

**Zárójelentés**  
**a „Komplex rendszerek dinamikája” című**  
**T 038071 sz. OTKA kutatási programban elért eredményekről**

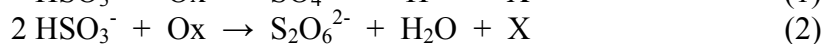
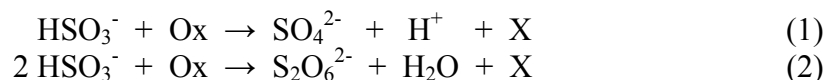
A komplex rendszerek, legyen szó a Naprendszeréről, áramló folyadékról, gerjeszhető kémiai közegről, neuronok hálózatáról, vagy kereskedelmi cégek piaci versenyeről, bizonyos közös viselkedést mutatnak. Fontos, hogy a tudomány klasszikus, analitikus módszere, amely azt mondja: „szedjük szét a dolgokat, hogy lássuk miként működnek”, a komplex rendszerekre nem alkalmazható, mert bonyolult viselkedésük az *önszerveződésből*, az összetevők *spontán* kölcsönhatásából ered.

Az elmúlt közel fél évszázadban kifejlődött interdiszciplináris tudomány, az ún. *nemlineáris dinamika*, számos, korábban egzotikusnak vélt komplex kémiai jelenségre (oszcilláció, káosz és mintázatképződés) adott magyarázatot. A magyar kutatók intenzív részvételével végzett kutatások sikerrel tárták fel, hogy melyek azok a kémiai reakciók mechanizmusában meglévő közös elemek (például autokatalízis, negatív visszacsatolás stb.), amelyek a korábban egzotikusnak tekintett viselkedést lehetővé teszik. Napjainkra az oszcillációs kémiai reakciók már a fizikai kémiai tankönyvekbe is bekerültek. A káosz és a kémiai mintázatok tanulmányozása azonban még ma is a fizikai kémia egyik úttörő területének számít.

A Debreceni Egyetem Fizikai Kémia Tanszékén és a Budapesti Műszaki Egyetem Kémiai Fizika Tanszékén dolgozó kutatókkal együttműködve a témakörben korábban végzett sikeres kutatások folytatásaként és az European Science Foundation (ESF) által támogatott „Nonlinear Chemistry in Complex Reactors: models and Experiments (REACTOR)” című nemzetközi kutatási program programpontjaihoz kapcsolódva az alább részletesen ismertetett kutatásokat végeztük el. Kutatásaink eredményeit (a tervnek megfelelően) 9 rangos nemzetközi folyóiratban megjelent közleményben, számos konferencia poszteren és előadáson (pl. Gordon Konferenciák, Faraday Discussion) mutattuk be a nemzetközi szakmai közösségnek. Az előadások közül kiemelkedően megtisztelő volt a REACTOR projekt szervezőinek felkérése egy „tutorial” előadás megtartására a káoszszabályozás témakörében (**1. közlemény**).

### I. Új pH-oszcillátorok tervezése

Kidolgoztunk egy új elvet, melynek alapján új típusú, szulfit alapú pH-oszcillátorok összeállítása lehetséges. Az elv azon alapszik, hogy a szulfition kétféle sztöchiometria szerint oxidálható: a két különböző sztöchiometriához nem csak két különböző oxidáló ágenssel lehet eljutni, hanem az oxidálószer lehet egy és ugyanaz mindkét folyamatban:



Az (1) szerinti reakció rendszerint autokatalitikus és hidrogéniont termelő, ami az oszcillációhoz szükséges pozitív visszacsatolást szolgálhat. A (2) viszont a hidrogénion-koncentráció csökkenésére vezet, így az oszcilláció másik szükséges feltételét, a negatív visszacsatolást adhatja. Azt gondoltuk, hogy megfelelő katalizátorok alkalmazásával elérhető, hogy a két reakció a kívánatos arányú sebességgel játszódjon le. Kísérleteink szerint a bromát-szulfit reakcióban a (2) sztöchiometria szerinti utat Ce(IV)-, Mn(II)- és Co(II)-akvaionok megfelelő mértékben katalizálják.

A bromácion és szulfition között lejátszódó reakcióról kiderült, hogy híg oldatban önmagában is nagy amplitudójú oszcillációt eredményez CSTR-ben. Rámutattunk, hogy az oszcilláció lehetséges forrása a szulfition kétirányú oxidációja. A szulfácionig vezető út autokatalitikusan hidrogéniont szabadít fel, míg a ditionácionig vezető úton fogy a hidrogénion. A modellszámítások jól leírják a megfigyelt dinamikai viselkedést (**9. közlemény**).

## II. *A hőmérséklet-kompenzáció lehetőségének kutatása*

Széles koncentráció-tartományban vizsgáltuk a Bray-reakció periódusidejének hőmérsékletfüggését zárt illetve átáramlásos reaktorban. Az általános és korábban más rendszerekkel tapasztalattal ellentétben azt találtuk, hogy alkalmasan megválasztva a tápárambéli koncentrációkat és az áramlási sebességet, a periódusidő nem csak csökkenhet, hanem növekedhet is a hőmérséklet növekedésével. Ezen túlmenően olyan kísérleti körülmények is beállíthatók, amelyek esetén a periódusidő független a hőmérséklettől egy széles tartományban. Az így kialakult hőmérséklet-kompenzációt eredményesen szimuláltuk a reakcióra javasolt mechanizmus alapján (**8. közlemény**).

Vizsgáltuk a hőmérséklet-kompenzáció lehetőségét a pH-oszcillátorok körében is. Meghatároztuk a bromát–szulfit–permanganát rendszer CSTR-beli oszcillációja periódusidejének hőmérsékletfüggését különböző betáplálási koncentrációk és áramlási sebességek esetén. pH-oszcilláció 35-65 °C között figyelhető meg, ami meglepően széles tartomány. Hőmérsékletkompenzáció azonban nem észlelhető. A  $Q_{10}$  kísérletileg meghatározott értéke 1,8-3,1 közé esik, azaz a periódusidő 10 °C hőmérsékletnövekedés hatására 1,8-3,1-szeresére növekszik.

## III. *Folyadékfázisú oszcillációs reakciók tömegspektrometriás követése*

Egy korábbi OTKA pályázatból beszerzett QMS 422 tömegspektrométert és az ahhoz csatlakozó, általunk kifejlesztett reakciócellát a Belouszov–Zsabotyinszkij (BZ) reakció egyik részlépésének újszerű tanulmányozására alkalmaztuk. Korábban HPLC mérésekkel vizsgálták a szerves közttermékek képződését a malonsav Ce(IV)-ionnal történő oxidációja során. Sztöchiometriai megfontolások alapján a reakció oxigénérzékenységet a közttermékek oxigénnel való reakciójával értelmezték; a reakció kezdeti szakaszában a molekuláris oxigén elnyelését, majd pedig a szén-dioxid képződésével párhuzamosan az oxigén fejlődését feltételezték. Méréseink során a tömegspektrométerhez csatolt, reakcióeleggyel megtöltött reakcióedényt szilikon membrán köti össze az analizátortérrel, így a tömegspektrométerrel a reakció során folyamatosan követhető az oldat illékony komponenseinek koncentrációjában bekövetkező változás. A reakciókörülmények (reaktánskoncentrációk, levegő, oxigén, illetve argon atmoszféra) szisztematikus változtatásával mérésorozatot végeztünk, melyek alapján az irodalomban feltüntetett reakcióháló helyenként kiegészítettük, illetve pontosítottuk. Az oxigén és szén-dioxid mennyiségének időbeli változásából az látszik, hogy az oxigén jelenlétében lejátszódó reakciókban a szén-dioxid fejlődése a reakció első szakaszában oxigén elnyeléssel párhuzamosan folyik, azonban az oxigén fejlődése csak azután indul meg, amikor a szén-dioxid képződése gyakorlatilag befejeződik. Az eredmények kvantitív elemzése, értékelése és modellszámításokkal való értelmezése folyamatban van.

#### IV. *Oszcilláló és kaotikus elektrokémiai rendszerek vizsgálata*

Teszteltük az egyik gyakran alkalmazott káoszszabályozási módszert (késleltetett visszacsatolás) a Ni-kénsav elektrokémia rendszer instabilis állapotának illetve a Cu-foszforsav elektrokémia rendszer különböző periodikus állapotainak nyomkövetésére a rendszerek ún. bifurkációs diagramjaiban. A kísérleti AUTO-eljárást sikerrel alkalmaztuk az említett elektrokémiai rendszerekben megjelenő Hopf-, nyereg-csomó, nyereghurok és periódus-kettőző bifurkációk nyomkövetésére (**10. közlemény**).

A Zn elektrokémiai leválasztásának kísérleti vizsgálata során új, eddig még senki által nem alkalmazott módszert (ún. differenciális szabályozó algoritmus) dolgoztunk ki az elektrokémiai kettősréteg kapacitás dinamikai szabályozására. A módszer nem csak a káoszszabályozást teszi lehetővé, hanem az első könnyen alkalmazható eljárás az elektrokémiai oszcillátorok típusának (N-NDR ill. H-NDR S-NDR) kísérleti meghatározására azáltal, hogy egy tetszőleges pszeudokapacitás létrehozásával igen érzékenyen változtathatóvá válik az ún. esszenciális dinamikai változó, a kettősréteg kapacitás időskálája. (**7. közlemény**).

Folytattuk a csatolt S-NDR típusú oszcillációs elektrokémiai rendszerek szinkronizációjának vizsgálatát, s megállapítottuk, hogy a szinkronizáció négy alaptípus szerint valósulhat meg. Az eredményeket egy nemzetközi konferencián mutattuk be poszter formájában. (**6. közlemény**).

#### V. *A Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakcióval kapcsolatos kísérletek*

A BZ-reakció legegyszerűbb szerves szubsztrátuma az oxálsav, ezért ebben az esetben van a legnagyobb reményünk arra, hogy teljes részletességgel feltárjuk a reakció mechanizmusát. A Marburg-Budapest-Missoula (MBM) mechanizmus körülményeinek megfelelő kénsav koncentrációnál és hőmérsékleten mértük az oxálsavas BZ-reakció dinamikáját a brómeltávolító gázáram sebességének függvényében. Meghatároztuk a HOBr, a HBrO<sub>2</sub> és a savas bromát oxálsavat oxidáló reakcióinak sebességi állandóit. Megállapítottuk, hogy ezen oxigénátadási reakciók mechanizmusában szabad gyökök nem játszanak szerepet. Kimutattuk, hogy a HOBr-oxálsav reakcióban a HOBr kinetikai részrendje 2 és nem 1, mint ahogy azt eddig feltételezték (**5. közlemény**).

A klasszikus BZ-reakció egyik fontos részlépése a malonsav egyszerű bromátos oxidációja erősen savas közegben. Kimutattuk, hogy ez a reakció sokkal bonyolultabb, mint a korábban vizsgált brómmalonsav-bromát reakció, mert a malonsav párhuzamos utakon reagál a bromáttal, melyek termékei a glioxál- ill. a mezoxálsav. Az első lépésben képződő széndioxidot a kutatócsoport által kifejlesztett mérőberendezéssel határoztuk meg. Kolorimetriás módszert dolgoztunk ki a párhuzamos reakciócsatornák kísérleti sebességi egyenleteinek meghatározására (**11. közlemény**).

#### VI. *Mikro- és makromintázatok képződésének kutatása*

Megfigyeltük, hogy a NaOH + AgNO<sub>3</sub> és a CoCl<sub>2</sub> + K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] rendszerekben ún. Voronoi-mintázatok képződnek. Voronoi-diagramnak nevezzük a sík olyan felosztását, amelyben az egyes darabok a legközelebb vannak egy bizonyos ponthoz. Azaz, ha pontokat elszórunk egy síkon és ezek kör alakban „növekedni” kezdenek, s feltételezzük, hogy két ilyen zóna találkozásakor a növekedés megáll, akkor az eredmény egy Voronoi-mintázat. Az elmélet egyik feltevése, hogy a csapadékfrontok előtt van egy anyag, amelynek koncentrációja egy kritikus értéket kell elérjen ahhoz, hogy a csapadékképződés a térben tovább folytatódjon. Mikrospektrofotometriás

meréseink megmutatták, hogy ez az anyag a vizsgált rendszerekben nem a reagensek közé tartozik (**3. közlemény**).

E témakörhöz kapcsolódóan a Szent István Egyetem Talajtani és Agrokémiai Tanszékével közösen előkísérleteket kezdtünk a hajdúhadházi illetve vámospécsi kvarchomokban található ún. kovárványos talajminta kialakulásának megértésére és modellezésére. A kovárványos talajban egyenlő távolságra sötétebb csíkok találhatóak, melyek képződési mechanizmusa nem ismert. Feltételezésünk az volt, hogy ezekben az esetekben ún. áramlás-indukálta csapadékképződés játszódik le. Időhiány és a személyi feltételek megváltozása miatt ezt a témakört nem tudtuk kiteljesíteni.

#### VII. *Kémia hullámok terjedése réseken keresztül*

A BZ-reakció Oregonátor sémáját alkalmazva modelleztük a kémiai információ hullámszerű terjedését az egydimenziós gerjeszthető közegben elhelyezett „rések” sorozatán keresztül. Korábbi kísérleti eredményeinkkel összhangban megállapítottuk, hogy a hullámterjedésre vonatkozóan létezik egy kritikus résméret  $W_{cr}$ , valamint a rések közötti távolságnak is létezik egy felső kritikus határa  $S_{cr}$ .  $W \leq W_{cr}$  résméret esetén a hullámsorozatok különböző rezonanciamintázatok szerint terjednek (**2. közlemény**).

#### VIII. *Spirális hullámok dinamikája megvilágítás hatására*

Kísérletileg és modelszámításokkal tanulmányoztuk az időfüggő megvilágítás hatását az ún. fényérzékeny BZ-elegy vékony rétegében képződő spirális hullámok forgásának dinamikájára. A globálisan alkalmazott megvilágítás erősségét egy újszerű visszacsatolási algoritmus szerint változtattuk úgy, hogy a fényintenzitás egy kicsiny, négyzet alakú tartományon (szenzor) belüli hullámaktivitás átlagával arányos. A kísérletekben a dinamikai viselkedés széles skáláját (a spirális hullám csúcának sodródása négyzet- illetve keresztalakú trajektória mentén, a spirális hullám falról való visszaverődése) figyeltük meg. Megállapítottuk, s ezt a modelszámításokkal is igazolták, hogy a szenzoriális terület nagysága és alakja alapvetően meghatározza a spirális mozgás dinamikáját. A megfigyelt jelenségek magyarázatára elméleti értelmezést adtunk (**3. közlemény**).

#### *Záró megjegyzések:*

Mivel a pályázati időszak elején aktívan dolgozó doktori hallgatóim tanulmányaikat sikeresen befejezték és – sajnos – külföldre távoztak, újakat pedig még nem tudtam „felnevelni”, nem láttam értelmét a tervezett nagyértékű képfeldolgozó rendszer (projektor, számítógép, kamera, monitor, nyomtató) valamint egy multiprocesszoros számítógép megvételének, hisz „szorgos kezek” hiányában ezek az eszközök csak ott porosodnának a laboratórium sarkában. Hallgatók hiányában elmaradt a tervezett megbízási díjak és ösztöndíjak kifizetése is. Ezért kértem a teljesítés és a maradvány felhasználási határidejének meghosszabbítását egy évvel, 2006. december 31-ig. A hosszabbítást engedélyezték, s ez lehetővé tette, hogy megvásárolhassam és beüzemeltethessem a tervezett képfeldolgozó rendszert, amely nélkülözhetetlen a 2005. évi pályázati fordulóban benyújtott és elnyert, **060417** OTKA nyilvántartási számú „*Csatolt kémiai rendszerek dinamikája: koherens viselkedés, kontroll és szinkronizáció*” című új pályázatban megfogalmazott kutatási célok eléréséhez is.

Debrecen, 2007. február 28.