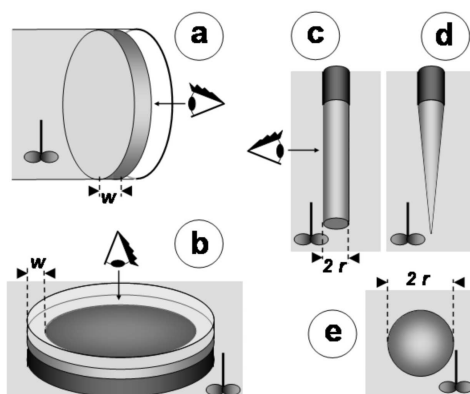


## Zárójelentés a „Mintázatképződés reakció-diffúzió rendszerekben” kutatási program (OTKA F049666) során elért eredményekről

A kutatás célja reakció-diffúzió mintázatok vizsgálatára alkalmas új kémiai rendszerek előállítása. Stacionárius mintázatok létrehozásához kulcsfontosságú, hogy szabályozni tudjuk a legfontosabb dinamikai specieszek (aktivátor, inhibitor) mozgékonyosságát, ezért elsősorban hidrogénionra autokatalitikus rendszereket vizsgáltunk. Ezekben a rendszerekben ugyanis nagy molekulatömegű polikarboxilátok hozzáadásával lényegesen csökkenthető az aktivátor látszólagos diffúziója. A program során folytattuk az 1,4-ciklohexándion szubsztrátumú bromátosz-cillátorok vizsgálatát is, ami csoportunk egyik régóta futó témája.

### Hidrogénionra autokatalitikus reakció-diffúzió rendszerek vizsgálata

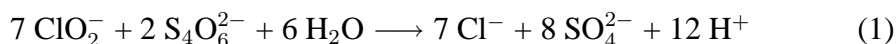
Munkánk során a kiválasztott autokatalitikus reakció-diffúzió rendszerek viselkedését kísérletesen tanulmányoztuk nyitott gélreaktorokban. A „nyitott gélreaktor” egy olyan rendszer amelyben egy folyamatosan táplált, jól kevert reaktorba (CSTR) belemerített gélben vizsgáljuk a reakció viselkedését. A CSTR táplálja friss reagensekkel a gél (elvileg más porózus közeg is használható), amelyben hidrodinamikai zavaró hatásoktól mentesen tudjuk vizsgálni a nemlineáris kémiai reakció és a diffúzió kölcsönhatása révén kialakuló mintázatokat. Kísérleteinkben olyan elrendezést használtunk ahol a gélnek csak az egyik felülete érintkezik a CSTR-beli eleggyel, ezt egyoldalról táplált, nyitott gélreaktornak nevezzük (OSFR) (1. ábra).



1. ábra. Különböző OSFR elrendezések: (a) korong, (b) gyűrű, (c) henger, (d) kúp, (e) gömb.

Az egyik alapvető jelenség, amit ilyen reaktorokban autokatalitikus reakció-diffúzió rendszert vizsgálva tapasztalhatunk, a térbeli bistabilitás. Ez azt jelenti, hogy két egymástól eltérő térbeli koncentrációprofilal jellemezhető állapot stabilitási tartománya átfed egymással. Ugyanazon körülmények (betáplálási koncentrációk, áramlási sebesség, hőmérséklet ...) között mindkét állapot stabilan létezik.

**A nátrium-poliakrilát hatása a kloritron-tetrationát reakció dinamikai viselkedésére.** A kloritron-tetrationát reakció egy tipikus órareakció, zárt reaktorban egy jól definiált indukciós periódus után a savtermelő reakció hirtelen megy végbe. Jól kevert, nyitott reaktorban (CSTR) a reakció bistabilitást mutat, az egyik állapotban (F) a pH~10, gyakorlatilag nincs kémiai átalakulás, a másik állapotban (T) a pH~2 a konverzió közel teljes.

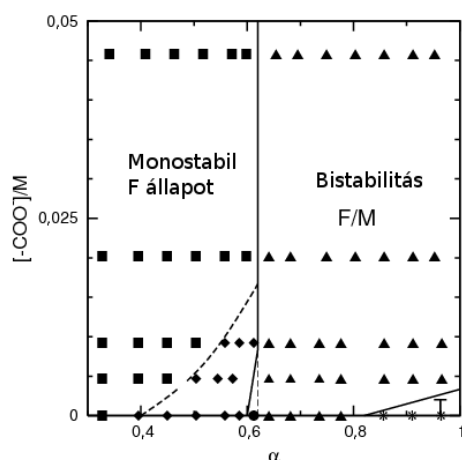


A Bordeaux-i kutatócsoport korábban megmutatta, hogy a térbeli bistabilitás mellett, oszcilláció és gerjeszthetőség is megfigyelhető ebben a rendszerben.<sup>1</sup> E két utóbbi dinamikai jelenség egyértelműen a hidrogénionok gyors diffúziójára vezethető vissza, azaz a távolságskálák szétválása hozza létre az oszcilláció mögött álló instabilitást.

Kísérleteinkben megmutattuk, hogy nagymolekulatömegű (Mt~20000) nátrium-poliakrilátot betáplálva a reaktorba, a hidrogénionok többi ionhoz képest gyorsabb diffúziójából eredő instabilitás megszüntethető. Növelve a poliakrilát koncentrációját, előbb az oszcilláció, majd a gerjeszthetőség tartománya tűnik el (2. ábra). A poliakrilát jelenléte nemcsak a diffúzióra, hanem a reakció kinetikájára is hatással van, mégpedig a kettőre azonos mértékben. Ennek a kettős hatásnak az eredményeként a bistabilitás tartományának határa gyakorlatilag független a hozzáadott poliakrilát mennyiségétől (2. ábra). A bistabilitás tartományában létrehozott frontok haladási sebessége jelentős mértékben lecsökken a poliakrilát hatására.

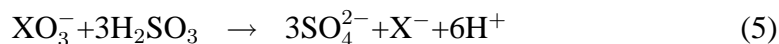
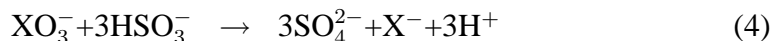
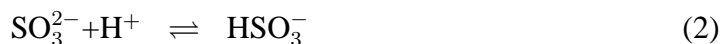
Ebben a reakcióban poliakrilát mentes esetben a frontok mozgása mindig egy irányú. A részben savas M állapot terjed a lúgos F állapot rovására. Kísérleteimben megmutattam, hogy elegendően nagy poliakrilát koncentráció mellett a frontok mozgásának iránya a kontrollparaméter ( $\alpha$ , ami a betáplált oldat pH-ját szabja meg) változtatásával megfordíthatóvá válik. Ez is azt jelzi, hogy poliakrilát hatására a távolságskálák szétválása megszüntethető, illetve megfordítható.

<sup>1</sup>M. Fuentes, M.N. Kuperman, J. Boissonade, E. Dulos, F. Gauffre P. De Kepper *Phys. Rev. E* **2002** 66 056205.

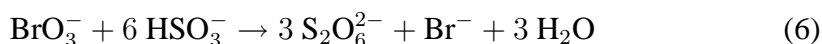


2. ábra. A klorit–tetracionát reakció–diffúzió rendszer egyoldalról betáplált gélreaktorban felvett nemegyensúlyi fázisdiagramja. A szimbólumok a kísérleti pontokat reprezentálják: ■ monostabil, nem gerjeszhető F állapot; ◆ monostabil, gerjeszhető F állapot; ▲ bistabilitás; ● bistabilitás (stacionárius F állapot / oszcilláló M állapot); \* CSTR T állapot. A kísérleti körülmények leírása megtalálható az [1]-es publikációban.

**A jodátion–szulfít és a bromátion–szulfít reakció–diffúzió rendszerek vizsgálata.** A jodátion–szulfít („Landolt-reakció”<sup>2</sup>) és a bromátion–szulfít reakciók régóta ismert iskolapéldái az autokatalitikus kémiai folyamatoknak. Mindkettő hidrogénionra autokatalitikus órareakció. A két reakció részben analóg, de fontos eltérések is megfigyelhetők. A CSTR-ban a jodátion–szulfít reakció csak bistabilitást,<sup>3</sup> míg a bromátion–szulfít reakció a bistabilitás mellett időbeli oszcillációt is mutat.<sup>4</sup> A mechanizmus közös része a következő egyenletekkel foglalható össze (X=Br vagy I):



A bromátion esetében egy hidrogénion fogyasztó reakciót is fontos szerephez jut, ez adja az időbeli oszcillációk kialakulásához szükséges negatív visszacsatolást:

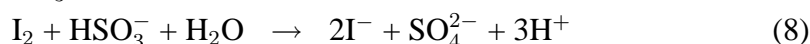
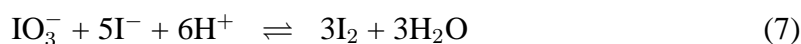


<sup>2</sup>Landolt, H. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886** 19 1317.

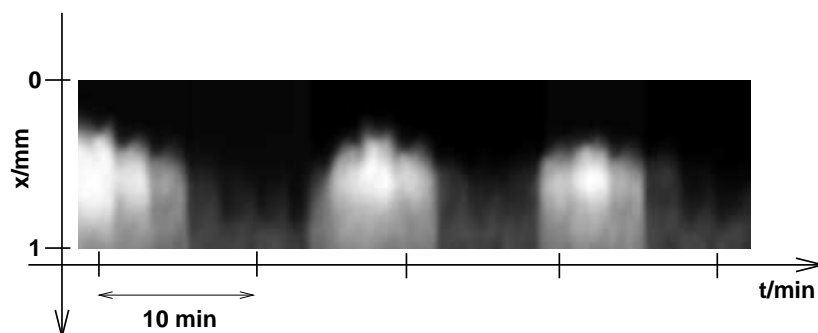
<sup>3</sup>Edblom, E. C., Orbán, M., Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986** 108 2826.

<sup>4</sup>Szántó, T. G.; Rábai, G. *J. Phys. Chem. A* **2005** 109 5398.

A jodát-szulfít reakcióban a Dushman reakcióval is számolnunk kell, az analóg bromát reakciók lényegesen lassúbbak szerepük általában elhanyagolható:



E két reakciót összegezve azt is láthatjuk, hogy a jodát-szulfít reakció autokatalitikus jodidionra nézve is. Az eddig megismert dinamikai jelenségekben azonban ennek úgy látszik, hogy alárendelt szerepe van.



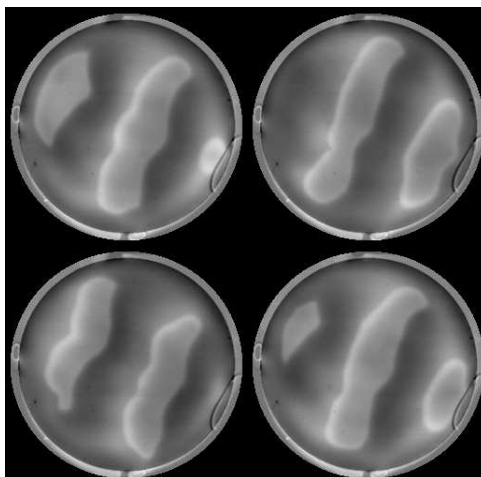
3. ábra. Térbeli és időbeli periodicitás a jodát–szulfít reakcióban. A kísérleti körülmények leírása megtalálható a [2]-es publikációban.

Mindkét reakció-diffúzió rendszerben megfigyeltünk térbeli bistabilitást és csillapítatlan oszcillációt („pH-hullámok”) kialakulását OSFR-ban (3. ábra). A fázisdiagramok a jól ismert  $x$ -alakú fázisdiagram elrendezést mutatják. A bistabilitás tartományának leszűkülését követi az oszcilláció megjelenése. Az oszcillációk azonban a két reakcióban teljesen eltérő körülmények között jönnek létre. A bromátion–szulfít esetben a térbeli oszcilláció kialakulásának paraméter-tartománya közel van a CSTR-ban megfigyelhető időbeli oszcillációkéhoz. Egy, az irodalomból vett kinetikai modell segítségével igazolni tudtuk, hogy ebben az esetben a térbeli oszcilláció kialakulása mögött kinetikai instabilitás áll. A jodátion-szulfít rendszer esetében ezt a kérdést nem tudtuk egyértelműen megválaszolni. A rendelkezésre álló irodalmi modellek segítségével a térbeli bistabilitás jól visszaadható, az oszcilláció kialakulása azonban nem. A kísérleti eredmények egy része (vizsgáltuk például nátrium-poliakrilát hatását) arra utal, hogy kloritron-tetratonát rendszerhez hasonlóan diffúzió vezérelt instabilitás okozza a periodikus viselkedést.

A jodátion-szulfít rendszerben aperiodikus térbeli és időbeli oszcilláció és gerjeszthetőség kialakulását is tapasztaltuk. A gerjeszthetőség az egyik fontos alapjelensége a nemlineáris dinamikai rendszereknek, ám ezt eddig csak kevés kémiai reakció-diffúzió rendszerben lehetett kísérletesen is megfigyelni.

**Kémiai hullámok és stacionárius mintázatok a jodátion–szulfit–ferrocianid reakcióban.** A jodát-szulfit-ferrocianid reakcióban a 90'-es években egy Texas-i kutatócsoport lenyűgözően változatos térbeli és időbeli dinamikai viselkedést figyelt meg: kémiai hullámok, önreprodukáló és stacionárius mintázatok.<sup>5</sup> Eredményeikkel kapcsolatban két fontos kérdés merült fel: az első, hogy a kísérleti eredmények reprodukálása több kutatócsoportnak sem sikerült; a második, hogy a stacionárius mintázatok kialakulásának magyarázatához a Texas-i csoport maga is feltételezte, hogy a reakció aktivátora (a hidrogénion) lassabban mozog térben, mint a többi speciesz. A kísérletekben azonban semmi sem indokolta ezt az effektust.

A jodátion-szulfit-ferrocianid reakció egy jól ismert pH-oszcillátor. A ferrocianid hozzáadása teremti meg az oszcillációhoz szükséges negatív visszacsatolást, maga a jodát-szulfit reakció csak bistabilitást mutat CSTR-ban.



4. ábra. Kémiai hullámok a jodátion–szulfit–ferrocianid reakcióban. A kísérleti körülmények leírása megtalálható az [5]-ös publikációban.

Kísérleteinkkel bizonyítottuk, hogy inert agaróz gélt használva OSFR-ban csak térbeli bistabilitás és oszcilláció (hullámok) alakulnak ki (4. ábra). Különböző geometriájú reaktorokat használva feltérképeztük a reakció viselkedését a kísérleti paraméterek széles tartományában. A megfigyelt kémiai hullámok viselkedése jelentősen eltér a jól ismert BZ-hullámokétól. A korong alakú gélreaktor peremére érve például a hullámok visszafordulnak, amit a front egyfajta „előjel” váltása is kísér. Nem tudtuk egyértelműen bizonyítani, de a tapasztalt viselkedés közel áll a Bloch-frontokéhoz.

<sup>5</sup>Lee, K. J., McCormick, W. D., Quyang, Q., Swinney, H. L. *Science* **1993** 261 192.



5. ábra. Stacionárius mintázat kialakulása a jodát–szulfit–ferrocianid reakcióban. A kísérleti körülmények leírása megtalálható az [5]-ös publikációban.

Alain Turing munkája óta tudjuk, hogy autokatalitikus reakció–diffúzió rendszerekben, amennyiben az aktivátor diffúziója lassúbb, mint az inhibitoré, stacionárius térbeli mintázatok alakulhatnak ki.<sup>6</sup> Irodalmi<sup>7</sup> és saját tapasztalatok alapján tudjuk, hogy a hidrogénionok esetében is elérhető a távolságskálák ilyen értelmű szétválása, például nátrium-poliakrilát hozzáadásával. Kísérleteinkben egyértelműen megmutattuk, hogy a jodátion–szulfit–ferrocianid reakció esetében, agaróz gélt használva csak egy kritikus nátrium-poliakrilát (NaPAA) koncentráció felett jelennek meg stacionárius mintázatok (5. ábra). Ezzel reprodukálható kísérleti módszert adtunk meg a jodátion–szulfit–ferrocianid reakcióban kialakuló mintázatok vizsgálatához, illetve megmutattuk a hogy csak „immobilis” karboxilát csoportok jelenlétében jönnek létre stacionárius térbeli mintázatok.

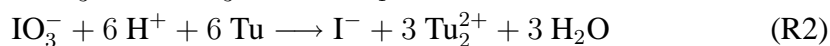
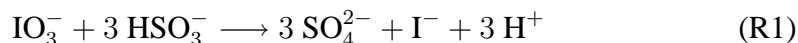
**Kémiai hullámok és stacionárius mintázatok a jodátion–szulfit–tiokarbamid reakcióban.** Az előzőekben szerzett tapasztalatokat felhasználva sikerült kémiai hullámokat, illetve stacionárius (Turing-) mintázatok előállítani a jodát–szulfit–tiokarbamid reakcióban, ami azt jelzi, hogy módszerünk alkalmazható lehet más hidrogénionra autokatalitikus rendszerek esetén is.

Ez az oszcillátor, az előzőekben vizsgálthoz hasonlóan, a hidrogénionra autokatalitikus jodátion–szulfit reakción alapul (R1), de ebben az esetben a tiokarbamid ( $Tu \equiv SC(NH_2)_2$ ) és a jodátion közötti reakció adja a negatív visszacsato-

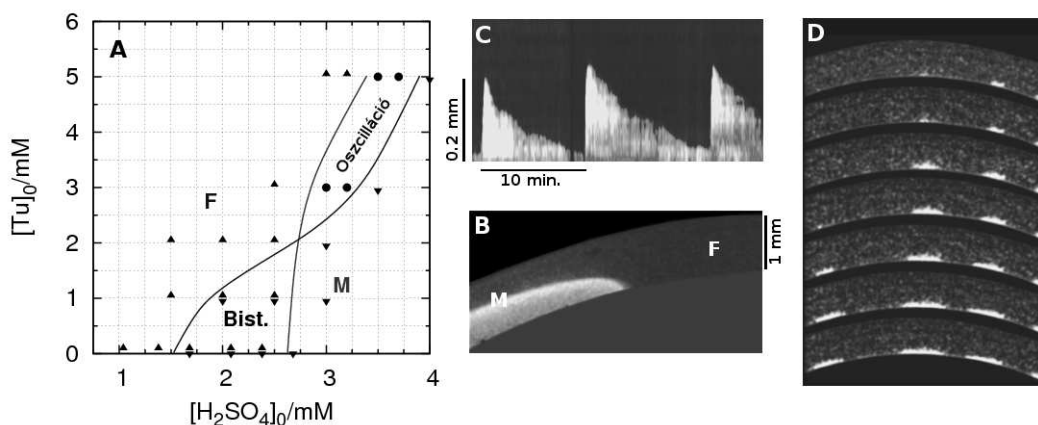
<sup>6</sup>A. Turing *Phil. Trans. R. Soc.* **1952** 237 37.

<sup>7</sup>D. Horváth and Á. Tóth *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1997** 93 4301.

lást(R2).



A rendszer vizsgálatát gyűrű alakú OSFR-ban kezdtük, ahol a várakozásnak megfelelően térbeli bistabilitást (6b. ábra) illetve a tiokarbamid betáplálási koncentrációját növelve térbeli és időbeli oszcilláció (pH-hullámok, 6c. ábra) kialakulását tapasztaltuk. Az oszcillációk jellemző periódusideje 10 perc körül van. A jól ismert x-alakú elrendezést mutatja a rendszer fázisdiagramja (6a. ábra). Abban a paraméter-tartományban amelyben a hullámok kialakulását tapasztaltuk, NaPAA hatására stacionárius Turing mintázat jön létre (6d. ábra).

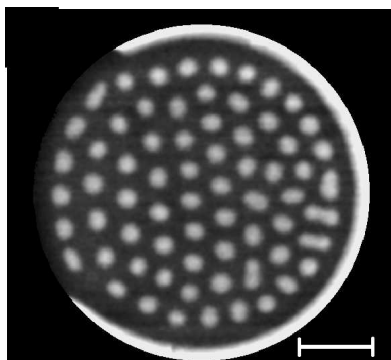


6. ábra. A jodát–szulfít–tiokarbamid rendszer nemegyensúlyi OSFR fázisdiagramja (a), mozgó pH-front a bistabilitás tartományában (b), az oszcilláció tér-idő ábrázolása, Turing mintázat kialakulása NaPAA jelenlétében (d).

A rendszert korong alakú OSFR-ban vizsgálva, megfigyelhető a közel szabályos hexagonális elrendeződésű pontokból álló mintázat kialakulása (7. ábra). A kísérleti paraméterek változtatásával ez csíkokból álló mintázattá változik, a Turing mintázatokra jellemző módon. Ez a második, olyan homogén oldatfázisú reakció, amelyben Turing mintázatot sikerült előállítani. A mintázatképződés paraméter-tartományát ebben a reakcióban az általunk javasolt szisztematikus kísérleti módszer eredményeként sikerült megtalálni. A módszer a következő módon épül fel:

1. A térbeli bistabilitás tartományának megkeresése a kiválasztott autokatalitikus rendszerben.

2. Negatív visszacsatolás létrehozása egy újabb reakció beindításával, amelynek eredményeként térbeli oszcilláció (hullámok) hozható létre. Fontos, hogy a negatív visszacsatolás erősségét egy olyan speciesz betáplálási koncentrációjával szabályozzuk, amelynek mozgékonyágát a későbbiekben hozzáadott komplexképző nem befolyásolja.
3. A rendszer fázisdiagramjának feltérképezése.
4. Olyan nagymolekulatömegű komplexképző keresése, amelynek segítségével az autokatalitikus részecske diffúziójának sebessége jelentősen csökkenthető. Mivel az általunk használt reaktorokban a tankrektorból diffúzióval tápláljuk a gél, ezért a komplexképző hozzáadása az autokatalitikus speciesz a gélbe való betáplálásának sebességét is csökkenti. Továbbá azt is figyelembe kell venni, hogy a komplexképződés a kinetikára is hatással van.
5. A kereszteződési pont közelében, ahol az oszcilláció és a bistabilitás paraméter-tartománya találkozik, a nagymolekulatömegű komplexképző jelenlétében stacionárius mintázatok előállítás.



7. ábra. Turing mintázat a jodát–szulfít–tiokarbamid reakcióban (NaPAA jelenlétében).

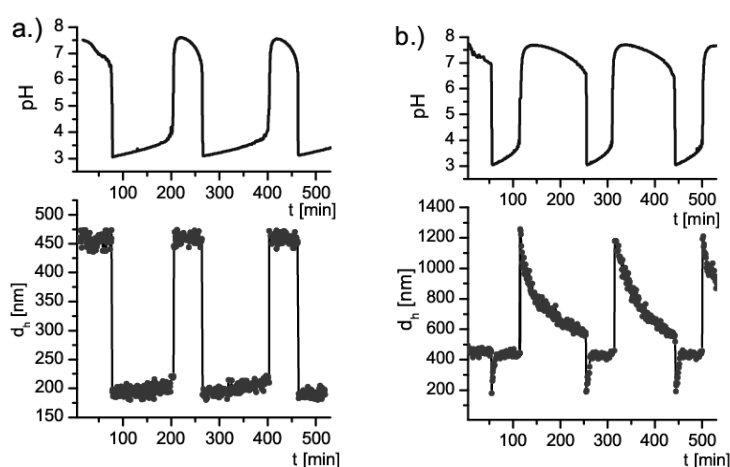
A jodát–szulfít–tiokarbamid rendszer vizsgálata során kapott eredményeinket bemutató publikáció jelenleg elbírálás alatt van.

### **Autonóm kemomechanikai rendszerek előállítása és tanulmányozása**

Az itt bemutatott kísérletek célja olyan rendszerek létrehozása, amelyek a kémiai energiát mechanikai munkává alakítják. A rendszer két fő építőeleme: egy nemlineáris kémia reakció és egy kemoreszponzív (intelligens) gél. Alapvetően két típusú megközelítés ismert az irodalomban jelenleg. Az elsőben egy időbeli



oszcillációt mutató kémiai reakciót kapcsolunk össze a kemoreszponzív géllal, amelynek alakváltozása követi a periodikus koncentráció változást. Ebben az esetben nemlineáris reakció irányítja a rendszer működését.<sup>8</sup> A másik megközelítésben a gél alakváltozása adja az oszcillációhoz szükséges negatív visszacsatolást. Azaz itt nincs szükség oszcilláló reakcióra, elegendő egy egyszerű autokatalitikus reakció is. Ebben az esetben tényleges kemomechanikai instabilitás figyelhető meg, amelyben mindkét szereplő a kémiai reakció és a kemoreszponzív gél is meghatározó szerepet játszik.<sup>9</sup>



8. ábra. pH-oszcilláció és a nanogélek átmérőjének azt követő periodikus változása. A kísérleti körülmények leírása megtalálható a [8]-as publikációban.

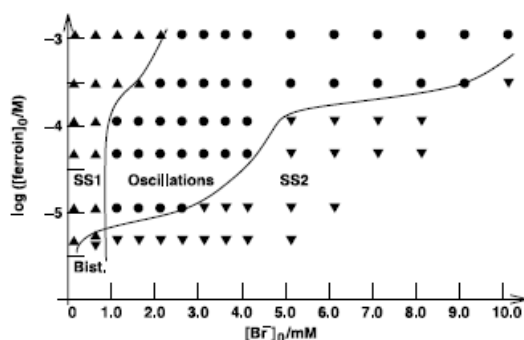
Az első típusú megközelítést követve periodikus térfogatváltozást hoztunk létre pH-érzékeny nanogélekben. Reakcióként a bromácion-szulfid rendszert választottuk, mert az oszcilláció során gáz vagy csapadék nem keletkezik, a reagáló elegy szintelen, az oszcillációk pH-tartománya megfelelően nagy. Kemoreszponzív gélként a jól ismert N-izopropilakrilamid-akrilsav kopolimert használtuk, amely kb. pH=4 alatt összezsugorodik (töltetlen), míg nagyobb pH-án duzzadt (töltött) állapotba kerül. A kísérletek során azt tapasztaltuk, hogy pH=3-nál a gélrészecskék aggregálódnak, ami jól megfigyelhető az oszcilláció során dinamikus fényszórással mért méretgörbéken (8.b ábra). Ahhoz, hogy az aggregációt meggátoljuk, töltést kell felvinni a részecskékre, amit egy ionos felületaktív anyaggal (nátrium-dodecil-szulfát) sikerült elérni. Az ilyen módon stabilizált nanogéleket használva mért adatok a 8.a ábrán láthatók.

<sup>8</sup>Yoshida, R.; Ichijo, H.; Hakuta, T.; Yamaguchi, T. *Macromol. Rapid Commun.* **1995** 16 305.

<sup>9</sup>Boissonade, J. *Phys. Rev. Lett.* **2003** 90 188302.

A második megközelítést követve a klorit–tetracionát autokatalitikus reakciót használtunk milliméteres nagyságú N-izopropilakrilamid-akrilsav gélekben kemomechanikai instabilitás létrehozására. Az így létrehozott rendszerben kemomechanikai bistabilitást, gerjeszthetőséget és oszcillációt figyeltünk meg. A klorit–tetracionát reakció vizsgálata során korábban bemutattam, hogy elegendő „immobilis” karboxilcsoport jelenléte megszünteti a térbeli oszcillációhoz vezető reakció-diffúzió instabilitást. Így egyértelműen bizonyítható, hogy az N-izopropilakrilamid-akrilsav kopolimer gélben létrejövő oszcilláció mögött a gél térfogatváltozása okozta negatív visszacsatolás áll.

**Az 1,4-ciklohexándion–bromátion–ferroin oszcilláló kémiai rendszer vizsgálata.** Az 1,4-ciklohexándion (CHD)–bromátion reakciót előnyös tulajdonságainak köszönhetően (hosszan tartó oszcilláció zárt rendszerben, amelyet nem kísér csapadékképződés vagy gázfejlődés) számos kutatócsoport használja kémiai hullámokkal kapcsolatos kísérletekben. Amint az Oliver Steinbock csoportjának munkáiból kiderült<sup>10</sup> az 1,4-ciklohexánion–bromátion–ferroin rendszer anomális hullámjelenségeket (hullámok torlódása, összeolvadása...) produkál, ami érdekessé teszi a reakció további vizsgálatát. Ezeket a kísérleteket anyagáramlás szempontjából zárt rendszerben („batch”) végezték. Ilyen körülmények között azonban csak tranziens jelenségeket lehet megfigyelni.



9. ábra. Az 1,4-ciklohexándion–bromátion–ferroin rendszer nemegyensúlyi fázisdiagramja a betáplálási bromidion és ferroin koncentrációk paraméterterében. A pontos kísérleti körülmények megtalálhatók a [9]-es publikációban.

A kutatási program során megkezdtük az 1,4-ciklohexánion-bromát-ferroin rendszer vizsgálatát nyitott reaktorban, azzal a céllal, hogy a továbbiakban OSFR-ban vizsgálhassuk a kialakuló hullámjelenségeket. Az első lépés a reakció dinami-

<sup>10</sup>C. T. Hamik, N. Manz, and O. Steinbock, *J. Phys. Chem. A* **2001** 105, 6144.

kai viselkedésének feltérképezése volt. Kontrollparaméterként a betáplálási bromidion, bromátion és 1,4-ciklohexándion koncentrációkat használtuk. Ilyen módon több nemegyensúlyi fázisdigrammot is felvettünk a rendszerről. A reakcióban bistabilitás és csillapítatlan oszcillációk kialakulását figyeltük meg. A szabályos oszcillációk mellett aperiodikus viselkedést is tapasztaltunk.

### Publikációk.

- 1 **Szalai, I.**; Gauffre, F., Labrot, V., Boissonade, J., De Kepper, P.: „Spatial Bistability in a pH Autocatalytic System: From Long to Short Range Activation”  
*J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 7843.
- 2 **Szalai, I.**; De Kepper, P.: „Spatial Bistability, Oscillations and excitability in the Landolt Reaction”  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 1105.
- 3 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.
- 4 Virányi, Zs.; **Szalai, I.**; Boissonade, J.; De Kepper, P.: „Sustained Spatiotemporal Patterns in the Bromate-Sulfite Reaction”  
*J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 8090.
- 5 **Szalai, I.**; De Kepper, P.: „Patterns of the Ferrocyanide-Iodate-Sulfite Reaction Revisited: The Role of Immobilized Carboxylic Functions”  
*J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 783.
- 6 **Szalai, I.**; De Kepper, P.: „Pattern formation of the ferrocyanide-iodate-sulfite reaction: The control of space scale separation”  
*Chaos*, **2008**, *18*,
- 7 Labrot, V., De Kepper, P., Boissonade, J., **Szalai, I.**; Gauffre, F.: „Wave Patterns Driven by Chemomechanical Instabilities in Responsive Gels”  
*J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 21476.
- 8 I. Varga, **I. Szalai**, R. Meszaros, T. Gilanyi: „Pulsating pH-Responsive Nanogels”  
*J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 20297.
- 9 Keresztúri, K.; **Szalai, I.**: „Dynamics of Bromate Oscillators with 1,4-Cyclohexanedione in a Continuously Fed Stirred Tank Reactor”  
*Chem. Phys. Lett.*, **2006**, *428*, 288.
- 10 Horváth, J.; **Szalai, I.**; De Kepper, P.: „An Experimental Design Method Leading to Chemical Turing Patterns”  
*Science*, , (közlésre beküldve),