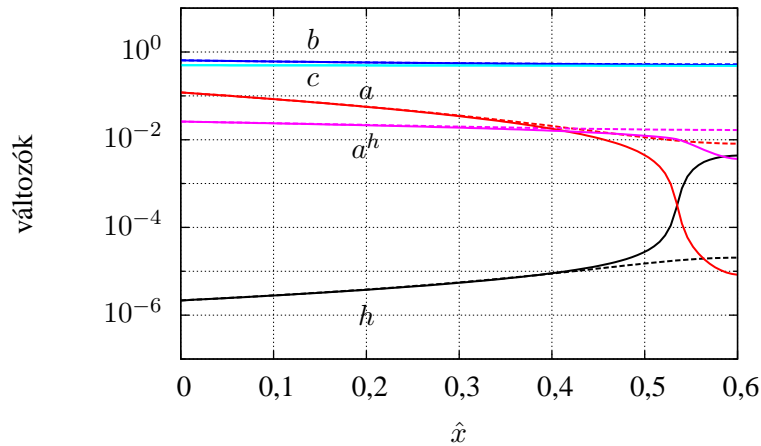


5.76. ábra. A Rábai-féle modellel végzett szimulációk során kapott stacionárius mintázatokhoz (5.75. ábra) tartozó koncentráció profilok $\hat{x} = l_x$ -nél. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa_2' = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $\sigma = 20$, $l_x = 0,6$ $h_0 = 0,0270$ (a-c) és $h_0 = 0,0282$ (b-d)

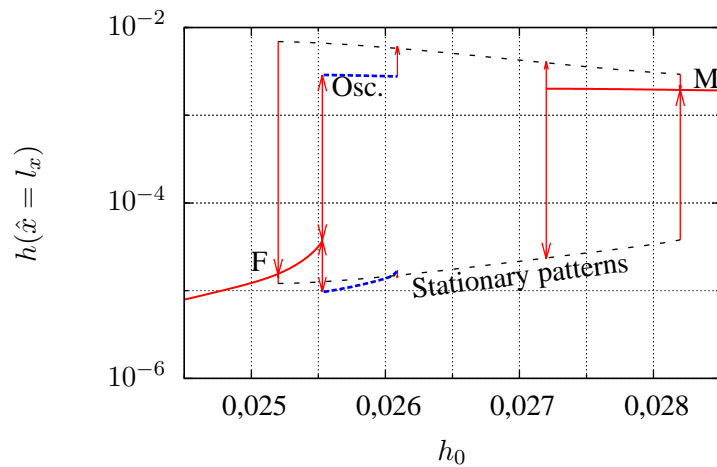
termelődése együtt jár A^- és HA fogyasztásával.

A $\sigma = 20$ -nál jellemző bifurkációs diagram (5.78. ábra) szerint az F állapot $h_0 = 0,0255$ -ig stabil, ahol megjelenik az oszcillációs állapot. Ez $h_0 = 0,02609$ -ig marad stabil, ahol megjelennek az M állapotú stacionárius foltok a 5.79.a ábrán látható átmenet során. A mintázatok $h_0 = 0,0282$ -ig stabilak ahol a rendszer eléri az M állapotot. Innen h_0 csökkentésével csak $h_0 = 0,0272$ -nél keletkeznek mintázatok, ezt az átmenet mutatja a 5.79.b idő-tér ábra. A stacionárius struktúrákkal jellemzett állapot $h_0 = 0,0252$ -ig marad fenn. Ebből az is látszik hogy ez utóbbi állapot bistabilitást mutat az F, M és az oszcillációs állapottal egyaránt. Az oszcilláló, illetve az M állapotból létrejövő mintázatok (5.79.a és b) jellegében nincs lényeges különbség. A 5.75. ábrán látható struktúrák közötti folyamatos átmenetet pedig a 5.79.c ábra mutatja. Az oszcillációs viselkedés megszűnik $\sigma = 30$ felett.

A szimulációkban azt tapasztaltuk, hogy $\sigma = 6$ paraméterérték közelében komplex dinamikai jelenségek alakulnak ki (5.80. ábra). Ezekben keveredik a stacionárius és az oszcilláló jelleg, mint ahogy ez ismert a Turing- és az Andronov-Hopf-bifurkációk kölcsönhatása során.¹⁵⁸ A 5.80.a ábrán látható pulzáló és oszcilláció viselkedés keveredése hasonló ahhoz, amit a BSF rendszerben Ca-EDTA jelenlétében tapasztaltunk (5.80.b és e ábrák). A 5.80.b ábrán lokalizált aperiodikus mozgást végző M állapotú foltok jellemzik a viselkedést, amihez hasonlót nem



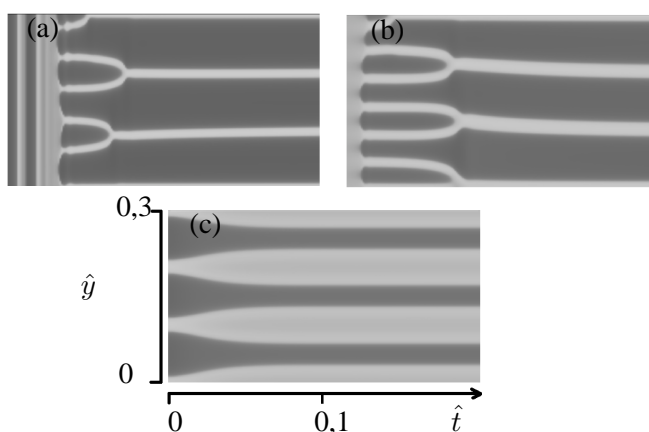
5.77. ábra. A Rábai-féle modellel végzett szimulációk során kapott stacionárius mintázatokhoz (5.75. ábra) tartozó koncentrációprofilok $\hat{y} = 1,25$ -nél (folytonos vonalak) és $\hat{y} = 1,75$ -nél (szaggatott vonalak). A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $\sigma = 20$, $l_x = 0,6$ $h_0 = 0,0270$



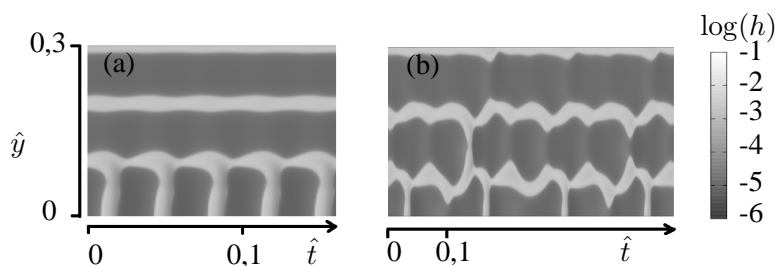
5.78. ábra. Bifurkációs diagram $c_0 = 0,5$ -nél. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $l_x = 0,6$, $b_0 = 1,5$, $\sigma = 20$ és $\delta = 1$

tapasztaltunk a kísérleteinkben.

Végül $\sigma = 20$ -nál vizsgáljuk a negatív visszacsatolás hatását (5.81. ábra). Látható, hogy c_0 növelése egyre gazdagabbá teszi a dinamikai viselkedést: a bistabi-



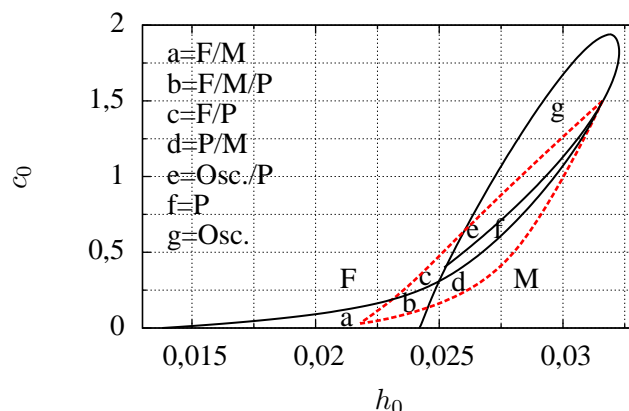
5.79. ábra. Stacionárius kialakuláshoz tartozó idő-tér ábrák $\sigma = 20$ -nál $h_0 = 0,0260$ -ról $h_0 = 0,0262$ -re (a), $h_0 = 0,0272$ -ről $h_0 = 0,0270$ -re (b) és $h_0 = 0,0270$ -ról $h_0 = 0,0280$ -re (c) történő paraméterugrások során. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $l_x = 0,6$ és $\delta = 1$



5.80. ábra. Komplex, Turing- és Andronov-Hopf-bifurkációk kölcsönhatása által létrehozott mintázatok idő-tér ábrái $\sigma = 6$ -nál. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $b_0 = 1,5$, $c_0 = 0,5$, $l_x = 0,6$, $\delta = 1$, $h_0 = 0,0270$ (a) és $h_0 = 0,0268$ (b)

lítás tartománya leszűkül és oszcilláció, illetve mintázatok jelennek meg. Utóbbiak a $0,03 < c_0 < 0,13$ tartományban izolált állapotként vannak jelen. Ebben a régióban a rendszer tristabilitást mutat az F, M állapotok és a mintázatok között. Ilyen jelenséget Swinney-csoportja észlelt a FIS-reakcióval végzett kísérleteiben.¹²³

A mintázatok h_0 változtatásával spontán módon alakulnak ki az F és M állapotokból $c_0 \geq 0,13$ felett. Az F és M állapotok közötti bistabilitás eltűnik $c_0 \approx 0,3$ -nál. A mintázatok átfedést mutatnak mind az mind az M állapotokkal és $c_0 \approx 1,5$ -ig stabilak. Az oszcillációs állapot $c_0 \approx 0,4$ jelenik meg és $c_0 \approx 1,94$ tűnik el. Összvetve a 5.68 és 5.81 fázisdiagramokat Lengyel és Epstein által megjósolt jelenséget látjuk: az inert, immobilis komplexképző hatására az oszcilláció visszaszorul, ami



5.81. ábra. A Rábai-féle modell nemegyensúlyi fázisdiagramja a $h_0 - c_0$ paraméterek terében $\sigma = 20$ -nál. Az ábrán F, M, Osc. és P az F, M és az oszcilláló állapotok, illetve a stacionárius mintázatok stabilitási tartományát jelöli. A szimulációkhoz használt paraméterek: $\kappa_1 = 5 \times 10^{10}$, $\kappa_{-1} = 5 \times 10^5$, $\kappa_2 = 5 \times 10^5$, $\kappa'_2 = 50$, $\kappa_3 = 1 \times 10^3$, $l_x = 0,6$, $b_0 = 1,5$ és $\sigma = 20$

lehetőséget teremt a stacionárius mintázatok megjelenésének.¹¹¹

A 5.81 fázisdiagram részben magyarázatot ad a Swinney-csoport FIS-reakcióval végzett kísérleteinek nehéz reprodukálhatóságára: a tristabilitás régiójában a mintázatok egy izolált állapotot jelentenek, így azok csak megfelelő perturbációval hozhatók létre. Ennek megtalálása nem magától értetődő, ez pedig jelentősen nehezíti a kísérletes megfigyelést. Tovább nehezítette a Swinney-csoport kísérleteinek értelmezését, hogy azokban minden bizonnyal csak az alkalmazott poliakrilamid-gél részleges hidrolízise során megjelenő karboxilát csoportok szolgáltatták a szükséges hosszú hatótávú inhibíciót. Az általunk végzett kísérletek során amelltt, hogy kontrollált módon juttattuk be a gyenge polielektrolitot, a C komponens betáplálási koncentrációjának növelésével megkerestük azt a régiót, ahol a mintázatok spontán módon jönnek létre az F és M állapotokból. Továbbá az is megállapítható, hogy mind az immobilis komplexképző, mind a negatív visszacsatolás jelenléte szükséges a stacionárius mintázatok létrejöttéhez, ami összhangban van a kísérleti megfigyeléseinkkel.

6. fejezet

Összefoglalás és kitekintés

*... a kutatónak olyan munkát kell végeznie, amit elméletileg a téma többi szakértője sem hagyhat figyelmen kívül, mert valami merőben újat tartalmaz ...*¹⁵⁹
Umberto Eco (irodalmár, író)

Az összefoglalás első feladata, hogy elszámoljak az elért eredményekkel a célkitűzésben megfogalmazottakhoz képest. Ezt persze nagyban megkönnyíti, hogy a 4. fejezet a dolgozattal együtt született meg. Illik tehát kétkedéssel fogadni azt az állítást, hogy sikerült megoldani azokat a feladatokat, melyeket magam elé tűztem. Mentségül idézem a 2002-ben elnyert Marie Curie ösztöndíjam pályázati anyagát, ahol ezt írtam: „ This work, which will also aim at bringing out practical methods to produce Turing patterns in kinetically different reactions. . . ” (IHP-MCIF-99-1 proposal 2002). Ez az a cél, ami az itt bemutatott kutatómunkát motiválta, és amiről több mint egy évtized után kijelenthetem, hogy sikerült elérni: megtaláltunk egy széleskörűen alkalmazható eljárást a reakció-diffúzió mintázatok kialakulásához szükséges paraméterek feltérképezésére kémiai rendszerekben.

Amint azt bemutattam, az általunk megadott tervező módszer természetes továbbgondolása De Kepper és Boissonade,²¹ illetve Lengyel és Epstein¹¹¹ korábbi elméleti munkáinak. Utóbbi szerzők 1992-es cikkük végén optimistán ezt írták: „ The approach outlined above should facilitate similar rapid progress in the study of Turing structures.”¹¹¹ – azonban várakozásuk nem igazolódott. Ezt öt évvel később Epstein is elismerte könyvében: „ Although one might argue that the discovery of Turing patterns (CIMA reaction system) was based, at least in part, on the above algorithm, no new Turing systems have been found by this route starting from scratch.”²⁸ A várt siker elmaradásának fő okai, hogy az általuk leírt módszer nem vette figyelembe a nyitott reaktorokban működő oszcillátorok és a mintázatképződés tanulmányozására használt reaktorok jellegzetességeit. Ahogyan azt bemutat-

tam, önmagában az a tény, hogy a reakció-diffúzió rendszer diffúziós anyagsere révén tart kapcsolatot a környezetével, alapvetően megszabja a dinamikai viselkedést. Ezt pedig a korábbi megközelítések elhanyagolták.

Az első fontos sikerünk a FIS-reakcióban a Swinney-csoport által már leírt mintázatok reprodukálható előállítása volt 2008-ban. Ezek a kísérletek mutatták meg, hogy a térbeli bistabilitástól induló, lépésről-lépésre haladó módszer, amely magában foglalja a Lengyel és Epstein által javasolt immobilis komplexképző használatát is, elvezet a stacionárius mintázatok előállításához. Az azóta eltelt hét évben ezzel az eljárással öt kémiaailag eltérő rendszerben állítottak elő (ebből négyet a dolgozatban bemutattam) stacionárius reakció-diffúzió mintázatokat (6.1. táblázat). A módszer sikerességének szempontjából fontos az a tényező, hogy használatához nem kell ismerni részletes kémiai mechanizmust, csak a dinamikai kulcsjelenségeket kell megtalálni. Azt gondolom, hogy egy kísérletező kémikus szemével nézve ez

6.1. táblázat. A bemutatott tervező módszert sikeres alkalmazásai

Reakció	Mozaikszó	Hivatkozás
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{H}_2\text{NCSNH}_2$	TuIS	S8, S10
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	IST	160
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	HPSF	S12, S14
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$	HPSC	S12, S14
$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	BSF	S18

már elfogadható mennyiségű tapasztalat a módszer teljesítőképességének igazolására. A kísérleti és a szimulációs eredmények együttesen arra is rámutatnak, hogy az aktivátor-inhibitor típusú, CSTR-ben periodikus viselkedést mutató reakciók általában is alkalmasak lehetnek reakció-diffúzió mintázatok létrehozására OSFR-ban. Konkrét rendszerek vizsgálata alapján természetesen nem beszélhetünk bizonyításról, de a nemlineáris rendszereket szorosán összeköti az alapvető bifurkációkban rejlő univerzalitás. A dolgozatban bemutatott kémiai reakciók többsége egy családhoz, a kétszubsztrátos pH-oszcillátorokhoz tartozik. A 2.1. táblázatból látszik, hogy számos további reakció esetében ismertek azok a körülmények, amelyek jó kiindulópontot jelentenek reakció-diffúzió jelenségek vizsgálatához. Ma még nem ismerjük, hogy milyenek lehetnek például a permanganátion alapú oszcillátorokban kialakuló térbeli struktúrák, de az itt leírt módszer alkalmas ennek felderítésére.

Érdeemes számba venni azt a sokszínű dinamikai viselkedést amelyet a dolgozatomban bemutattam. A térbeli bistabilitás és az inhibíció hatására megjelenő térben és időben zajló oszcilláció, azok az alapjelenségek amelyek mindegyik vizsgált rendszerben megnyilvánulnak. Fontos, hogy az oszcillációkhoz vezető inhibíciót

adhatja egy kémiai reakció, de eredhet az autokatalitikus komponens gyors diffúziójából is (hosszú hatótávú aktiváció). E kétféle inhibíció elvben egyszerre is jelen lehetne, a közöttük fellépő kölcsönhatás dinamikai következményei ma még nem ismertek. A hosszú hatótávú aktiváció komplex oszcillációs viselkedést, biritmiticitás megjelenését vagy akár káosz kialakulását is okozhatja. Ezt mutattam be az IS-reakcióval végzett kísérletekben és a kapcsolódó szimulációkban. A kémiai inhibíció mechanizmusa és kinetikája jelentős szereppel bír, azonos alapreakció esetében az inhibitor változtatása jelentős eltéréshez vezethet. Jól példázza ezt a FIS- és TuIS- vagy még inkább a HPSF- és HPSC-rendszerek összevetése. Az oszcillációs viselkedés eltérő jellegű megjelenését is megmutattam. Ez eredhet ellentétesen mozgó frontok kölcsönhatásából (NIB-bifurkáció), illetve a kialakulhat Andronov–Hopf-bifurkáció során is. Az, hogy ezek közül melyiket tapasztaljuk elsősorban attól függ, hogy az aktuális paramétereknél a rendszer a bistabilitás tartományában vagy attól távolabb van. Külön érdekesség a HPSF-rendszerben megfigyelt front ami egy oszcilláló és egy stacionárius térbeli állapotot köt össze. Egy konkrét kémiai rendszerben, ahol nem tudunk minden kinetikai paramétert egymástól függetlenül változtatni, a különböző viselkedésmódoknak kedvező körülmények nem minden esetben érhetők el könnyen.

A nátrium-poliakrilát alkalmazása lehetővé tette a hosszú hatótávú inhibíció által kiváltott diffúzióvezérelt instabilitások tanulmányozását. Itt is eltérő jellegű mintázatokat, amelyek lehetnek frontok kölcsönhatásból eredő labirintus jellegű, illetve Turing-struktúrák, sikerült előállítanunk. Ezek között átfedést vagy éles elkülönülést nem tapasztaltunk. Nem meglepő módon az előbbi típus a bistabilitás tartományában, illetve annak közelében, utóbbi pedig nagyobb mennyiségű inhibitor jelenlétében válik megfigyelhetővé. A HPSF- és BSF-rendszerekben oszcillációk és stacionárius mintázatok közötti kölcsönhatást is tapasztaltunk, ami a Turing-instabilitás szubkritikus jellegére mutat. Külön történetet jelent a HPSC-rendszer viselkedése, ahol a gyors de egyszerű kinetikájú hidrogénion elvonás olyan térbeli viselkedéshez vezet, amelyet ma még nem tudunk megmagyarázni.

Érdekes mellékágként megmutattuk, hogy a térbeli pH-oszcillációk kellően robusztusak ahhoz is, hogy egy pH-érzékeny komplexképződési folyamatot periodikusan eltoljon egyik, illetve másik irányba. Ezt arra használtuk fel, hogy a BSF-rendszerben kalciumion hullámokat hoztunk létre. Ez a kísérletsorozat egy további triviális de fontos tanulsággal is járt: a periodikus mozgást adó dinamikai rendszer viselkedésére visszahat az általa mozgatott egyensúlyi rendszer. Ez a hatás ebben a konkrét esetben kvázi-stacionárius struktúrák megjelenésének irányába tolta el a kapcsolt rendszert.

Térjünk vissza a dinamikai kiindulóponthoz a térbeli bistabilitáshoz, amelyből megfelelő negatív visszacsatolás hatására oszcilláció alakulhat ki. Eddig két eltérő jellegű inhibíciós mechanizmust ismertettem (kémiai, illetve diffúziós), de az

elmúlt időszakban kísérleti és elméleti vizsgálatok is megmutattak egy további érdekes lehetőséget is, ami a gél térfogatváltozásából ered.^{161–165} A rezponzív hidrogélek olyan anyagok, amelyek a környezet fizikai-kémiai paramétereinek megváltozására nagy mértékű, reverzibilis térfogatváltozással válaszolnak. Képzeljük el a következő helyzetet, egy pH-érzékeny gélt használunk az OSFR-ban amiben egy hidrogénion-autokatalitikus reakciót (CT, IS, BS, HPS) hajtunk végre. A CSTR-ban lévő elegyet az F_{cstr} állapotban (nagy pH-jú) tartjuk, azaz friss reaktánsokat táplálunk a gélbe. A gél belsejében elindul a reakció, autokatalitikusan hidrogénionokat termel, azaz kialakulna az M állapot. Az M állapotú gél azonban elkezdi összehúzódni, ami által ez az állapot instabillá válik. Az összehúzódot gél F állapotba jut, azaz leáll a hidrogénionok termelődése. Ez viszont a gél kitérüléséhez vezet. Ezzel kialakult egy oszcillációs ciklus, ahol a negatív visszacsatolást a gél térfogatváltozása adja. Ez egy valódi kemomechanikai instabilitás, amelyben a kemoreszponzív gél térfogatváltozása nélkülözhetetlen szerepet játszik.

Periodikus térfogatváltozás egy kemoreszponzív gélben indukálható oszcilláló reakció segítségével, azaz kémiai inhibíció jelenlétében is. Ennek a megközelítésnek is széles kísérleti és elméleti irodalma van ma már.^{166–169} A kinetikai, kemomechanikai és a hidrodinamikai instabilitások közötti izgalmas kapcsolódási pontok jelentős része azonban még teljességgel felderítetlen.¹⁷⁰ Például sem elméletileg sem kísérletesen nem vizsgált, hogy létrehozható-e stacionárius alakdeformáció Turing-instabilitás által egy kemoreszponzív gélben. Izgalmas kihívás a jövő számára, ami fontos üzenetet hordozhat akár még a biológiai morfogenezis megértése szempontjából is.

A kémia reakciók által létrehozott kinetikai instabilitásokról ma már alapos ismeretekkel rendelkezünk. A dolgozatomban bemutatott kutatómunka a kémiai reakciók és a diffúzió kapcsolódási pontjait érintette, ami szintén egy klasszikus témának számít a nemlineáris dinamikán belül. Remélem sikerült megmutatnom azt, hogy egy jól ismertnek tűnő területen is meglepő újdonságokra lehet találni kellő kíváncsisággal. A nemlineáris kémia reakciókra épülő kapcsolt fizikai-kémiai rendszerek vizsgálata pedig egy éppen csak kibontakozóban lévő terület, amely friss gondolatokra és érdeklődő kutatókra vár.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretnék köszönetet mondani mindazoknak akik megosztották velem tudásukat, gondolataikkal, kritikájukkal meghatározó hatással voltak kutatásaimra és számos esetben társszerzőim voltak a bemutatott dolgozatokban. Ők a következők: Kőrös Endre, Györgyi László, Horst-Dieter Försterling, Orbán Miklós, Csörgeiné Kurin Krisztina, Patrick De Kepper, Jacques Boissonade, Fabienne Gauffre és Horváth Judit. A bemutatott eredmények nem jöttek volna létre a következő diákok lelkes munkája nélkül: Takács Nándor, Gere Dóra, Molnár István és Dúzs Brigitta. Mindez nem lett volna elegendő családom megértése és támogatása nélkül. A dolgozat írása során elkövetett hibák javításában nyújtott segítségükért köszönettel tartozom Horváth Juditnak, Lagzi Lászlónak és Dúzs Brigittának.

Köszönettel tartozom azoknak a szervezeteknek, amelyek anyagi támogatásban részesítettek az értekezésemben bemutatott kutatómunkát felölelő időszakban:

Marie Curie Individual Fellowship (HPMF-CT-2002-011771)
ESF REACTOR program
OTKA (F049666,T0437473,K77986,67701,100891)
FKFP 0088/2001
TéT F-17/04
MTA-CNRS együttműködés
Magyar Állami Eötvös Ösztöndíj
NKTH Öveges József Program
MTA Bolyai János Kutatási Ösztöndíj



Az értekezés alapjául szolgáló közlemények

- S1 I. Szalai, I., F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P. De Kepper: Spatial Bistability in a pH Autocatalytic System: From Long to Short Range Activation
J. Phys. Chem. A, **2005**, *109*, 7843-7849.
- S2 I. Szalai, P. De Kepper: Turing Patterns, Spatial Bistability and Front Instabilities in a Reaction-Diffusion System
J. Phys. Chem. A, **2004**, *108*, 5315-5321.
- S3 I. Szalai, P. De Kepper: Spatial Bistability, Oscillations and Excitability in the Landolt Reaction
Phys. Chem. Chem. Phys., **2006**, *8*, 1105-1110.
- S4 J. Boissonade, P. De Kepper, F. Gauffre, I. Szalai: Spatial Bistability: A source of Complex Dynamics. From Spatio-Temporal Reaction-Diffusion Patterns to Chemomechanical Structures
Chaos, **2006**, *16*, 037110
- S5 Zs. Virányi, I. Szalai, J. Boissonade, P. De Kepper: Sustained Spatiotemporal Patterns in the Bromate-Sulfite Reaction
J. Phys. Chem. A, **2007**, *111*, 8090-8094.
- S6 I. Szalai, P. De Kepper, P.: Patterns of the Ferrocyanide-Iodate-Sulfite Reaction Revisited: The Role of Immobilized Carboxylic Functions
J. Phys. Chem. A, **2008**, *112*, 783-786.
- S7 I. Szalai, P. De Kepper: Pattern formation of the ferrocyanide-iodate-sulfite reaction: The control of space scale separation
Chaos, **2008**, *18*, 026105
- S8 J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper: An Experimental Design Method Leading to Chemical Turing Patterns
Science, **2009**, *324*, 772-775.
- S9 P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai: From sustained oscillations to stationary reaction-diffusion patterns
Chemomechanical Instabilities in Responsive Materials Springer 2009, 1-37.

- S10 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.
- S11 N. Takács, N.; J. Horváth, I. Szalai: Spatiotemporal Dynamics of Mixed Landolt Systems in Open Gel Reactors: Effect of Diffusive Feed
J. Phys. Chem. A, **2010**, *26*, 7063-7069.
- S12 I. Szalai, J. Horváth, N. Takács, P. De Kepper: Sustained self-organizing pH patterns in hydrogen peroxide driven aqueous redox systems
Phys. Chem. Chem. Phys., **2011**, *13*, 20228-20234.
- S13 P. De Kepper, I. Szalai: An Effective Design Method to Produce Stationary Chemical Reaction-Diffusion Patterns
Communications on Pure and Applied Analysis, **2012**, *11*, 189-207.
- S14 I. Szalai, D. Cuiñas, N. Takács, J. Horváth, P. De Kepper: Chemical morphogenesis: recent experimental advances in reaction-diffusion system design and control
Interface Focus, **2012**, *2*, 417-432.
- S15 I. Molnár, K. Kurin-Csörgei, M. Orbán, I. Szalai: Generation of spatiotemporal calcium patterns through coupling a pH oscillator to a complexation equilibrium
Chemical Communications, **2014**, *50*, 4158-4160.
- S16 I. Szalai: Spatiotemporal Behavior Induced by Differential Diffusion in Landolt Systems
J. Phys. Chem. A, **2014**, *118*, 10699-10705.
- S17 I. Szalai, J. Horváth, P. De Kepper: Contribution to an Effective Design Method for Stationary Reaction-Diffusion Patterns
Chaos **2015**, *25*, 064311
- S18 I. Molnár, I. Szalai: Pattern Formation in the Bromate-Sulfite-Ferrocyanide Reaction
J. Phys. Chem. A, **2015**, (megjelenés alatt) DOI: 10.1021/acs.jpca.5b06545

Irodalomjegyzék

- [1] I. Stewart: Complexity in Mathematics
http://www2.warwick.ac.uk/newsandevents/warwickbooks/complexity/ian_stewart/
- [2] P. Érdi: Complexity Explained
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008
- [3] A. C. Scott: The Nonlinear Universe
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007
- [4] Tél T., Gruiz M.: Kaotikus Dinamika
Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest 2002
- [5] R. Luther: Räumliche Fortpflanzung chemischer Reactionen
Zeit. Elektrochem., **1906**, *12*, 596-600.
- [6] R. A. Fisher: The wave of advance of advantageous genes
Ann. Eugenics, **1937**, *7*, 353-369.
- [7] A. Kolmogorov, I. Petrovsky és N. Piscounov: A study of the diffusion equation with increase in the amount of substance, and its application to a biological problem
Moscow Univ. Bull. Math., **1937**, *1*, 1-25.
- [8] K. Ruiz-Mirazo, C. Briones, A. de la Escosura: Prebiotic Systems Chemistry: New Perspectives for the Origins of Life
Chem. Rev., **2014**, *114*, 285-366.
- [9] D. Kondepudi, I. Prigogine: Modern Thermodynamics
John Wiley & Sons Ltd., Chichester, England, 1998
- [10] Gyarmati I.: Nemegyensúlyi termodinamikai
Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1976
- [11] Baranyai A., Schiller R.: Statisztikus mechanika vegyészeknek
Akadémiai Kiadó, Budapest, 2003
- [12] I. Prigogine, I. Stengers: Az új szövetség
Akadémiai Kiadó, Budapest, 1995

- [13] Tóth J., Simon L. P.: *Differenciálegyenletek*
TYPOTEX Kiadó, Budapest, 2005
- [14] Simon L. P.: *Differenciálegyenletek és dinamikai rendszerek*
jegyzet, ELTE Matematikai Intézet, 2012
<http://www.cs.elte.hu/~simonp/DinRJegyz/>
- [15] J. Guckenheimer, P. Holmes: *Nonlinear Oscillations, Dynamical Systems, and Bifurcations of Vector Fields*
Springer-Verlag, New York, 1993
- [16] S. H. Strogatz: *Nonlinear Dynamics and Chaos*
Westview Press, USA, 1994
- [17] E. M. Izhkievich: *Dynamical Systems in Neuroscience*
MIT Press, Cambridge, USA 2010
- [18] Gáspár V.: *Káosz és rend kémiai rendszerekben: káoszszabályozás és mintázatképződés*
MTA Doktori értekezés, 2000
<http://web.unideb.hu/vgaspar/doktori/doktori.html>
- [19] A. Pikovsky, M. Rosenblum, J. Kurts: *Synchronization*
Cambridge University Press, New York, 2003
- [20] S. Strogatz: *SYNC*
Hyperion, New York, 2003
- [21] J. Boissonade, P. De Kepper: *Transitions from Bistability to Limit Cycle Oscillations. Theoretical Analysis and Experimental Evidence in an Open Chemical System*
J. Phys. Chem., **1980**, *84*, 501-506.
- [22] Kőrös E.: *Pertubált kémiai oszcillátorok dinamikája*
Akadémiai székfoglaló, Akadémiai Kiadó, 1990
- [23] Kőrös E.: *Egy új szemléletmód térhódítása a kémiai dinamikában*
Akadémiai székfoglaló, Akadémiai Kiadó, 1993
- [24] Orbán M.: *Kémiai periodicitás időben és térben*
Akadémiai székfoglaló
Magy. Kém. Foly., **1999**, *105*, 109-121.
- [25] Orbán M.: *Oscilláló kémiai reakciók: Múlt, jelen, jövő*
Akadémiai székfoglaló
Magy. Kém. Foly., **2006**, *112*, 44-54.
- [26] Bazsa György (szerk.): *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*
jegyzet, Debrecen-Budapest-Gödöllő (1992).

- [27] Csörgeiné Kurin K., Gáspár V., Horváth D., Orbán M., Szalai I., Tóth Á: Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben digitális tananyag (TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025)
<http://www2.sci.u-szeged.hu/physchem/nld/ejegyzet/nld.html>
- [28] I. R. Epstein, J. Pojman: An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics
Oxford University Press, New York, 1988
- [29] P. Gray, S. K. Scott: Chemical Oscillations and Instabilities
Clarendon Press, Oxford, 1990
- [30] S. N. Semenov, A. S. Y. Wong, R. M. van der Made, S. G. J. Postma, J. Groen, H. W. H. van Roekel, T. F. A. de Greef, W. T. S. Huck: Rational design of functional and tunable oscillating enzymatic networks
Nature Chemistry, **2015**, ??, ?? DOI: 10.1038/NCHEM.2142
- [31] A. Goldbeter: Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms
Cambridge University Press, 1996
- [32] J. Kim, E. Winfree: Synthetic in vitro transcriptional oscillators
Molecular Systems Biology, **2011**, 7, 465
- [33] B. Novák, J. J. Tyson: Design principles of biochemical oscillators
Nat. Rev. Mol. Cell Biol., **2008**, 9, 981-991.
- [34] R. M. Noyes, R. Field, E. Kőrös: Oscillations in chemical systems. I. Detailed mechanism in a system showing temporal oscillations
J. Am. Chem. Soc., **1972**, 94, 1394–1395.
- [35] P. De Kepper, I. R. Epstein, M. Orbán, K. Kustin: Batch Oscillations and Spatial Wave Patterns in Chlorite Oscillating Systems
J. Phys. Chem, **1982**, 86, 170-171.
- [36] I. Lengyel, Gy. Rábai, I. R. Epstein: Batch Oscillations in the Reaction of Chlorine Dioxide with Iodine and Malonic Acid
J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 4606-4607.
- [37] I. Lengyel, Gy. Rábai, I. R. Epstein: Experimental and Modeling Study of Oscillations in the Chlorine Dioxide-Iodine-Malonic Acid Reaction
J. Am. Chem. Soc., **1990**, 112, 9104-9110.
- [38] P. De Kepper, J. Boissonade, I. R. Epstein: Chlorite-Iodide Reaction: A Versatile System for the Study of Nonlinear Dynamical Behavior
J. Phys. Chem, **1990**, 94, 6525-6536.
- [39] V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper: Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern
Phys. Rev. Lett., **1990**, 64, 2953-2956.

- [40] Gy. Rábai, M. Orbán, I. R. Epstein: Systematic design of chemical oscillators. 64. Design of pH-regulated oscillators
Acc. Chem. Res. **1990**, *23*, 258–263.
- [41] Gy. Rábai: Modeling and Designing of pH-Controlled Bistability, Oscillations, and Chaos in a CSTR
ACH Models. Chem. **1998**, *135*, 381–392.
- [42] Rábai Gy.: pH-oszcilláció kémiai reakciókban
Magy. Kém. Foly. **2011**, *117*, 117–122.
- [43] M. Orbán, K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein: pH-Regulated Chemical Oscillators
Acc. Chem. Res. **2015**, *48*, 593–601.
- [44] Gy. Rábai, K. Kustin, I. R. Epstein, I. R.: A systematically designed pH oscillator: the hydrogen peroxide-sulfite-ferrocyanide reaction in a continuous flow stirred tank reactor
J. Am. Chem. Soc., **1989**, *111*, 3870–3874.
- [45] Gy. Rábai, I. Hanazaki: Chaotic pH Oscillations in the Hydrogen Peroxide-Thiosulfate-Sulfite Flow System
J. Phys. Chem. A, **1999**, *103*, 7268–7273.
- [46] M. J. Hauser M, A. Strich, R. Bakos, Zs. Nagy-Ungvarai, S. C. Müller: pH oscillations in the hemin-hydrogen peroxide-sulfite reaction
Faraday Discuss., **2001**, *120*, 229–236.
- [47] Gy. Rábai, I. Hanazaki: Chaotic pH Oscillations in the Sulfur(IV)-Hydrogen Peroxide-Marble Flow System
J. Phys. Chem., **1996**, *100*, 15454–15459.
- [48] E. C. Edblom, Y. Luo, M. Orbán, K. Kustin, I. R. Epstein: Kinetics and Mechanism of the Oscillatory Bromate-Sulfite-Ferrocyanide Reaction
J. Phys. Chem., **1989**, *93*, 2122–2727.
- [49] N. Okazaki, Gy. Rábai, I. Hanazaki: Discovery of Novel Bromate-Sulfite pH Oscillators with Mn(II) or Mn(VII) as Negative-Feedback Species
J. Phys. Chem. A, **1999**, *103*, 10915–10920.
- [50] Gy. Rábai, I. Hanazaki: pH Oscillations in the Bromate-Sulfite-Marble Semi-batch and Flow Systems
J. Phys. Chem., **1996**, *100*, 10615–10619.
- [51] J. Zagora, M. Voslar, L. Schreiberova, I. Schreiber: Excitable dynamics in the bromate–sulfite–ferrocyanide reaction
Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, *4*, 1284–1291.
- [52] T. G. Szántó, Gy. Rábai: pH Oscillations in the BrO_3^- - SO_3^{2-} / HSO_3^- Reaction in a CSTR
J. Phys. Chem. A, **2005**, *109*, 5398–5402.

- [53] H. Landolt: Ueber die Zeitdauer der Reaction zwischen Jodsäure und schwefeliger Säure
Ber. Dtsch. Chem. Ges. **1886**, *19*, 1317-1365.
- [54] E. C. Edblom, M. Orbán, I. R. Epstein: A New Iodate Oscillator: The Landolt Reaction with Ferrocyanide in a CSTR
J. Am. Chem. Soc., **1986**, *108*, 2826-2830.
- [55] V. Gáspár, K. Showalter: A Simple Model for the Oscillatory Iodate Oxidation of Sulfite and Ferrocyanide
J. Phys. Chem., **1990**, *94*, 4973-4979.
- [56] Gy. Rábai, A. Kaminaga, I. Hanazaki: The Role of the Dushman Reaction and the Ferricyanide Ion in the Oscillatory IO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ Reaction
J. Phys. Chem., **1995**, *99*, 9795-9800.
- [57] I. Nagypál, I. R. Epstein: Fluctuations and Stirring Rate Effects in the Chlorite-Thiosulfate Reaction
J. Phys. Chem., **1986**, *90*, 6285-6292.
- [58] A. K. Horváth, I. Nagypál, G. Peintler, I. R. Epstein: Autocatalysis and Self-inhibition: Coupled Kinetic Phenomena in the Chlorite-Tetrathionate Reaction
J. Am. Chem. Soc., **2004**, *126*, 6246-6247.
- [59] A. K. Horváth, I. Nagypál, I. R. Epstein: Three Autocatalysts and Self-Inhibition in a Single Reaction: A detailed Mechanism of the Chlorite-Tetrathionate Reaction
Inorg. Chem., **2006**, *45* 9877-9883.
- [60] D. Horváth, Á. Tóth: Diffusion-driven front instabilities in the chlorite-tetrathionate reaction
J. Chem. Phys., **1998**, *108*, 1447-1451
- [61] Horváth D.: Diffúzióvezérelt instabilitás autokatalitikus rendszerekben
MTA doktori értekezés, 2010
- [62] Tóth Á.: Konvektív és migrációs instabilitás autokatalitikus reakciókban
MTA doktori értekezés, 2010
- [63] J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, M. N. Kuperman, M., P. De Kepper: Spatial bistability and waves in a reaction with acid autocatalysis
Faraday Discuss., **2001**, *120*, 353-361.
- [64] M. Fuentes, M. N. Kuperman, J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre, P. De Kepper: Dynamical Effects Induced by Long Range Activation in a Nonequilibrium Reaction-Diffusion System
Phys. Rev. E, **2002**, *66*, 056205
- [65] K. Kovács, R. E. McIlwaine, K-L. Gannon, A. F. Taylor, S. K. Scott: Complex Behaviour in the Formaldehyde - Sulfite Reaction
J. Phys. Chem. A **2005**, *109*, 283-288.

- [66] K. Kovács, R. E. McIlwaine, S. K. Scott, A. F. Taylor, A: An Organic-Based pH oscillator
J. Phys. Chem. A **2007**, *111*, 549-551.
- [67] R. Yoshida, H. Ichijo, T. Hakuta, Y. Tomohiko: Self-oscillating swelling and deswelling of polymer gels
Macromol. Rapid Comm., **1997**, *16*, 1521-3927.
- [68] C. J. Crook, A. Smith, R. A. L. Jones, A. J. Ryan: Chemically induced oscillations in a pH-responsive hydrogel
Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, *4*, 1367-1369.
- [69] I. Varga, I. Szalai, R. Mészáros, T. Gilányi: Pulsating pH-Responsive Nanogels
J. Phys. Chem. B, **2006**, *110*, 20297-20301.
- [70] T. Liedl, M. Olapinski and F. C. Simmel: A Surface-Bound DNA Switch Driven by a Chemical Oscillator
Angew. Chem. Int. Edit., **2006**, *45*, 5007-5010.
- [71] I. Lagzi, B. Kowalczyk, D. Wang and B. A. Grzybowski: Nanoparticle Oscillations and Fronts
Angew. Chem., **2010**, *122*, 8798-8801.
- [72] K. Kurin-Csörgei, I. R. Epstein and M. Orbán: Systematic design of chemical oscillators using complexation and precipitation equilibria
Nature, **2005**, *433*, 139-142.
- [73] A. P. Dhanarajan, G. P. Misra, R. A. Siegel: Autonomous chemomechanical oscillations in a hydrogel/enzyme system driven by glucose
J. Phys. Chem A, **2002**, *106*, 8835-8838.
- [74] A. S. Bhalla, R. A. Siegel: Mechanistic studies of an autonomously pulsing hydrogel/enzyme system for rhythmic hormone delivery
J. Control. Release, **2014**, *196*, 261-271.
- [75] D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott, and K. Showalter: Instabilities in Propagating Reaction-Diffusion Fronts
J. Chem. Phys., **1993**, *98*, 6332-6343.
- [76] P. Borckmans, G. Dewel, A. De Wit, E. Dulos, J. Boissonade, F. Gauffre, P. De Kepper: Diffusive instabilities and chemical reactions
Int. J. of Bifurcation and Chaos, **2002**, *12*, 2307-2332.
- [77] H. Ikeda, M. Mimura, Y. Nishirura: Global bifurcation phenomena of traveling wave solutions for some bistable reaction-diffusion systems
Nonlinear Analysis, Theory, Method and Application, **1989**, *13*, 507-526.
- [78] A. Hagberg, E. Meron: Complex patterns in reaction-diffusion systems: a tale of two front instabilities
Chaos, **1994**, *4*, 477-484.

- [79] J. A. Vastano, J. E. Pearson, W. Horsthemke, H. L. Swinney: Turing patterns in an open reactor
J. Chem. Phys., **1988**, 88 , 6175
- [80] P. Blanchedeau, J. Boissonade: Resolving an Experimental Paradox in Open Spatial Reactors: The Role of Spatial Bistability
Phys. Rev. Lett. **1998**, 81, 5007
- [81] P. Borckmans, K. Benyaich, G. Dewel: Spatial bistability: A chemical idiosyncrasy?
Int. J. Quant. Chem. **2004**, 98, 239–247.
- [82] 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
- [83] P. Blanchedeau, J. Boissonade and P. De Kepper: Theoretical and experimental studies of spatial bistability in the chlorine-dioxide-iodide reaction
Physica D, **2005**, 434, 283-299.
- [84] Y. C. Wang, E. L. Ferguson Spatial bistability of Dpp-receptor interactions during *Drosophila* dorsal-ventral patterning
Nature, **2000**, 147, 229-234.
- [85] A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky: Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system
Nature, **1970**, 225, 535-537.
- [86] A. T. Winfree: Spiral waves of chemical Activity
Science, **1972**, 175, 634-636.
- [87] A. S. Mikhailov, K. Showalter: Control of waves, patterns and turbulence in chemical systems
Physics Reports, **2006**, 425, 79-194.
- [88] M. Courtemanche, L. Glass, J. P. Keener Instabilities of a propagating pulse in a ring of excitable media
Phys. Rev. Lett., **1993**, 70, 2182
- [89] M. P. Cox, G. Ertl, R. Imbihl: Spatial Self-Organization of Surface Structure during an Oscillating Catalytic Reaction
Phys. Rev. Lett., **1985**, 54, 1725
- [90] Z. Noszticzius, W. Horsthemke, W. D. McCormick, H. L. Swinney, W. Y. Tam: Sustained chemical waves in an annular gel reactor: a chemical pinwheel
Nature, **1987**, 329, 619-620.
- [91] E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper: Excyclon dynamics
Nonlinear waves processes in excitable media, M. Markus , H.G. Othmer (szerk.), Plenum Press, 1991

- [92] L. Q. Zhou, Q. Ouyang: Spiral Instabilities in a Reaction-Diffusion System
J. Phys. Chem. A, **2001**, *105*, 112–118.
- [93] A. M. Turing: The Chemical Basis of Morphogenesis
Phil. Trans. R. Soc. B, **1952**, *237*, 37-72.
- [94] Recent advances in symmetric and network dynamics
Chaos, **2015**, *25*, 097612.
- [95] H. Meinhardt: Models of biological pattern formation
Academic Press., New York, 1982
- [96] J. D. Murray: Mathematical biology
Springer, Berlin, Heidelberg, 2002
- [97] T. Sekimura, S. Noji, N. Ueno, P. K. Maini, P. K. (szerk.): Morphogenesis and pattern formation in biological systems
Springer, Tokyo, 2003
- [98] S. Kondo, M. Iwashita, M. Yamaguchi: How animals get their skin patterns: fish pigment pattern as a live Turing wave
Int. J. Dev. Biol., **2009**, *53*, 851 –856.
- [99] J. Reinitz: Turing centenary: Pattern formation
Nature, **2012**, *482*, 464.
- [100] L. G. Morelli, K. Uriu, S. Ares, A. C. Oates: Computational Approaches to Developmental Patterning
Science, **2012**, *336*, 187-191.
- [101] G. Forgacs, S. A. Newman: Biological Physics of the Developing Embryo
Cambridge University Press, 2005
- [102] J. M. Smith, Szathmáry E.: Az evolúció nagy lépései
Scientia Kiadó, Budapest, 1997
- [103] H. Meinhardt: Turing's theory of morphogenesis of 1952 and the subsequent discovery of the crucial role of local self-enhancement and long-range inhibition
Interface Focus, **2012**, *2*, 407-416.
- [104] M. Watanabe, S. Kondo: Is pigment patterning in fish skin determined by the Turing mechanism?
Trends in Genetics, **2015**, *31*, 88-96.
- [105] Q. Ouyang, L. Rusheng, H. L. Swinney: Dependence of Turing pattern wavelength on diffusion rate
J. Chem. Phys., **1995**, *102*, 2551-2555.
- [106] L. M. Pismen: Patterns and Interfaces in Dissipative Dynamics
Springer 2006

- [107] M. C. Cross, P. C. Hohenberg: Pattern formation outside of equilibrium
Reviews of Modern Physics, **1993**, 65, 851
- [108] P. K. Moore, W. Horsthemke: Three-dimensional patterns in the Lengyel–Rabai–Epstein model of the chlorine dioxide-iodine-malonic acid reaction
Chaos, **2009**, 19, 043116
- [109] H. Shoji, T. Ohta: Computer simulations of three-dimensional Turing patterns in the Lengyel–Epstein model
Phys. Rev. E, **2015**, 91, 032913
- [110] G. Nicolis: Introduction to Nonlinear Science
Cambridge University Press, Cambridge, 1995
- [111] I. Lengyel, I. R. Epstein: A Chemical Approach to Designing Turing Patterns in Reaction-Diffusion Systems
Proc. Natl. Acad. Sci., **1992**, 89, 3977-3979.
- [112] J. E. Pearson, W. J. Bruno: Pattern formation in an N+Q component reaction–diffusion system
Chaos, **1992**, 2, 513-524.
- [113] B. Rudovics, E. Dulos, P. De Kepper: Standard and nonstandard Turing patterns and waves in the CIMA reaction
Phys. Scrip., **1996**, T67, 43-50.
- [114] B. Rudovics, E. Barillot, P. Davies, E. Dulos, J. Boissonade, P. De Kepper: Experimental studied and quantitative modelling of Turing patterns in the chlorine dioxide, iodine, malonic acid reaction
J. Phys. Chem., **1999**, 103, 1790-1800.
- [115] T. Bánsági Jr., V. K. Vanag and I. R. Epstein: Tomography of Reaction-Diffusion Microemulsions Reveals Three-Dimensional Turing Patterns
Science, **2011**, 331, 1309-1312.
- [116] J. J. Perraud, A. De Wit, E. Dulos, P. De Kepper, G. Dewel, P. Borckmans: One dimensional “spirals”: novel asynchronous chemical wave sources
Phys. Rev. Lett. **1993**, 71, 1272-1275.
- [117] Q. Ouyang, G. H. Gunaratne, H. L. Swinney: Rhombic patterns: Broken hexagonal symmetry
Chaos **1993**, 3, 707-711.
- [118] A. K. Horváth, M. Dolnik, A. P. Munuzuri, A. M. Zhabotinsky, I. R. Epstein: Control of Turing Structures by Periodic Illumination
Phys. Rev. Lett. **1999**, 83, 2950-2952.
- [119] V. K. Vanag, I. R. Epstein: Pattern formation in a tunable medium: the Belousov–Zhabotinsky reaction in an aerosol OT microemulsion
Phys. Rev. Lett., **2001**, 87, 228– 301.

- [120] B. S. Kerner, V. V. Osipov: Autosolitons: A New Approach to problems of Self-Organization and Turbulence
Kluwer Academic Press, 1994
- [121] K. J. Lee, W. D. McCormick, Q. Ouyang, H. Swinney: Pattern formation by interacting chemical fronts
Science, **1993**, *261*, 192-194.
- [122] K. J. Lee, W. D. McCormick, J. E. Pearson, H. L. Swinney: Experimental observation of self-replicating spots in a reaction-diffusion system
Nature, 1994, *369*, 215-218.
- [123] K. J. Lee, H. Swinney: Lamellar structures and self-replicating spots in a reaction-diffusion system
Phys. Rev. E, **1995**, *51*, 1899-1915.
- [124] G. Li, Q. Ouyang, H. L. Swinney: Transitions in two-dimensional patterns in a ferrocyanide-iodate-sulfite reaction
J. Chem. Phys., **1996**, *105*, 10830-10837.
- [125] T. Ueno, R. Yoshida: Effect of Gel Network on Pattern Formation in the Ferrocyanide -Iodate- Sulfite Reaction
J. Phys. Chem. A, **2011**, *115*, 5231-5237.
- [126] J.A. Vastano, J. E. Pearson, W. Horsthemke, H. L. Swinney: Chemical pattern formation with equal diffusion coefficients
Phys. Lett. A, **1987**, *124*, 320-324.
- [127] D. Horváth, Dezső, Á. Tóth: Turing patterns in a single-step autocatalytic reaction
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1997**, *93*, 4301-4303.
- [128] D. Horváth, Dezső, Á. Tóth: Diffusion-driven instabilities by immobilizing the autocatalyst in ionic systems
Chaos, **2015**, *25*, 064304.
- [129] M. Kearn, M. Menzinger: Flow-distributed oscillations: Stationary chemical waves in a reacting flow
Phys. Rev. E., **1999**, *60*, R3741-R3744.
- [130] A. Scott (szerk): Encyclopedia of Nonlinear Science
Rutledge Taylor & Francis Group, New York, 2005
- [131] A. Nakamasu, G. Takahashiar, A. Kanbea, S. Kondo: Interactions between zebrafish pigment cells responsible for the generation of Turing patterns
Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **2009**, *106*, 8429-8434.
- [132] D. Bullara, Y. De Decker: Pigment cell movement is not required for generation of Turing patterns in zebrafish skin
Nat. Commun., **2015**, *6*, 6971.

- [133] P. Ball: Forging patterns and making waves from biology to geology: a commentary on Turing (1952) 'The chemical basis of morphogenesis'
Phil. Trans. R. Soc. B, **2015**, 370, 1666.
- [134] I. R. Epstein, K. Showalter: From chemical systems to systems chemistry: Patterns in space and time
Chaos, **2015**, 25, 097613.
- [135] B. Rudovics: Structures stationnaires de Turing et ondes dans les systèmes chlorite-iodure-acide malonique et dioxyde de chlore-iodide-acide malonique : motifs et transitions
Thèse de doctorat, L'Université de Bordeaux I, 1995
- [136] Rasband, W.S.: ImageJ
U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2014.
- [137] B. Ermentrout: Simulating, Analyzing, and Animating Dynamical Systems: a guide to XPPAUT for researchers and students
SIAM, Philadelphia, 2002
- [138] A. C. Hindmarsh, P. N. Brown, K. E. Grant, S. L. Lee, R. Serban, D. E. Shumaker, C. S. Woodward: SUNDIALS: Suite of Nonlinear and Differential/Algebraic Equation Solvers
ACM Trans. Math. Softw. **2005**, 31, 363-396.
- [139] E. Doedel: AUTO, Software for continuation and bifurcation problems in ordinary differential equations
<http://indy.cs.concordia.ca/auto/>
- [140] D. E. Strier, P. De Kepper, J. Boissonade: Turing Patterns, Spatial Bistability, and Front Interactions in the $[\text{ClO}_2, \text{I}_2, \text{I}^-, \text{CH}_2(\text{COOH})_2]$ Reaction
J. Phys. Chem. A **2005**, 109, 1357-1363.
- [141] 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.
- [142] Herczegh T.: A hidrogénion diffúziós együtthatójának meghatározása hidrogélekben
Tudományos Diákköri dolgozat, Szegedi Tudományegyetem Fizikai Kémiai Tanszék, 2015
- [143] K. R. Popper: A tudományos kutatás logikája
Európa Könyvkiadó, Budapest, 1997
- [144] D. Horváth, K. Showalter: Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts of the iodate-arsenous acid reaction
J. Chem. Phys. **1995**, 102, 2471-2478.

- [145] Gy. Rábai, V. Zs. Nagy, M. T. Beck: Quantitative Description of the Oscillatory Behaviour of Iodate-Sulfite-Thiourea System in CSTR
React. Kinet. Catal. Letters **1987**, *33*, 23-29.
- [146] W. C. Schiessl, N. K. Summa, C. F. Weber, S. Gubo, C. Dücker-Benfer, R. Puchta, N. J. R. van Eikema Hommes, R. van Eldik: Experimental and theoretical approaches to the protonation of thiourea: a convenient nucleophile in coordination chemistry revisited
Z. Anorg. Allg. Chem. **2005**, *631*, 2812-2819.
- [147] V. Labrot, A. Hochedez, P. Cluzeau., P. De Kepper: Spatiotemporal Dynamics of the Landolt Reaction in an Open Spatial Reactor with Conical Geometry
J. Phys. Chem. A **2006**, *110*, 14043-14049.
- [148] B. Ermentrout, X. Chen, Z. Chen: Transition fronts and localized structures in bistable reaction-diffusion equations
Physica D, **1997**, *108*, 147-167.
- [149] O. Jensen, E. Mosekilde, P. Borckmans, G. Dewel: Computer simulation of Turing structures in the chlorite-iodide-malonic acid system
Phys. Scr., **1996**, *53*, 243-251.
- [150] G. Rábai, K. Kustin and I. R. Epstein: Light Sensitive Oscillations in the Hydrogen Peroxide Oxidation of Ferrocyanide
J. Am. Chem. Soc., **1989**, *111*, 8271-8273.
- [151] V. K. Vanag, I. R. Epstein: Localized patterns in reaction-diffusion systems
Chaos, **2007**, *17*, 037110.
- [152] K. Kovács, Gy. Rábai: Temperature-compensation in pH-oscillators
Phys. Chem. Chem. Phys., **2002**, *21*, 5265-5269.
- [153] Ignasi Puigdomenech: Chemical Equilibrium Diagrams <https://www.kth.se/en/che/medusa>
- [154] F. Gauffre, V. Labrot, J. Boissonade, P. De Kepper, E. Dulos: Reaction-Diffusion Patterns of the Chlorite-Tetrathionate System in a Conical Geometry
J. Phys. Chem. A, **2003**, *107*, 4452-4456.
- [155] Cantor ternary function. Encyclopedia of Mathematics. http://www.encyclopediaofmath.org/index.php?title=Cantor_ternary_function&oldid=35600
- [156] CRC Handbook of Chemistry and Physics 86th Edition
Taylor and Francis Group, 2006
- [157] P. De Kepper, J. Boissonade: From bistability to sustained oscillations in homogenous chemical systems in flow reactor mode
Oscillations and travelling waves in chemical systems szerkesztők: R. J. Field, M Burger John Wiley & Sons, 1985

- [158] A. De Wit, G. Dewel, P. Borckmans: Chaotic Turing-Hopf mixed mode
Phys. Rev. E, **1993**, *48*, R4191.
- [159] U. Eco: Hogyan írjunk szakdolgozatot?
Gondolat, 1992
- [160] H. Liu, J. A. Pojman, Y. Zhao, C. W. Pan, J. Zheng, L. Yuan, A. K. Horváth, Q. Gao: Pattern Formation in the Iodate-Sulfite-Thiosulfate Reaction-diffusion System
Phys. Chem. Chem. Phys., **2012**, *14*, 131-137.
- [161] V. Labrot, P. De Kepper, J. Boissonade, I. Szalai, F. Gauffre: Wave Patterns Driven by Chemomechanical Instabilities in Responsive Gels
J. Phys. Chem. B, **2005**, *109*, 21476-21480.
- [162] J. Boissonade: Simple Chemomechanical Process for Self-Generation of Rhythms and Forms
Phys. Rev. Lett., **2003**, *90*, 188302.
- [163] J. Boissonade: Chemomechanics: oscillatory dynamics in chemoresponsive gels
Chemomechanical Instabilities in Responsive Materials Springer 2009, 96-116.
- [164] J. Horváth, I. Szalai, J. Boissonade, P. De Kepper: Oscillatory dynamics induced in a responsive gel by a non-oscillatory chemical reaction: experimental evidence
Soft Matter **2011**, *7*, 8462-8472.
- [165] J. Horváth: Sustained Large-Amplitude Chemomechanical Oscillations Induced by the Landolt Clock Reaction
J. Phys. Chem. B **2014**, *118*, 8891–8900.
- [166] Nonlinear Dynamics in Polymeric Systems (szerk. J. A. Pojman, Q. Tran-Cong-Miyata)
ACS Symposium Series 869, ACS, Washington, DC, 2003
- [167] R. Yoshida: Mechanochemical instabilities in active gels
Chemomechanical Instabilities in Responsive Materials Springer 2009, 39-56.
- [168] S. Méten, S. Villain, P. Borckmans: Chemomechanical dynamics in responsive gels
Chemomechanical Instabilities in Responsive Materials Springer 2009, 39-56.
- [169] V. Yashin, A. C. Balazs: Pattern Formation and Shape Changes in Self-Oscillating Polymer Gels
Science **2006**, *314*, 798-801.
- [170] J. Prost, F. Jülicher, J-F. Joanny: Active gel physics
Nature Physics **2015**, *11*, 111-117.