

# REAKCIÓ- ÉS REAKCIÓ-DIFFÚZIÓ RENDSZEREK NEMLINEÁRIS DINAMIKÁJA 2003-2006

A fenti 4 éves programban elért eredményeinket  
a kutatási terv 5 témaköre szerinti bontásban ismertetjük.

## **1.) Az oszcillációs Belouszov-Zsabotyinszkij reakció mechanizmusa**

E témakörben 5 közleményünk jelent meg a Journal of Physical Chemistry (JPC) c. folyóiratban, továbbá 2 lektorált konferencia-kiadványban. A témakörben több poszterünk is született, amelyek felsorolásától az OTKA zárójelentés szabályai szerint eltekintünk. Csak azt az egyet diszkutáljuk, amelynek megállapításai eddig még nem kerültek publikálásra.

### **1.A Perturbációs kísérletek a klasszikus (malonsav szubsztrátumú) BZ-reakcióval**

[1.1] Pelle, K. et al. (JPC 2003):

*Az oszcillációs BZ reakció perturbációja metanollal és etilén-glikollal*

A perturbációs kísérleteknek két célja volt. Egyrészt kísérletekkel és modellszámításokkal igazolni tudtuk, hogy a BZ-reakció MBM (Marburg-Budapest-Missoula) mechanizmusa kvalitatíve helyesen írja le a malonsav szubsztrátumú BZ-oszcillátorok válaszát az alkoholos perturbációra. Az alkoholok ugyanis a savas bromátot brómossavvá redukálják, ami nem más, mint a BZ-reakció autokatalitikus intermedierje, és ezért nagy hatással van a reakció dinamikájára. A metanol - bromát és az etilén-glikol - bromát reakciók sebességi állandóit független kísérletekkel határoztuk meg.

[1.2] Lombardo, R. et al. (ACS Symposium 2003):

*A BZ-reakció perturbációja polietilén-glikollal*

A másik cél annak a felfedezésnek a vizsgálata volt, amely szerint a polietilén-glikol (PEG) is hasonlóan erős hatást gyakorol a dinamikára, mint a kismolekulájú alkoholok. Itt az volt a kérdés, hogy a perturbációs hatásért vajon kizárólagosan csak az alkoholos végcsoportok a felelősek-e, vagy számolni kell a PEG polimer vázának a reakcióival is. Különböző kísérletekkel és számításokkal bizonyítottuk, hogy a perturbációs reakciókban valamilyen módon a polimer váz is részt vesz. (Valószínűleg a  $Ce^{4+}$  és szervetlen gyökök tudnak reagálni a láncsal.)

### **1.B Az oxálsav szubsztrátumú BZ-oszcillátor tanulmányozása**

[1.3] Pelle K. et al. (JPC 2004)

*Az oxálsavas BZ-oszcillátor mechanizmusának kutatása I. Az oszcillációs paraméter-tartomány, valamint a  $HOBr$ -,  $HBrO_2$ - és  $BrO_3^-$  - oxálsav reakciók sebességi állandói.*

Az oxálsav a BZ-reakció legegyszerűbb szerves szubsztrátuma, ezért e reakció részletes mechanizmusának felderítése feltehetően könnyebb, mint más szubsztrátumok (pl. malonsav) esetében, ahol még számos más reakcióval is számolhatunk. Továbbá fontos paraméter benne a bróm végerterméket fizikailag eltávolító nitrogén gázáram, amelyet könnyen szabályozhatunk. Ebben a rendszerben kimértük a gázáram mint paraméter függvényében az oszcillációs tartományt, valamint független kísérletekkel a hipobromossav - oxálsav, a brómossav - oxálsav, valamint a savas bromát - oxálsav reakciók sebességi állandóit, amely adatok a későbbi modellszámításokhoz voltak szükségesek. Érdekeség, hogy savas közegben a  $HOBr$  - oxálsav reakció sebessége a  $HOBr$  koncentráció négyzetével arányos.

[1.4] Pelle, K. et al. (JPC 2004)

*Az oxálsavas BZ-oszcillátor mechanizmusának kutatása II. Az oxálsav-bróm láncreakció mérése és a teljes oszcilláló rendszer szimulációja*

Felfedeztük, hogy a  $Ce^{4+}$  - oxálsav reakcióban keletkező karboxil gyökök diffúzió kontrollált sebességgel ( $k \approx 10^9 M^{-1}s^{-1}$ ) reagálnak a reakcióelegyben jelenlévő elemi brómmal, és ennek a reakciónak egyik terméke – egy széndioxid molekula és egy bromid ion mellett – egy bróm atom. Ez a bróm atom azután az oxálsavval reagálva ismét egy karboxil gyököt termel, vagyis láncreakció jön létre. Tehát a karboxil gyök igen fontos intermedier ebben a reakcióban, abban az értelemben, hogy új reakcióutak lehetőségét nyitja meg. Az oxálsav - bróm láncreakciót független kísérletekben tanulmányoztuk, ahol is rátáplálásos kevert tankreaktorba oxálsav és bróm kénsavas oldatát helyeztük, és  $Ce^{4+}$ -oldatot folytattunk be. Ennek az oxidálószernek a hatására keletkeztek a karboxil gyökök, amelyek redukálták a brómot. Méréseink szerint a bróm atom - oxálsav reakció sebességi állandója  $7 \cdot 10^5 M^{-1}s^{-1}$ , a  $Ce^{4+}$  - karboxil gyök reakcióé pedig  $1,5 \cdot 10^9 M^{-1}s^{-1}$ .

Az oszcillációk modellezésénél azt találtuk, hogy a kísérleti és a számított dinamika jól egyezik kis nitrogénáramok esetén, de nagyobb nitrogénáramoknál a számított reakciósebesség kisebb a kísérletekben megfigyelnél.

1.C A klasszikus BZ reakció mechanizmusa

[1.5] Noszticzius, Z. et al. (Int. Conf. in Belgrade, 2004, Collected Papers )

*A klasszikus BZ-reakció modelljei és az oxálsav szerepe*

A mechanizmuskutatás történetéről és annak legújabb fejleményeiről (elsősorban az MBM mechanizmusról) tartott plenáris meghívott előadásban beszámoltunk arról a felfedezésünkről is, hogy oxálsavat adva a klasszikus (malonsav szubsztrátumú) BZ-oszcillátorhoz, annak frekvenciája erre érzékenyen reagál. Ez azért fontos megfigyelés, mivel oxálsav többféle módon is keletkezhet a klasszikus BZ-reakcióban, de ennek a reakció dinamikájára gyakorolt hatásával eddig nem foglalkoztak.

[1.6] Onel, L. et al. (JPC 2005)

*Nemkatalizált reakciók a klasszikus BZ-reakcióban I. A brómmalonsav reakciói a savas bromáttal és a hipobrómossavval*

Általában fel szokás tételezni, hogy a klasszikus BZ-reakcióban a malonsav és a belőle képződő szerves intermedierek elsősorban a katalizátor oxidált formájával lépnek reakcióba, és közvetlen reakciójuk a savas bromáttal elhanyagolható. Kísérleteinkben viszont azt tapasztaltuk, hogy a brómmalonsav (BrMA) aránylag gyorsan reagál a savas bromáttal: a másodrendű reakció sebességi állandója 1 M-os kénsavas közegben  $3,8 \cdot 10^4 M^{-1}s^{-1}$ . (Az „aránylag gyors” alatt az értendő, hogy ebben az újonnan felfedezett reakcióban kb. ugyanannyi BrMA fogy, mint a már ismert BrMA -  $Ce^{4+}$  reakcióban.) A reakció termékei: oxálsav (amelyet a savas bromát tovább oxidál), széndioxid, brómosav és bromid ion (természetesen az utóbbi két intermedier is további reakciókba lép). Továbbá azt találtuk, hogy savas közegben a BrMA nem stabil, hanem oligomerizálódik néhány órás időskálán. (Ennek pl. a kémiai hullámkísérleteknél is lehet jelentősége.) Érdekes felfedezésünk volt, hogy míg BrMA felesleg esetén a hipobrómosav (HOBr) a brómmalonsavat brómozza, addig feleslegben lévő HOBr oxidálja a brómmalonsavat. A kísérleti bizonyítékon kívül mechanisztikus magyarázatot is adtunk erre a megfigyelésre (acil hipobromit köztitermék feltételezésével).

[1.7] Onel, L. et al. (JPC 2005)

*Nemkatalizált reakciók a klasszikus BZ-reakcióban II. A malonsav - bromát reakció savas közegben*

Specifikus kolorimetriás reakciók alkalmazásával, illetve továbbfejlesztésével mérni tudtuk, hogy a malonsav - bromát reakció első lépésében a fő termék a mezoxálsav (e

reakció sebességi állandója  $k_{\text{MOA}} = 2,46 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), de kisebb mértékben glioxilsav és széndioxid is keletkezik ( $k_{\text{GOA}} = 2,4 \cdot 10^{-7} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ). A bromátból oxigén atom átadással első lépésben brómosav keletkezik. Mindkét csatornára mechanizmust is javasoltunk. A keletkező mezoxálsav és glioxilsav tovább reagál a savas bromáttal, de az ezen reakciókat tárgyaló közleményünket még csak most írjuk.

[1.8] Sciascia, L. et al. (ESF Reactor Workshop, Prague, 2004 poszter)

*A malonsavas BZ-reakcióban talált szénmonoxid-fejlődés forrásának a keresése*

Az a tény, hogy a BZ-reakcióban a széndioxid mellett némi szénmonoxid is keletkezik, régóta ismeretes, bár a forrását nem tudjuk. E poszteren bemutatott eredményünk, miszerint a CO aránya ferroin katalizátor esetén elérheti az össz-gázmennyiség 40 %-át is, újnak tekinthető.

[1.9] Hegedűs L. et al. (JPCA 2006)

*A ferriin - brómmalonsav és a ferriin - malonsav reakció termékei*

A ferriin – brómmalonsav reakciónak ugyanazok a termékei, mint a  $\text{Ce}^{4+}$  - brómmalonsav reakciónak. A ferriin – malonsav reakcióban azonban a malonsav nem oxidálódik, ezért mechanizmusa teljesen más. Erről a felfedezésünkről a 2006-os Gordon Konferencián előadást is tartottunk.

[1.10] Szabó G. et al. (JPCA 2007)

*Periodikus CO- és CO<sub>2</sub>-fejlődés az oszcilláló Briggs-Rauscher reakcióban*

A kísérletek közben merült fel, hogy a BZ és a Briggs-Rauscher (BR) reakciók közötti analógiák miatt érdekes lenne a BR-reakció széndioxid-fejlődését is megmérni, mivel erről semmiféle információ nem állt rendelkezésre. A iasi-i és kolozsvári kollégákkal közösen végzett kísérleteink arra a meglepő eredményre vezettek, hogy a BR-reakcióban a BZ-reakciónál erősebb széndioxid- és szénmonoxid-fejlődés mérhető.

## **2.) Kémiai dinamikai rendszerek analízise a parametrikus reprezentáció módszerével**

[2.1.] Simon, P.L. et al. (Int. J. Bif. Chaos 2006)

*Határciklusok és globális bifurkációk részletes tanulmányozása egy napi ritmust leíró modellben*

Sok organizmus mutat 24 órás életciklust. Ezt alapvetően a napi (24 órás) sötétség illetve világosság váltakozása határozza meg. Azonban teljes sötétség esetén is fennmarad az élőlények napi ciklusa esetlegesen váltakozó periódusidővel. Cikkünkben az ezekért felelős PER és TIM proteinek, illetve az ezekhez tartozó gének leírására használt Leolup és Goldbeter modell egyszerűsített változatát használtuk. Két megfelelően választott paraméter függvényében meghatároztuk a nyereg-csomó és Hopf bifurkációs görbéket. Ezek alapján a lehetséges fázisdiagramokat és bifurkációkat részletesen tanulmányoztuk, négy fő csoportba osztottuk a fázisképek számát. Ezeken túlmenően a globális bifurkációs diagramot is meghatároztuk és numerikusan meghatároztuk a konstans periódusidejű határciklusokat.

### **3.) Gerjeszthető dinamikájú és más „aktív” reakció-diffúzió rendszerek modellezése, kémiai hullámok heterogén közegekben**

[3.1] Lagzi, I et al. (Chem. Phys. Lett. 2004)

*A geometria hatása a Liesegang-jelenség időtörvényére*

A klasszikus Liesegang-jelenséget 2D körszimmetrikus elrendezésben vizsgáltuk kísérletileg és numerikusan. Az elrendezés szerint a mintázat belülről kifelé alakult ki. A kezdeti feltételek szisztematikus változtatásával megmutattuk, hogy a belső rezervoár sugarának mérete kis hatással van a kialakuló mintázatra. Kísérleteinket Ostwald túltelítődési elméletén alapuló modellszámításokkal vetettük össze. A geometriai hatás leírására az időtörvény új alakját adtuk meg.

[3.2] Ripszám, M. et al. (Chem. Phys. Lett. 2005)

*A Liesegang szemek jelensége*

A klasszikus Liesegang-jelenséget 2D körszimmetrikus elrendezésben vizsgáltuk kísérletileg és numerikusan. Az elrendezést oly módon választottuk, hogy a mintázat kívülről befelé alakuljon ki. Meghatároztuk a mintázat időbeli és térbeli fejlődését a mintázat görbületének függvényében. Két típusú mintázatot figyeltünk meg: diszkrét gyűrűk kialakulását (klasszikus eset), illetve folytonos csapadékzóna kialakulását jól definiált csapadékmentes övezettel a közepén (Liesegang szemek).

[3.3] Volford, A. et al. (J. Phys. Chem. B 2006)

*Szisztematikus fronttorzulás és konzekutív frontok egy csapadékképző rendszerben*

Egy új, nagyon egyszerűen létrehozható reakció-diffúzió rendszert vizsgáltunk, amely az alumínium-hidroxid amfoter tulajdonságán alapul. 2D rendszerben mozgó csapadékfrontot hoztunk létre, melyet a pH-mező segítségével torzítottunk. Az ily módon létrehozott torzításnak nagy jelentősége lehet a reakció-diffúzió rendszerek mikrotechnológiai felhasználásában. Ezen túlmenően először hoztunk létre egymás után haladó, mozgó csapadékfrontokat.

[3.4] Halidi N. et al. (poszterek: 2003, 2004, 2005 )

*Lokális és globális perturbációval keltett kalcium hullámok modellezése*

A Pécsi Tudományegyetem Biofizikai Intézetének munkatársaival közösen kémiai inger hatására kialakuló, a sejt citoplazmájában állandó amplitúdóval terjedő inozitol-1,4,5-trifoszfát (IP3) -függő  $\text{Ca}^{2+}$ -hullámokat vizsgáltunk. Figyelmünk a globális ill. a lokális perturbáció okozta különbségekre irányult. Eredményeinkről eddig három poszter formájában számoltunk be, egy közlemény írása most van folyamatban.

[3.5] Volford A. et al. (Langmuir 2007)

*Mintázatképződés és önszerveződés egy egyszerű csapadékrendszerben*

Egy egyszerű alumínium-hidroxid csapadékrendszerben korábban nem tapasztalt jelenséget vettünk észre: a csapadékfront belsejében a kémiai hullámokkal hasonló tulajdonságú hullámok terjednek. A csapadékban terjedő hullámok viselkedését tanulmányoztuk a kémiai összetevők koncentrációjának függvényében.

#### **4.) Kémiai hullámok geometriai elmélete**

*[4.1] Kály-Kullai, K. et al. (Banach Center Publ. 2004)*

*Gerjeszthető hullámok heterogén körgyűrűben II. Erős aszimmetria*

A geometriai hullámelmélet eszköztárát felhasználva sikeresen leírtuk az erősen aszimmetrikus elrendezésben terjedő hullámfrontok alakját. Az aszimmetria növelésével (vagyis a kör alakú akadály egyre excentrikusabb elhelyezésével) egyrészt új sugárcsaládok jelennek meg, másrészt olyan új, szembeszökő jelenségek is megfigyelhetők, mint a fronthurkok (a fő frontról leváló, zárt frontszakaszok, amelyek a front befelé haladásával fokozatosan megszűnnek).

*[4.2] Farkas, H. et al. (Elsevier, 2004)*

*A Fermat-elv és a kémiai hullámok*

A kémiai hullámok aktív közegben való terjedése miatt ezekre a terjedési idő két adott pont között mindig minimum, míg a hagyományos sugároptikában ez bizonyos esetekben maximum is lehet. Megvizsgáltuk az emiatt fellépő különbségeket, illetve különös figyelmet szenteltünk a minimum és maximum esetét elválasztó, ún. aplanatikus felületeknek is, ami elvezetett a kémiai lencse megalkotásához.

*[4.3] Kály-Kullai K. et al. (Chem. Phys. Lett. 2005)*

*Kémiai lencse*

A hagyományos sugároptikában régóta ismert az aplanatikus törőfelület, amelyet az jellemez, hogy egy adott pontból induló sugarak ezen megtörve egy másik pontban ismét találkoznak. A kémiai hullámok terjedésének sajátosságait felhasználva azok esetében ez a görbe folytatható úgy, hogy egy zárt közeget alkot, amely egy azon kívüli pontból induló sugarakat egy azon belüli pontban ismét egyesíti, vagyis egy, a külső pontból indított körhullám a közeget áthaladva után ismét körhullámot alkot.

A kémiai lencsét sikerült kísérletileg is megvalósítani BZ-oldattal táplált membránon haladó kémiai hullámok esetén, a közeg törésmutatóját a tápoldat savasságának változtatásával befolyásolva.

#### **5.) Elektrolit dióda és tranzisztor rendszerek kutatása**

*[5.1] Iván, K. et al. (Phys. Rev. E 2004)*

*Elektrolit diódák és hidrogélek. A fixált savas csoportok koncentrációjának és pK értékének meghatározása gyengén töltött hidrogélekben*

Glutárdialdehiddel térhálósított polivinil-alkohol (PVA) hidrogélek feszültség-áramerősség karakterisztikáit mértük oly módon, hogy a gélből készült kis henger az egyik mérésorozat alkalmával különböző koncentrációjú KCl-oldatokba merült, a másik mérésnél pedig egy erős lúg és egy erős sav vizes oldatait kötötte össze. (Az utóbbi esetben dióda karakterisztikát mérhetünk.) A mért karakterisztikákból a cikkben megadott elméleti formulák segítségével jól számítható a gélekben található fixált savas csoportok koncentrációja még aránylag kis koncentrációk esetében is. Az általunk használt PVA gélben ez a koncentráció  $4,45 \cdot 10^{-3}$  M volt. A mérésekből továbbá meg tudtuk határozni ezeknek a fixált savas csoportoknak a pK értékét is, ami esetünkben 4,03-nak adódott. Ennek alapján, valamint a PVA gyártásából következően is azt a következtetést tudtuk levonni, hogy a PVA gél gyenge töltéséért fixált karboxil csoportok a felelősek, és ezért a fixált töltés a pH függvénye lesz.

[5.2] Iván, K. et al. (J. Chem. Phys. 2005 I.)

*Elektrolit diódák gyenge savakkal és bázisokkal I. Elmélet és egy közelítő analitikus megoldás*

A gyenge savak és gyenge bázisok alkalmazása elektrolit diódákban nem merült fel a korábbiakban, mivel nem volt világos, hogy ezek egyáltalán adhatnak-e jól definiált karakterisztikát. Ezért ebben a két cikkből álló munkának az első részében azt vizsgáltuk meg, hogy elméletileg egyáltalán várható-e dióda karakterisztika egy gyenge lúg (pl. 0,1 M-os ammónium-hidroxid) és egy gyenge sav (pl. 0,1 M-os ecetsav) alkalmazása esetén. Közelítő analitikus formulákat tudunk levezetni egydimenziós esetre (az alkalmazott közelítések: kvázi-elektroneutralitás és kvázi-egyensúly, amely fogalmak jelentését részletesen tárgyaljuk). A kapott megoldás szerint gyenge lúg és gyenge sav esetén is kapható jó dióda karakterisztika. Ez azért fontos, mert így az alkalmazható gélek spektruma sokkal szélesebb lehet, hiszen eddig csak olyan gélt lehetett elektrolit diódában alkalmazni, amely valamennyire mind az erős lúg, mind pedig az erős sav hatását el tudta viselni. A cikk további eredménye, hogy olyan általános analitikus formulákat vezet le, amelyekből a régebbi képletek mint speciális esetek adódnak.

[5.3] Iván, K. et al. (J. Chem. Phys. 2005 II.)

*Elektrolit diódák gyenge savakkal és bázisokkal II. Numerikus modellszámítások és kísérletek*

A második cikkben először az analitikus közelítések jóságát vizsgáltuk meg az analitikusan és numerikusan számolt koncentrációprofilok összehasonlításával. Azt találtuk, hogy mindig lehetséges egy optimális analitikus formulát találni, amely a kvázi-elektroneutralitáson és a kvázi-egyensúlyon kívül más közelítést nem tartalmaz. A numerikus megoldás és az optimális analitikus megoldás eltérése 0,1 % alatt marad. Végül kísérletekkel is igazoltuk, hogy sav - bázis diódákat gyenge lúggal és savval is meg lehet valósítani. A gyenge lúg - gyenge sav dióda várhatóan jóval érzékenyebb a lúgban illetve a savban található sószennyezésre. Előkísérleteink igazolták is ezt a várakozásunkat. Ennek alapján olyan ionkromatográf építését tervezzük, ahol a dióda mint detektor kerülne felhasználásra.

## ISMERTETTERJESZTŐ KÖZLEMÉNYEK

*Noszticzius, Z. et al. (Természet Világa 2005)*

*Nemlineáris dinamika a kémiában*

A Természet Világa felkérésére írott cikkben rövid áttekintést nyújtunk az "érdekes" jelenségek (pl. oszcillációs reakciók, mintázatképződés) mibenlétéről, azok létrejöttének feltételeiről, és ahol lehet, megpróbálunk kvalitatív magyarázatot nyújtani a kialakulására.

*Antal, Á. et al. (Fizikai Szemle 2005)*

*A napsugárzás spektruma és a szem érzékenysége*

Ebben a cikkben azt próbáljuk cáfolni, hogy az emberi szem érzékenységi görbéje és a Nap hullámhossz szerinti spektruma maximumainak egybeesése mögött ok-okozati kapcsolat létezik. Megmutatjuk, hogy a spektrumot más változók (pl. frekvencia) függvényeként felírva annak maximuma is máshová esik, illetve javasolunk egy olyan optimalizálási módszert is, amely független a spektrum felírásához használt változó kiválasztásától, és összevetjük a különböző módszerekkel kapott eredményeket.

## NEMZETKÖZI KAPCSOLATOK

A fenti publikációink szerzői között külföldi kollégák is gyakran előfordulnak. Ezek a közös kutatások általában az European Science Foundation „REACTOR” programja révén jöttek létre. Egy további külföldi kapcsolatunkat a Nemzetközi Visegrád Alapítványnak köszönhetjük: Lavinia Onel román kolléga 10 hónapig kutatott nálunk az Alapítvány támogatásával. 2006-tól kezdve pedig egy 2 éves magyar-román TÉT pályázatot nyertünk el, és a kutatások jelenleg ennek a pályázatnak a támogatásával is folynak.

## A KUTATÁSI TERV ÉS AZ ELÉRT EREDMÉNYEK ÖSSZEVETÉSE

Az eredeti kutatási terv mind az 5 témakörében értünk el eredményeket, és jelentek meg közleményeink. Egy kutatómunkánál azonban normális dolog, hogy a végeredmény a tervektől valamennyire eltér. Ennek az oka általában az, hogy váratlan felfedezések esetén ezek irányába tolódik el a kutatás súlypontja. Pl. az 1. témakörben a tervezett 3 helyett 7 publikációnk született, viszont éppen a sok új eredmény miatt az MBM-mechanizmus tervezett finomítását nem tudtuk elvégezni, mivel nem láttuk előre, hogy a BZ-reakcióban fontos nem-katalizált folyamatokat fogunk felfedezni, és a finomítás előtt ezeket kell majd tanulmányoznunk. Hasonló példákat mind az 5 témakörből tudnánk mondani. Ennek dacára –vagy talán éppen ezért– az OTKA által támogatott kutatómunkánkat eredményesnek tartjuk mind az 5 területen.