MODERN FIZIKAI KÉMIA

Dr. Bányai István, DSc, tv. egyetemi tanár Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, PhD, egyetemi tanársegéd Dr. Gáspár Vilmos, DSc, tv. egyetemi tanár Dr. Kiss Éva, DSc, egyetemi tanár Dr. Nagy Noémi, DSc, egyetemi docens Dr. Póta György, CSc, egyetemi docens Dr. Purgel Mihály, PhD, tud. segédmunkatárs Dr. Turányi Tamás, DSc, egyetemi tanár Dr. Viskolcz Béla, CSc, tv. főiskolai tanár

MODERN FIZIKAI KÉMIA

- Dr. Bányai István, DSc, tv. egyetemi tanár
- Dr. Horváthné Dr. Csajbók Éva, PhD, egyetemi tanársegéd
- Dr. Gáspár Vilmos, DSc, tv. egyetemi tanár
- Dr. Kiss Éva, DSc, egyetemi tanár
- Dr. Nagy Noémi, DSc, egyetemi docens
- Dr. Póta György, CSc, egyetemi docens
- Dr. Purgel Mihály, PhD, tud. segédmunkatárs
- Dr. Turányi Tamás, DSc, egyetemi tanár
- Dr. Viskolcz Béla, CSc, tv. főiskolai tanár

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025

Publication date 2013 Szerzői jog © 2013 Debreceni Egyetem

TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1 MSc Tananyagfejlesztés

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	viii
1. Nemegyensúlyi termodinamika	. 1
1. 1.1. A klasszikus termodinamikáról	. 1
1.1. 1.1.1. Az első főtétel	. 1
1.2. 1.1.2. Entalpia, hőkapacitás	. 2
1.3. 1.1.3. A második főtétel	. 2
1 4 1 1 4 Az entrónia	2
15 115 A szabadenergia (Helmholtz-függyény)	
1.6. 1.1.6. Λ szabadentelpia (Gibbs füαgyány)	. 5
1.0. 1.1.0. A szabadontalpia (Globs-Tuggvony)	
1.7. 1.1.7. Fontos derivaltas	. 5
1.0. 1.1.0. A haililiaura lotter	. 5 6
1.9. 1.1.9. Parcialis molaris mennyisegek, kemiai potenciai	. 0
1.10. 1.1.10. A Klasszikus termoulinamika kitukaja	. 0
2. 1.2. Racionalis termodinamika	. /
3. 1.3. Az irreverzibilis folyamatok termodinamikaja	. /
3.1. 1.3.1. A nemfolytonos rendszer	. 7
3.2. 1.3.2. Az entrópiaprodukció	. 8
3.3. 1.3.3. Aramok és erők	. 9
3.4. 1.3.4. Az Onsager-féle reciprocitási relációk	10
3.5. 1.3.5. A minimális entrópiaprodukció elve	11
3.6. 1.3.6. Az általános evolúciós kritérium	12
3.7. 1.3.7. Hőátadás izolált rendszerben	14
3.8. 1.3.8. Termoozmózis	15
3.9. 1.3.9. Knudsen-gázok	17
3.10. 1.3.10. Elektrokinetikai jelenségek	17
3.11. 1.3.11. Nemegyensúlyi reakciórendszerek	19
3.12, 1.3.12, Egy "szabálytalan" reakcióséma	22
3.13, 1.3.13. Általános evolúciós kritérium – példa	25
3 14 1 3 14 A folytonos formalizmusról	28
4 1 4 Az Onsager-elmélet kritikája	32
5 1 5 Feladatok	35
6.1.6. Animációk videók forgatókönyve	36
7 1 7 Jajölásak	36
9. 1.9. Irodolom	27
0. 1.0. HOUGIOIII	20
2. Reakciokilletika	20
1. 2.1. Bevezetes	39
	39
2.1. 2.2.1. Reakciosebesseg, sebessegi egyenlet	40
2.2. 2.2.2. A kinetikai differencialegyenletek	43
2.3. 2.2.3. Direkt és inverz feladat	44
2.4. 2.2.4. Hőmérsékletfüggés	45
2.5. 2.2.5. Speciális reakciók: katalízis, autokatalízis	47
3. 2.3. Különleges reakciórendszerek	48
3.1. 2.3.1. Oszcilláló reakciók homogén oldatokban	48
3.1.1. Egy egyszerű modell	48
3.1.2. 2.3.1.2. Analitikus módszerek	50
3.1.3. 2.3.1.3. A BZ-reakcióról	53
3.1.4. 2.3.1.4. Populációdinamika: a Lotka–Volterra-modell	54
3.2. 2.3.2. A CSTR és jelenségei	55
3.2.1. 2.3.2.1. A CSTR felépítése és leírása	56
3.2.2. 2.3.2.2. Bistabilitás	57
3.2.3. 2.3.2.3. Oszcilláció és kémiai káosz	60
3.2.4. 2.3.2.4. A szükséges reaktortérfogat meghatározása	60
3.3. 2.3.3. Egyéb reaktortípusok	63
3 3 1 2 3 3 1 Áttekintés	63
3 3 2 2 3 3 2 A csőreaktor leírása	64
5.5.2. 2.5.5.2. 11 concurrent rendoù	0-

2 2 2 2 2 2 3 Az ideólig egőreelter	61				
5.5.5. 2.5.5.5. Az lucalis csoleaktol	04				
3.4. 2.3.4. Reakciófrontok oldatokban, mintázatok					
3.4.1. 2.3.4.1. Reakció-diffúzió-konvekció egyenletek					
3.4.2. 2.3.4.2. Fazishullamok	69				
3.4.3. 2.3.4.3. Autokatalitikus reakciófrontok	69				
3.5. 2.3.5. Kémiai erősítés	72				
3.5.1. 2.3.5.1. A Frank-modell	72				
3.5.2. 2.3.5.2. Frank-modell: egy véges változat					
3.5.3. 2.3.5.3. A Calvin–Hochstim-modell	75				
3.5.4. 2.3.5.4. A Soai-reakcióról	77				
3.6. 2.3.6 Égési reakciók lángok és lángteriedés	78				
2.6.1.2.2.6.1. Épések és lángak	78				
2.6.1, 2.5.0.1, Egesch es taligue 2.6.2, 2.2.6.0, Épsis magas hémárrál-latan	20				
5.0.2, $2.5.0.2$. Eges inlagas nonietisektetet	00				
5.0.5. 2.3.0.5. Eges alacsony nomersekleten	8/				
3.6.4. 2.3.6.4. Nitrogénoxidok képződése	91				
3.7. 2.3.7. A légkör kémiája	94				
3.7.1. 2.3.7.1. A sztratoszféra kémiája	94				
3.7.2. 2.3.7.2. A troposzféra kémiája	96				
4. 2.4. Elektrokémiai reakciók	98				
4 1 2 4 1 Elektródfolyamatok kinetikája	98				
4.2.2.4.2 Dinamikai instabilitás elektrokémiai rendszerekben	105				
5.2.5 Deskajómanhari misdonias ciekulokennai tendszerekben	111				
5. 2.5. Reactionechanizinustik analizise	111				
5.1. 2.5.1. Keakcioutak	115				
5.2. 2.5.2. Elettartamok és időskálák I	114				
5.3. 2.5.3. Kinetikai egyszerűsítő elvek 1	116				
5.3.1. 2.5.3.1. Megmaradó mennyiségek 1	116				
5.3.2. 2.5.3.2. Nagy feleslegben alkalmazott reaktáns 1	117				
5.3.3. 2.5.3.3. Gyors előegyensúly 1	118				
5.3.4. 2.5.3.4. Sebességmeghatározó lépés	119				
5 3 5 2 5 3 5 Kvázistacionárius közelítés	119				
5.4.2.5.4 Reakciómechanizmusok redukciója	122				
5.4.1.2.5.4.1 Redukció időskéle opolízis pálkül	122				
5.4.1, 2.5.4.1 Reductio iuoskaia-alailizis lietkii	125				
5.4.2. 2.5.4.2. Redukcio nagyon kulonbozo idoskalak alapjan	125				
5.5. 2.5.5. Erzekenyseg- és bizonytalanságanalízis	125				
5.5.1. 2.5.5.1. Lokális érzékenység- és bizonytalanságanalízis	125				
5.5.2. 2.5.5.2. Globális bizonytalanságanalízis 1	127				
5.5.3. 2.5.5.3. Miért fontos a bizonytalanság-analízis? 1	128				
6. 2.6. Feladatok és megoldások 1	129				
7. 2.7. Animációk és videók forgatókönyve 1	130				
8 2 8 Köszönetnyilvánítás	132				
9 2 9 Jelölések	132				
10.2.10 Irodalom	134				
10.2.10. Housing	124				
5. Bio-IIZikai kemia	139				
1. 3.1. Bevezetes	139				
1.1. 3.1.1. Kémia a laboratóriumban és a sejten belül	140				
1.2. 3.1.2. Szilárd fázisú oligonukleotid szintézis és in vivo DNS szintézis 1	141				
2. 3.2. (Bio)-termodinamika	142				
2.1. 3.2.1. Általános alapelvek 1	142				
2.2. 3.2.2. Az ATP termodinamikája	142				
2 3 3 2 3 A kemiozmotikus elmélet	143				
2.4.3.2.4 Az ATP szintáz, a különhöző energiatínusok egymásha alakíthatósága	143				
2 2 2 (Pio) kinetika	144				
5. 5.5. (DIO)-KIIEUKa	144				
5.1. 5.5.1. Attaiatios atapetvek	144 144				
5.2. 5.5.2. A Minchaeiis–Menten-mechanizmus korlatai	144				
3.3. 3.3.3. Többszubsztrátos enzimreakciók aktiválási paraméterei 1	145				
3.4. 3.3.4. Többszubsztrátos enzimreakciók kinetikai leírása 1	145				
3.5. 3.3.5. Enzimkatalizált reakciók sebességének hőmérséklet- és pH-függése 1	146				
3.6. 3.3.6. Inhibíció enzimreakciókban 1	147				
3.7. 3.3.7. Napiciklus és sejtciklus modellek összetett biokémiai rendszerekben 1	150				
4.34. Biomolekulák szerkezetvizsgálata	152				

4.1. 3.4.1. Általános alapelvek	152	2
4.2.3.4.2 Proteinek szerkezetmeghatározása: röntgendiffrakció és NMR	152	,
4.2. 2.4.2. Proteinel szerkezeti islamatizasa. Fongenannakerő és tévne	152	- -
4.5. 5.4.5. Proteinek szerkezeti jellemzoinek valtozasa	15:)
5. 3.5. Szerkezeti entrópia és molekuláris információtartalom	157	7
5.1. 3.5.1. Konformációváltozás termodinamikai függvényei	157	7
5.2.3.5.2 Monoglicin Ramachandran tínusú felületei	150)
	101	, I
5.2.1. 3.5.2.2. Entalplafeluletek	161	Ĺ
5.2.2. 3.5.2.3. Entrópiafelületek	161	Ĺ
5.2.3. 3.5.2.4. Szabadentalpia-felületek	162	2
53353 A polipentidek konformációinak információ tartalma	16/	1
2.2. Manhard a manhard and the mathematic for the form	10-	r -
6. 3.6. Membranok: membranszerkezetek modellezese	160)
6.1. 3.6.1. Elméleti modell	167	/
6.2.3.6.2. A membránok 4 rétegű modellie	168	3
6.2.2.6.2. A lagfontossib membrénnaraméterak	160	Ś
0.5. 5.0.5. A legionosado memoranparameterek	105	,
7. 3.7. Fotokémiai folyamatok (látás, fotoszintézis fizikai kémiai alapjai)	171	Ĺ
7.1. 3.7.1. Foton elnyelése	173	3
72 372 A kétfotonos abszorpció	175	5
7.2. 3.7.2. Médicarali az elektronilus genegetési gzintek geémítéséhoz	177	, 7
7.5. 5.7.5. Modszerek az elektronikus gerjesztesi színtek számításánoz	1//	
7.4. 3.7.4. A hatáskeresztmetszet számításához használt egyenletek	178	3
7.5. 3.7.5. A hatáskeresztmetszet számítása egy példán keresztül	178	3
8 3 8 Feladatok	181	1
0.30 A single is the interval of the inte	101	1
9. 3.9. Animaciok es videok forgatokonyve	181	Ĺ
10. 3.10. Jelölések	182	2
11. 3.11. Irodalom	183	3
4 Kyantumkémiai alkalmazésak	104	
4. Kvantumkennal alkamazasok	100)
1. 4.1. Az idofuggetlen Schrödinger-egyenlet közelitesei	186)
1.1. 4.1.1. Born–Oppenheimer-közelítés: a PEH és nevezetes pontjai	187	/
1.2.4.1.2. Egyelektron-közelítés: a számítások elérhető közelsége	187	7
1.2. A.1.2. A Hortrop Fools moderar	100	, ,
1.3. 4.1.3. A Haluter-Pock-mouszer	100	,
1.4. 4.1.4. A HF–Roothaan-modszer és a bázisok	188	3
2. 4.2. Elektronkorreláció: közelebb a valósághoz	189)
2.1.4.2.1. A konfigurációs kölcsönhatás módszere	189)
2.1. 1.2.1. A costal klaster médszer	100	, ,
	105	,
2.3. 4.2.3. Többtest-perturbációs módszerek	189)
3. 4.3. Sűrűségfunkcionál-elmélet: egy új szemlélet	19()
4 4 4 Alkalmazások	190)
A 1 A 4 1 Stadionárius nontoly minimumoly ás átmonoti állanotoly szomotris ontimál	170	, 100
4.1. 4.4.1. Stacionarius pontok, minimumok es atmeneti anapotok geometra-optimat	isa	190
4.2. 4.4.2. Alapvető sajátságok	191	Ĺ
4.2.1. 4.4.2.2. Energia – egység és nagyság	191	1
4 2 2 4 4 2 3 Töltéseloszlás	192	,
1.2.2. 1.1.2.2.4 Fordevices analízia és termeltémia	102	- ,
4.2.5. 4.4.2.4. Frekvencia-analizis es termokenna	194	2
4.2.4. 4.4.2.5. Spektrális sajátságok	193	3
4.3. 4.4.3. Oldószerhatás, kémiai környezet	194	1
4 3 1 4 4 3 1 Molekuláris modell a gázfázis korlátai a PCM-modell	194	1
A 3 2 A 4 3 2 OM MD	10/	1
4.5.2. 4.4.5.2. QWIND	17-	F
4.3.3. 4.4.3.3. Csatolt modszerek: ONIOM eljárás	194	ł
4.3.4.4.4.3.4. A HCl – H ₂ O rendszer vizsgálata	195	5
4 4 4 4 Nehézatomok kezelése: relativisztikus effektusok	195	5
4.5.4.4.5 Diomololarlick konformációs problémáci	104	, ,
4.5. 4.4.5. Biomolekulak komormalos problemat	190) -
4.6. 4.4.6. Reakciómechanizmusok felderítése	207	/
4.6.1. 4.4.6.1. Gyökös reakciók az atmoszférában	207	1
4.7.4.4.7 Kémiai pontosság és kompozit eliárások	213	,
4.7.1. A.4.7.1. A Coupsion médaarael	212	-
4,7,1,4,4,7,1, A Gaussian mouszerek	212	-
4.7.2. 4.4.7.2. CBS modszerek	213	5
4.8. 4.4.8. Kvantumkémiai szoftverek, segédprogramok	214	ł
5. 4.5. Az animációk és videók forgatókönyve	220)
6 4.6 Ealadatak	220	
	220	,
/. 4. /. Jelölesek	220)
8. 4.8. Irodalom	221	Ĺ
5. A felületi kémia elmélete és legújabb eredményei	225	5
- د ب	-	

1 51 A legfontosabb határfelületi jelenségek	225
1. 5.1. A logiomosabo natariorativa jetensegek	225
1.1. 5.1.1. A hatartetutet logalina	225
1.2. 5.1.2. A foluloti foszültség aradata	220
1.5. 5.1.5. A Ichlece promés (kepilléris promés)	220
1.4. 5.1.4. A Laplace-flyomas (kapinans flyomas)	227
1.5. 5.1.5. A bubblekiiyoinas	229
1.0. 5.1.0. A kapinarisemeikedes 1.7×1.7 A s 3×1.7 L 1.1×1.4 L 1.1×1.4	229
1.7.5.1.7. A gorbuit feiuletek goznyomasa	231
1.8. 5.1.8. A gorbuit feluletek jelentősége	232
2. 5.2. Az adszorpcio	232
2.1. 5.2.1. A hatarfelületek termodinamikai mennyisegei	233
2.2. 5.2.2. Az adszorpciós réteg modelljei	233
2.3. 5.2.3. A határfelület kijelőlése	234
2.4. 5.2.4. Az adszorpciós izoterma	236
2.5. 5.2.5. Az adszorpciós izoterma alkalmazása, egyéb izotermák	236
3. 5.3. Nanotudomány, nanotechnológia	238
3.1. 5.3.1. Részecskeméret	238
3.2. 5.3.2. Fényszórás	239
3.3. 5.3.3. Elektronmikroszkópia	240
3.4. 5.3.4. Atomierő-mikroszkópia	241
3.5. 5.3.5. Nanoanyagok	242
3.6. 5.3.6. Nanorészecskék, kvantumpötty	243
3.7. 5.3.7. Nanoszálak	243
3.8. 5.3.8. Nanoszerkezetű anyagok	244
4. 5.4. Biológiai határfelületek	244
4.1. 5.4.1. Sejtmembránok	244
4.2. 5.4.2. Membrán: anyagok és modellek	245
4.3. 5.4.3. Bioanvagok felületi biokompatibilitása	247
5 5 5 Feladatok és megoldások	248
6 5 6 Animációk és videók forgatókönyve	251
7 57 Köszönetnyilyánítás	252
8 5 8 Jelölések	252
9 5 9 Irodalom	252
6 Radiokémia	254
1 6 1 Izotánok	254
1.0.1.12010p0k	254
1 1 1 6 1 1 2 Spektroszkóniai izotóneffektusok	256
1.1.2. 6.1.1.2. Spekiloszkopiai izotópeffektusok	250
1.1.2.6.1.1.4. Izotónaffaktusok a reakciókinatikóhan	257
1.1.4. 6.1.1.5. Vémiai agyangúlui izatánaffaltusak	257
1.2.6.1.2. Izotének elvélesztése izoténeffektusek elenién	250
1.2. 0.1.2. Izotopok etvalasztása izotopenektusok alapjan	259
1.5. 0.1.5. Az izotop-osszetetet vanozásá a termeszetben	239
2. 0.2. Az ana-sugarzas es az anyag közötti korcsonnatas	200
2.1. 0.2.1. Az alta-teszecskek energiavesztese	200
2.2. 6.2.2. Az alfa-reszecskek szorodasa	263
3. 6.3. Magreakciok	264
3.1. 6.3.1. A magreakciok kinetikaja $(1 - 1)$	266
3.2. 6.3.2. Magreakciok csoportositasa, jellemzese, alkalmazasa	267
3.3. 6.3.3. Magreakciók neutronokkal	268
3.4. 6.3.4. Magreakciok gamma-totonokkal	270
3.5. 6.3.5. Magreakciók töltött részecskékkel	270
3.6. 6.3.6. Termonukleáris reakciók	273
4. 6.4. A nukleáris energiatermelés környezetvédelmi problémái	274
4.1. 6.4.1. Radioaktív hulladékok keletkezése reaktorokban	274
4.2. 6.4.2. Hulladékok kezelése, elhelyezése	277
4.2.1. 6.4.2.1. Kis és közepes aktivitású hulladékok kezelése és tárolása	277
4.2.2. 6.4.2.2. Nagy aktivitású hulladékokkezelése és tárolása	277
4.2.3. 6.4.2.3. A földtani képződmények és a radioaktív izotópok kölcsönhatása	i 279
5. 6.5. Feladatok	279
6.6.6. Animációk és videók forgatókönyve	279

7. 6.7. Jelölések	. 279
8. 6.8. Irodalom	. 281

Előszó

A jelen digitális tananyag a TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 számú, "Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz" című projekt részeként készült el.

A projekt általános célja a XXI. század igényeinek megfelelő természettudományos felsőoktatás alapjainak a megteremtése. A projekt konkrét célja a természettudományi mesterképzés kompetenciaalapú és módszertani megújítása, mely folyamatosan képes kezelni a társadalmi-gazdasági változásokat, a legújabb tudományos eredményeket, és az info-kommunikációs technológia (IKT) eszköztárát használja.

W SZÉCHENYI TERV



A TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025 pályázat keretében készült "Modern fizikai kémia" tananyag elsődleges célja az, hogy segítséget nyújtson a kémiát vagy vegyészmérnöki tudományt MSc szinten tanulók fizikai kémia oktatásához.

A tananyag címében szereplő "modern" szó főként arra utal, hogy a feldolgozott területek többségének (intenzív) művelése a XX. században kezdődött meg, vagy akkor kaptak különleges hangsúlyt, és a kutatásuk még ma sem tekinthető lezártnak. E területek a szokásos BSc képzésben - érthetően - csak kevéssé vagy egyáltalán nem szerepelnek, ugyanakkor eléggé fontosak ahhoz, hogy az MSc képzésben érdemben szót ejtsünk róluk. Bizonyos területek pedig feldolgozásuk módja miatt illethetők a "modern" jelzővel.

A tananyag megfelel egy több területet áttekintő MSc tárgy igényeinek, de szűkebb témájú MSc tárgyak egy bizonyos körénél is alkalmazható. A szerzők azt remélik, hogy sokan fogják érdeklődéssel olvasni, és kurzusaikhoz felhasználni. Nyilvánvaló ugyanakkor, hogy semmilyen értelemben sem törekedhettek a teljességre.

A szerzőgárdában magas tudományos fokozatú egyetemi tanárok, tapasztalt egyetemi oktatók és pályájuk elején levő munkatársak egyaránt helyet kaptak. Bízunk benne, hogy a személyiségek, preferenciák és tapasztalatok e sokszínűsége jó értelemben tükröződik a tananyagban is.

Örülnénk, ha az egyetemi hallgatók mellett a már végzett, érdeklődő szakembereknek is tudnánk valami hasznosat nyújtani. A tananyagnak vannak interdiszciplináris elemei és témakörei, ennél fogva érdekes lehet például matematikusok, fizikusok, biológusok, és meteorológusok számára is.

Eredményes munkát kívánunk tananyagunk felhasználóinak. Arra kérjük őket, hogy megjegyzéseiket a megadott e-mail címeket felhasználva juttassák el hozzánk.

A szerzőgárda nevében:

Dr. Póta György "vezető szerző"

Budapest-Debrecen-Szeged, 2013. január 11.

1. fejezet - Nemegyensúlyi termodinamika

Póta György

DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék

< pota.gyorgy@science.unideb.hu >

A fejezet megértéséhez BSc szintű matematikai, fizikai és fizikai kémiai tanulmányok szükségesek (lásd például [1], [2], [3]). A különösen fontos klasszikus termodinamikai alapokat a következőkben külön is áttekintjük.

1. 1.1. A klasszikus termodinamikáról

A klasszikus termodinamika bonyolult tudomány. Perrot [4] írja: "Amikor először tanulod, egyáltalán nem érted meg. Amikor másodjára tanulod, azt hiszed, érted, legfeljebb egy-két csekélység kivételével. Amikor harmadszorra tanulod, már tudod, hogy mégsem érted, de addigra már annyira hozzászoktál ehhez, hogy többé nem is zavar". A klasszikus termodinamika alapjait mindazonáltal fel kell elevenítenünk, különben nem lesznek érthetők a továbbfejlesztésére tett kísérletek sem.

1.1. 1.1.1. Az első főtétel

A termodinamika első főtétele az energiamegmaradás tételének általános érvényű megfogalmazása. Kimondásához a belső energia, munka és hő fogalmát kell átismételnünk.

 \cdot Belső energia, U: a termodinamikai rendszert alkotó részecskék összes mozgási és helyzeti (potenciális, kölcsönhatási) energiája. A kémiai termodinamikában – megállapodás szerint – nem számít bele a rendszer, mint egész helyzeti és mozgási energiája. A belső energiát rendszerint a térfogat, a hőmérséklet és az anyagmennyiségek függvényének tekintjük:

$$U(V, T, n_1, n_2, \ldots, n_K).$$

Extenzív sajátság és állapotfüggvény.

· Energiaközlési módok:

o hő, δq: a részecskék közötti mikroszkopikus munkavégzés, energiaátadás;

o térfogati munka: $-p_{ex}dV$, ahol p_{ex} a külső nyomás, dV pedig az elemi térfogatváltozás;

o egyéb munka, δw_e: minden energiaközlés vagy elvétel, ami nem hő és nem térfogati munka.

E mennyiségek felhasználásával az első főtétel zárt rendszerben (ahol nincs anyagcsere a környezettel) a következő:

$$\mathrm{d}U = -p_{\mathrm{ex}}\mathrm{d}V + \delta w_{\mathrm{e}} + \delta q.$$

Amennyiben nyílt rendszerről (az anyagmennyiségek változásáról) van szó, de kvázisztatikus folyamatokkal és nincs egyéb (vagy másként hasznos) munka, úgy az első főtétel:

$$\mathrm{d}U = -p\mathrm{d}V + \delta q + \sum_{i} \bar{H}_{i}\mathrm{d}n_{i}$$

A szumma a rendszer és környezet közötti anyagáramláshoz kapcsolódik. A benne szereplő, felülvonással jelölt mennyiségeket itt parciális moláris entalpiaként (lásd Parciális moláris mennyiségek) értelmezzük. Ennek fizikai tartalma: anyag be- és kiáramlásakor mindig van valamilyen nyomás, amely ellen az áramlásnak munkát kell végeznie, s e munka hozzáadódik az áram által szállított belső energiához.

1.2. 1.1.2. Entalpia, hőkapacitás

Az entalpia definíciója

$$H = U + pV$$
,

s rendszerint a nyomás, a hőmérséklet és az anyagmennyiségek függvényének tekintjük. Extenzív sajátság és állapotfüggvény.

Ha a vizsgált folyamatban az elemi δq hőmennyiség dT hőmérsékletváltozást okoz, akkor a folyamat hőkapacitásán a

$$C = \frac{\delta q}{\mathrm{d}T}$$

mennyiséget értjük. Szavakban: a hőkapacitás az a hőmennyiség, amely a rendszer hőmérsékletét egy fokkal változtatja meg. (A differenciális definíció azért szükséges, mert a hőkapacitás függhet a hőmérséklettől.)

Állandó térfogatú (izochor, izoszter) folyamatban a hőkapacitás

$$C_V = \frac{\delta q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,n},$$

állandó nyomású (izobár) folyamatban pedig

$$C_p = \frac{\delta q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{pn}.$$

1.3. 1.1.3. A második főtétel

A gyakorlatban lejátszódó számos folyamat megfigyelése nyomán kialakult az irreverzíbilitás termodinamikai fogalma. Az irreverzíbilis (megfordíthatatlan) termodinamikai folyamatoknál a rendszer kezdeti állapota nem állítható vissza anélkül, hogy a környezetben ne maradna vissza valamilyen változás.

A reverzíbilis (megfordítható) folyamat a kevéssé irreverzíbilis folyamatok *elvi* határesete. Reverzíbilis folyamat a valóságban nincs ugyan, fogalma mégis hasznos, mert segítségével a tényleges folyamatokra nézve hasznos korlátok vezethetők le.

A második főtételnek többféle, egymással kapcsolatban levő, de nem feltétlenül egyenértékű megfogalmazása ismeretes:

· Nem létezik olyan hőerőgép, amelynek egyetlen hőtartálya volna, s ennek hűlése árán ciklikusan munkát tudna végezni. (Tehát kell legalább két hőtartály.)

· Hő önként csak a melegebb helyről áramlik a hidegebb felé.

· Az adott körülmények között ténylegesen lejátszódó természeti folyamatok mind irreverzíbilisek.

1.4. 1.1.4. Az entrópia

Az entrópia definíciója

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta q_{\mathrm{rev}}}{T},$$

ahol δq_{rev} a reverzíbilis folyamat elemi szakaszán felvett vagy leadott hő, *T* pedig az e szakaszon érvényes hőmérséklet. Az *S* entrópia állapotfüggvény és extenzív sajátság.

Zárt rendszerben lejátszódó irreverzíbilis folyamatokra érvényes a Clausius-egyenlőtlenség:

$$\mathrm{d}S > \frac{\delta q}{T}$$
,

ahol dS az entrópia elemi megváltozása, δq pedig a folyamatban ténylegesen felvett vagy leadott elemi hő.

Az irreverzíbilis termodinamika felé mutató lépés, ha a dS entrópiaváltozást külső ($d_{k}S$) és belső ($d_{b}S$) összetevőre bontjuk:

$$dS = d_k S + d_b S.$$

A

$$d_k S = \frac{\delta q}{T}$$

képlet alapján d_kS a környezettel kicserélt hő miatt lép fel, a

$$\mathbf{d}_{\mathbf{b}}S = \mathbf{d}S - \mathbf{d}_{\mathbf{k}}S = \mathbf{d}S - \frac{\delta q}{T} > 0$$

összetevő viszont a rendszer belső irreverzíbilitásának, a benne lejátszódó irreverzíbilis folyamatoknak (pl. nyomás-, hőmérséklet-, koncentrációkiegyenlítődés, kémiai reakció) a következménye. Mint látható, ez utóbbi irreverzíbilis folyamatok esetén pozitív.

1.5. 1.1.5. A szabadenergia (Helmholtz-függvény)

A szabadenergia vagy Helmholtz-függvény definíciója

$$F = U - TS$$

ahol U a belső energia, S az entrópia, T pedig a termodinamikai hőmérséklet. A szabadenergia extenzív sajátság és állapotfüggvény.

A szabadenergia megváltozása zárt rendszerben egyrészt

$$\mathrm{d}F = \mathrm{d}U - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T,\tag{1.1}$$

másrészt pedig levezethető, hogy – egyéb vagy hasznos munka nélkül –

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T. \tag{1.2}$$

A két egyenletből

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}U + \frac{p}{T}\mathrm{d}V.$$

Nyílt rendszerben (1.1) továbbra is érvényes, (1.2) helyett azonban a

$$\mathrm{d}F = -p\mathrm{d}V - S\mathrm{d}T + \sum_{i} \mu_{i}\mathrm{d}n_{i}$$

összefüggést kell felírnunk, ahol μ_i az i-edik anyagfajta kémiai potenciálja (lásd később). Ezekből az egyenletekből

$$\mathbf{d}S = \frac{1}{T}\mathbf{d}U + \frac{p}{T}\mathbf{d}V - \frac{1}{T}\sum_{i}\mu_{i}\mathbf{d}n_{i}$$
(1.3)

Zárt rendszerben, állandó térfogat és hőmérséklet mellett

$$\mathrm{d}F \leq \delta w_{\mathrm{e}}$$
 ,

ahol az egyenlőség reverzíbilis folyamatoknál áll fenn. Ha a folyamat munkát termel, akkor $\delta w_{e} < 0$ miatt

$$|\delta w_{\rm e}| \leq |{\rm d}F|.$$

Ilyen körülmények között tehát |dF| megadja az adott folyamat által maximálisan végezhető egyéb vagy hasznos munkát.

(1.4)

Ha a térfogat és hőmérséklet állandó, továbbá nincs egyéb vagy hasznos munka, akkor (1.4) értelmében

$$\mathrm{d}F \leq 0$$

ahol az egyenlőségjel reverzíbilis folyamatokra vonatkozik. Ilyen körülmények között tehát a valóságos folyamatokban a rendszer szabadenergiája szigorúan monoton csökken.

1.6. 1.1.6. A szabadentalpia (Gibbs-függvény)

A szabadentalpia vagy Gibbs-függvény definíciója

$$G = H - TS$$
,

ahol H az entalpia, S az entrópia, T pedig a termodinamikai hőmérséklet. A szabadentalpia extenzív sajátság és állapotfüggvény.

A szabadentalpia megváltozása zárt rendszerben egyrészt

$$\mathbf{d}G = \mathbf{d}H - T\mathbf{d}S - S\mathbf{d}T,\tag{1.5}$$

másrészt pedig levezethető, hogy - egyéb vagy hasznos munka nélkül -

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T. \tag{1.6}$$

A két egyenletből

$$\mathrm{d}S = \frac{1}{T}\mathrm{d}H - \frac{V}{T}\mathrm{d}p.$$

Nyílt rendszerben (1.5) továbbra is érvényes, (1.6) helyett azonban a

$$\mathrm{d}G = V\mathrm{d}p - S\mathrm{d}T + \sum_{i} \mu_{i}\mathrm{d}n_{i}$$

összefüggést kell felírnunk, ahol μ_i az i-edik anyagfajta kémiai potenciálja (lásd később). Ezekből az egyenletekből

$$\mathbf{d}S = \frac{1}{T}\mathbf{d}H - \frac{V}{T}\mathbf{d}p - \frac{1}{T}\sum_{i}\mu_{i}\mathbf{d}n_{i}$$
(1.7)

Zárt rendszerben, állandó nyomás és hőmérséklet mellett

$$\mathrm{d}G \leq \delta w_{\mathrm{e}} \;, \tag{1.8}$$

ahol az egyenlőség reverzíbilis folyamatoknál áll fenn. Ha a folyamat munkát termel, akkor δwe<0 miatt

$$\delta w_{e} \leq |\mathbf{d}G|.$$

Ilyen körülmények között tehát |dG| megadja az adott folyamat által maximálisan végezhető egyéb vagy hasznos munkát.

Ha a nyomás és hőmérséklet állandó, továbbá nincs egyéb vagy hasznos munka, akkor (1.8) értelmében

 $\mathrm{d}G \leq 0$,

ahol az egyenlőségjel reverzíbilis folyamatokra vonatkozik. Ilyen körülmények között tehát a valóságos folyamatokban a rendszer szabadentalpiája szigorúan monoton csökken.

1.7. 1.1.7. Fontos deriváltak

· A Gibbs-Helmholtz-egyenlet:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{p,n}\frac{G}{T} = -\frac{H}{T^2};$$

· Szabadenergia:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,n} = -p; \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,n} = -S;$$

· Szabadentalpia:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n} = V; \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} = -S.$$

1.8. 1.1.8. A harmadik főtétel

A harmadik főtétel egyik megfogalmazása szerint az abszolút zérus fokon a tiszta, tökéletesen kristályos anyagok entrópiája nulla.

E megfogalmazás összhangban áll Boltzmann formulájával. Az ilyen anyagokban ugyanis létezik egy határozott legkisebb energiaszint és az abszolút zérus fokon minden részecske ezen az energiaszinten helyezkedik el. Ennek az állapotnak a termodinamikai valószínűsége W=1, így $S=k\ln W=0$.

A vázolt megfogalmazás praktikus következménye az, hogy lehetővé teszi az entrópia abszolút értékének meghatározását:

$$S(V, T) = \mathbf{0} + \int_{0}^{T} \frac{C_{V}}{T} \mathrm{d}T$$

feltéve, hogy az integrálás intervallumában nem volt fázisváltozás.

A harmadik főtétel egy másik lehetséges megfogalmazása az, hogy az abszolút zérus fok elérhetetlen. Ennek megértéséhez úgy is eljuthatunk, hogy figyelembe vesszük: a szilárd anyagok hőkapacitása a hőmérséklet csökkentésével nullára csökken. A rendszer hűtésekor tehát a kísérleti hiba révén beszökő kicsiny hő is óriási hőmérsékletnövekedést okoz az abszolút zérus fok környezetében.

1.9. 1.1.9. Parciális moláris mennyiségek, kémiai potenciál

A parciális moláris mennyiség fogalmát – az egyszerűség kedvéért – először a térfogat példáján keresztül elevenítjük fel. Egy elegy *i*-edik összetevőjének parciális moláris térfogatán a

$$\overline{V}_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_i},$$

parciális deriváltat értjük, ahol V a teljes elegy térfogata, n_i pedig az *i*-edik összetevő anyagmennyisége. A zárójel alsó indexe azt jelenti, hogy V a *p* nyomással, a *T* hőmérséklettel és az anyagmennyiségekkel van kifejezve, azaz, a differenciálás során a nyomás, a hőmérséklet és a többi anyagmennyiség állandó marad.

E definíció alapján a parciális moláris térfogatot elvileg úgy mérhetjük meg, hogy az elegy nagy mennyiségéhez állandó nyomáson és hőmérsékleten egy kis ∂n_i anyagmennyiségű *i*-edik összetevőt adunk, megmérjük a bekövetkező kis ∂V változást az elegy térfogatában, majd képezzük a derivált szerinti hányadost.

Szemléletesen azt mondhatjuk, hogy az *i*-edik összetevő parciális moláris térfogata az *i*-edik összetevő moláris térfogata *az elegyben*.

Az elmondottak tetszőleges extenzív mennyiségre általánosíthatók, így beszélhetünk például parciális moláris térfogatról, belső energiáról, entalpiáról, entrópiáról, szabadenenergiáról és szabadentalpiáról. Tetszőleges X extenzív mennyiség parciális moláris X értékén – a korábbiak értelemszerű általánosításával – az

$$\overline{X}_i = \left(\frac{\partial X}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}$$

parciális deriváltat értjük.

A parciális moláris térfogat és entalpia ideális elegyben rendre megegyezik a tiszta összetevő moláris térfogatával és entalpiájával, az entrópia és szabadentalpia esetében azonban ez az egyenlőség már ideális elegyben sem áll fenn.

A parciális moláris szabadentalpia – nagy elvi jelentősége miatt – külön nevet és jelölést is kapott, ez a μ kémiai potenciál. Formálisan tehát az *i*-edik összetevő kémiai potenciálja

$$\mu_i = \overline{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_j}.$$

Többkomponensű és többfázisú rendszerben egy adott anyagfajta akkor van egyensúlyban, ha kémiai potenciálja minden fázisban ugyanaz. Ha ez nem teljesül, az adott anyagfajta az alacsonyabb kémiai potenciálú fázisba igyekszik átmenni.

A tiszta anyag kémiai potenciálján – amelyet az egységes szemléletmód kedvéért értelmezünk – a moláris szabadentalpiáját értjük.

Belátható, hogy

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{V,S,n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i}\right)_{p,S,n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{V,T,n_j}.$$

1.10. 1.1.10. A klasszikus termodinamika kritikája

A klasszikus termodinamika szokásos prezentációi az időt nem tartalmazzák viszont építenek a reverzíbilitás fogalmára. Így a fizikában meghonosodott értelemben nincs igazi dinamikáról szó, az állapotok időtől függetlenek, sztatikusak, az állapotokat összekötő reverzíbilis változások, folyamatok pedig nem valóságosak, hanem inkább elképzelt utak az állapotváltozók terében.

A klasszikus termodinamikában nincsenek speciális dinamikai törvények, amikor a formalizmust mégis időbelinek tekintett folyamatokra alkalmazzuk, mindig feltételezzük, hogy az időben változó rendszerre, folyamatra a sztatikus esetben megismert formulák alkalmazhatók.

A reverzíbilitás fogalma önmagában is sok problémát vet fel. Mértékadó szerzők szerint (lásd pl. Fényes Imre [5] munkáját) a reverzíbilitással kapcsolatos fogalmi kérdések elkerülhetők, ha a klasszikus termodinamikát nem a hőből és munkából kiindulva alapozzuk meg. A kémiai termodinamikában azonban épp az e két mennyiségből kiinduló építkezés a jellemző, csak néha kerülnek a látótérbe ettől eltérő, ma is úttörőnek számító kezdeményezések [5] [6]. A klasszikus termodinamika továbbfejlesztését célzó elméletek többé-kevésbé az említett hiányosságokat igyekeztek vagy igyekeznek kiküszöbölni, egyszer a logikai-matematikai szerkezetre másszor pedig a fizikai tartalomra összpontosítva.

2. 1.2. Racionális termodinamika

A racionális termodinamika elsősorban C. Truesdell, B. D. Coleman és W. Noll munkái nyomán alakult ki. Alapját az a felismerés képezte, hogy a klasszikus termodinamika fogalmi és matematikai pontossága messze elmarad az egyéb fizikai diszciplinákétól, s ezen olyan módon lehet segíteni, ha visszatérünk az alapokhoz, s az egész termodinamikát – immár fogalmilag és matematikailag pontosan – újra felépítjük, figyelembe véve esetleg előremutató, de elfeledett eredményeket is. Hazánkban Érdi Péter és Tóth János – sztochasztikus termodinamikai kutatásaikhoz kapcsolódva – az elsők között alkalmazták és népszerűsítették a racionális termodinamika eredményeit [7].

"Ugyanezen könyv ugyanezen olvasója azután elérkezik a termodinamikáról szóló fejezethez, ahol a $TdS \ge \delta q$ "axiómával" találja szemben magát. ... Elárasztják olyan szavak arzenáljával, mint dugattyú, bojler, sűrítő, hőfürdő, rezervoár, ideális gép, tökéletes gáz, kvázisztatikus, ciklikus, egyensúly közelében, izolált, világegyetem... s azt várják a tudomány szegény diákjától, hogy ezekkel megtanuljon a hátralevő életében dobálózni, alig pontosabb retorikával, mint a háziasszony a fűszerboltban..." – így ír Truesdell a Rational Thermodynamics c. munkájának [8] élvezetes stílusú előszavában (Érdi Péter fordítása [7]; lásd még [9]).

A szakmai közvéleményre azonban valószínűleg nagyobb hatást gyakorolt a klasszikus termodinamika egy másik – talán kevesebb matematikai és több fizikai gondolatot tartalmazó – továbbfejlesztése.

3. 1.3. Az irreverzíbilis folyamatok termodinamikája

Az irreverzíbilis folyamatok termodinamikája (Thermodynamics of Irreversible Processes, TIP) elsősorban L. Onsager, J. Meixner, I. Prigogine és S. R. de Groot munkái révén jött létre. Ilyen irányú munkásságáért Onsager 1968-ban elnyerte a kémiai Nobel-díjat.

Tartalmilag az irreverzíbilis folyamatok termodinamikája az összetett transzportjelenségek vizsgálatával szoros kapcsolatban alakult ki, és eredményeinek jelentős része az egyensúlyhoz közeli nyílt rendszerekre vonatkozik.

Az elmélet további fejlődése jelentős részben az ún. disszipatív szerkezetek (például nyílt rendszerben fellépő oszcillációs reakciók, kémiai hullámok és térbeli szerkezetek) felfedezésének köszönhető. Ilyen irányú vizsgálataiért I. Prigogine kapott kémiai Nobel-díjat 1977-ben.

A terület kiemelkedő hazai kutatói voltak Gyarmati István és Fényes Imre.

Az irreverzíbilis folyamatok termodinamikájában alapfeltevés, hogy a klasszikus termodinamikában időtől függetlenül megfogalmazott összefüggések időbeli változásokra is érvényesek.

Mi az elmélet ún. nemfolytonos rendszerekre vonatkozó alakjával fogunk részletesebben foglalkozni, ez ugyanis matematikailag egyszerűbb, s a fizikai tartalom így jobban kidomborítható. Némi betekintést nyújtunk azonban az elmélet folytonos közegekre (kontinuumokra) vonatkozó alakjába is. Elsősorban a következő munkákra alapozunk: [10], [11], [12], [13], [14], [15].

3.1. 1.3.1. A nemfolytonos rendszer

Képzeljünk el egy melegebb és egy hidegebb fémtömböt, amelyeket egy hőszigetelő fólia választ el egymástól. A melegebb tömbből hő jut át a hidegebbe, de a hőszigetelő fólia miatt viszonylag lassú a hőátadási folyamat, s ezalatt a tömbök belsejében az esetleg keletkezett hőmérsékleti inhomogenitásoknak van idejük kiegyenlítődni,

a tömbök így a folyamat alatt termikusan homogénnek vehetők. A hőcsere folyamata tehát az egyes tömbök szempontjából reverzíbilisnek tekinthető, a teljes rendszer szempontjából azonban irreverzíbilis.

A vázolt egyszerű rendszer általánosítását, az ún. nemfolytonos rendszert mutatja be az 1.1 ábra. A ' jelű 1 és a " jelű 2 alrendszerek energiát, anyagot és töltést cserélhetnek egymással, a jellemző intenzív mennyiségeknek az elválasztó határon ugrásuk van. Az egyes alrendszerek szempontjából a változások reverzíbilisnek tekinthetők, a teljes – zárt – rendszer szempontjából azonban már nem. A továbbiakban – a gyakran előforduló egyszerűbb esetekre koncentrálva – az elektromos töltés áramlásától eltekintünk s azt csak megfontolásaink végén vesszük figyelembe.



1.1. ábra A nemfolytonos rendszer; a teljes rendszer a környezetével energiát cserélhet

3.2. 1.3.2. Az entrópiaprodukció

Az 1 és 2 alrendszerre egyaránt felírható, hogy

$$\delta q' = \mathbf{d} U' + p' \mathbf{d} V' - \sum_{i} \overline{H}_{i} \mathbf{d} n_{i}'$$

$$\delta q'' = \mathbf{d} U'' + p'' \mathbf{d} V'' - \sum_{i} \overline{H}_{i} '' \mathbf{d} n_{i}'',$$
(1.9)

s mivel a teljes 1+2 rendszer zárt, következik, hogy

$$\mathbf{d}\mathbf{n}_{i}^{'} + \mathbf{d}\mathbf{n}_{i}^{''} = \mathbf{0} \tag{1.10}$$

Osszuk fel az egyes alrendszerek hőeffektusait: jelöljük a belső, azaz a másik alrendszerrel cserélt hőt a b indexszel, míg a környezettel cserélt külső hőt a k indexszel. Ekkor

$$\delta q' = \delta_{\mathbf{k}} q' + \delta_{\mathbf{b}} q'$$

$$\delta q'' = \delta_{\mathbf{k}} q'' + \delta_{\mathbf{b}} q''.$$
(1.11)

A teljes 1+2 rendszerre az első főtétel

$$dU' + dU'' = \delta_k q' + \delta_k q'' - p' dV' - p'' dV''$$
(1.12)

alakú. Ebben csak a rendszer és a környezete közötti kölcsönhatások szerepelnek, a két alrendszer közötti kölcsönhatások – amelyek rendszeren belüliek – nem.

Az (1.9), (1.11) és (1.12) egyenleteket kombinálva a következőt kapjuk:

$$\delta_{\mathbf{b}}\boldsymbol{q}' + \delta_{\mathbf{b}}\boldsymbol{q}'' = -\sum_{i} \bar{\boldsymbol{H}}_{i} \mathbf{d} \boldsymbol{n}_{i} - \sum_{i} \bar{\boldsymbol{H}}_{i} \mathbf{d} \boldsymbol{n}_{i}'.$$
(1.13)

Mivel a két alrendszer minden pillanatban egyensúlyban van (reverzíbilis változáson megy át), alkalmazhatjuk rájuk az (1.3) Gibbs-egyenletet:

$$dS' = \frac{1}{T'} dU' + \frac{p'}{T'} dV' - \frac{1}{T'} \sum_{i} \mu_{i}' dn_{i}'$$

$$dS'' = \frac{1}{T''} dU'' + \frac{p''}{T''} dV'' - \frac{1}{T''} \sum_{i} \mu_{i}'' dn_{i}''.$$
(1.14)

A teljes rendszer entrópiaváltozására

$$dS = dS' + dS''$$

érvényes, amely (1.9), (1.10), (1.11), (1.13) és (1.14) felhasználásával a

$$\mathrm{d}S = \frac{\delta_{\mathrm{k}}q}{T} + \frac{\delta_{\mathrm{k}}q}{T} + \left(\delta_{\mathrm{b}}q + \sum_{i}\bar{H}_{i}\mathrm{d}n_{i}\right)\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T}\right)$$

alakot ölti. Könnyen látható, hogy az első két tag azt az entrópiaváltozást írja le, amely a környezettel történő hőcsere következménye. A többi tagot ésszerűen a rendszeren belüli irreverzíbilis folyamatok okozta entrópiaváltozáshoz rendeljük. Ha az egyenletet – az elmélet alapfeltevése szerint – időfüggő változásokra alkalmazzuk, akkor írhatjuk, hogy

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_{\mathrm{k}}S}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}_{\mathrm{b}}S}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_{\mathrm{k}}S}{\mathrm{d}t} + \sigma,$$

ahol

$$\frac{\mathrm{d}_{\mathrm{k}}S}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T'}\frac{\delta_{\mathrm{k}}q'}{\mathrm{d}t} + \frac{1}{T''}\frac{\delta_{\mathrm{k}}q''}{\mathrm{d}t}$$

a környezet okozta entrópiatermelés, amely pozitív és negatív egyaránt lehet.

А

$$\sigma = \frac{\mathbf{d}_{\mathbf{b}}S}{\mathbf{d}t} = \left(\frac{\delta_{\mathbf{b}}q'}{\mathbf{d}t} + \sum_{i} \bar{H}'_{i}\frac{\mathbf{d}n'_{i}}{\mathbf{d}t}\right) \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right) - \sum_{i} \left(\frac{\mu'_{i}}{T'}\right)$$
(1.15)

entrópiatag az időegységre eső belső entrópiatermelés, röviden az entrópiaprodukció.

A második főtétel miatt – lényegében már a klasszikus termodinamika áttekintésében is láttuk – a σ entrópiaprodukció

· valóságos, irreverzíbilis folyamatokra mindig pozitív, azaz $\sigma > 0$;

· reverzíbilis folyamatokban pedig eltűnik, azaz $\sigma=0$.

A σ entrópiaprodukció kifejezését általánosíthatjuk arra az esetre is, amikor a rendszerben elektromos potenciál és töltés jelenlétével is számolnunk kell:

ahol φ' és φ'' az egyes alrendszerek elektromos potenciáljai, d*e'*/d*t* pedig az 1 alrendszer egységnyi időre eső töltésváltozása, azaz az elektromos áram.

3.3. 1.3.3. Áramok és erők

Az irreverzíbilis folyamatok termodinamikájának Onsager-féle elméletében központi szerepük van az általánosított áramoknak és erőknek.

Az általánosított áram mindig valamilyen extenzív mennyiség árama, a hozzá tartozó általánosított erő pedig az adott áram létrehozásához hozzájáruló inhomogenitás mértéke. Az eddig tárgyalt nemfolytonos rendszermodell esetében az egymáshoz tartozó (egymáshoz konjugált) áramok és erők a következők:

$$J_U = \frac{\delta_{\rm b} q}{{\rm d}t} + \sum_i \overline{H}_i \frac{{\rm d}n_i}{{\rm d}t}; \quad X_U = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''},$$
$$J_i = \frac{{\rm d}n_i}{{\rm d}t}; \quad X_i = -\left(\frac{\mu_i}{T'} - \frac{\mu_i}{T''}\right)$$

és

$$I = \frac{\mathrm{d}e'}{\mathrm{d}t}; \ X = -\left(\frac{\varphi'}{T'} - \frac{\varphi''}{T''}\right).$$

Az így definiált erőkkel és áramokkal az entrópiaprodukció korábbi kifejezése a

$$\sigma = J_U X_U + \sum_i J_i X_i + I X$$

alakot ölti. Teljes általánosságban azt írhatjuk, hogy

$$\sigma = \sum_{i} J_{i} X_{i}$$

ezúttal azonban J_i és X_i már nem egyszerűen az anyagtranszport mennyiségeit jelentik, hanem teljes általánosságban egy egymáshoz tartozó áram-erő párost.

Az egyes konkrét alkalmazásoknál az áramok és erők mibenléte – fizikai alapokon – általában jól megállapítható. Nincs azonban az áramoknak és erőknek általános érvényű, formális, matematikai definíciójuk. Ez az Onsager-elmélet egyik vitatható pontja, amelyről később még szó esik majd.

3.4. 1.3.4. Az Onsager-féle reciprocitási relációk

Az erők áramokat hozhatnak létre, s lehetséges, hogy egy-egy adott áram kialakulásához több erő is hozzájárulhat. Onsager feltevése szerint – legalábbis az egyensúly környezetében – az áramok és az erők között lineáris kapcsolat van.

Az egyszerűség kedvéért írjuk fel először ezt a kapcsolatot – a fenomenológiai egyenleteket – egy 2 áramot és 2 erőt tartalmazó (2x2-es) rendszerben:

$$J_{1} = L_{11}X_{1} + L_{12}X_{2}$$

$$J_{2} = L_{21}X_{1} + L_{22}X_{2}$$
(1.17)

ahol L_{11} , L_{12} , L_{21} és L_{22} az ún. vezetési együtthatók. Látható, hogy elvben mindkét erő befolyásolhatja mindkét fellépő áram nagyságát.

Onsager kísérleti eredmények és (más tudományágakból származó) elméleti megfontolások alapján feltételezte, hogy a szimmetrikus helyzetű vezetési együtthatókra teljesül az ún. reciprocitási reláció:

$$L_{12} = L_{21}$$

(1.18)

Kereszteffektusról akkor beszélünk, ha

$$L_{12} = L_{21} \neq 0,$$

azaz egy erő valóban befolyásol egy hozzá nem konjugált áramot.

Ebben a (2x2)-es rendszerben az entrópiaprodukció

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2$$

amely (1.17) felhasználásával a

$$\sigma = L_{11}X_1^2 + L_{22}X_2^2 + L_{12}X_1X_2 + L_{21}X_2X_1$$

alakot ölti. E kifejezés biztosan eltűnik, ha X_1 és X_2 egyaránt nulla. Biztosítanunk kell azonban azt is, hogy a kifejezés nem csupa zérus erők esetén mindig pozitív legyen, hiszen ez σ jellemző fizikai tulajdonsága. Matematikai szempontból ún. pozitív definit kvadratikus formára van tehát szükségünk. Ismeretes, hogy ehhez teljesülniük kell a következőknek:

$$L_{11} > 0, \ L_{11}L_{22} - L_{21}L_{12} > 0.$$

Az M számú áramot és M számú erőt tartalmazó, általánosabb rendszerben a fenomenológiai egyenletek a következők:

$$J_i = \sum_{k=1}^M L_{ik} X_k; \quad i = 1, 2, \dots, M.$$

Az Onsager-féle reciprocitási relációk alakja

$$L_{ik} = L_{ki}$$
; *i*, *k* = 1, 2, ..., *M*,

amit másként úgy is mondhatunk, hogy a vezetési együtthatók $\{L_{ik}\}$ mátrixa szimmetrikus.

Kereszteffektus jön létre akkor, ha valamilyen (ik) indexpárra

$$L_{ik} = L_{ki} \neq 0.$$

Az entrópiaprodukció kifejezése

$$\sigma = \sum_{i=1}^{M} \sum_{k=1}^{M} L_{ik} X_i X_k$$

s ennek pozitívnak kell lennie, hacsak egyetlen X_i erő is eltér 0-tól. Az entrópiaprodukció kifejezése ezúttal tehát egy *M*-dimenziós, pozitív definit kvadratikus forma. Ahhoz, hogy ez teljesüljön, az L_{ik} vezetési együtthatóknak további feltételeknek kell eleget tenniük, ezekkel azonban itt nem foglalkozunk.

Az Onsager-féle reciprocitási relációk eredete, bizonyíthatósága, szükségessége bizonyos mértékig ugyancsak vita tárgya, amellyel később foglalkozunk.

3.5. 1.3.5. A minimális entrópiaprodukció elve

Izolált rendszer egyensúlyi állapotában az erők és az áramok eltűnnek, az entrópia pedig maximális lesz. Kérdés, van-e valamilyen hasonló elv a nyílt rendszerben fellépő stacionárius állapot esetében.

Prigogine eredménye szerint az egyensúlyhoz közeli – azaz lineáris – rendszerek stacionárius állapotaiban a rendszer entrópiaprodukciója minimális lesz.

Legyen a rendszerhez tartozó $X_1, X_2, ..., X_M$ erők közül az első *j* rögzített értékű. Ezt külső kényszerek – például anyagáramlás – segítségével érhetjük el. A rögzített erőkhöz tartozó áramok a stacionárius állapotban nem tűnnek el. Az $X_{j+1}, X_{j+2}, ..., X_M$ erők értéke viszont nem rögzített, a hozzájuk tartozó áramok – az erők nagyságának függvényében – változhatnak.

Ha izolált egyensúlyban minden áram eltűnik, logikus feltételezni, hogy nyílt rendszer egyensúlyhoz közeli stacionárius állapotában legalább a nem rögzített erőkhöz tartozó áramok eltűnnek. Ez azt jelenti, hogy

$$\sum_{k=1}^{M} L_{rk} X_k = 0; \quad r = j+1, j+2, \dots, M.$$

Ebből könnyen következik, hogy a

$$\sigma = \sum_{i=1}^{M} \sum_{k=1}^{M} L_{ik} X_i X_k$$

entrópiaprodukció - a nem rögzített erők függvényében - extremális lesz. Ugyanis a

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}X_r} = \sum_{k=1}^{M} (L_{rk} + L_{kr}) X_k = 0, \quad r = j+1, \ j+2, \ .$$

egyenlet az L_{rk}=L_{kr} reciprocitási relációkat felhasználva a

$$\frac{d\sigma}{dX_r} = 2\sum_{k=1}^{M} L_{rk} X_k = 0, \quad r = j+1, \ j+2, \ \dots, M,$$

alakot ölti, ami biztosan teljesül, hiszen a jobb oldalon az eltűnő $J_{j+1}, J_{j+2}, \dots J_M$ áramok állnak.

A

$$\dot{w} = -T\sigma$$

szerint definiált disszipált teljesítmény abszolút értéke – állandó hőmérsékleten – az entrópiaprodukcióval együtt ugyancsak minimumot mutat.

A minimális entrópiaprodukció elve időbeli változásokra is megfogalmazható. A stacionárius állapothoz közelítő rendszerben ugyanis a nem rögzített erők értékei úgy változnak meg, hogy teljesüljön a

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t} \le \mathbf{0} \tag{1.19}$$

összefüggés, ahol az egyenlőség a stacionárius állapotban érvényes. Ez ismét csak arra utal, hogy az entrópiaprodukció időben csökkenve a stacionárius állapotban minimumot vesz fel.

A minimális entrópiaprodukció elve implicite a stacionárius állapot stabilitását is sugallja, azt, hogy a stacionárius állapotból kibillentett rendszer a külső zavarás megszűnte után visszatér ebbe az állapotba.

3.6. 1.3.6. Az általános evolúciós kritérium

Az ígéretes nevű általános evolúciós kritériumot P. Glansdorff és I. Prigogine alkotta meg. Ez a kritérium a szerzők szerint az egyensúlytól távol is érvényes, itt azonban – a minimális entrópiaprodukció elvét felhasználva – csak az egyensúlyhoz közeli rendszerekre vezetjük le.

Mivel a σ entrópia
produkció az erők és áramok függvénye, változására felírható, hogy

$$d\sigma = d_J \sigma + d_X \sigma$$
,

ahol

$$\mathbf{d}_{J}\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k} X_{k} \mathbf{d} \boldsymbol{J}_{k}$$

továbbá

$$\mathbf{d}_{X}\boldsymbol{\sigma} = \sum_{k} J_{k} \mathbf{d} X_{k}$$

А

$$J_k = \sum_i L_{ki} X_i$$

fenomenológikus egyenletből

$$\mathrm{d}J_k = \sum_i L_{ki} \mathrm{d}X_i$$

ezzel pedig

$$\mathbf{d}_J \boldsymbol{\sigma} = \sum_k X_k \mathbf{d} \boldsymbol{J}_k = \sum_k X_k \sum_i L_{ki} \mathbf{d} X_i$$

azaz

$$\mathbf{d}_J \boldsymbol{\sigma} = \sum_k \sum_i L_{ki} X_k \mathbf{d} X_i$$

Hasonlóképpen

$$\mathbf{d}_X \boldsymbol{\sigma} = \sum_k J_k \mathbf{d} X_k = \sum_k \mathbf{d} X_k \sum_i L_{ki} X_i$$

így

$$\mathbf{d}_X \boldsymbol{\sigma} = \sum_k \sum_i L_{ki} X_i \mathbf{d} X_k$$

Ám - mivel az indexek felcserélhetők s ugyanez igaz összegzés sorrendjére is - írhatjuk azt is, hogy

$$\mathbf{d}_X \boldsymbol{\sigma} = \sum_k \sum_i L_{ik} X_k \mathbf{d} X_i$$

Az Onsager-féle reciprocitási relációk értelmében az $L_{ik}=L_{ki}$, emiatt pedig

$$d_J \sigma = d_X \sigma$$

és így

$$d\sigma = d_J \sigma + d_X \sigma = 2d_X \sigma.$$

Ez utóbbi egyenletet időbeli változásokra felírva és kissé átrendezve

$$\frac{\mathrm{d}_{\mathrm{X}}\sigma}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}t}.$$

Az általános evolúciós kritériumot (1.19) alkalmazásával kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}_{\mathrm{X}}\sigma}{\mathrm{d}t} \leq 0,$$

ahol az egyenlőség a stacionárius állapotra vonatkozik.

Az általános evolúciós kritériumból megítélhető, hogy egy adott rendszert a stacionárius állapotából kimozdítva az várható-e, hogy a rendszer visszatér ebbe az állapotba vagy pedig "evolúció" indul meg, a rendszer a stacionárius pontjától eltávolodva új viselkedésformákat vesz fel, ún. disszipatív szerkezetek jönnek létre.

Legyenek ugyanis $c_1, c_2, ..., c_N$ a vizsgált rendszert jellemző változók, például egy reaktor esetében a reagáló anyagfajták koncentrációi. Ezekkel σ és d_x σ nyilván kifejezhetők.

Előfordul, hogy d_x σ a rendszer valamilyen tulajdonságát leíró $g(c_1, c_2, ..., c_N)$ függvény teljes differenciálja, azaz fennáll a következő összefüggés:

$$\mathbf{d}_{X}\boldsymbol{\sigma} = \sum_{i} \frac{\partial g}{\partial c_{i}} \mathbf{d} c_{i}$$

(A vázolt sajátságú g függvényt kinetikai potenciálnak is nevezik.) Ekkor azonban – a rendszer időbeli változása során – a

$$G(t) = g(c_1(t), c_2(t), \dots, c_N(t))$$

függvényre

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}t} = \sum_{i} \frac{\partial g}{\partial c_{i}} \frac{\mathrm{d}c_{i}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}_{X}\sigma}{\mathrm{d}t} < 0$$

teljesül, feltéve, hogy a stacionárius állapoton kívül vagyunk. Eszerint tehát a *G* függvény szigorúan monoton csökken, ami kizárja, hogy a rendszerben – a stacionárius ponttól eltávolodva – olyan "evolúció" jöjjön létre, ami időben periodikus viselkedéshez vezet. Ha ugyanis a rendszert jellemző $c_1, c_2, ..., c_N$ függvények az idő periodikus függvényei , úgy *G*-re is igaz ugyanez. De akkor ellentmondáshoz jutunk, hiszen *G* – mint láttuk – szigorúan csökkenő függvény.

A továbbiakban olyan alkalmazásokat mutatunk be, amelyek a kémia tárgyköréhez közel állnak.

3.7. 1.3.7. Hőátadás izolált rendszerben

A jelen pontot inkább egyfajta gyakorlásnak szánjuk, mielőtt a komolyabb alkalmazásoknak nekifognánk. Mivel izolált rendszert vizsgálunk, $d_kS/dt=0$, az entrópiaprodukció pedig (1.15) alapján

$$\sigma = \frac{\delta_{\rm b} q}{{\rm d}t} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}\right).$$

Tegyük fel, hogy az 1 test a melegebb, azaz T > T''. Mivel $\sigma > 0$, következik, hogy $\delta_b q' < 0$, azaz önként a melegebb test ad le hőt a hidegebbnek. Ha a két test hőmérséklete azonos, T = T'', akkor $\sigma = 0$, nincs belső irreverzíbilitás, a hőátadás reverzíbilis.

Az erők és áramok – természetes módon – a következők:

$$J_q = \frac{\delta_{\rm b} q'}{{\rm d}t}; \ X_q = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}.$$

Mivel csak egyetlen áram és egyetlen erő lép fel a rendszerben, egyetlen L_q vezetési együtthatóval kell számolnunk, a reciprocitási reláció azonosan teljesül. A fenomenológiai egyenlet

$$J_q = L_q X_q$$

amivel

$$\sigma = L_q X_q^2 \ge 0.$$

Ha tetszik, akkor ebben a formalizmusban $L_q \ge 0$ fejezi ki a hőterjedés irányára vonatkozó klasszikus megállapítást, a II. főtételt.

3.8. 1.3.8. Termoozmózis

A termoozmózist mutatja be az 1.2. ábra. A B jelű cső két részét az A membrán választja el egymástól. A két rész a C jelű, T' és T" hőmérsékletű termosztátokba merül. Kezdetben a nyomás mindkét csőrészben azonos, majd az állandó $\Delta T = T'' - T'$ hőmérsékletkülönbség hatására a folyadék átáramlik a membránon. Az áramlás iránya egyaránt függhet a hőmérsékletkülönbségtől, a membrántól és a folyadék anyagi minőségétől. Stacionárius állapotban a megnövekedett nyomás megakadályozza a további áramlást, a $\Delta p = p'' - p'$ nyomáskülönbség állandósul. A stacionárius állapot kialakulását a kattintásra előtűnő termoozmózis-animáció (link a forgatókönyvhöz) szemléletesen mutatja be.



1.2. ábra Termoozmózis; A: membrán, B: cső, C: termosztát

Ha ΔT és Δp kicsi értékek, úgy

$$\frac{1}{T'} - \frac{1}{T''} = \frac{T'' - T'}{T''T'} \approx \frac{\Delta T}{T^2}$$

és

$$\frac{\mu'}{T'} - \frac{\mu''}{T''} \approx H \frac{\Delta T}{T^2} - \frac{V}{T} \Delta p,$$

ahol H és V a folyadék moláris entalpiája és térfogata a rendszer közepes T hőmérsékletén.

Az utóbbi egyenlet alátámasztására szolgál a következő levezetés:

$$\mathbf{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{p} \frac{\mu}{T} \mathbf{d}T + \left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_{T} \frac{\mu}{T} \mathbf{d}p$$

ami a klasszikus termodinamikai bevezetésben már említett

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\right)_{p}\frac{\mu}{T} = -\frac{H}{T^{2}}$$

Gibbs-Helmholtz-egyenlettel és a

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\right)_T \frac{\mu}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{T}$$

összefüggéssel ezt eredményezi:

$$\mathbf{d}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{H}{T^2}\mathbf{d}T + \frac{V}{T}\mathbf{d}p.$$

Az entrópiaprodukció (1.15) képletéből

$$\sigma = \frac{\delta_{\rm b} q}{{\rm d}t} \frac{\Delta T}{T^2} + \frac{V}{T} \Delta p \frac{{\rm d}n'}{{\rm d}t}.$$

A hőáram és a hozzá tartozó erő

$$J_q = \frac{\delta_{\rm b} q}{{\rm d}t}; \quad X_q = \frac{\Delta T}{T^2},$$

az anyagáram és a hozzá tartozó erő pedig

$$J = \frac{\mathrm{d}n'}{\mathrm{d}t}; \quad X = \frac{V}{T} \Delta p.$$

A fenomenológiai egyenletek a következők:

$$J_q = L_{11} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{12} \frac{V}{T} \Delta p$$
$$J = L_{21} \frac{\Delta T}{T^2} + L_{22} \frac{V}{T} \Delta p.$$

A stacionárius állapotban J=0, ugyanakkor $J_a \neq 0$. A második fenomenológiai egyenletből tehát – a

$$q^* = \frac{L_{21}}{L_{22}}$$

transzporthő bevezetésével -

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -\frac{q^*}{VT}.\tag{1.20}$$

A transzporthő kísérletekből határozható meg, értéke függhet a folyadéktól, a membrántól és a közepes hőmérséklettől is.

Gázok esetében ugyancsak létezik termoozmózis, (1.20) ekkor is érvényes.

3.9. 1.3.9. Knudsen-gázok

Két, egymástól kapillárissal elválasztott tartályban legyen ugyanaz a tökéletes gáz. Ha a gáz mindkét tartályban olyan kis nyomású, hogy a kapilláris átmérője kicsi a szabad úthosszhoz képest, akkor a két tartályt állandó ΔT hőmérsékletkülönbségen tartva kialakul a rendszerben egy olyan stacionárius állapot, amelyben a kapillárisban nem folyik részecskeáram és a két edényben a nyomás különböző. Összetett transzportjelenségről van szó, mert a stacionárius állapot kialakulásáig a kapillárison át anyag- és energiaáram folyik.

A kísérleti elrendezés nagyon hasonlít a termoozmózisnál vázolthoz (1.2. ábra). A termoozmózissal kapcsolatos megfontolások is átvehetők, így a stacionárius nyomáskülönbségre (1.20) érvényes. Statisztikus számítások szerint a Knudsen-jelenségre érvényes moláris transzporthő

$$q_{\rm m}^* = -\frac{1}{2}RT.$$

Ezt és a tökéletes gáz

$$pV = nRT$$

állapotegyenletét felhasználva (1.20) a stacionárius nyomás és hőmérséklet között fennálló

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}T} = \frac{1}{2}\frac{p}{T}$$

differenciálegyenletre vezet. A differenciálegyenlet megoldása

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{\mathrm{d}p}{p} = \frac{1}{2} \int_{T_1}^{T_2} \frac{\mathrm{d}T}{T}$$

alapján

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{1}{2} \ln \frac{T_2}{T_1},$$

azaz

$$\frac{p_1}{\sqrt{T_1}} = \frac{p_2}{\sqrt{T_2}},$$

ami kísérletileg igazolt eredmény.

3.10. 1.3.10. Elektrokinetikai jelenségek

Az 1.3. ábra szerinti kísérletben a 2 folyadék $\Delta \varphi$ külső feszültség hatására átáramlik az 1 porózus falon. Az oldat hőmérséklete és koncentrációja a fal mindkét oldalán azonos. A jelenség létrejöttéhez szükséges, hogy a folyadék nedvesítse a falat. A porózus falban a szilárd felület és a folyadék kölcsönhatása révén a folyadék elektromos töltésre tesz szert, s a külső elektromos tér keltette Coulomb-erő miatt jön mozgásba. Az áramló folyadék tehát töltéssel rendelkezik, így egyidejűleg anyag- és töltéstranszport jön létre. E jelenség neve elektroozmózis.

Ha a porózus falon állandó Δp nyomáskülönbséggel átáramoltatjuk a folyadékot, akkor a fal két oldalán potenciálkülönbség jön létre. Ez az ún. áramlási potenciál jelensége, ami az elektroozmózis fordítottjának tekinthető.



1.3. ábra Elektroozmózis; 1: porózus fal, 2: folyadék, 3: termosztát; 4: külső feszültségA két jelenség között a nemegyensúlyi termodinamika segítségével összefüggést teremthetünk.Az entrópiaprodukció (1.16) képletéből

$$\sigma = -\sum_{i} \left(\frac{\mu_{i}}{T'} - \frac{\mu_{i}}{T''} \right) \frac{\mathrm{d}n_{i}}{\mathrm{d}t} - \left(\frac{\varphi'}{T'} - \frac{\varphi''}{T''} \right) \frac{\mathrm{d}e'}{\mathrm{d}t}.$$

Egy korábbi levezetésünk alapján

$$rac{\mu_i^{'}-\mu_i^{''}}{T}pprox -rac{\overline{V}_i}{T} \ \Delta \ p,$$

ezzel pedig

$$\sigma = \frac{\Delta p}{T} \sum_{i} \overline{V}_{i} \frac{\mathrm{d}n_{i}}{\mathrm{d}t} + \frac{\Delta \varphi}{T} \frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}t},$$

ahol

$$\Delta p = p - p \, es \, \Delta \varphi = \varphi - \varphi,$$

a felülvonással kiegészített Vi pedig az i-edik anyagfajta parciális moláris térfogata.

Az áramok és az erők most a következők lehetnek:

$$J_{V} = \sum_{i} \overline{V}_{i} \frac{\mathrm{d}n_{i}}{\mathrm{d}t}; \ X_{V} = \frac{\Delta p}{T}$$

továbbá

$$I = \frac{\mathrm{d}e'}{\mathrm{d}t}; \ X = \frac{\Delta \varphi}{T},$$

ahol J_v nyilván a térfogatáram, I pedig a töltésáram. Az erők és az áramok között ismét a fenomenologikus egyenletek adta lineáris kapcsolatot tételezzük fel:

$$\begin{split} \boldsymbol{J}_{V} &= \boldsymbol{L}_{11} \frac{\Delta p}{T} + \boldsymbol{L}_{12} \frac{\Delta \varphi}{T} \\ \boldsymbol{I} &= \boldsymbol{L}_{21} \frac{\Delta p}{T} + \boldsymbol{L}_{22} \frac{\Delta \varphi}{T}. \end{split}$$

Ha az elektroozmózis zérus nyomáskülönbséggel, stacionárius folyadékáramlás mellett történik, akkor a fenomenologikus egyenletekből a térfogatáram és a töltésáram viszonya

$$\left(\frac{J_V}{I}\right)_{\Delta p=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}.$$

Az áramlási potenciálos kísérletben bizonyos idő múlva beáll a stacionárius állapot, amikor a villamos áram zérus, a térfogatáram stacionárius és a kialakult potenciálkülönbség már nem változik. A fenomenologikus egyenletekből ekkor

$$\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I=0} = -\frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

Az előző két összefüggésből és az $L_{12}=L_{21}$ reciprocitási relációból következik a Sachsen-formula:

$$\left(\frac{J_V}{I}\right)_{\Delta p=0} = -\left(\frac{\Delta \varphi}{\Delta p}\right)_{I=0}.$$

Ez a formula kísérletekből már régóta ismeretes, és az Onsager-féle reciprocitási reláció közvetlen kísérleti bizonyítékának szokás tekinteni.

3.11. 1.3.11. Nemegyensúlyi reakciórendszerek

A homogén reakciórendszerek térbeli szempontból a folytonos termodinamikai rendszerek példái ugyan, más szempontból azonban megtalálhatjuk bennük az eddig vizsgált nemfolytonos modellt is. A kémiai reakciók következtében időben változó állapotú rendszerek ugyanis csak akkor írhatók le megfelelően termodinamikai módszerekkel, ha a termodinamikailag instabilis átmeneti komplexumok nem szaporodnak fel jelentős mértékben bennük. Ilyen esetben tulajdonképpen a termodinamikailag viszonylagos stabilitással rendelkező reaktánsok alrendszere és a termékek alrendszere közötti átmenetet vizsgálhatjuk.

A nemegyensúlyi reakciórendszerek termodinamikai leírásakor az áramokra, erőkre és az entrópiaprodukcióra vonatkozó koncepciók érvényben maradnak.

Hacsak az ellenkezőjét nem állítjuk, a hőmérsékletet és a nyomást állandónak tekintjük, a vizsgált kinetikai modellek pedig állandó térfogatú rendszerre vonatkoznak.

Egyetlen kémiai reakció reakcióegyenletét a

$$\sum_{j=1}^{N} \nu_j B_j \rightleftharpoons 0 \tag{1.21}$$

általános alakban írhatjuk fel, ahol *N* a reakcióban részt vevő anyagfajták száma, B_j a *j*-edik anyagfajta szimbóluma, v_j pedig ennek az anyagfajtának a sztöchiometriai együtthatója. Ez utóbbira $v_j < 0$, ha B_j reaktáns és $v_j > 0$, ha B_j termék.

Az (1.21) kémiai reakcióban részt vevő anyagfajták anyagmennnyiségeinek megváltozásai között – a termodinamikán kívüli, kémiai okok miatt – arányosság áll fenn:

$$\frac{\mathrm{d}n_1}{\nu_1} = \frac{\mathrm{d}n_2}{\nu_2} = \dots = \frac{\mathrm{d}n_N}{\nu_N}.$$

Az előbbi egyenlő hányadosok értéke definíció szerint a reakció előrehaladását jelző ξ. reakciókoordináta értékének a dξ megváltozása. A reakciókoordináta változásának felhasználásával

$$dn_j = \nu_j d\xi; \quad j = 1, 2, ..., N.$$
 (1.22)

Az A affinitás ugyancsak a reakció előrehaladásának jellemzője, definíciója

$$A = -\sum_{j=1}^{N} \nu_j \mu_j, \tag{1.23}$$

ahol μ_j a *j*-edik anyagfajta kémiai potenciálja. A hagyományosan felírt reakció balról jobbra haladásakor *A*>0, a visszafelé haladásakor *A*<0, egyensúlyban pedig *A*=0. Megjegyezzük, hogy az affinitásnak ezt a fogalmát és definícióját jórészt történeti okok miatt alkalmazzuk. A jelenlegi szóhasználat inkább a $\Delta_r G$ =-*A* reakciószabadentalpiát részesíti előnyben. Erről a mennyiségről korábbi termodinamikai tanulmányainkban már esett szó.

Kémiai reakciók esetében az entrópiaprodukció számításának kiinduló összefüggése (1.7) alapján

$$\mathbf{d}S = \frac{\mathbf{d}H}{T} - \frac{1}{T} \sum_{j=1}^{N} \mu_j \mathbf{d}n_j.$$
(1.24)

Egyetlen reakcióra (1.22) és (1.23) felhasználásával

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}H}{T} - \frac{1}{T} \left(\sum_{j=1}^{N} \nu_j \mu_j \right) \mathrm{d}\xi,$$

azaz

$$\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}H}{T} + \frac{A}{T}\mathrm{d}\xi$$

következik. Itt az első tag nyilván a külső hőcserének megfelelő d_kS entrópiatermelést írja le, a második viszont a kémiai reakció lejátszódásából eredő d_kS belső entrópiatermelést. Ennek fényében az entrópiaprodukció

$$\sigma = \frac{\mathrm{d}_{\mathrm{b}}S}{\mathrm{d}t} = \frac{A}{T}\frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t} \ge 0,$$

ahol az egyenlőségjel az A=0 szerinti egyensúlyban érvényes.

Hogyan lehetséges, hogy az egyensúlyon kívül σ >0? Ha a hagyományosan felírt reakció a termékképződés irányában halad, akkor A>0 és (1.22) alapján egyúttal d ξ >0. Így – természetesnek véve, hogy dt>0 –, következik a kívánt összefüggés. Ha a hagyományosan felírt reakció visszafelé játszódik le, akkor A<0 és (1.22) alapján egyúttal d ξ <0. Ebből ismét σ pozitivitása következik.

Az erők és az áramok természetes választása:

$$J = \frac{\mathrm{d}\xi}{\mathrm{d}t}; \ X = \frac{A}{T}.$$

Ha a vizsgált reakciórendszerben N számú anyagfajta között M számú reakció játszódik le, akkor a reakcióegyenletek alakja

$$\sum_{j=1}^{N} \nu_{ij} \mathbf{B}_j = \mathbf{0}, \quad i = 1, 2, \dots, M,$$

ahol v_{ij} a *j*-edik anyagfajta sztöchiometriai együtthatója az *i*-edik reakcióban.

Mindegyik reakciónak megvan a maga saját ξ_i reakciókoordinátája, úgy, hogy

$$dn_j = \sum_{i=1}^M \nu_{ij} d\xi_i; \quad j = 1, 2, ..., N.$$

Emellett mindegyik reakciónak megvan a maga saját

$$A_i = -\sum_{j=1}^N \nu_{ij} \mu_j; \quad i = 1, 2, ..., M$$

szerinti affinitása is.

Egynél több reakció esetén a s entrópiaprodukció meghatározásához A_i és dn_j most megadott képleteit beírjuk az (1.7) egyenletbe és – a korábbiakhoz hasonlóan – elkülönítjük a belső entrópiaváltozást. Így a következőhöz jutunk:

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{M} A_i \frac{\mathrm{d}\xi_i}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{M} A_i J_i \ge 0,$$

ahol $J_i = d\xi_i/dt$ és az egyenlőség az egyensúlyban, $A_1 = \dots = A_M = 0$ esetén teljesül.

A vezetési együtthatókkal kapcsolatban vegyük tekintetbe, hogy M számú reakciónál $J_i=d\zeta_i/dt$ az $A_1, A_2,...,A_M$ affinitásoktól függhet:

$$J_i = f_i (A_1, A_2, \dots, A_M); \quad i = 1, 2, \dots, M.$$

A termodinamikán belül az f_i függvények alakja nem állapítható meg, de az egyensúlyi állapot körüli sorbafejtéssel, az elsőnél magasabb rendű tagok elhanyagolásával, az egyensúly környezetében írhatjuk, hogy

$$J_i = \sum_{k=1}^{M} \left(\frac{\partial f_i}{\partial A_k} \right)_0 A_k; \quad i = 1, 2, \dots, M.$$

(A 0 alsó index az egyensúlyi állapotra vonatkozik, ahol egyébként az affinitások értékei nullává válnak.)

Ha a vezetési együtthatókat

$$L_{ik} = \left(\frac{\partial f_i}{\partial A_k}\right)_0; \quad i, k = 1, 2, \dots, M$$

szerint definiáljuk, akkor az előbbi sorfejtésből lineáris fenomenológiai egyenleteket kapunk:

$$J_i = \sum_{k=1}^M L_{ik} A_k; \quad i = 1, 2, \dots, M.$$

Ezeket felhasználva az entrópiaprodukció a

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{M} \sum_{k=1}^{M} L_{ik} A_i A_k \ge 0$$

alakot ölti.

A reciprocitási relációk abból a kísérleti tapasztalatokkal alátámasztott feltevésből erednek, hogy egyszerű reakciók esetében az *i*-edik reakciónak megfelelő $J_i=f_i(A_1,A_2,...,A_M)$ áram valójában csak ugyanennek a reakciónak az A_i affinitásától függ, a többi affinitástól pedig nem. Így írható, hogy

$$L_{ik} = 0$$
, ha $i \neq k$,

az

$$L_{ik} = L_{ki}$$
; *i*, *k* = 1,2, ..., *M*

reciprocitási relációk tehát triviálisan teljesülnek.

Az eltérő indexű vezetési együtthatók zérus voltát felhasználva

$$\sigma = \frac{1}{T} \sum_{i=1}^{M} L_{ii} A_i^2 \ge 0,$$

ahol feltételezzük, hogy Lii>0, s az egyenlőség – az affinitások eltűnésével – az egyensúlyban teljesül.

3.12. 1.3.12. Egy "szabálytalan" reakcióséma

Vizsgáljuk meg az ún. "háromszögreakciót" (1.4. ábra), amelynek a termodinamika és a reakciókinetika kapcsolatának tisztázásában fontos szerepe volt.



1.4. ábra Megfordítható (reverzíbilis) háromszögreakció

A séma kinetikai differenciálegyenletei

$$\dot{x} = -k_1 x + k'_1 y - k'_3 x + k_3 z$$

$$\dot{y} = -k_2 y + k'_2 z - k'_1 y + k_1 x$$

$$\dot{z} = -k_3 z + k'_3 x - k'_2 z + k_2 y,$$

ahol x, y és z a koncentrációk, a vesszős és vesszőtlen k együtthatók pedig az oda- és a visszareakciók sebességi együtthatóit jelölik.

A séma irreverzíbilis változata (lásd 1.5. ábra) arról nevezetes, hogy a benne szereplő anyagfajták koncentrációi – megfelelő értékű sebességi együtthatók esetén – csillapodó oszcillációt (1.6. ábra) mutatva tartanak az egyensúlyi értékükhöz.



1.5. ábra Egyirányú (irreverzíbilis) háromszögreakció

Tekintsük ugyanis az irreverzíbilis változathoz tartozó

$$\dot{x} = -k_1 x + k_3 z$$

$$\dot{y} = k_1 x - k_2 y$$

$$\dot{z} = k_2 y - k_3 z$$

kinetikai differenciálegyenleteket. Az ilyen típusú, ún. homogén lineáris rendszerek megoldási módszerei jól ismertek [16]. E rendszer megoldásait a rendszer mátrixának sajátértékei határozzák meg, amelyeket a

$$\begin{vmatrix} -(k_1 + \lambda) & 0 & k_3 \\ k_1 & -(k_2 + \lambda) & 0 \\ 0 & k_2 & -(k_3 + \lambda) \end{vmatrix} = 0$$

egyenletből számíthatunk ki. A determináns kifejtésével nyert karakterisztikus egyenlet

$$\lambda^{3} + (k_{1} + k_{2} + k_{3})\lambda^{2} + [(k_{1} + k_{2})k_{3} + k_{1}k_{2}]\lambda =$$

amelyből kitűnik, hogy

$$\lambda_1 = 0,$$

a λ_2 és λ_3 sajátértékek pedig másodfokú egyenletből határozhatók meg. A nem zérus sajátértékek valós része – a gyökképlet alapján – negatív.

Némi számolással meggyőződhetünk arról, hogy például a

$$k_1 = k_2 = 1; \quad k_3 = 2$$

esetben (tetszőleges egységekben) a nem zérus gyökök ténylegesen komplex számok,

$$\lambda_{2,3} = -2 \pm i$$

ahol i a képzetes egység. A sebességi együtthatók most megadott értékeivel - az

$$x(0) = 1; y(0) = z(0) = 0$$

kezdeti feltételek mellett – a kinetikai differenciálegyenleteket kielégítő koncentrációváltozások a következők:

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(t) &= \frac{1}{5} \mathrm{e}^{-2t} (\sin t + 3 \cos t) + \frac{2}{5} \\ y(t) &= \frac{1}{5} \mathrm{e}^{-2t} (\sin t - 2 \cos t) + \frac{2}{5} \\ z(t) &= -\frac{1}{5} \mathrm{e}^{-2t} (2 \sin t + \cos t) + \frac{1}{5}. \end{aligned}$$

Erről a differenciálegyenletekbe való behelyettesítéssel könnyen meggyőződhetünk.

Az egyensúlyhoz való ilyen, oszcilláló közeledés zárt, izoterm rendszerben vitatott kérdés: az egyensúlyi értéken való túllendülés és visszalendülés – amely exponenciálisan csökkenő amplitúdóval ugyan, de elvileg végtelen sokszor bekövetkezik – sok kémikus számára nem elfogadható, a kémiai szemléleten túl már csak azért sem, mert nincs erre utaló tapasztalati anyag; ugyanakkor a termodinamika kutatói hajlanak arra [13, p. 87], hogy ezt a lehetőséget a termodinamika főtételei nem zárják ki.



1.6. ábra A határértéke körül csillapodóan oszcilláló időbeli jel

A reakcióséma megfordítható változatára – amelynek korábban felírt kinetikai differenciálegyenletei természetesen ugyancsak lineáris, homogén rendszert alkotnak – matematikailag igazolható [17, p. 17], hogy a sajátértékek mindig valós mennyiségek lesznek, amennyiben teljesül a részletes egyensúly elve. Ez utóbbi azt állítja, hogy egyensúlyban mindegyik reakció sebessége külön-külön zérussá válik, mindegyik reakció külön-külön is egyensúlyba kerül, nemcsak a rendszer egésze. Ez többek között azt jelenti, hogy a háromszögreakcióban a sebességi együtthatók nem lehetnek tetszőlegesek, hiszen az egyensúlyi állandókra

$$K_1 K_2 K_3 = 1$$
,

teljesül, emiatt pedig

$$\frac{k_1}{k_1'}\frac{k_2}{k_2'}\frac{k_3}{k_3} = 1.$$

A reverzíbilis háromszögreakció további vizsgálatához válasszuk most az áramokat és az erőket a következő módon:

$$J_1 = \frac{\mathrm{d}(x - \bar{x})}{\mathrm{d}t}; \quad J_2 = \frac{\mathrm{d}(y - \bar{y})}{\mathrm{d}t}; \quad J_3 = \frac{\mathrm{d}(z - \bar{z})}{\mathrm{d}t}$$

továbbá

$$X_1 = \mu_X - \bar{\mu}_X; \ X_2 = \mu_Y - \bar{\mu}_Y; \ X_3 = \mu_Z - \bar{\mu}_Z,$$

ahol a felülvonás az egyensúlyi értéket jelöli. Ekkor

$$X_1 = RT \ln \frac{X}{X}; \quad X_2 = RT \ln \frac{y}{y}; \quad X_3 = RT \ln \frac{z}{Z},$$

amiből

$$x = \bar{x} e^{X_1 / (RT)} \approx \bar{x} \left(1 + \frac{X_1}{RT} \right),$$
$$y = \bar{y} e^{X_2 / (RT)} \approx \bar{y} \left(1 + \frac{X_2}{RT} \right)$$

és

$$z = \overline{z} e^{X_{\mathcal{G}}(RT)} \approx \overline{z} \left(1 + \frac{X_3}{RT} \right).$$

A közelítő egyenlőségeket azzal a feltevéssel kaptuk, hogy a rendszer közel van az egyensúlyhoz, ezért az erők egynél magasabb hatványai elhanyagolhatók. A részletes egyensúly elve miatt írhatjuk, hogy

$$k_1 \bar{x} = k'_1 \bar{y}; \quad k_2 \bar{y} = k'_2 \bar{z}; \quad k_3 \bar{z} = k'_3 \bar{x}.$$

A megfordítható séma kinetikai differenciálegyenleteit, az erők sorbafejtett, közelítő kifejezéseit, valamint a részletes egyensúlyból származó – épp most felírt – összefüggéseket felhasználva az erők és az áramok közötti lineáris összefüggést kapjuk az egyensúly közelében:

$$J_{1} = -\frac{(k_{1} + k_{3})\bar{x}}{RT}X_{1} + \frac{k_{1}\bar{y}}{RT}X_{2} + \frac{k_{3}\bar{z}}{RT}X_{3}$$
$$J_{2} = \frac{k_{1}\bar{x}}{RT}X_{1} - \frac{(k_{2} + k_{1})\bar{y}}{RT}X_{2} + \frac{k_{2}\bar{z}}{RT}X_{3}$$
$$J_{3} = \frac{k_{3}\bar{x}}{RT}X_{1} + \frac{k_{2}\bar{y}}{RT}X_{2} - \frac{(k_{3} + k_{2})\bar{z}}{RT}X_{3}$$

Így

$$L_{12} = \frac{k_1 \bar{y}}{RT} = \frac{k_1 \bar{x}}{RT} = L_{21}$$
$$L_{13} = \frac{k_3 \bar{z}}{RT} = \frac{k_3 \bar{x}}{RT} = L_{31}$$

és hasonlóan

$$L_{23} = \frac{k_2 \bar{z}}{RT} = \frac{k_2 \bar{y}}{RT} = L_{32}$$

Az áramok és erők ilyen megválasztása esetén tehát az Onsager-féle reciprocitási relációkat a részletes egyensúly következményeiként kapjuk. Újra felmerül természetesen a kérdés, van-e egyértelmű, formalizálható módszer az erők és az áramok kiválasztására. A záró szakaszban ezzel is foglalkozunk.

3.13. 1.3.13. Általános evolúciós kritérium – példa

Bemutatunk egy példát az általános evolúciós kritérium reakciókinetikai alkalmazására.

Az egyszerűség kedvéért az

$$X + Y \rightleftharpoons P$$

reakciót vizsgáljuk, további egyszerűsítésként pedig feltesszük, hogy a rendszer nyitott abban az értelemben, hogy P koncentrációja állandó.

A reakciókinetikából ismeretes kinetikai differenciálegyenletek a következők:

$$\dot{x} = -kxy + kp$$
$$\dot{y} = -kxy + kp,$$

ahol x, y és p a koncentrációk, k az oda-, k' pedig a visszafelé irányuló reakció sebességi együtthatója.

A reakciókoordináta definíciójának megfelelően

$$\dot{\mathbf{x}} = \dot{\mathbf{y}} = - \boldsymbol{\xi} / V,$$

ahol V a rendszer térfogata, az affinitás pedig

$$A = A^{\Theta} + RT \ln \frac{XY}{p},$$

ahol $A^{\scriptscriptstyle \Theta}$ a standard affinitás. Az affinitás megváltozása

$$\mathrm{d}A = RT\left(\frac{1}{X}\mathrm{d}x + \frac{1}{Y}\right)\mathrm{d}y.$$

Ezeket az egyenleteket felhasználva a

$$T d_X \sigma = \xi dA$$

összefüggés az

$$\frac{1}{R}d_{X}\sigma = V(kxy - k'p)RT\left(\frac{1}{X}dx + \frac{1}{Y}dy\right),$$

azaz az

$$\frac{1}{VR} \mathbf{d}_X \sigma = \left(ky - \frac{k'p}{X} \right) \mathbf{d}_X + \left(kx - \frac{k'p}{Y} \right) \mathbf{d}_Y$$

alakot ölti.

A

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(ky - \frac{k'p}{x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(kx - \frac{k'p}{y} \right)$$

egyenlőség teljesülése jelzi, hogy teljes differenciálról lehet szó, s integrálással valóban előállíthatjuk a

$$G(\mathbf{x}, \mathbf{y}) = k\mathbf{x}\mathbf{y} - k'p\ln(\mathbf{x}\mathbf{y})$$

szerinti G függvényt, amelynek $d_x \sigma/(VR)$ teljes differenciálja.

Legyen

$$g(t) = G(\mathbf{x}(t), \mathbf{y}(t)),$$

ahol (x,y) a kinetikai differenciálegyenletek megoldása. Ekkor

$$\dot{g}(t) = \frac{\partial G}{\partial x} \dot{x} + \frac{\partial G}{\partial y} \dot{y} = \frac{1}{VR} \frac{\mathrm{d}_X \sigma}{\mathrm{d}t} < 0$$

a stacionárius állapottól eltérő esetekben, azaz g szigorúan csökkenő függvény. Így (x,y) nem lehet például periodikus megoldás, hiszen akkor g is periodikus függvény lenne, ami ellentmondáshoz vezet.

Az

 $A \rightarrow X;$	$w_1 = k_1[A]$	
B+X→Y+D;	$w_{2} = k_{2}[B][X]$	
2X+Y→3X;	$w_{3} = k_{3}[X]^{2}[Y]$	
X→E;	$w_{4}=k_{4}[X]$	

Brüsszelátor-modellt Prigogine és Lefever alkották meg 1968-ban [18] (w14: reakciósebesség; k14: sebességi együtthatók, []: koncentráció). Nyílt rendszerben, amikor A és B koncentrációja állandó, a modell kinetikai differenciálegyenletei dimenziómentes alakban a következők:

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = A - (B+1)x + x^2 y$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = Bx - x^2 y,$$

ahol

$$x = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}} [X]; \quad y = \sqrt{\frac{k_3}{k_4}} [Y]; \quad \tau = k_4 t$$

és

$$A = \frac{k_1}{\sqrt{k_4^3 / k_3}} [A]; \quad B = \frac{k_2}{k_4} [B].$$

A sebességi együtthatók megválaszthatók úgy, hogy X és Y koncentrációjában csillapítatlan oszcilláció jelenjék meg [18]. Igazolható, hogy e viselkedésmód megmarad akkor is, ha megfordítható reakciókat tételezünk fel [19], [20]. Legyenek például a sebességi együtthatók olyanok, hogy

$$A = 2, B = 6$$

teljesüljön. Az x, y változókban ekkor fellépő – numerikus differenciálegyenlet-megoldással meghatározott – csillapítatlan oszcillációt mutatják be az 1.7. ábra és az 1.8. ábra. Az egyik ábrán a közel periodikus időfüggés közvetlenül látható, a másikon pedig a rendszer közel periodikus állapotváltozását reprezentáló zárt pályát (trajektóriát) mutatjuk be.







1.8. ábra Zárt pálya a Brüsszelátor-modell ún. fázissíkjában; A=2; B=6

A csillapítatlan oszcillációt biztosító paraméterek mellett ebben a rendszerben nem lehet az [X]és [Y] vagy a dimenziómentes x és y koncentrációknak olyan függvénye, amelynek d_x σ teljes differenciálja lenne.

3.14. 1.3.14. A folytonos formalizmusról

Ebben a pontban először a hővezetés majd a diffúzió jelenségét vizsgáljuk meg a nemegyensúlyi termodinamika folytonos formalizmusával [12], [21]. Mindezt az utóbbi bemutatásának, illusztrációjának szánjuk, részletes tárgyalására már csak az igényes matematikai apparátus miatt sincs lehetőségünk. A következőkben felhasznált vektoranalízisbeli fogalmakat és tételeket például a [22], [23] munkák tartalmazzák.

Homogén és izotróp szilárd testet vizsgálunk, amelyben hőmérsékletgradiens van jelen, de – az egyszerűség kedvéért – nincsenek hőforrások és nyelők. Feltesszük, hogy térfogatváltozás sincs.

Az első főtétel lokális alakjának levezetéséhez tekintsünk egy időben állandó V térfogatot, amelynek F határoló felületén hő áramlik át (1.9. ábra).


1.9. ábra; Hőáram az F felületű, V térfogatú közegrészben

Az ábrán tetszőlegesen kiválasztott kis dV térfogatelemben $\rho u dV$ mennyiségű belső energia van, ahol ρ a közeg sűrűsége, u pedig a tömegegységre jutó belső energiája. Ugyanakkor az ábrán tetszőlegesen kiválasztott kis dF felületelemen át, időegység alatt $-\mathbf{J}_q \cdot \mathbf{dF}$ hő áramlik át (\mathbf{J}_q a hőáramsűrűség vektora, dF a dF felületelem vektora, $|\mathbf{dF}| = dF$, a pont a skaláris szorzás jele). A teljes V térfogatban levő közeg belső energiája így

a teljes F felületen pedig időegység alatt

hő áramlik át (a kiáramló hő negatív). A megadott feltételek mellett a belső energia időegység alatti megváltozása – az első főtétel értelmében – megegyezik a hőárammal, azaz

$$\frac{d}{dt} \int_{V} \rho \, u \mathrm{d}V = -\oint_{F} \mathbf{J}_{q} \cdot \mathrm{d}\mathbf{F}.$$

A jobb oldalt a Gauss–Osztrogradszkij-tétellel átalakíthatjuk, a bal oldalon pedig az idő szerinti differenciálást bevihetjük az integráljel mögé:

$$\int_{V} \rho \frac{\partial u}{\partial t} \mathrm{d}V = - \int_{V} \mathrm{d}i \mathbf{v} \mathbf{J}_{q} \mathrm{d}V.$$

Egy oldalra rendezve:

$$\int_{V} \left(\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{q} \right) \mathrm{d} V = 0.$$

Mivel a V térfogatot tetszőlegesen választhatjuk ki, ez az egyenlet csak úgy lehet mindig érvényes, ha az integrandus nulla, azaz a teljes közegben

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_q = 0.$$

A jelzett feltételek mellett ez az első főtétel lokális alakja.

A második főtételt a

$$\frac{\partial u}{\partial t} = T \frac{\partial s}{\partial t}$$

Gibbs-egyenlet fejezi ki, amelyben már felhasználtuk, hogy nincs térfogatváltozás (s a tömegegységre jutó (azaz fajlagos) entrópia). E két egyenletet kombinálva

$$\rho_{\partial t}^{\partial s} = -\frac{1}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_{q} = -\operatorname{div} \left(\frac{\mathbf{J}_{q}}{T} \right) - \mathbf{J}_{q} \cdot \frac{\operatorname{grad} T}{T^{2}}.$$
(1.25)

Az előzetes ismeretek alapján természetes módon definiálható a

$$\mathbf{J}_s = \frac{\mathbf{J}_q}{T}$$

entrópiaáram, ez után pedig az egyenlet második tagjában felismerhető az entrópiaprodukció:

$$\sigma = -J_q \cdot \frac{\operatorname{grad} T}{T^2}.$$

Az entrópia változását leíró (1.25) egyenlet így a következő alakot ölti:

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = -\operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma.$$

Az

$$\mathbf{X}_q = -\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}$$

erő bevezetésével az entrópiaprodukció a már megismert

$$\sigma = \mathbf{J}_q \cdot \mathbf{X}_q$$

alakot ölti, igaz, ezúttal a skaláris tényezők szorzata helyett két vektor skaláris szorzata szerepel.

A nemegyensúlyi termodinamika elmélete szerint az áram az erő lineáris függvénye, azaz

$$J_q = L_q \mathbf{X}_q = -\frac{L_q}{T^2} \operatorname{grad} T.$$

А

$$\lambda = \frac{L_q}{T^2}$$

hővezetési együttható bevezetésével a hőáramsűrűségre vonatkozó Fourier-egyenletet kapjuk:

$$\mathbf{J}_q = -\lambda \operatorname{grad} T.$$

Az entrópiaprodukció

$$\sigma = L_q X_q^2$$

alakjából következik, hogy $\sigma \ge 0$ amennyiben $\lambda \ge 0$. Az \mathbf{X}_q erő kifejezéséből pedig kitűnik, hogy $\sigma = 0$ a gradT = 0 szituációnak felel meg, amikor is a közegben a hőmérsékleteloszlás egyenletes.

A hővezetési egyenletet az első főtételt kifejező egyenlet

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = -\operatorname{div}(L_q \mathbf{X}_q) = -\operatorname{div}\left[L_q \left(-\frac{\operatorname{grad} T}{T^2}\right)\right]$$

átalakításával kapjuk. Amennyiben L_q/T^2 helytől független, úgy

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{L_q}{T^2} \Delta T = \lambda \Delta T,$$

ahol a Δ Laplace-operátorral alkotott kifejezés

$$\Delta T = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}.$$

Ha felhasználjuk, hogy a belső energia megváltozása arányos a hőmérséklet megváltozásával, akkor a megszokott

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c} \Delta T = a^2 \Delta T$$

alakot kapjuk, ahol c a fajhő, a^2 pedig a hőmérsékletvezetési együttható.

Egyetlen anyagfajta diffúzióját továbbá források és nyelők távollétét feltételezve az anyagvándorlás mérlegegyenlete

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{J}_{\mathrm{d}} = \mathbf{0},$$

ahol c a koncentráció, J_d pedig a diffúziós anyagáram. (Erről a hővezetésnél megadott levezetés értelemszerű módosításával győződhetünk meg.) Ismeretes az is, hogy

$$\frac{\partial s}{\partial t} = -\frac{\mu}{T} \frac{\partial c}{\partial t},$$

ahol s a térfogategységre jutó entrópia. Ezekből az egyenletekből

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \frac{\mu}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_{\mathrm{d}}$$

A jobb oldalt matematikailag tovább alakítjuk:

$$\frac{\mu}{T} \operatorname{div} \mathbf{J}_{\mathrm{d}} = \operatorname{div} \left(\frac{\mu \mathbf{J}_{\mathrm{d}}}{T} \right) - \mathbf{J}_{\mathrm{d}} \cdot \operatorname{grad} \left(\frac{\mu}{T} \right),$$

majd ezt felhasználva kapjuk, hogy

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \operatorname{div} \mathbf{J}_s + \sigma.$$

Itt

$$\mathbf{J}_{s} = \frac{\mu \mathbf{J}_{d}}{T}$$

az anyagárammal szállított entrópia,

$$\sigma = \mathbf{J}_{d} \mathbf{X}_{d}$$

pedig az entrópia
produkció, amelyben az \mathbf{X}_{d} erő

$$\mathbf{X}_{\mathrm{d}} = -\operatorname{grad}\left(\frac{\mu}{T}\right).$$

Az Onsager-elmélet szerint

$$\mathbf{J}_{\mathrm{d}} = L_{\mathrm{d}} \mathbf{X}_{\mathrm{d}}$$

állandó hőmérséklet mellett tehát

$$\mathbf{J}_{\mathrm{d}} = -\frac{L_{\mathrm{d}}}{T} \mathrm{grad}\mu,$$

ami a

$$\mu = \mu^{\Theta} + RT \ln \frac{c}{c^{\Theta}},$$

grad $\mu = \frac{RT}{c}$ grad c

összefüggések alapján a

$$\mathbf{J}_{\mathrm{d}} = -\frac{L_{\mathrm{d}}R}{c}$$
grad $c = -D$ grad c

alakot ölti. Ez megfelel Fick I. törvényének.

Amennyiben a D diffúziós együttható állandó, úgy a nyitó mérlegegyenletből Fick II. törvényét – a diffúzió differenciálegyenletét – kapjuk:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D\Delta c = 0.$$

4. 1. 4. Az Onsager-elmélet kritikája

E szakasz elsősorban a [24], [25] dolgozatokon alapszik. A mátrixokkal kapcsolatos, itt felhasznált ismeretek megtalálhatók például a [23] munkában. Az áramok és az erők összességére a következő tömör, vektoriális jelöléseket fogjuk használni:

$$\mathbf{J} = \left(J_{\mathfrak{P}} J_{\mathfrak{P}} \dots, J_{N}\right)^{\mathsf{T}}; \ \mathbf{X} = \left(X_{\mathfrak{P}} X_{\mathfrak{P}} \dots, X_{N}\right)^{\mathsf{T}}$$

ahol a T felső index a transzponált mátrix jele. Az Onsager-féle vezetési együtthatókat az $(N \times N)$ méretű L mátrixba gyűjtjük össze. A reciprocitási relációk miatt L szimmetrikus mátrix.

E jelölésekkel az entrópiaprodukciót a

$$\boldsymbol{\sigma} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} \tag{1.26}$$

alakban, a fenomenológiai egyenleteket pedig a

$$\mathbf{J} = L\mathbf{X} \tag{1.27}$$

alakban írhatjuk fel.

Az Onsager-elmélet alapjait érintő kritika, hogy az áramok és az erők formális (matematikai) definíciója híján a reciprocitási relációknak, azaz L szimmetrikus voltának nincs valódi fizikai tartalma.

Induljunk ki ugyanis abból az Onsager-elméletben szokásos megközelítésből, hogy **J** és **X** olyan mennyiségek, amelyekkel az entrópiaprodukció felírható az (1.26) alakban. E mennyiségek között tehát a szimmetrikus **L** mátrix teremt kapcsolatot. Definiáljuk azonban az új **J**' áramot a következő módon:

$$\mathbf{J}' = (I + \mathbf{W}\mathbf{L}^{-1})\mathbf{J},$$

ahol I az ($N \times N$)-es egységmátrix, W tetszőleges, ($N \times N$)-es, ferdén szimmetrikus, nem zérus mátrix, a (-1) felső index pedig az invertálást jelenti.

Könnyen látható, hogy az új áram és a változatlan erő közötti kapcsolatot

$$\mathbf{J}' = (\mathbf{I} + \mathbf{W}\mathbf{L}^{-1})\mathbf{L}\mathbf{X} = \mathbf{L}\mathbf{X} + \mathbf{W}\mathbf{X} = (\mathbf{L} + \mathbf{W})\mathbf{X},$$

értelmében az L+W mátrix teremti meg, amely nem szimmetrikus, hiszen van olyan (i,j) indexpár, amelyre

$$L_{ij} + W_{ij} = L_{ji} - W_{ji} \neq L_{ji} + W_{ji}$$

Ugyanakkor **J**' érvényes áram, mivel segítségével σ felírható az (1.26) alakban. A **W** mátrix ferdén szimmetrikus volta miatt ugyanis **X**^T**W**^T**X**=**0**, s így

$$\sigma = \mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = (\mathbf{L}\mathbf{X})^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{L}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} + \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}(\mathbf{L})^{\mathrm{T}}\mathbf{X}$$

(Lássuk be röviden a felhasznált segédformulát: WT=-W miatt

$$\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \mathbf{X}^{\mathrm{T}}(-\mathbf{W})\mathbf{X},$$
$$\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \frac{1}{2}(\mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} - \mathbf{X}^{\mathrm{T}}\mathbf{W}\mathbf{X}) = \frac{1}{2}\mathbf{X}^{\mathrm{T}}(\mathbf{W}^{\mathrm{T}} + \mathbf{W}^{\mathrm{T}}\mathbf{X})$$

Tegyük fel most az előző eset fordítottját, hogy ti. a J' áramot a nem szimmetrikus L mátrix kapcsolja az X erőhöz, azaz

$$\mathbf{J}' = \mathbf{L}\mathbf{X},$$

ugyanakkor azonban J' érvényes áram, mert

$$\sigma = \mathbf{J}^{T}\mathbf{X}$$

Írjuk fel az L mátrixot az

$$L = D + W$$

alakban, ahol

$$\mathbf{D} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} + \mathbf{L}^{\mathrm{T}})$$

szimmetrikus,

$$\mathbf{W} = \frac{1}{2} (\mathbf{L} - \mathbf{L}^{\mathrm{T}})$$

pedig ferdén szimmetrikus mátrix.

Definiáljuk az új J áramot a

$$\mathbf{J} = (\mathbf{I} - \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1}) \mathbf{J}'$$

összefüggéssel, ahol I az (N×N)-es egységmátrix. Könnyű látni, hogy

$$\mathbf{J} = (\mathbf{I} - \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1}) \mathbf{J} = (\mathbf{I} - \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1}) \mathbf{L} \mathbf{X} = \mathbf{D} \mathbf{X},$$

tehát a J áramot a szimmetrikus D mátrix kapcsolja az X erőhöz.

Ugyanakkor J is érvényes áram, mert egyrészt

$$\sigma = \mathbf{J}^{T}\mathbf{X} = \mathbf{J}^{T}\mathbf{X} - \mathbf{X}^{T}\mathbf{W}^{T}\mathbf{X} = \mathbf{J}^{T}\mathbf{X} - (\mathbf{L}^{-1}\mathbf{J}^{T})^{T}\mathbf{W}^{T}\mathbf{X}$$

másrészt

$$\mathbf{J}^{\mathrm{T}}\mathbf{X} = \mathbf{J}^{\prime \mathrm{T}} (\mathbf{I} - \mathbf{W} \mathbf{L}^{-1})^{\mathrm{T}} \mathbf{X} = \mathbf{J}^{\prime \mathrm{T}} \mathbf{X} - \mathbf{J}^{\prime \mathrm{T}} (\mathbf{L}^{-1})^{\mathrm{T}} \mathbf{W}^{\mathrm{T}} \mathbf{X},$$
$$\mathbf{J}^{\mathrm{T}} \mathbf{X} = \mathbf{J}^{\prime \mathrm{T}} \mathbf{X} - (\mathbf{L}^{-1} \mathbf{J}^{\prime})^{\mathrm{T}} \mathbf{W}^{\mathrm{T}} \mathbf{X},$$
$$\sigma = \mathbf{J}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}.$$

Látjuk tehát, hogy az erők és áramok előbb megadott "verbális" definíciója mellett pusztán matematikai transzformáció kérdése, hogy az áramokat és az erőket összekötő mátrix szimmetrikus-e vagy sem, holott a mátrix szimmetrikus volta az Onsager-elmélet egyik fontos eleme.

Az erők és áramok másféle definíciójával is találkozhatunk azonban a nemegyensúlyi termodinamikai irodalomban. Legyen $\mathbf{a} = (a_1, a_2, ..., a_N)^T$ a termodinamikai változók olyan együttese, amellyel a rendszer belső entrópiája kifejezhető az

$$S = \frac{1}{2} \mathbf{a}^{\mathrm{T}} \mathbf{G} \mathbf{a}$$

alakban, ahol G szimmetrikus mátrix. Ekkor az áramok és erők rendre a következők:

$$J = a X = Ga$$

Az entrópiaprodukció ennek megfelelően

$$\dot{S} = \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial S}{\partial a_i} \dot{a}_i = \dot{\mathbf{a}}^{\mathrm{T}} \mathbf{G} \mathbf{a} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}.$$

Legyen most

egy lineáris transzformációval előállított új változó-együttes. Erre a következő teljesül:

$$S = \frac{1}{2} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{b})^{\mathrm{T}} \mathbf{G} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{b}) = \frac{1}{2} \mathbf{b}^{\mathrm{T}} (\mathbf{A}^{-1})^{\mathrm{T}} \mathbf{G} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{b})$$
$$S = \frac{1}{2} \mathbf{b}^{\mathrm{T}} (\mathbf{A}^{-1})^{\mathrm{T}} \mathbf{G} (\mathbf{A}^{-1} \mathbf{b}) = \frac{1}{2} \mathbf{b}^{\mathrm{T}} \mathbf{H} \mathbf{b},$$

ahol $\mathbf{H} = (\mathbf{A}^{\cdot 1})^{T} \mathbf{G}(\mathbf{A}^{\cdot 1})$ szimmetrikus mátrix, minthogy \mathbf{G} is az. A legutóbbi képletből

$$\dot{\mathbf{S}} = \dot{\mathbf{b}}^{\mathrm{T}} \mathbf{H} \mathbf{b},$$

tehát a

$$J = \dot{b}; X = Hb$$

megfeleltetéssel

$$\dot{S} = \mathbf{J}^{\mathrm{T}} \mathbf{X}.$$

Az erők és az áramok ilyetén definíciója elkerüli ugyan az előzőekben vázolt gondokat a reciprocitási relációkkal, de a koordináták csupán egy lineáris transzformáció erejéig egyértelműek, ami nem igazán megnyugtató.

Az Onsager-féle reciprocitási relációkkal kapcsolatban további, fizikai jellegű kritikák is megfogalmazhatók.

Ezek szerint az Onsager-relációk először is haszontalanok, mert csak kevés olyan jelenség van, ahol az L mátrixnak nem csupán bizonyos elemeire van szükség, hanem az egészre, a mátrix szimmetrikus volta önállóan merül fel, más elvekből nem következik és a jelenség magyarázata szempontjából valóban fontos.

Másodszor, nem világos, hogy L szimmetrikus volta (tehát az Onsager-féle reciprocitási relációk léte) posztulátumnak veendő-e vagy bizonyításra szoruló tételnek. Ha az utóbbi érvényes, kérdéses, hogy mi a bizonyítás, vajon a más (pl. statisztikus) fizikai elméletekből származó megfontolások bizonyításnak tekinthetők-e vagy csak a probléma másfajta megfogalmazásának.

Még az is felmerül, hogy az Onsager-relációk hibásak vagy az elgondoltnál korlátozottabb hatókörűek, amennyiben bizonyos jelenségek értelmezése e relációkkal nem lehetséges, hibás eredményeket kapunk.

Ezekben a kérdésekben a kutatók között nincs egyetértés, a példák olykor a kémiától távol álló jelenségekre vonatkoznak. További részletekért a szakirodalomra utalunk [24], [25].

5. 1.5. Feladatok

Ide kattintva a tananyag elsajátítását segítő számos kérdést/feladatot talál Moodle oktatási környezetben.

A következő feladatokat a téma iránt kivételesen érdeklődőknek ajánljuk, megoldásukhoz várhatóan több munka és önálló ötlet szükséges.

1. A szövegben szereplő példa alapján alkalmazza az általános evolúciós kritériumot az

$$X + 2Y = P; w = kxy^2$$

reakció vizsgálatára, ahol P koncentrációja állandó. Adjon meg egy megfelelő kinetikai potenciált.

2. Numerikus differenciálegyenlet-megoldó program segítségével vizsgálja meg a szövegbeli Brüsszelátormodellt. Legyen A=2 állandó és a B=6 értékről indulva csökkentse 0,2 egységnyi lépésekben B értékét. Milyen B-nél tűnik el a csillapítatlan oszcilláció? Javasolt program például a következő: xpp, http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html

A feladatok megoldásai a következők:

1. A kinetikai differenciálegyenletek felírása után – $d_x\sigma$ definícióját továbbá A és σ alakját a példa szerint felhasználva – következik, hogy

$$\frac{1}{R}\mathbf{d}_{X}\sigma = \left(\frac{k'p}{X} - ky^{2}\right)\mathbf{dx} + \left(\frac{2k'p}{Y} - 2kxy\right)\mathbf{dy},$$

ahol *R* a gázállandó, *x*, *y* és *p* koncentrációk, *k* és *k'* pedig az oda- és a visszareakció sebességi együtthatója.

A jobb oldali kifejezés a

$$G(x, y) = k p(\ln x + 2\ln y) - kxy^2$$

kinetikai potenciál teljes differenciálja.

2. B<5 esetén nem lép fel csillapítatlan oszcilláció.

6. 1.6. Animációk, videók forgatókönyve

Termoozmózis-animáció:

Leírás: A hőmérsékletkülönbség hatására a világoskék folyadékból kék színnel jelölt anyagáram indul meg a sárga membránon át, ugyanakkor narancssárgával jelölt hőáram is létrejön. A kialakuló stacionárius állapotban a membrán két oldalán a nyomáskülönbség állandósul, az anyagáram eltűnik, a hőáram azonban megmarad.

7. 1.7. Jelölések

- p: nyomás
- V: térfogat
- T: termodinamikai hőmérséklet
- n: anyagmennyiség

t: idő

w: munka

q: hő

U: belső energia

H: entalpia

```
F: szabadenergia (Helmholtz-függvény)
```

```
G: szabadentalpia (Gibbs-függvény)
```

S: entrópia

 $\overline{X_i}$: az *i*-edik anyagfajta X extenzív mennyiségének parciális moláris értéke

 μ_i : az *i*-edik anyagfajta kémiai potenciálja

 σ : entrópiaprodukció

 φ : elektromos potenciál

- Lik: vezetési együttható
- Ji: általánosított áram
- X_i: általánosított erő
- [X], x: az X anyagfajta koncentrációja
- ki: az i-edik kémiai reakció sebességi együtthatója
- Ai: az i-edik kémiai reakció affinitása
- dX: az X állapotfüggvény kis (infinitezimális) megváltozása
- δY : az Y folyamatfüggvény elemi értéke egy folyamatban
- $(\partial X/\partial y)_z$: X parciális deriváltja y szerint, z állandó volta mellett

x: x deriváltja az idő szerint

dX/dy: X deriváltja y szerint

A: mátrix vagy vektor

A^T: az **A** mátrix transzponáltja

A -1: az A mátrix inverze

a ·**b**: az **a** és a **b** vektor skaláris szorzata

grad*T*: a skaláris *T* függvény gradiense (vektor)

divX: az X vektorfüggvény divergenciája (skalár)

 Δ (= divgrad): a Laplace-operátor

8.1.8. Irodalom

[1] G. Alexits, I. Fenyő, Matematika vegyészek számára, Budapest: Tankönyvkiadó, 1966.

[2] J. B. Zeldovics, Ismerkedés a felsőbb matematikával és fizikai alkalmazásaival. Kezdők számára, Budapest: Gondolat, 1981.

[3] P. W. Atkins, Fizikai kémia I-III, Budapest: NTK, 2002.

[4] P. Perrot, A to Z Dictionary of Thermodynamics, Oxford University Press, USA, 1998.

[5] I. Fényes, Termosztatika és termodinamika, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1968.

[6] H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, 2nd Edition, Wiley, 1985.

[7] P. Érdi, *Racionális kémiai termodinamika (egyetemi jegyzet)*, Budapest: Eötvös Loránd Tudományegyetem TTK, Kémiai Kibernetikai Laboratórium, 1978.

[8] C. Truesdell, Rational Thermodynamics, Springer Verlag, 1984.

[9] C. Truesdell, The Tragicomical History of Thermodynamics, 1822-1854, Springer, 1980.

[10] I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, Interscience Publishers, 1968.

[11] A. Höpner, "Irreverzíbilis folyamatok termodinamikájának alapjai," in *P. W. Atkins: Fizikai kémia III*, Budapest, Tankönyvkiadó, 1992, p. 931.

[12] I. Gyarmati, Bevezetés az irreverzíbilis termodinamikába (egyetemi jegyzet), Budapest: BME, 1960.

[13] A. Schubert, Homogén reakciók kinetikája, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1976.

[14] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-equilibrium thermodynamics*, New York: North-Holland, Interscience Publishers, 1962.

[15] R. Haase, Thermodynamics of Irreversible Processes, Addison-Wesley, 1969.

[16] E. Weisstein, "Ordinary Differential Equation--System with Constant Coefficients." From MathWorld--AWolframWebResource,"[Online].Available:http://mathworld.wolfram.com/OrdinaryDifferentialEquationSystemwithConstantCoefficients.html

[17] G. Póta, Mathematical Problems for Chemistry Students, Amsterdam: Elsevier, 2006.

[18] G. Nicolis and I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems, Wiley, 1977.

[19] B. F. Gray and T. Morley-Buchanan, J. Chem.Soc. Faraday Trans. 2, vol. 81, p. 77, 1985.

[20] R. Lefever, G. Nicolis and P. Borckmans, J. Chem. Soc. Farady Trans. 1, vol. 84, p. 1013, 1988.

[21] I. Gyarmati, Nemegyensúlyi termodinamika, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1967.

[22] F. Fazekas, Műszaki matematikai gyakorlatok - Vektoranalízis, Budapest: Tankönyvkiadó, 1967.

[23] G. A. Korn and T. M. Korn, Matematikai kézikönyv műszakiaknak, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1975.

[24] G. Astarita and G. C. Sarti, "Modern Thermodynamics in Chemical Engineering and Chemistry - I," *La Chimica E L'Industria*, vol. 57, p. 680, 1975.

[25] G. Astarita and G. C. Sarti, "Modern Thermodynamics in Chemical Engineering and Chemistry - II," *La Chimica E L'Industria*, vol. 57, p. 750, 1975.

2. fejezet - Reakciókinetika

Gáspár Vilmos

DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék gaspar.vilmos@science.unideb.hu Póta György DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék pota.gyorgy@science.unideb.hu Turányi Tamás ELTE Kémiai Intézet

turanyi@chem.elte.hu

1. 2.1. Bevezetés

A térben homogén reaktív elegyekben – a lejátszódó kémiai reakciók következtében – az összetevő anyagfajták koncentrációja időben változik. A reakciókinetika feladata egyrészt az, hogy – a lejátszódó kémiai reakciók ismeretében – elméletileg leírja ezeket a változásokat, másrészt pedig az, hogy – a koncentrációváltozások (vagy azokkal arányos adatok) ismeretében – megadja, milyen reakciók játszódnak le a rendszerben. Mindennek az ipari és mindennapi jelentősége már most is jelentős és folyamatosan növekszik.

Újabban a térben inhomogén reaktív elegyek leírása is egyre fontosabbá válik. Az anyagvándorlással kombinált kémiai reakciók ugyanis olyan térbeli és időbeli koncentrációeloszlásokat hoznak létre, amelyeknek szerepük lehet például a légkör bizonyos jelenségeiben, továbbá az élő szervezetben lezajló ritmikus és jelátadási folyamatokban is.

Az anyagvándorlással és/vagy hőterjedéssel kombinált égési reakciók számot adnak az iparban és a mindennapi életben is fontos égési frontok, lángok terjedéséről.

Az elektródok felületéhez kapcsolódó elektrokémiai kinetika előtt olyan – óriási jelentőségű – feladatok megoldása áll, mint a hatékony töltéstárolás és elektrokémiai energiatermelés megvalósítása és értelmezése.

Az enzimkinetika és a farmakokinetika a reakciókinetikából eredeztethető diszciplinák, amelyek az élő szervezettel kapcsolatban vizsgálják a tér- és időbeli koncentrációváltozásokat.

Napjainkban a reakciókinetika formalizmusát a klasszikus kémiai reakcióktól meglehetősen eltérő területeken is felhasználják. Így dolgozik például a biológiai populációk együttélését, kölcsönhatását leíró populációdinamika, de születtek már kezdeményezések a járványterjedés, a háborúk vagy akár az emberi társadalom teljes szerveződésének leírására is reakciókinetikai nyelven.

Fejezetünk – az interdiszciplináris vonatkozásokat is figyelembe véve – a reakciókinetikai kutatások elmúlt néhány évtizedének viszonylag letisztult ismeretköréből válogat. A reakciókinetika olyan oldalait mutatjuk be, amelyeket a BSc-tanulmányok alatt nem vagy csak kevéssé érintettünk. A homogén, izoterm, izobár, állandó térfogatú rendszerekhez képest különleges körülmények között lejátszódó reakciók leírását ismertetjük, másrészt pedig bemutatjuk, hogyan szerkeszthetünk sok tíz, száz vagy akár ezer párhuzamosan futó reakciót leíró, mégis viszonylag egyszerű modelleket.

Természetes, hogy e fejezet megértéséhez szükség van a BSc szintű matematikai, fizikai és fizikai kémiai tanulmányokra (lásd például [1], [2], [3]). A reakciókinetikai alapismereteket fontosságuk miatt – elsősorban [3], [4] és [5] alapján – külön is összefoglaljuk.

2. 2.2. Reakciókinetikai alapok

2.1. 2.2.1. Reakciósebesség, sebességi egyenlet

A termodinamikával foglalkozó első fejezethez képest ebben a fejezetben kissé eltérő formalizmust célszerű követni. A

$$\sum_{j=1}^{N} \nu_j \overline{B}_j = \sum_{j=1}^{N} \nu_j^{\dagger} \overline{B}_j$$

reakcióban $v_i \ge 0$ a reaktáns sztöchiometriai együtthatója, $v_i^* \ge 0$ pedig a termék sztöchiometriai együtthatója. Itt vezetjük be a

$$\nu_j = \nu_j^+ - \nu_j^-$$

mennyiséget, amely a kétféle sztöchiometriai együttható különbségét fejezi ki.

Amint már a termodinamikai tárgyú első fejezetben is jeleztük, a kémiai reakcióban fellépő sztöchiometria miatt az egyes B_j anyagfajták anyagmennyisége időben egymással arányosan változik. Ez azt jelenti, hogy az

$$\left|\frac{1}{\nu_j}\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}\right|$$

mennyiség minden anyagfajtára (azaz a *j* indextől függetlenül) ugyanaz az érték. Itt n_j a *j*-edik, B_j anyagfajta anyagmennyisége, *t* pedig az idő. Természetesen feltételezzük, hogy a reakcióban ténylegesen változó mennyiségű anyagfajtákról van szó, azaz $v_j \neq 0$.

A reakció sebességén az

$$\frac{1}{V}\frac{1}{\nu_j}\frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{V}\frac{1}{\nu_j}\frac{\mathrm{d}(c_j V)}{\mathrm{d}t}$$

mennyiséget értjük, ahol V a reakcióelegy térfogata, c_j pedig a *j*-edik anyagfajta moláris koncentrációja. Az így definiált reakciósebesség abszolút értéke – az előbbiek fényében – független attól, hogy az egyenletben melyik anyagfajta adatai szerepelnek.

A reakciósebesség a B_i anyagfajták anyagmennyiségének, a hőmérsékletnek és esetleg a nyomásnak a függvénye. A függvényt megadó sebességi egyenletet a

$$w(c_1, c_2, ..., c_N) = w^{-}(c_1, c_2, ..., c_N) - w^{+}(c_1, c_2, ..., c_N)$$

alakba is írhatjuk, ahol $w(c_1, c_2, ..., c_N) > 0$ és $w^+(c_1, c_2, ..., c_N) > 0$ rendre az oda- és a visszareakció sebességét jelöli. A w, w és w^+ függvénykapcsolatok konkrét alakját elméleti megfontolások vagy kísérletek segítségével adhatjuk meg.

Az ún. elemi reakciók esetében a reakcióegyenlet nem csupán a sztöchiometriai viszonyokat, hanem a molekuláris történést is kifejezi. Ebben az esetben a sztöchiometriai együtthatók együttese rögzített, nem szorozható meg egy tetszőleges szorzótényezővel. Az elemi reakció sebességi egyenlete

$$w(c_1, c_2, ..., c_N) = k \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_j} - k^+ \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_j^+}$$

alakú, ahol k>0 az oda-, k>0 a visszafelé irányuló reakció sebességi együtthatója, c_j a *j*-edik anyagfajta koncentrációja, Π pedig a láncszorzás jele (vö. szummajel). Ezt az egyenletet történeti okok miatt tömeghatástípusú vagy Guldberg–Waage-egyenletnek szokás nevezni. Itt tehát

$$w^{-}(c_1, c_2, ..., c_N) = k \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_j}$$

és

$$w^+(c_1, c_2, ..., c_N) = k^+ \prod_{j=1}^N c_j^{\nu_j^+}.$$

Elemi reakciónál a sztöchiometriai együttthatók $\sum_i v_i^+$ és $\sum_i v_j^+$ összegei – a reakciók fizikai elméletében fellépő statisztikus okok miatt – nem haladhatják meg a 3 értéket.

Előfordul, hogy a visszafelé irányuló reakció sebessége elhanyagolható az oda irányuló reakcióéhoz képest. Az így létrejövő egyirányú reakció egyenletében a \rightleftharpoons megfordítható nyilat a \rightarrow egyirányú nyíllal helyettesítjük, a sebességi egyenletben pedig elhagyjuk a w^{\dagger} tagot.

Amennyiben a reakciósebesség koncentrációfüggését leíró w sebességi egyenlet és a térfogat időfüggését megadó V(t) függvényértékek ismertek, a reakcióban szereplő anyagfajták koncentrációjának időbeli változását az

$$\frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}(c_j V)}{\mathrm{d}t} = (\nu_j^+ - \nu_j^-) w, \quad j = 1, 2, ..., N$$

differenciálegyenlet-rendszer írja le az egyértelmű megoldáshoz szükséges

$$c_j(0) = c_{0j}; \ j = 1, 2, \dots, N$$

kezdeti (t=0-ra vonatkozó) koncentrációkkal együtt.

Ha a V térfogat állandó, akkor ezekből az egyenletekből a megszokott alakú

$$\frac{dc_j}{dt} = (\nu_j^+ - \nu_j^-) w; \quad j = 1, 2, ..., N$$
$$c_j(0) = c_{0j}; \quad j = 1, 2, ..., N$$

kinetikai kezdetiérték-feladatot kapjuk.

Egynél több reakció egyidejű (szimultán) lejátszódása esetén az eddig leírtakat általánosíthatjuk.

A rendszerben lejátszódó, i-edik reakciót a

$$\sum_{j=1}^{N} \nu_{ij}^{-} \mathbf{B}_{j} = \sum_{j=1}^{N} \nu_{ij}^{+} \mathbf{B}_{j}; \quad i = 1, 2, \dots, M$$

általános alakba írjuk, ahol $v_{ij} \ge 0$ a B_j anyagfajta – mint reaktáns – sztöchiometriai együtthatója, $v_{ij} \ge 0$ pedig a B_j anyagfajta – mint termék – sztöchiometriai együtthatója. Ha a *j*-edik anyagfajta valóban szerepel az *i*-edik reakcióban, akkor sztöchiometriai együtthatója pozitív, egyébként pedig nulla.

Az egyes anyagfajták koncentrációjának időbeli változását leíró kezdetiérték-feladat most

$$\frac{1}{V} \frac{\mathrm{d}(c_j V)}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{M} (\nu_{ij}^+ - \nu_{ij}^-) w_i = \sum_{i=1}^{M} \nu_{ij} w_i; \quad j = 1,2$$

$$c_j(0) = c_{0j}; \quad j = 1,2, \dots, N,$$
(2.1)

ahol $v_{ij}=v_{ij}+v_{ij}$, a w_i sebességi egyenleteket és a V(t) függvényt pedig ismertnek tekintjük. Állandó V térfogat esetén ebből

$$\frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}t} = \sum_{i=1}^{M} (\nu_{ij}^+ - \nu_{ij}^-) w_i = \sum_{i=1}^{M} \nu_{ij} w_i; \quad j = 1, 2, \dots, n$$
$$c_j(0) = c_{0j}; \quad j = 1, 2, \dots, N.$$

Konkrét példaként tekintsük először az

R1
$$X+Y \rightleftharpoons 2Y+P$$

reakciót. Ekkor például

B₁ = X, B₂ = Y, B₃ = P,
$$\nu_1^- = 1, \nu_1^+ = 0, \nu_2^- = 1, \nu_2^+ = 2, \nu_3^- = 0, \nu_3^+ = 1$$

Állandó térfogat esetén tehát

$$\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}t} = (0-1) w, \frac{\mathrm{d}c_2}{\mathrm{d}t} = (2-1) w, \frac{\mathrm{d}c_3}{\mathrm{d}t} = (1-0)$$

Amennyiben a vizsgált reakció elemi lenne, úgy írhatnánk, hogy

$$w = k c_1 c_2 - k^+ c_2^2 c_3$$

Egészítsük most ki a korábbi reakciót az egyidejűleg lejátszódó

reakcióval, amikor is

$$B_{1} = X, B_{2} = Y, B_{3} = P, B_{4} = Q,$$

$$\nu_{11}^{-} = 1, \nu_{11}^{+} = 0, \nu_{12}^{-} = 1, \nu_{12}^{+} = 2, \nu_{13}^{-} = 0, \nu_{13}^{+} = 1,$$

$$\nu_{21}^{-} = 1, \nu_{21}^{+} = 0, \nu_{22}^{-} = 0, \nu_{22}^{+} = 0, \nu_{23}^{-} = 0, \nu_{23}^{+} = 0, \nu_{23}^{+} = 0,$$

$$\nu_{14}^{-} = 0, \nu_{14}^{+} = 0, \nu_{24}^{-} = 0, \nu_{24}^{+} = 1,$$

ezért – állandó térfogaton –

$$\frac{dc_1}{dt} = (0-1)w_1 + (0-1)w_2$$
$$\frac{dc_2}{dt} = (2-1)w_1$$
$$\frac{dc_3}{dt} = (1-0)w_1$$
$$\frac{dc_4}{dt} = (1-0)w_2$$

Előfordul, hogy egy reakciórendszerben egyszerre több elemi reakció megy ugyan végbe, de az összetétel változása egyetlen "bruttó" reakcióegyenlettel és a hozzá tartozó "bruttó" sebességi egyenlettel kielégítően leírható. Ekkor ún. összetett reakcióról beszélünk, amelynek mechanizmusán a háttérben futó elemi reakciók összességét értjük. Erről a "Reakciómechanizmusok analízise" c. témakör tárgyalásában részletesebben is szó esik.

Összetett reakcióknál a sebességi egyenlet sokféle alakú lehet, ám külön említést érdemel a

$$w(c_{1}, c_{2}, ..., c_{N}) = k \prod_{j=1}^{N} c_{j}^{\alpha_{j}} - k^{+} \prod_{j=1}^{N} c_{j}^{\alpha_{j}^{+}}$$

sebességi egyenlet, amelyhez hasonlót az elemi reakciók esetében láttunk. Itt azonban az α_i kitevőkre – az egyes anyagfajtákra vonatkozó részrendekre – nincsenek szigorú kikötések.

2.2. 2.2.2. A kinetikai differenciálegyenletek

A (2.1) kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldása fizikai tartalma alapján csak akkor fogadható el, ha nemnegatív kezdeti értékből indulva t>0 esetén nemnegatív marad. A megoldásnak a teljes t>0 tengelyre értelmezve kell lennie.

A kinetikai differenciálegyenletek megoldásának létezése, pozitivitása és korlátossága a matematika által nyújtott eszközökkel precízen és általánosan megvizsgálható. Léteznek eredmények a változó hőmérsékletű rendszerekre is. E témakörre vonatkozóan például a [6], [7] munkákat ajánljuk.

A megoldás analitikus alakban (tehát véges képlettel) biztosan előállítható, ha (2.1) jobb oldala az ismeretlenek lineáris függvénye. Ez a lineáris differenciálegyenletekre vonatkozó tételekből következik (lásd például [7]). A nemlineáris jobboldalú rendszerek csak egyszerű esetekben oldhatók meg analitikusan. Ilyen például az állandó térfogatú

$$X+Y \rightarrow Z; w=k[X][Y]$$

rendszer esete, ahol a koncentrációt a szokásos módon szögletes zárójellel jelöltük. A kinetikai differenciálegyenletek

$$\frac{\mathbf{d}[\mathbf{X}]}{\mathbf{d}t} = -k[\mathbf{X}][\mathbf{Y}]; \frac{\mathbf{d}[\mathbf{Y}]}{\mathbf{d}t} = -k[\mathbf{X}][\mathbf{Y}]; \frac{\mathbf{d}[\mathbf{Z}]}{\mathbf{d}t}$$

a kezdeti feltételek pedig (a t= 0 időpontban)

$$[X](0) = [X]_{o}[Y](0) = [Y]_{o}[Z](0) = [Z]_{o}$$

A rendszer egyszerűsítése céljából felhasználjuk, hogy a megoldás teljes értelmezési intervallumán

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}([\mathrm{X}] - [\mathrm{Y}]) = \frac{\mathrm{d}[\mathrm{X}]}{\mathrm{d}t} - \frac{\mathrm{d}[\mathrm{Y}]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{X}][\mathrm{Y}]$$

így

$$[X] - [Y] = [X]_0 - [Y]_0$$

Ezt felhasználva

$$[Y] = [Y]_{0} - [X]_{0} + [X]$$
(2.2)

és

43 Created by XMLmind XSL-FO Converter.

$$\frac{d[X]}{dt} = -k[X]([Y]_0 - [X]_0 + [X]); [X](0) =$$

amelyben már csak egyetlen ismeretlen függvény ([X]) szerepel. A nyert szétválasztható (szeparálható) változójú differenciálegyenlet elemi módon megoldható:

$$\int_{0}^{t} \frac{1}{[X]([Y]_{0} - [X]_{0} + [X])} \frac{d[X]}{dt} dt = -kt,$$

$$\frac{1}{[Y]_{0} - [X]_{0}} \ln \frac{[X]_{0}([Y]_{0} - [X]_{0} + [X])}{[Y]_{0}[X]} = kt,$$

Ebből [X] a t idő függvényeként kifejezhető, ezt felhasználva pedig [Y] a (2.2) képletből következik. Mivel a differenciálegyenletek alapján

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\left[\mathrm{X}\right] + \left[\mathrm{Z}\right]\right) = \frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{X}\right]}{\mathrm{d}t} + \frac{\mathrm{d}\left[\mathrm{Z}\right]}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{X}][\mathrm{Y}]$$

tehát

$$[X] + [Z] = [X]_0 + [Z]_0$$

is érvényes, [Z] is kiszámítható további integrálás nélkül:

$$[Z] = [X]_0 + [Z]_0 - [X].$$

A bonyolult kinetikai rendszerekben – amelyek rendszerint sok egyszerre lejátszódó reakciót tartalmaznak – az összetétel változása célszerűen a kinetikai differenciálegyenletek numerikus megoldásával határozható meg. Megjegyzendő, hogy ez sem mindig könnyű feladat, mert a kinetikai differenciálegyenletek sok esetben nehezen kezelhető, ún. "merev" ("stiff") rendszerek. Az ilyen rendszereket részletesebben tárgyaljuk a 2.5.2. pontban. A numerikus megoldással kapcsolatban a [8], [9] munkákat ajánljuk.

2.3. 2.2.3. Direkt és inverz feladat

A reakciókinetika direkt feladata az, hogy a lejátszódó reakciók és sebességi egyenleteik ismeretében megadja a rendszer összetételének (és esetleg hőmérsékletének, nyomásának) időbeli változását. Az ipari és egyéb alkalmazások során rendszerint a direkt feladat megoldására van szükség. A direkt feladat megoldásához szükséges egyenleteket az előző pontokban már áttekintettük, további részletekkel később fogunk találkozni.

Jelenleg még nem ismerünk olyan törvényt, amely – legalábbis gyakorlatilag használható módon – megadná, hogy adott reaktánsok összekeverésekor milyen kémiai reakciók fognak létrejönni. A reakciókinetikai kutatások során a legtöbb esetben a mért időbeli adatok (koncentrációk, azok kombinációi vagy a koncentrációkkal arányos mennyiségek) segítségével megpróbáljuk meghatározni, hogy milyen sztöchiometriájú és sebességű kémiai reakciók játszódnak le a vizsgált rendszerben. Ez a reakciókinetika inverz feladata.

Az egyszerűbb reakciók felderítésére alkalmas, főként grafikus módszerekkel a BSc-tanulmányok során már találkoztunk.

A bonyolult kinetikai rendszereket – napjainkban számos ilyennel találkozunk – általában számítógép segítségével tanulmányozzuk. A mérési adatok illesztésénél a következő függvényt szokás használni:

$$E(\mathbf{p}) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{y_j^m(\mathbf{p}) - y_j^{\exp}}{\sigma(y_j^{\exp})} \right)^2,$$

ahol $\mathbf{p}=(p_1, p_2, ..., p_m)$ a paraméterek vektora, *N* a mérési adatpontok száma, y_j^{exp} a *j*-edik mért adatpont, $\sigma(y_j^{exp})$ a *j*-edik kísérleti adatpont szórása, és y_{jm} a *j*-edik adatpontnak megfelelő, a **p** paraméterkészlettel számított érték. Az ilyen, a mért és számított értékek eltérését egyetlen számmal jellemző függvényt célfüggvénynek hívják. A feladat megtalálni azt a **p** paramétervektort, amelynél a legkisebb az $E(\mathbf{p})$ értéke. Gyakran felmerülő nehézség, hogy a célfüggvénynek több minimumhelye van, és ekkor a globális minimumot kell megtalálni. Ugyancsak gyakori, hogy a kémiai feladat meghatározza, hogy az optimális paramétervektort a **p** mely tartományában kell keresni. A fenti célfüggvény használata esetén a méréseket a legkisebb négyzetes eltérés szerint legjobban leíró paraméterkészletet keressük. Mivel a mért adatok szórnak, emiatt nem várható, hogy minden adatot pontosan leírjon a modell (ez az $E(\mathbf{p})=0$ esetnek felelne meg). Ha nagyon jó a modell egyezése a mérési adatokkal, tehát a mérési adatok eltérését a modelltől csak a mérési adatok szórása okozza, akkor $E(\mathbf{p})$ egyhez közeli szám.

2.4. 2.2.4. Hőmérsékletfüggés

A tapasztalat szerint a reakciósebesség függ a hőmérséklettől. Számos esetben jó közelítéssel érvényes az eredeti Arrhenius-egyenlet, amely szerint a k sebességi együtthatóra

$$k = A e^{-E_s / (RT)}$$

érvényes, ahol A az ún preexponenciális tényező, Ea pedig az aktiválási energia.

Széles (több száz Kelvin) hőmérséklettartományban az eredeti Arrhenius-egyenlet általában nem alkalmazható és ilyenkor az úgynevezett kiterjesztett Arrhenius-egyenletet szokták használni:

$$k = AT^n e^{-E_s/(RT)}$$
.

Az eredeti Arrhenius-egyenlet viszonylag egyszerű magyarázatát adja a BSc-tanulmányokban ismertetett ütközési elmélet, amely a gáz fázisú

$$A+B\rightarrow P; w=k[A][B]$$

reakció sebességi együtthatójára a

$$k = P\sigma \left(\frac{8k_{\rm B}T}{\pi\mu}\right)^{1/2} N_{\rm A} e^{-E_{\rm A}/(RT)}$$

formulát vezeti le. Itt *P* a sztérikus faktor, σ a két molekula ütközési hatáskeresztmetszete, μ a redukált tömeg, $k_{\rm B}$ a Boltzmann-állandó, *T* a termodinamikai hőmérséklet, $N_{\rm A}$ az Avogadro-állandó, *R* az egyetemes gázállandó, $E_{\rm a}$ pedig az aktiválási energia.

A P sztérikus faktor az ütköző molekulák egymáshoz viszonyított helyzetét veszi figyelembe, R_A és R_B sugarú, merev gömb alakú részecskék esetén

$$\sigma = (R_{\rm A} + R_{\rm B})^2 \pi,$$

a redukált tömeg pedig A és B rendre m_A és m_B tömegéből számítható ki:

$$\mu = \frac{m_{\rm A}m_{\rm B}}{m_{\rm A} + m_{\rm B}}.$$

Az ütközési elmélet hátránya, hogy P és E_a értékét paraméterként kezeli, azokat kiszámítani nem képes.

Az átmeneti komplex elmélete összefüggést teremt a sebességi együttható és a reagáló részecskék valamint a belőlük képződő átmeneti komplex anyagszerkezeti adatai között. A gáz fázisú

$$A+B \rightleftharpoons C^{\ddagger} \rightarrow P; w=k[A][B]$$

reakcióra ugyanis - ahol C[‡] az átmeneti komplex - az ún. Eyring-egyenlet értelmében

$$k = \kappa \frac{k_{\rm B}T}{h} \frac{RT}{p^{\Theta}} \left[\frac{N_{\rm A} \bar{q}_{\rm C}^{\Theta}}{q_{\rm A}^{\Theta} q_{\rm B}^{\Theta}} e^{-\Delta E_0 / (RT)} \right].$$

Itt – az előzőeken túlmenően – κ az ún.transzmissziós tényező, *h* a Planck-állandó, *p*^{Θ} a standard nyomás, ΔE_0 pedig a nullponti energiák különbsége; $q_A^{\ \Theta}$, $q_B^{\ \Theta}$ és $q_C^{\ \Theta}$ rendre az A, B és C[‡]részecskék állapotösszegei, amelyek – független mozgásokat feltételezve – a részecskék transzlációs, rotációs és vibrációs állapotösszegeinek szorzatát jelentik. A $\bar{q}_C^{\ \Theta}$ szimbólumban a felülvonás azt jelenti, hogy a $q_C^{\ \Theta}$ állapotösszegből az átmeneti komplex széteséséhez vezető rezgés állapotösszegét leválasztottuk.

A molekuladinamikai szimuláció további lehetőséget jelent a reakció jellemzőinek feltárására.

Főként az ipari gyakorlatban változó hőmérsékletű kinetikai rendszerekkel is találkozunk. Ekkor a (2.1) egyenletekhez a hőmérséklet változását leíró egyenlet is társul. Ennek levezetéséhez induljunk ki abból, hogy a rendszer teljes entalpiája a

$$H(p, T, n_1, n_2, ..., n_N) = \sum_{i=1}^N \bar{H}_j dn_j$$

egyenlettel írható le. Állandó nyomáson az összetétel és a hőmérséklet megváltozása következtében a rendszer entalpiájának megváltozása

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,n} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} + \sum_{j=1}^{N} \left(\frac{\partial H}{\partial n_j}\right)_{p,n} \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t},$$

azaz

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \sum_{j=1}^{N} n_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial T}\right)_{p,n} + \sum_{j=1}^{N} \overline{H}_j \frac{\mathrm{d}n_j}{\mathrm{d}t}.$$

A (2.1) egyenlet és a hőkapacitás definíciójának felhasználásával

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} \sum_{j=1}^{N} n_j \bar{C}_{pj} + V \sum_{i=1}^{M} w_i \Delta_r H_i,$$

ahol

$$\Delta_r H_i = \sum_{j=1}^N \nu_{ij} H_j$$

az i-edik reakció reakcióentalpiája (reakcióhője),

$$\bar{C}_{pj} = \left(\frac{\partial H_j}{\partial T}\right)_{p,n}$$

pedig a *j*-edik anyagfajta "parciális moláris" hőkapacitása. Az első főtétel értelmében – az adott körülmények között – az entalpia megváltozása egyenlő a külső hőárammal, azaz

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\sum_{j=1}^{N} n_j \bar{C}_{pj} + V \sum_{i=1}^{M} w_i \Delta_r H_i = J_q$$

Ebből

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{\left(J_q - V \sum_{i=1}^M w_i \Delta_{\mathrm{r}} H_i\right)}{\sum_{j=1}^N n_j \bar{C}_{pj}}.$$

A J_q hőáram hőszigetelt rendszerben nulla, egyébként pedig gyakran arányos a rendszer és a környezet hőmérsékletének különbségével.

A hőmérsékletre vonatkozó, most levezetett egyenletben szerepelnek a w_i reakciósebességek, amelyek – a korábbiak szerint – függenek a hőmérséklettől. A változó hőmérsékletű rendszerek tényleges szimulációjához szükséges, hogy ezt a függést megadjuk. Erre a célra gyakran az Arrhenius-egyenlet eredeti vagy kiterjesztett alakját használjuk fel.

2.5. 2.2.5. Speciális reakciók: katalízis, autokatalízis

A különféle reakciórendszereket belső szerkezetük, "topológiájuk" alapján is osztályozzuk. Hagyományosan beszélünk sorozatos, párhuzamos reakciókról, láncreakciókról, katalitikus és autokatalitikus reakciókról stb.

E helyen csak a homogén katalitikus és autokatalitikus reakciókra térünk ki, amelyek a továbbiakban fontos szerepet játszanak majd.

A homogén katalízis egyszerű sémájában az

$$A+B\rightarrow P; \qquad \qquad w_1=k_1[A][B]$$

nemkatalizált reakciót gyorsítjuk fel az

$$A+B+K \rightarrow P+K; \qquad \qquad w_2=k_2[A][B][K]$$

katalizált út segítségével, ahol K a katalizátor. Ha $k_2 >> k_1$ és K koncentrációja elegendően nagy, akkor ez a reakció sokkal gyorsabban termeli a P terméket, mint a nemkatalizált reakció. A K katalizátor részt vesz a reakcióban, de teljes mértékben visszaképződik.

Az autokatalízis egyszerű sémájában az

$$\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{P}; \qquad \qquad w_1 = k_1[\mathbf{A}]$$

nemkatalizált reakciót gyorsítjuk fel az

$$A+X \rightarrow 2X+P; \qquad \qquad w_2=k_2[A][X]$$

autokatalitikus út segítségével, ahol $k_2[A] >> k_1$. A séma alapján az autokatalízis jellemzője, hogy a katalizátor a reakció terméke (esetünkben X), az autokatalitikus reakció sebessége arányos e termék koncentrációjával.

A reakciókinetikai modellezésben legtöbbször nem okoz gondot, ha a lassú nemkatalizált reakciót elhagyjuk és csak a katalitikus vagy autokatalitikus utat vesszük figyelembe.

Állandó térfogat mellett az autokatalitikus reakció sebessége időben maximumgörbe szerint változik: a reakció elején a sebesség az autokatalizátor koncentrációjának növekedése miatt nő; a reakció vége felé a reaktáns elfogyása miatt a sebesség lecsökken. A reaktánsok koncentrációja időben szigmoid-görbe szerint változik, a görbéken inflexiós pont jelentkezik. Mindezeket a 2.1. ábra mutatja be a $k_2 = 3 \pmod{\text{dm}^3}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sebességi együttható és az [A](0)=0,1 mol dm⁻³, [X](0)=0,001 mol dm⁻³ kezdeti koncentrációk esetén.



2.1. ábra Koncentrációk és sebesség az A+X \rightarrow 2X+P; $w_2=k_2[A][X]$ autokatalitikus reakcióban; $k_2 = 3 \pmod{\text{dm}^{-3}}^{-1}$; $[A](0)=0,1 \mod \text{dm}^{-3}; [X](0)=0,001 \mod \text{dm}^{-3}$

A katalitikus folyamatok további jellemzését lásd például ezekben a munkákban: [10], [11].

3. 2.3. Különleges reakciórendszerek

3.1. 2.3.1. Oszcilláló reakciók homogén oldatokban

Az oszcilláló kémiai reakciók fontos szerepet töltenek be az elmúlt néhány évtized reakciókinetikai kutatásaiban. Az oszcilláló reakciókat az élő szervezetekben észlelhető periodikus jelenségek egyszerű modelljeinek tekintik. Belső érdekességükön túl, ezért is övezi őket meglehetősen nagy érdeklődés.

Ebben a pontban – hacsak explicite mást nem mondunk – állandó térfogatú rendszereket vizsgálunk.

3.1.1. Egy egyszerű modell

A zárt, izoterm rendszerben lejátszódó oszcilláló reakciókban a reaktánsok koncentrációja időben monoton csökken, a termékeké monoton növekszik, a köztitermékek koncentrációja viszont – az egyensúlyhoz történő közeledés során – maximumokat és minimumokat mutat, azaz oszcillál.

Meglepő módon már viszonylag egyszerű izoterm modellek is képesek az oszcilláló viselkedésre. Zárt rendszerben az

$$A \rightarrow X;$$
 $w_0 = k_0[A]$ $X \rightarrow Y;$ $w_3 = k_3[X]$ $X+2Y \rightarrow 3Y;$ $w_1 = k_1[X][Y]^2$ $Y \rightarrow P;$ $w_2 = k_2[Y]$

Autocatalator-modell [12], [13], [14] releváns anyagfajtáinak kinetikai differenciálegyenletei

$$\frac{da}{d\tau} = -\varepsilon a$$
$$\frac{dx}{d\tau} = a - xy^2 - \frac{x}{\rho}$$
$$\frac{dy}{d\tau} = xy^2 + \frac{x}{\rho} - y,$$

ahol

$$a = k_0 \sqrt{\frac{k_1}{k_2^3}}$$
 [A]; $x = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ [X]; $y = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}$ [Y];

a dimenziómentes koncentrációk és a dimenziómentes idő,

$$\varepsilon = \frac{k_0}{k_2}; \ \rho = \frac{k_2}{k_3}$$

pedig a dimenziómentes paraméterek. (A dimenziómentes mennyiségek bevezetése egyszerűsíti az egyenleteket és megmutatja, melyek a modell viselkedését megszabó paraméter-csoportok.)

Az a koncentráció – az elsőrendű bomlás ismert képletét felidézve – időben nyilvánvalóan

$$a(t) = a_0 e^{-\varepsilon \tau}$$

szerint változik. Az *x* és *y* koncentrációk időbeli változását megszabó differenciálegyenleteket azonban már csak numerikusan tudjuk megoldani. Egy bizonyos paraméter-együttes mellett az eredményeket a 2.2. ábra mutatja.



2.2. ábra Zárt Autocatalator; $\varepsilon = 0,01$; $\rho = 10$; a(0)=1; x(0)=y(0)=0

Látható, hogy x és y időlegesen oszcillál, majd az egyensúlyi értékéhez tart. További számításokkal kideríthető, hogy minél lassabban csökken *a*, annál tovább tarthat az oszcilláló periódus az x és y görbéjén.

Amikor olyan nyitott rendszert vizsgálunk, hogy az A reaktáns koncentrációját anyagbevitellel állandó értéken tartjuk, *x* és *y* végtelen ideig tartó (csillapítatlan), periodikus változást mutathat. Ezt szemlélteti a 2.3. ábra.



2.3. ábra Nyílt Autocalator; a=0,6; $\rho=10$; x(0)=y(0)=0

Az x vs. y diagramon – az ún. fázissíkban – a rendszer állapotát egy pont reprezentálja, amely az idő múlásával elmozdul és valamilyen pályát ír le. A fázissíkban a csillapítatlan periodikus változásnak zárt pálya felel meg. Azt a zárt pályát, amelyhez a $t \rightarrow \infty$ esetben nyílt pályák "tartanak", stabilis határciklusnak nevezzük. Az Autocatalator-modellben a zárt pálya stabilis határciklus típusú (lásd 2.4. ábra és a kattintásra megnyíló fázissík-animáció; ugrás az animáció forgatókönyvére).

Ez azért fontos, mert így a rendszer periodikus működése stabilis, mindig ugyanolyan amplitúdójú és frekvenciájú, függetlenül a rendszer kezdeti állapotától.

Érdemes megjegyezni, hogy amennyiben a kinetikai rendszer hőmérséklete is változhat, úgy még a legegyszerűbb $A \rightarrow B \rightarrow C$ elsőrendű, sorozatos reakció is vezethet oszcillációhoz [15], [16].



2.4. ábra A nyílt Autocatalator fázissíkja; zárt pályához tartó nyílt pálya; a=0,6; $\rho=10$; x(0)=y(0)=0

3.1.2. 2.3.1.2. Analitikus módszerek

A nyílt Autocatalatorhoz hasonló kétváltozós modellek fázissíkja a numerikus megoldás mellett analitikus matematikai technikákkal is jól vizsgálható (lásd például [17], [7], [18]). Az analitikus technikák egyik legfontosabbja a stacionárius állapotok és azok (lokális) stabilitásának vizsgálata. Tekintsük az

$$\begin{aligned} \mathbf{x} &= f(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \\ \mathbf{y} &= g(\mathbf{x}, \mathbf{y}) \end{aligned} \tag{2.3}$$

differenciálegyenlet-rendszert, amelynek folytonosan differenciálható jobb oldalát – az egyszerűség kedvéért – a teljes *xy* síkon értelmezzük. Ez ún. autonóm rendszer, azaz a jobb oldala a független változót (az időt) explicite nem tartalmazza.

Mint korábban már körvonalaztuk, a rendszer időfüggő megoldásainak (x(t),y(t)) pontjait az xy fázissíkban ábrázolva minden megoldásnak egy-egy görbét, ún. pályát feleltethetünk meg. A pályát a t idő növekedtével

elmozduló (x(t),y(t)) pont rajzolja meg, e pont mozgását pedig természetesen a differenciálegyenlet-rendszer szabja meg.

A rendszer (x_s , y_s) stacionárius pontja speciális pálya: e pontban nincs változás, a bal oldali időderiváltak nullák. Így minden stacionárius pont megoldása az

$$f(x_{s}, y_{s}) = 0; g(x_{s}, y_{s}) = 0$$
(2.4)

egyenletrendszernek.

Az ún. lokális aszimptotikus stabilitás matematikai definíciójának fizikai értelme az, hogy a rendszer xy fázissíkjában az (x_s, y_s) stacionárius pont körül a pályák éppen (x_s, y_s) felé irányulnak. Ha valamilyen zavarás az (x_s, y_s) pontban levő rendszert kissé kibillenti onnan, akkor a rendszer – a zavarás megszűnte után, valamelyik alkalmas pálya révén – vissza fog térni oda.

Az (x_s, y_s) stacionárius pont instabilitása matematikailag szintén pontosan definiálható. Fizikailag arról van szó, hogy a trajektóriák a stacionárius ponttól elfelé irányulnak.

A stacionárius pont lokális aszimptotikus stabilitása a

$$\Delta x = x - x_{\rm s} ; \ \Delta y = y - y_{\rm s} \tag{2.5}$$

eltérések időbeli alakulásától függ. Írjuk be az $x=x_s+\Delta x$, $y=y_s+\Delta y$ értékeket a (2.3) rendszerbe. Ha – a lokális stabilitást vizsgálva – Δx és Δy abszolút értéke kicsiny, (2.3) jobb oldalát lineáris kifejezéssel közelíthetjük és a következőt írhatjuk:

$$\frac{d\Delta x}{dt} = \frac{\partial f}{\partial x} \left(x_{\rm s} , y_{\rm s} \right) \Delta x + \frac{\partial f}{\partial y} \left(x_{\rm s} , y_{\rm s} \right) \Delta y$$

$$\frac{d\Delta y}{dt} = \frac{\partial g}{\partial x} \left(x_{\rm s} , y_{\rm s} \right) \Delta x + \frac{\partial g}{\partial y} \left(x_{\rm s} , y_{\rm s} \right) \Delta y.$$
(2.6)

E lineáris differenciálegyenlet-rendszer megoldásai

$$\Delta x = p(t) e^{\lambda_1 t} + q(t) e^{\lambda_2 t}$$

$$\Delta y = r(t) e^{\lambda_1 t} + s(t) e^{\lambda_2 t}$$
(2.7)

alakúak, ahol p, q, r és s polinomok, λ_1 és λ_2 pedig a lineáris rendszer mátrixának a sajátértékei, amelyek a

$$\frac{\frac{\partial f}{\partial x}(x_{\rm s}, y_{\rm s}) - \lambda \frac{\partial f}{\partial y}(x_{\rm s}, y_{\rm s})}{\frac{\partial g}{\partial x}(x_{\rm s}, y_{\rm s}) \frac{\partial g}{\partial y}(x_{\rm s}, y_{\rm s}) - \lambda} = 0$$

determinánsegyenlet megoldásai. (A lineáris rendszer mátrixa másként az eredeti rendszer ún. Jacobi-mátrixa a vizsgált stacionárius pontban. Ha a vizsgált differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalait f_1 , f_2 ,..., f_N jelöli, a változókat pedig x_1 , x_2 ,..., x_N , akkor a Jacobi-mátrix ij-edik eleme $J_{ij}=\partial f_i/\partial x_j$.) A λ_1 és λ_2 sajátértékeket komplex számokként kezeljük, de ezen belül lehetnek valósak is. Ha λ_1 és λ_2 valós része negatív, akkor a (2.7) eltérések nullához tartanak, a stacionárius pont tehát lokálisan aszimptotikusan stabilis. Ha azonban van pozitív valós részű sajátérték, akkor az eltérések abszolút értékben nyilván növekedni fognak, a stacionárius pont instabilis. Ez utóbbi esetben előfordulhat, hogy a stacionárius pontjától eltávolodott (2.3) rendszer zárt pályára tér rá, azaz periodikus viselkedést mutat. (Zárt pálya matematikailag stabilis stacionárius állapot körül is létezhet, de a fizikai szemléletnek inkább a stacionárius pont instabilissá válása, majd ezután a periodicitás kialakulása felel meg.)

Előfordul, hogy valamilyen μ paraméter függvényében vizsgálva az $(x_s(\mu), y_s(\mu))$ stacionárius pontot, azt tapasztaljuk, hogy egy rögzített μ_0 érték körüli intervallumban $\lambda_1(\mu)$ és $\lambda_2(\mu)$ konjugált komplexek, azaz

$$\lambda_{1,2} = \alpha(\mu) \pm i\omega(\mu),$$

ahol $\alpha(\mu)$ és $\omega(\mu)$ valós, i pedig a képzetes egység.

Ha emellett

$$\alpha(\mu_0) = 0 \tag{2.8}$$

és

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}\mu}\left(\mu_{0}\right)\neq0,\tag{2.9}$$

akkor – az ún. Andronov–Hopf-bifurkációs tétel alapján [17] – várható, hogy a μ_0 érték körüli kis intervallumban valamely μ paraméterre a (2.3) rendszernek az xy fázissíkban van zárt pályája, azaz periodikus megoldása. Több ilyen μ érték is lehetséges. (Bifurkáción itt a fázissík jellegének, topológiájának hirtelen átalakulását értjük a μ paraméter változtatása közben.)

Ha kettőnél több változós autonóm rendszerrel dolgozunk, a stabilitás és instabilitás itt vázolt fogalma érvényben marad, bár a sokdimenziós fázistérben a pályák elhelyezkedése jóval bonyolultabb lehet, mint a fázissíkban.

A lokális stabilitás meghatározásához itt is elő kell állítanunk a (2.6) rendszerrel analóg linearizált rendszert és meg kell határoznunk a mátrixának a sajátértékeit. N változós rendszernél N-edfokú polinomiális egyenlet megoldásával N számú sajátértéket kapunk, ha mindegyiket egyszeres multiplicitásúnak tekintjük. A kétváltozós esethez hasonló állítás érvényes: ha a sajátértékek valós része negatív, akkor a stacionárius pont lokálisan aszimptotikusan stabilis; ha viszont a sajátértékek közül csak egynek is pozitív valós része van, akkor a stacionárius pont instabilis.

A vizsgálatok során érdemes az analitikus megfontolásokat a numerikus differenciálegyenlet-megoldással kombinálni.

A nyílt Autocatalator-modell esetében a stacionárius állapot

$$\frac{dx}{d\tau} = a - xy^2 - \frac{x}{\rho} = 0$$
$$\frac{dy}{d\tau} = xy^2 + \frac{x}{\rho} - y = 0$$

megoldásával

$$x_{s} = \frac{\rho a}{1 + \rho a^{2}}; y_{s} = a$$

Itt a $\mu = a$ megfeleltetéssel – az előbb leírtak szerint – végigcsinálhatjuk a stacionárius állapot stabilitásának vizsgálatát különböző *a* értékekre. A részleteket mellőzve azt kapjuk, hogy elegendően nagy ρ esetén két olyan $a_0=\mu_0$ érték van, amelyekre (2.8) és (2.9) teljesülnek. Ezeket az

$$a_{0,1,2} = \left[\frac{1 - \frac{2}{\rho} \pm \left(1 - \frac{8}{\rho}\right)^{1/2}}{2}\right]^{1/2}$$

egyenlet adja meg. Amennyiben *a* a megadott két érték között van, létezik a rendszernek zárt pályája. A ρ =10 paraméter mellett $a_{0:1}$ =0,7896... továbbá $a_{0:2}$ =0,4199.... Analitikus technikákkal nem könnyű további információt szerezni a zárt pályákról. A kattintásra megnyíló – numerikus megoldással készült – határciklusanimációban ρ =10 mellett *a* értéke 0,77-ről 0,43-ra csökken 0,01 nagyságú lépésekben, s az egyes értékekhez tartozó zárt pályákat látjuk. Az *a* paraméter csökkenésével az éppen "megszületett" határciklus mérete először növekszik, majd a "kimúláshoz" közeledve csökkenni kezd. (Ugrás az animáció forgatókönyvére.) A zárt Autocatalator-modellben, amennyiben ε kicsiny, úgy tekinthetjük, hogy az *a* koncentráció fogyásával először elérjük az $a_{0:1}$ értéket, ekkor "bekapcsol" az oszcilláció; majd *a* további fogyásával elérjük az $a_{0:2}$ értéket, amikor is "kikapcsol" az oszcilláció.

3.1.3. 2.3.1.3. A BZ-reakcióról

A tisztán elméleti modellekkel nagyjából párhuzamosan több valóságos oszcillációs reakciót is felfedeztek [19]. Ezek közül a legnevesebb a Belouszov–Zsabotyinszkij-reakció (BZ-reakció) [20], amelynek egy gyakori változatában – Ce(III)/Ce(IV)-ionok és/vagy ferroin/ferriin katalizátor mellett – a bromátionok erősen kénsavas közegben malonsav szubsztrátumot oxidálnak és brómozódás is történik.

E reakcióban – alkalmas kezdeti összetétel esetén – szabad szemmel a reakcióelegy fehér-sárga periodikus színváltása figyelhető meg, amennyiben az elegy cérium katalizátort tartalmaz. Ha ferroint (is) tartalmaz az elegy, akkor a ferroin-ferriin átalakulás miatt vörös-kék színváltásokat mutat. A reakcióelegybe helyezett Pt-elektród, Br-szelektív elektród jele is időben periodikusan változik. Zárt izoterm rendszerben az oszcilláló viselkedés akár órákig is fennmaradhat, utána azonban a rendszer monoton változással egyensúlyi állapotba kerül.

A BZ-reakciónak a szubsztrátum és a katalizátor anyagi minőségétől függően számos változata létezik [20]. A homogén oszcillációt mutatja be a BZ-videó (ugrás a forgatókönyvre).

A BZ-reakció klasszikus mechanizmusát az USA-beli University of Oregon kutatói, Richard J. Field és Richard M. Noyes továbbá az ELTE tanára, Kőrös Endre együtt alkották meg. E mechanizmus tömör összefoglalása a három változó koncentrációt tartalmazó Oregonátor-modell [21]:

R1	A+Y→X;	$w_1 = k_1[A][Y]$
R2	X+Y→P;	$w_2 = k_2[\mathbf{X}][\mathbf{Y}]$
R3	$B+X\rightarrow 2X+Z;$	$w_3 = k_3[\mathbf{B}][\mathbf{X}]$
R4	2X→Q;	$w_4 = k_4 [X]^2$
R5	Z→fY;	$w_{5}=k_{5}[\mathbf{Z}],$

amelyben A=B=BrO₃⁻, X=HBrO₂, Y=Br⁻, Z=2Ce(IV), P, Q végtermékek. A BrO₃⁻-ionok koncentrációját – nagy felesleget feltételezve – állandónak tekintik, amivel a rendszer nyílttá válik.

A modellt leíró kinetikai differenciálegyenletek a következők [21]:

$$\frac{dx}{d\tau} = s(y - xy + x - qx^2)$$
$$\frac{dy}{d\tau} = s^{-1}(-y - xy + fz)$$
$$\frac{dz}{d\tau} = w(x - z),$$

ahol

$$x = \frac{k_2}{k_1[A]}$$
 [X]; $y = \frac{k_2}{k_3[B]}$ [Y]; $z = \frac{k_1k_3[A]}{k_2k_5}$

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{k_1 k_3 [A] [B]}}; \quad s = \sqrt{\frac{k_3 [B]}{k_1 [A]}}$$
$$w = \frac{k_5}{\sqrt{k_1 k_3 [A] [B]}}; \quad q = \frac{2k_1 k_4 [A]}{k_2 k_3 [B]}$$

dimenziómentes változók és állandók. E rendszer megoldását eddig még nem sikerült képletekkel megadni. A 2.5. ábra numerikus megoldással nyert oszcillációt mutat be, a paraméterek [21] a következők:

- $k_1 = 1,34; k_2 = 1,6 \cdot 10^9; k_3 = 8 \cdot 10^3; k_4 = 4 \cdot 10^7 (\text{mol dm}^{-3})^{-1} \text{s}^{-1};$
 - $k_5 = 1s^{-1}; f = 1; [A] = [B] = 0,06 \text{ mol } dm^{-3}.$

A k_1 - k_4 állandók a [H⁺]=0,8 mol dm⁻³ savasságú oldatra vonatkoznak.

A dimenziómentes állandók az előbbiek alapján s=77,27; w=0,1610 és $q=8,375\cdot10^{-6}$.





2.5. ábra Oszcilláció az Oregonator-modellben; a függőleges tengelyen a skála logaritmikus; $k_1=1,34$; $k_2=1,6\cdot10^{\circ}$; $k_3=8\cdot10^{3}$; $k_4=4\cdot10^{7}$ (mol dm⁻³)⁻¹s⁻¹; $k_5=1s^{-1}$; f=1; [A]=[B]=0,06 mol dm⁻³; $[X](0)=5,0\cdot10^{-10}$; $[Y](0)=3,0\cdot10^{-7}$; $[Z](0)=1,2\cdot10^{-7}$ mol dm⁻³; s=77,27; w=0,1610; $q=8,375\cdot10^{-6}$; x(0)=10; y(0)=1; z(0)=5

Az oszcilláció értelmezése a következő lehet [22]: [X] és [Y] koncentrációja nem lehet egyszerre nagy, mivel akkor az R2 reakcióban gyorsan elfogynának. Tegyük fel, hogy [Y] kicsiny. Az R3 reakcióban termelődő [X] így felhalmozódhat. Ezután azonban az R5 reakció révén [Y] is megnövekszik, s az R2 reakció révén megállítja [X] növekedését. Ezt követően azonban az R1 reakcióban [Y] lecsökken, s a ciklus kezdődik elölről.

A BZ-reakció mechanizmusának részleteivel kapcsolatban az irodalomban tisztázó szándékú vita zajlott le, aminek nyomán javaslatok születtek az Oregonátor-modell itt közölt eredeti paramétereinek felülvizsgálatára, az Oregonátor-modell módosítására és alternatív modellek alkalmazására [20].

3.1.4. 2.3.1.4. Populációdinamika: a Lotka–Volterra-modell

A reakciókinetika formanyelvén nemcsak molekulapopulációk, hanem például biológiai populációk kölcsönhatásai is leírhatók. Az

A+X→2X;

 $w_1 = k_1[A][X]$

R1

R2
$$X+Y\rightarrow 2Y;$$
 $w_2=k_2[X][Y]$
R3 $Y\rightarrow P;$ $w_3=k_3[Y]$

Lotka–Volterra-modell [17], [23], [24] például leírja a nyulak (X) és rókák (Y) együttélését a nyúl táplálékául szolgáló káposztát (A) nyújtó környezetben. Az [X], [Y] változók alkalmasan értelmezett, például területegységre vonatkozó "koncentrációk". Az R1 reakcióban a nyulak a káposzta elfogyasztása révén szaporodnak, az R2 reakció pedig a rókák szaporodását írja le a nyulak elejtése révén. Az R3 reakcióban a rókák – a modellben ellenségük nem lévén – saját létszámukkal arányosan kihalnak. Tegyük fel, hogy a káposztából sok van, ezért [A] időben állandó érték.

A kinetikai differenciálegyenleteket az

$$x = \frac{k_2}{k_3} [X]; \quad y = \frac{k_2}{k_1 [A]} [Y]; \quad \tau = k_3 t; \ C = \frac{k_1 [A]}{k_3} [Y];$$

dimenziómentes mennyiségek bevezetésével az egyszerűbb

$$\frac{dx}{d\tau} = C(x - xy)$$
$$\frac{dy}{d\tau} = xy - y$$

alakban szokás felírni. Az egzakt matematikai vizsgálatok azt mutatják, hogy ennek az egyenletrendszernek minden C>0 értékre (azaz tetszőleges pozitív [A], k_1 , k_2 , k_3 paraméterre) van pozitív periodikus megoldása [18]. A numerikus módszerrel készült 2.6. ábra is mutatja, hogy az oszcilláció amplitúdója és periódusa függ a kezdeti feltételektől, így *nem* a korábban látott határciklus típusú.

Az oszcilláció magyarázata ilyesféle lehet: Ha például kezdetben sok a nyúl, úgy az R2 reakcióban a rókák száma megnövekszik, a nyulaké viszont lecsökken. Így előtérbe kerül az R3 reakció, amelyben a rókák kihalnak. Ekkor az R1 reakcióban akadálytalanul felszaporodnak a nyulak, s a ciklus kezdődhet elölről.



2.6. ábra A Lotka–Volterra-modell fázissíkja; C=1

3.2. 2.3.2. A CSTR és jelenségei

A mérnöki gyakorlatban jól ismert, folytonos kevert tartályreaktort (CSTR, Continuous Stirred-Tank Reactor) az avatja a reakciókinetika szempontjából különleges reakciórendszerré, hogy – alkalmas reakciók és kibeáramlási viszonyok mellett – a reaktorban multistabilitás, csillapítatlan oszcilláció sőt még kémiai káosz is jelentkezhet. E reaktortípusban a felsorolt jelenségek kísérletileg viszonylag könnyen tanulmányozhatók. (Sokkal nehezebb például olyan reaktort létrehozni, amelyben – a korábban tanulmányozott elvi modellek nyomán – a reakcióelegy bizonyos anyagfajtáinak koncentrációja állandó.)

3.2.1. 2.3.2.1. A CSTR felépítése és leírása

A folytonos kevert tartályreaktorban (CSTR) a reakcióelegy összetevőit betáplálják a reaktorba, a jól kevert elegyet pedig olyan ütemben távolítják el a reaktor belsejéből, hogy a reakció – folytonos cserélődés mellett, de – állandó térfogaton menjen végbe. A CSTR elvi rajzát mutatja be a 2.7. ábra.



2.7. ábra Folytonos kevert tartályreaktor (CSTR) elvi rajza

Fel fogjuk tételezni, hogy a reaktorban a kever(ed)és tökéletes. A tapasztalat azt mutatja, hogy ez a feltétel intenzív keverés mellett jó közelítéssel teljesül, ha a reakcióelegy viszkozitása nem túlságosan nagy. A reakció lejátszódása során a hőmérséklet elvben változhat a reaktorban, de mi csak az izoterm esettel foglalkozunk.

Az egyszerűség kedvéért két változóra szorítkozva tegyük fel, hogy a vizsgált reakciórendszert a

$$\frac{\mathbf{d}[\mathbf{X}]}{\mathbf{d}t} = f([\mathbf{X}], [\mathbf{Y}]); \quad \frac{\mathbf{d}[\mathbf{Y}]}{\mathbf{d}t} = f([\mathbf{X}], [\mathbf{Y}])$$

kinetikai differenciálegyenletek írják le jól kevert, állandó térfogatú, zárt, izoterm rendszerben.

Tételezzünk fel két belépő tápáramot. Legyen a CSTR-ba belépő áramok térfogati sebessége v_x és v_y , a kiáramlás térfogati sebessége pedig $v=v_x+v_y$. Ez utóbbi egyenlet biztosítja a reakcióelegy állandó térfogatát a reaktorban. Az X anyagfajta koncentrációja a v_x sebességű tápáramban legyen $[X]_b$, az Y anyagfajta koncentrációja a v_x sebességű tápáramban legyen $[X]_b$, az Y anyagfajta koncentrációja a v_x sebességű tápáramban legyen $[X]_b$, az Y anyagfajta koncentrációja a v_x sebességű tápáramban pedig $[Y]_b$. A tápáramok révén egységnyi idő alatt a $v_x[X]_b$ és $v_y[Y]_b$ anyagmennyiségek jutnak be a reaktorba, s ezek ott $v_x[X]_b/V$ és $v_y[Y]_b/V$ koncentrációváltozást okoznak, ahol V a reakcióelegy térfogata. A kiáramló elegyben uralkodó koncentrációk megegyeznek a reaktorban levőkkel, így a kifelé irányuló áramlással időegység alatt a v[X], v[Y] anyagmennyiségek távoznak el a reaktorból, s ezek ott v[X]/V, v[Y]/V koncentrációváltozást okoznak. Mindezt figyelembe véve a CSTR kinetikai differenciálegyenletei a következők:

$$\frac{d[X]}{dt} = f([X], [Y]) + k_0([X]_0 - [X])$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = g([X], [Y]) + k_0([Y]_0 - [Y]),$$

ahol

$$k_0 = \tau_{\rm res}^{-1} = \frac{\nu}{V}; \quad [X]_0 = \frac{\nu_X [X]_b}{\nu}; \quad [Y]_0 = \frac{\nu_Y [Y]_b}{\nu}.$$

A k_0 mennyiség megadja, hogy időegység alatt a V térfogatú reakcióelegy hányadrészét távolítja el a kiáramlás. Szemléletesebb jelentése van a tartózkodási időnek nevezett $\tau_{res}=1/k_0=V/v$ mennyiségnek (angolul: residence time). Ez megadja, hogy hány időegység alatt ürül ki a reaktor a kiáramlás következtében, vagy másképpen, mennyi ideig tartózkodik egy adott V térfogatú elegy a reaktorban.

A kísérleti és elméleti vizsgálatok során a v_x/v és v_y/v arányokat általában állandó értéken tartjuk. Ez azért előnyös, mert így k_0 értékét változtatva $[X]_0$ és $[Y]_0$ állandó maradhat akkor is, ha $[X]_b$ és $[Y]_b$ állandó.

3.2.2. 2.3.2.2. Bistabilitás

Az ún. bistabilitás azt jelenti, hogy a CSTR-nak két stabilis stacionárius állapota van. Ha a stacionárius reaktort – anyag hozzáadásával – megzavarjuk (perturbáljuk), akkor a reaktor kitér a stabilis stacionárius állapotába kerül. Ha a zavarás kicsiny volt, akkor a reaktor végül visszatér az eredeti stacionárius állapotába. Elegendően nagy megzavarás esetén azonban a reaktor átbillen a másik stabilis stacionárius állapotába. Ebből az állapotból pedig elegendően nagy megzavarással újra visszabillenthető a kiindulási stacionárius állapotba.

A bistabilitás az élő szervezetek szabályozási jelenségeiben egyfajta kapcsoló szerepét játszhatja. Az egyszerű kémiai rendszerekben fellépő bistabilitás a biológiai eredetűek modelljeként szolgálhat, tanulmányozása ezért is lényeges.

Vizsgáljuk meg a bistabilitást egy nagyon egyszerű elvi példán, a CSTR-ban lejátszódó

$$X+Y \rightarrow P; \qquad \qquad w=k[X][Y]/(a+[X]^2)$$

ī

reakció példáján (k és a a reakció w sebességi egyenletében szereplő pozitív állandók).

A releváns kinetikai differenciálegyenletek

$$\frac{dx}{d\tau} = -\frac{xy}{1+x^2} + K_0(x_0 - x)$$

$$\frac{dy}{d\tau} = -\frac{xy}{1+x^2} + K_0(y_0 - y),$$
(2.10)

ahol a dimenziómentes változók és paraméterek a következők:

$$x = \frac{[X]}{\sqrt{a}}; y = \frac{[Y]}{\sqrt{a}}; \tau = \frac{k}{\sqrt{a}}t$$

és

$$\chi_{0} = \frac{[X]_{0}}{\sqrt{a}} = \frac{v_{X}}{v} \frac{[X]_{b}}{\sqrt{a}};$$

$$(2.11)$$

$$y_{0} = \frac{[Y]_{0}}{\sqrt{a}} = \frac{v_{Y}}{v} \frac{[Y]_{b}}{\sqrt{a}}; K_{0} = \frac{k_{0}\sqrt{a}}{k}.$$

$$(2.12)$$

Az (x_s, y_s) stacionárius pontban (lásd az oszcilláló reakcióknál bemutatott anyagot is) a bal oldali deriváltak zérusok, ami – egyszerű algebrai átalakítások után – a

$$K_{0}x_{s}^{3} - (K_{0}x_{0} - 1)x_{s}^{2} + (y_{0} - x_{0} + K_{0})x_{s} - K_{0}x_{0} = 0$$

$$y_{s} = y_{0} - x_{0} + x_{s}$$
(2.13)
$$(2.14)$$

egyenletrendszert eredményezi az ismeretlen (x_s, y_s) értékekre.

A (2.13) egyenlet harmadfokú ugyan, de analitikus algebrai programokkal vagy numerikusan táblázatkezelő programokkal könnyen megoldható. Az oszcilláló reakcióknál ismertetett módon meg lehet határozni a különféle stacionárius állapotok stabilitását és meg lehet rajzolni a fázissíkban a trajektóriák elhelyezkedését. A 2.8. ábra a $k_0=1$; $x_0=8$; $y_0=21$ paramétereknél mutatja be a fázissíkot.



2.8. ábra Bistabilis rendszer fázissíkja; $k_0=1$; $x_0=8$; $y_0=21$; fekete görbék: trajektóriák; színes görbék: az ún. nullklínák; az egyik nullklína mentén $dx/d\tau=0$ a másik mentén pedig $dy/d\tau=0$; a nullklínák metszéspontja adja meg a stacionárius pontokat

Látható, hogy a két szélső stacionárius pont körül a trajektóriák (lényegében monoton módon) visszairányulnak a stacionárius pontba. Ezek lokálisan aszimptotikusan stabilis (röviden l. a. s.) stacionárius pontok. A két l.a.s. stacionárius pont között egy instabilis helyezkedik el. A reaktor soha nem veszi fel az ennek megfelelő állapotot, mert az óhatatlan kis megzavarások – a távolodó pályák mentén – eltérítik onnan. Ha a reaktor kezdeti koncentrációi a megzavarás következtében kikerülnek az egyik l. a. s. pont "vonzási tartományából" és bekerülnek a másikéba, úgy a reaktor stacionárius állapotot vált.

Viszonylag egyszerű kísérleti példa a salétromsav-hidroxil-amin rendszer, amelyet jó közelítéssel leírhatunk a

(R1)

$$NH_{3}OH^{+}+2HNO_{3} \rightarrow 3HNO_{2}+H_{2}O+H$$

$$w = \frac{k_{1}[H^{+}][NO_{3}^{-}][NH_{3}OH^{+}][HNO_{2}]}{\beta + [NH_{3}OH^{+}]}$$
és
(R2)

$$NH_{3}OH^{+}+HNO_{2} \rightarrow N_{2}O + 2H_{2}O+H^{+}$$

$$w = k_{2}[HNO_{2}][NH_{3}OH^{+}]$$

reakciókkal, ahol k_1 , k_2 , β pozitív állandók. Itt lényegében a HNO₂-at termelő (R1) autokatalitikus reakció és a HNO₂-at fogyasztó (R2) reakció versengését látjuk. A CSTR-ba nagy koncentrációban HNO₃-at (ezzel egyúttal HNO₂-at) és kis koncentrációban NH₃OH-t áramoltatunk be. Alkalmas koncentrációtartományban – a reaktorba merülő Pt-elektród jelével észlelhető – bistabilitás mutatkozik [25]: az egyik stabilis stacionárius állapot feltehetőleg az (R1) reakció túlsúlyának, a másik pedig az (R2) reakció túlsúlyának felel meg.



2.9. ábra (a) Hiszterézisgörbe; (b) gomba (mushroom); (c) sziget (isola); k₀ a tartózkodási idő reciproka; c_s: a vizsgált rendszerben valamelyik jellemző anyagfajta stacionárius koncentrációja

A bromát-szulfit rendszer lényege röviden az [26], hogy a proton a gyors

R1

$$H^{+}+SO_{3}^{2} \rightleftharpoons HSO_{3}^{-};$$

$$w_{1}=k_{SE}'[H^{+}][SO_{3}^{2}]-k_{SE}''[HSO_{3}^{-}]$$
R2

$$H^{+}+HSO_{3} \rightleftharpoons H_{2}SO_{3}$$

$$w_{2}=k_{DE}'[H^{+}][HSO_{3}^{-}]-k_{DE}''[H_{2}SO_{3}]$$
egyensúlyokban elfogy, majd a

R3

$$3HSO_{3}^{-}+BrO_{3}^{-}\rightarrow 3SO_{4}^{-2}+Br+3H^{+}$$

$$w_{3}=k_{8}[HSO_{3}^{-}][BrO_{3}^{-}]$$
R4

$$3H_{2}SO_{3}+BrO_{3}^{-}\rightarrow 3SO_{4}^{-2}+Br+6H^{+}$$

$$w_{4}=k_{0}[H_{2}SO_{3}][BrO_{3}^{-}]$$

bromátos oxidációkban visszaképződik. E reakciók – alkalmas áramlási tagokkal kiegészítve – CSTR-ban bistabilitást eredményeznek, amely például a [H⁺] mérésével észlelhető [26].

A stacionárius állapotokat a reaktor valamely paraméterének (tápárambeli koncentráció vagy áramlási sebességgel arányos mennyiség) változtatásával is vizsgálhatjuk, s ilyenkor – a kinetikától függően – különféle görbéket kaphatunk. A 2.9. ábra (a) diagramján ún. hiszterézisgörbét látunk. Ilyen típusú görbét ad a korábban tárgyalt egyszerű elméleti rendszer (lásd (2.10)) és a bromát–szulfit rendszer is. Amikor e görbe alsó ágáról indulva folyamatosan növeljük k_0 értékét, a reaktor stacionárius állapota ezen az ágon marad egészen a bistabilis tartomány végét jelző második szaggatott vonalig, ahol is az ág eltűnik. Ekkor a stacionárius állapot a szaggatott vonal mentén felugrik a felső ágra, s k_0 további növelésével ott vándorol tovább. Ha viszont a felső ágról indulva folyamatosan csökkentjük k_0 értékét, akkor ezen az ágon vándorol a stacionárius állapot visszafelé, egészen az

ág végét (a bistabilis tartomány végét) jelző második szaggatott vonalig. Ott a vonal mentén leugrik az alsó ágra, s k_0 további folyamatos csökkentésével folyamatosan tolódik el visszafelé az ág mentén. (A két szaggatott vonal közötti ág instabilis stacionárius állapotnak felel meg, amelyet a reaktor sohasem vesz fel.) Az ágak közötti ugrás k_0 növelésekor és csökkentésekor tehát nem ugyanannál a k_0 értéknél történik meg. Erre utal a hiszterézis elnevezés.

A (b) görbe neve – alakja alapján – gomba (angolul: mushroom), a (c) zárt görbe neve sziget (olaszul és az angol szaknyelvben is: isola). Ezeket itt nem részletezzük, lásd például a [27] irodalmat. További alakok is lehetségesek [28].

A salétromsav–hidroxil-amin rendszerben az utóbbi tápárambeli koncentrációját változtatták és így vizsgálták a bistabilitást. A méret adatokkal összhangban levő számított görbe típusát a 2.10. ábra mutatja be. Látható, hogy a HNO₂ autokatalizátort fogyasztó reakció csak egy bizonyos tápáram-koncentráció felett juthat szerephez, amikor is az autokatalitikus reakció sebessége valamelyest lecsökken. (A fektetett kétágú görbe felső ága instabilis stacionárius pontokat tartalmaz.)



2.10. ábra A stacionárius állapot függése a tápáram koncentrációjától a salétromsav-hidroxil-amin rendszerben

3.2.3. 2.3.2.3. Oszcilláció és kémiai káosz

A CSTR-beli oszcilláció abban különbözik a korábban tárgyaltaktól, hogy itt nem kell a reaktánsok elfogyásával számolnunk, az oszcilláció csillapítatlanul folyhat mindaddig, amíg betáplálás és elvitel van. Természetesen a csillapítatlan oszcilláció létrejöttéhez itt is megfelelő kinetika szükséges [19].

A kémiai káosz [17], [29] olyan irreguláris oszcillációt jelent, amelynél a koncentráció-idő görbe egy-egy szakaszából egyáltalán nem lehet következtetni a következő szakaszok lefutására. A kémiai káosz mindazonáltal determinisztikus jelenség, amely a vizsgált rendszer belső sajátsága, nem pedig a véletlenszerű külső zavarás következménye. Kémiai káoszt mutattak ki például a CSTR-ban lejátszódó BZ-reakcióban [29].

3.2.4. 2.3.2.4. A szükséges reaktortérfogat meghatározása

Eddig a CSTR reakciókinetikai alkalmazását mutattuk be, most – mintaként – egy jellegzetesen vegyészmérnöki feladattal foglalkozunk. Nevezetesen azzal, hogyan kell méretezni a CSTR-t ahhoz, hogy a benne stacionárius működés során lejátszódó reakció adott átalakulási fokig jusson el [5]. Mivel a CSTR-ban a reaktánsok egy része átalakulás nélkül eltávozik az elfolyó árammal, ésszerű gondolat, hogy a gyártást több CSTR sorba kapcsolásával (lásd 2.11. ábra) valósítsuk meg. A továbbiakban ebben az általánosabb keretben fogunk vizsgálódni. Tételezzük fel, hogy a sorba kapcsolt CSTR-okban az egyirányúnak tekintett

reakciót hajtjuk végre, amely mindkét reaktánsra nézve elsőrendű.



2.11. ábra Sorba kapcsolt CSTR-ok

Írjuk fel stacionárius állapotban az első CSTR anyagmérlegét az X és Y anyagfajtára nézve (a P-re vonatkozó egyenletekre nem lesz szükségünk, a stacionárius állapot s indexét az egyszerűség kedvéért nem tüntetjük fel):

$$v[X]_{0} = v[X]_{1} + V_{1}k_{1}[X]_{1}[Y]_{1}$$
$$v[Y]_{0} = v[Y]_{1} + V_{1}k_{1}[X]_{1}[Y]_{1}$$

Itt

$$[X]_0 = \frac{\nu_X}{\nu} [X]_{b'} \quad [Y]_0 = \frac{\nu_Y}{\nu} [Y]_{b'}$$

 v_x és v_y rendre X és Y beáramlásának térfogati sebessége, v a kiáramlás térfogati sebessége, $[X]_b$ és $[Y]_b$ pedig rendre X és Y tápárambeli koncentrációja; $[X]_1$ és $[Y]_1$ rendre X és Y stacionárius koncentrációja a reaktorban, k_1 a reakció sebességi együtthatója az első CSTR hőmérsékletén, V_1 pedig az első CSTR térfogata. A bal oldalak így X és Y időegység alatt beáramló anyagmennyiségét adják meg. A jobb oldalak első tagja X és Y azon anyagmennyiségét fejezi ki, amely a kiáramlással reakció nélkül távozik a reaktorból időegység alatt. A második tagok X és Y kémiai reakció következtében eltűnő anyagmennyiségét reprezentálják egységnyi időre vonatkoztatva. Az állandó V_1 térfogat miatt $v=v_x+v_y$.

A sorban második CSTR-ba már az első CSTR-ból kifolyó – továbbra is reakcióképes – elegy érkezik, a stacionaritás miatt ugyancsak v térfogati sebességgel. E reaktor anyagmérlege az előbbiekhez hasonló gondolatmenet alapján

$$v[X]_{1} = v[X]_{2} + V_{2}k_{2}[X]_{2}[Y]_{2}$$
$$v[Y]_{1} = v[Y]_{2} + V_{2}k_{2}[X]_{2}[Y]_{2}$$

Végül N számú sorba kapcsolt reaktor esetén a megfelelő egyenletrendszer nyilvánvalóan

$$v[X]_{0} = v[X]_{1} + V_{1}k_{1}[X]_{1}[Y]_{1}$$

$$v[Y]_{0} = v[Y]_{1} + V_{1}k_{1}[X]_{1}[Y]_{1}$$

$$v[X]_{1} = v[X]_{2} + V_{2}k_{2}[X]_{2}[Y]_{2}$$

$$v[Y]_{1} = v[Y]_{2} + V_{2}k_{2}[X]_{2}[Y]_{2}$$
...

$$v[X]_{N-1} = v[X]_N + V_N k_N [X]_N [Y]_N$$

 $v[Y]_{N-1} = v[Y]_N + V_N k_N [X]_N [Y]_N$

Az átalakulás fokát

$$p_{\rm X} = 1 - \frac{[{\rm X}]_N}{[{\rm X}]_0}; \quad p_{\rm Y} = 1 - \frac{[{\rm Y}]_N}{[{\rm Y}]_0}$$

adja meg. Bomlásról lévén szó, ha $[X]_N=0$, akkor X átalakulása teljes, $p_X=1$. Ha viszont $[X]_N=[X]_0$, akkor X egyáltalán nem alakult át és $p_X=0$. Hasonlót írhatunk Y esetében is.

Ha a p_x , p_y konverziókat előírjuk továbbá a $V_1, V_2, ..., V_N$ reaktortérfogatokat valahogyan kifejezzük a V össztérfogattal, akkor az előbbi egyenletrendszerből meghatározhatjuk az előírt konverzió eléréséhez szükséges össztérfogat értékét. Legyen például p_x adott és legyen minden tartály térfogata azonos, azaz $V_i = V/N$, i=1,2,...,N. Ekkor az $x_N = p_x$ -1 értéket beírhatjuk az egyenletrendszerbe, s előállíthatjuk a maradék ismeretleneket, beleértve a keresett V térfogatot is. Korszerű algebrai segédprogrammal ez minden további nélkül megtehető, ha N nem túlságosan nagy szám.

A példa kedvéért egyszerűsítsük a képleteket azáltal, hogy az $[X]_0=[Y]_0$ feltevéssel élünk, amikor is $[X]_1=[Y]_1$, $[X]_2=[Y]_2$,..., $[X]_N=[Y]_N$ ugyancsak teljesülni fognak. További egyszerűsítésként legyen a hőmérséklet mindegyik tartályban ugyanaz és legyen a tartályok térfogata is azonos:

$$k_1 = k_2 = \ldots = k_N = k$$

és

$$V_1 = V_2 = \dots = V_N = V/N.$$

Ekkor:

$$v[X]_{0} = v[X]_{1} + \frac{Vk}{N} [X]_{1}^{2}$$

$$v[X]_{1} = v[X]_{2} + \frac{Vk}{N} [X]_{2}^{2}$$

$$v[X]_{2} = v[X]_{3} + \frac{Vk}{N} [X]_{3}^{2}$$
...
$$v[X]_{N-1} = v[X]_{N} + \frac{Vk}{N} [X]_{N}^{2}.$$

Vezessük be továbbá az

$$x_i = \frac{[X]_i}{[X]_0}; i = 1, 2, ..., N$$

dimenziómentes ismeretleneket és a

$$\phi = \frac{k[X]_0}{\nu N} V$$

(2.15)

dimenziómentes állandót, amelyekkel az előbbi egyenletrendszer a következő alakot ölti:

$$1 = x_{1} + \phi x_{1}^{2}$$

$$x_{1} = x_{2} + \phi x_{2}^{2}$$

$$x_{2} = x_{3} + \phi x_{3}^{2}$$
...
$$x_{N-1} = x_{N} + \phi x_{N}^{2}.$$
(2.16)

Ehhez járul még a konverzióra vonatkozó formula

$$p = 1 - x_N$$

A korábbiak szerint írjuk be a (2.16) rendszerbe az adott $x_N=1-p$ értéket, majd a keletkezett rendszert oldjuk meg az $x_1, x_2, ..., x_{N-1}, \Phi$ ismeretlenekre. Amikor a megoldást elvégezzük az N=1,2,3,... stb. esetre, azaz 1 reaktor, 2 reaktor, 3 reaktor...stb. esetére, akkor rendre valamilyen $\Phi(1), \Phi(2), \Phi(3),...$ értéket kapunk, s ennek (2.15) szerint rendre valamilyen V(1), V(2), V(3),... össztérfogat felel meg. (Mivel eleve kikötöttük, hogy minden reaktornak ugyanaz a térfogata, nem biztos, hogy az így nyert V(2), V(3),... össztérfogatok a minimálisan szükséges össztérfogatok.)

Amennyiben viszont k, v és $[X]_0$ minden N esetén ugyanaz, a V(1):V(2):V(3):... arány független attól, hogy mennyi k, v és $[X]_0$ konkrét értéke.

A 2.1. táblázat a számolások révén nyert összes reaktortérfogatok arányát mutatja N=1,2,3 sorba kapcsolt reaktor esetén. Látható, hogy ugyanazt a konverziót annál kisebb össztérfogattal érjük el, minél nagyobb a sorba kapcsolt reaktorok száma. A hatás nagy konverziónál óriási, például 99 %-os konverziónál a második reaktor beiktatása a szükséges össztérfogatot 92,1 %-kal csökkenti, a harmadik reaktor beiktatása pedig még a két reaktoros, már lecsökkent össztérfogatot is közelítőleg a felére csökkenti. Kisebb konverzióknál a hatás is kisebb, de jelentős marad. A működést meghatározó paraméterek, úgymint a hőmérséklet, a tápkoncentráció, az elviteli sebesség természetesen nem változnak, miközben a reaktorok száma változik.

Sorbakapcsolt	Konverzió (p)			
reaktorok	99%	90%	70%	50%
száma (N)	Relatív össztérfogat [V(N)/V(1)]			
1	100%	100%	100%	100%
2	7,9%	30,3%	54,4%	70,6%
3	3,8%	20,8%	44,6 %	63,0%

^{2.1.} táblázat Sorba kapcsolt CSTR-ok relatív össztérfogat adatai

Amennyiben az egyes sorba kapcsolt tartályok hőmérséklete előre nem ismeretes, hanem – a reakcióhő és a hőcsere figyelembe vételével – meghatározandó, úgy a tervezés jelentősen bonyolultabb lehet.

3.3. 2.3.3. Egyéb reaktortípusok

3.3.1. 2.3.3.1. Áttekintés

A vegyészmérnöki tudományban a reaktorok "klasszikus" típusai a következők: a szakaszos működésű zárt tartályreaktor (angolul: batch reactor), a folytonos működésűek közül pedig a már tárgyalt folytonos kevert tartályreaktor (CSTR), a csőreaktor és a fluidizációs reaktor [5].

A zárt tartályreaktorral a reakciókinetikai alapok áttekintésekor lényegében már foglalkoztunk, ugyancsak áttekintettük már a CSTR-ral kapcsolatos legfontosabb tudnivalókat is.

A fluidizációs reaktorban apró, lebegtetett katalizátorszemcséken vezetik át a reakcióelegyet. E reaktor nagyon hatékony, de leírása a klasszikus fizikai kémiától elég távol áll, bonyolult lehet és számos tapasztalati elemet tartalmazhat. Így itt csupán egy vázlatot mellékelünk róla (2.12. ábra).



2.12. ábra Fluidizációs reaktor vázlata

A csőreaktort a gyártási folyamatokban igen gyakran alkalmazzák, az elméleti megfontolások, tervezés során gyakran vetik össze a CSTR-ral. E reaktor – legalábbis első pillantásra – joggal tekinthető különleges reakciórendszernek, legfontosabb vonásait ebben a pontban tárgyaljuk [5], [30], [31].

3.3.2. 2.3.3.2. A csőreaktor leírása

E reaktortípust legegyszerűbben egy csőként képzelhetjük el, amelynek egyik oldalán belép a kiindulási reakcióelegy, a másik oldalán pedig kilép a reakció lejátszódása miatt megváltozott összetételű végső reakcióelegy (2.13. ábra). Alapvető jellemzője a reaktornak, hogy a hossztengely mentén levő különböző térfogatrészek egymással való keveredése kizárható vagy legalábbis elhanyagolható.



2.13. ábra Csőreaktor vázlata

A *stacionárius* működés során a csőreaktorban egy időtől független koncentrációprofil alakul ki a hossztengely mentén. A reakcióelegyben például egyre több lesz a termék, ahogyan a belépési ponttól haladunk a kilépési felé a reaktor hossztengelye mentén.

Kialakul ugyanakkor egy időben állandó hőmérsékleti profil is a hossztengely mentén. Ha a reaktor fala hőszigetelt, akkor a reakcióban keletkező hő benne marad a reaktorban, a működés adiabatikus. Ha a reakció exoterm, akkor a belépési ponttól a kilépési felé haladva a hőmérséklet növekszik a hossztengely mentén, az endoterm esetben pedig csökken.

A csőreaktor hőcserét is folytathat környezetével, ekkor a hossztengely mentén kialakuló hőmérsékleti profilt ez is befolyásolja.

Az intenzív változók sajátos eloszlást mutathatnak a hossztengelyre merőleges keresztmetszetek mentén is. Így például exoterm reakció esetén a csőreaktor középvonalában a hőmérséklet jelentősen magasabb lehet, mint a falak mentén, ha a reakcióelegyben nincs elegendően nagy hőáramlás a falak felé.

A hőcsere módjától, az áramlási viszonyoktól és a reakcióelegy sajátosságaitól függően a csőreaktor *izotermikusan* is működhet, ami azt jelenti, hogy a hőmérséklet a reaktorban állandó.

3.3.3. 2.3.3.3. Az ideális csőreaktor

Az *ideális* vagy *ideális kiszorítású* csőreaktorban olyan idealizált áramlás megy végbe, amelynek következtében a fluidum áramlásának irányára merőleges keresztmetszetek mentén a tömegáram továbbá a fluidum sajátságai (nyomás, hőmérséklet, összetétel) nem változnak. Hozzá lehet ehhez tenni, hogy a makroszkopikus áramláshoz
képest a diffúzió hatása elhanyagolható. (Az angol nyelvben az ilyen állapotú reaktort "plug flow reactor" vagy "piston flow reactor" névvel illetik.)

Az ideális csőreaktor alapegyenletének felírásához legyen a reakcióelegy tömegárama G, a kiválasztott anyagfajta moláris koncentrációja c_i , tömegegységre vonatkoztatott koncentrációja y_i , a reakcióegyenletben szereplő sztöchiometriai együtthatója v_i (nű-j), a mennyiségének változási sebessége pedig a homogén reakciókinetikából származtatva

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}(c_j V)}{\mathrm{d}t} = \nu_j W, \tag{2.17}$$

ahol *w* a reakciósebesség. Ezután a 2.13. ábra alapján gondoljuk meg, hogy amíg a reakcióelegy a csőreaktorban a *z* koordinátánál levő síktól a kis *z*+d*z* távolságra levő síkig elér, addig a reakció következtében a vizsgált anyagfajta koncentrációjának megváltozása egyrészt Gdy_j , másrészt pedig v_jwdV_r , ahol dV_r a reaktor *z* és *z*+d*z* közötti térfogateleme. A két kifejezésnek nyilván egyenlőnek kell lennie egymással, amiből

$$\mathrm{d}V_{\mathrm{r}} = G \frac{\mathrm{d}y_j}{\nu_j W}.$$

Tervezési feladat esetében a reaktor adott mértékű átalakulást biztosító térfogatát a

$$V_{\rm r} = G \int_{\gamma_{jb}}^{\gamma_{jk}} \frac{\mathrm{d}\gamma_j}{\nu_j w}$$
(2.18)

egyenletből kapjuk, ahol y_{jb} és y_{jk} rendre a vizsgált anyagfajta be- és kilépési koncentrációja. (Stacionárius állapotban *G* biztosan állandó, így kiemelhető az integráljel alól.)

Adiabatikus esetben szükségünk van még a hőmérsékleteloszlásra is a reaktor hossztengelye mentén, amelyet – állandó nyomás esetén – a

Т

$$H_{\rm m}(T_{\rm b}) = H(T) \tag{2.19}$$

egyenletből kaphatunk meg, ahol $H_m(T_b)$ a belépő elegy moláris entalpiája a belépés T_b hőmérsékletén, H(T) pedig az 1 mol belépő elegyből képződő elegy entalpiája a kémiai átalakulás valamely fokánál, azaz a reaktor hossztengelyének valamely pontjában. Egyszerű példaként tekintsük az irreverzíbilisnek vehető

A→2B

gázreakciót, amelynek sebességi egyenlete a vizsgálatok szerint

$$\frac{1}{V}\frac{\mathrm{d}([\mathrm{A}]V)}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{A}].$$

Áramoltassunk be a csőreaktorba tiszta A anyagot n_0 moláris sebességgel a T_b belépési hőmérsékleten.

A *G* tömegáram ekkor $G=M_A n_0$, ahol M_A az A gáz moláris tömege. Ha a hossztengely valamely pontjáig 1 mol A anyag *x*-ed része bomlott el, akkor 1- *x* mol A anyag megmaradt, 2*x* mol B anyag keletkezett, az összes anyagmennyiség tehát 1-*x*+2*x*=1+*x* mol lesz. A gáztörvényt felhasználva

$$V = \frac{(1+x)RT}{p}$$

és

$$[\mathbf{A}] = \frac{1-x}{V} = \frac{1-x}{1+x}\frac{p}{RT}.$$

Mivel 1 mol A reaktoron való áthaladásakor a vizsgált keresztmetszetnél 1-x mol A található, A tömegegységre jutó koncentrációja

$$y = \frac{1-x}{M_{\rm A}}.$$

A dy=-dx/ M_A összefüggést felhasználva az x_k konverzióig történő átalakuláshoz szükséges reaktortérfogat (2.20) alapján:

$$V_{\rm r} = G_0^{\gamma_{\rm k}} \frac{\mathrm{d}y}{(-k[{\rm A}])} = n_0 M_{\rm A} \int_0^{x_{\rm k}} \frac{(1+x)RT}{(-k)(1-x)p} \left(-\frac{\mathrm{d}x}{M_{\rm A}}\right) = n_0 \int_0^{x_{\rm k}} \frac{RT}{pk}$$
(2.20)

Állandó nyomáson és hőmérsékleten

$$V_{\rm r} = n_0 \frac{RT}{pk} \int_0^{x_{\rm k}} \frac{1+x}{1-x} dx = n_0 \frac{RT}{pk} \left[2\ln \frac{1}{1-x_{\rm k}} - x_{\rm k} \right].$$

Ezt az egyenletet természetesen úgy is felhasználhatjuk, hogy a reaktor térfogatát ismerve meghatározzuk belőle a végső x_k konverziót.

Az *adiabatikus* eset tárgyalásához tételezzük fel, hogy reakciókinetikai mérésekből ismerjük a sebességi együttható hőmérsékletfüggését, azaz a k(T) értékeket. Ismerjük ezen felül valamilyen T_0 hőmérsékleten a $\Delta_r H(T_0)$ reakcióentalpiát és az adott hőmérsékleti tartományban állandónak feltételezett C_{mPA} , C_{mPB} moláris hőkapacitásokat.

A belépő elegy moláris entalpiája

$$H_{\rm m}(T_{\rm b}) = H_{\rm mA}(T_{\rm 0}) + C_{\rm mpA}(T_{\rm b} - T_{\rm 0})$$

az x átalakulási foknál pedig – a reakciót figyelembe véve –

$$H_{\rm m}(T(x)) = (1-x) [H_{\rm mA}(T_0) + C_{\rm mpA}(T(x) - C_{\rm mpA}(T(x) -$$

E kifejezéseket felhasználva a (2.19) egyenletet megoldhatjuk az x átalakulási foknál (a reaktor hossztengelyének egy bizonyos pontján) érvényes T(x) hőmérsékletre:

$$T(x) = T_{\rm b} - \frac{x \Delta_{\rm r} H(T_{\rm b})}{2xC_{\rm mpB} + (1-x)C_{\rm mpA}},$$

ahol

$$\Delta_{\rm r} H(T_{\rm b}) = 2H_{\rm mB}(T_{\rm 0}) - H_{\rm mA}(T_{\rm 0}) + (2C_{\rm mpB})$$

a T_b belépési hőmérsékleten érvényes reakcióentalpia.

Miután T(x) formuláját ismerjük, ezt beírhatjuk T helyére a sebességi együttható hőfokfüggését megadó k(T) formulába, így a sebességi együtthatót k(T(x)) alakban, x függvényeként kapjuk. A (2.20) egyenletben most T helyére is T(x) kifejezését kell írnunk, s így az izoterm esethez képest bonyolultabb függvényt kell integrálnunk:

$$V_{\rm r} = n_0 \int_0^{x_{\rm k}} \frac{RT(x)}{pk(T(x))} \frac{1+x}{1-x} dx$$

A csőreaktor hordozhat *katalitikus töltetet* is. Ebben az esetben az előbbiekben tárgyalt alapegyenlet valamelyest módosul, ám ezzel itt nem foglalkozhatunk.

A csőreaktor tárgyalása során észrevehettük, hogy a zárt tartályreaktorhoz hasonló vonásai vannak. Azt mondhatjuk, hogy az idő, mint független változó szerepét a csőreaktorban a hossztengely mentén futó koordináta vagy az utóbbitól függő, megfelelő reakciófok-változó veszi át. Érdemes külön is rámutatni, hogy a csőreaktor alapegyenlete mennyire hasonlít a zárt tartályreaktornál felírhatóra. A (2.18) egyenletet átalakítva

$$V_{\rm r} = \int_{\gamma_{j\rm b}}^{\gamma_{j\rm k}} G \frac{\mathrm{d}y_j}{\nu_j w} = \int_{c_{j\rm b}}^{c_{j\rm k}} \frac{G}{\rho} \frac{\mathrm{d}c_j}{\nu_j w} = \int_{c_{j\rm b}}^{c_{j\rm k}} \nu \frac{\mathrm{d}c_j}{\nu_j w},$$

ahol ρ a reakcióelegy sűrűsége, v pedig az áramlás térfogati sebessége. Ha v kiemelhető az integráljel alól, akkor

$$\tau = \frac{V_{\rm r}}{\mathcal{V}} = \int_{c_{jb}}^{c_{jk}} \frac{\mathrm{d}c_j}{\nu_j w},$$

ahol τ az átlagos tartózkodási idő a csőreaktorban. Másrészt a zárt reaktorra vonatkozó (2.17) egyenletből állandó térfogaton

$$\frac{\mathrm{d}c_j}{\mathrm{d}t} = \nu_j w,$$

s így az adott fokú kémiai átalakuláshoz szükséges idő

$$t = \int_{c_{jb}}^{c_{jk}} \frac{\mathrm{d}c_j}{\nu_j w}.$$

3.4. 2.3.4. Reakciófrontok oldatokban, mintázatok

Ismeretes, hogy azokban az oldatokban, amelyekben – keverés híján – térbeli koncentrációkülönbségek alakulhatnak ki, diffúziós anyagvándorlás jöhet létre. A közeg makroszkopikus mozgása emellett konvektív anyagvándorlást is létrehozhat. Reaktív oldatokban a lejátszódó kémiai reakciók és az anyagvándorlás együttes hatásaként érdekes tér- és időbeli koncentrációeloszlások jöhetnek létre. Ezek lehetnek például térben tovaterjedő reakciófázisok, reakciófrontok, de kiterjedt, különféle geometriai alakzatú mintázatok, szerkezetek is [32]. Az ún. Turing-szerkezetek [33] térben instabilis stacionárius állapot megzavarásakor keletkeznek és bizonyos biológiai jelenségek, pl. a sejtosztódás értelmezésében fontos szerepük lehet.

A vázolt jelenségkör meglehetősen bonyolult, így itt csak néhány alapjelenség bemutatására szorítkozunk, a többit illetően a szakirányú kollégiumokra és a szakirodalomra utalunk.

3.4.1. 2.3.4.1. Reakció-diffúzió-konvekció egyenletek

Legyenek állandó térfogatú rendszerben a koncentrációk $c_1, c_2, ..., c_N$. A diffúzióval és konvekcióval kombinált kinetikai differenciálegyenletek levezetéséhez válasszunk ki a reagáló közegben egy időben nem változó V térfogatot, amelynek felülete *F*.



2.14. ábra Reakció-diffúzió-konvekció számításának főbb mennyiségei; V: térfogat; F: a V térfogatot határoló felület; dV: térfogatelem; dF: a felületelem vektora; J_d : a diffúziós áramsűrűség vektora; J_k : a konvekciós áramsűrűség vektora

A 2.14. ábra. ábra szerinti V térfogatba a diffúzió és a konvekció rendre

$$\mathbf{J}_{\mathrm{d}i} = -D_i \nabla c_i$$

és

$$\mathbf{J}_{\mathbf{k}i} = c_i \mathbf{V}$$

anyagmennyiséget szállít be vagy ki idő- és felületegységenként az *i*-edik anyagfajtából, ahol D_i ennek az anyagfajtának a diffúziós együtthatója, c_i a koncentrációja, **v** a közeg áramlási sebessége,

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z} \mathbf{k}$$

az ún. nabla-operátor, x, y, z a térkoordináták, i, j és k pedig a koordináta-egységvektorok.

A közegben ugyanakkor idő- és térfogategységenként $f_i(c_1, c_2, ..., c_N)$ anyagmennyiség keletkezik vagy tűnik el az *i*-edik anyagfajtából a kémiai reakciók miatt, ahol f_i a

$$\frac{\mathrm{d}c_i}{\mathrm{d}t} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n)$$

homogén kinetikai differenciálegyenlet jobb oldalán szereplő kifejezés. A V térfogat anyagmérlege tehát az *i*-edik anyagfajtára a következő (a pont skaláris szorzást jelöl):

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \int_{V} c_{i} \mathrm{d}V = \oint_{F} D_{i} \nabla c_{i} \cdot \mathrm{d}\mathbf{F} - \oint_{F} c_{i} \mathbf{v} \cdot \mathrm{d}\mathbf{F} + \int_{V} f_{i} \mathrm{d}V.$$

A Gauss–Osztrogradszkij-tétel [34] alkalmazásával a felületi integrálokat átalakítva, egy oldalra rendezve és V időtől független voltát kihasználva

$$\int_{V} \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} - \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + \nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) - f_i \right) dV = \mathbf{0},$$

Tetszőleges V térfogatra ez csak úgy lehetséges, ha az integrandus azonosan nulla. Ebből – a diffúziós együtthatók állandóságát feltételezve – a reakció-diffúzió-konvekció egyenletek a következők:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \Delta c_i - \nabla \cdot (c_i \mathbf{v}) + f_i (c_1, c_2, \dots, c_N); \quad i =$$
(2.21)

ahol

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

az ún. Laplace-operátor.

A (2.21) parciális differenciálegyenlet-rendszerhez általában még kezdeti- és peremfeltételek is járulnak, ez utóbbiak a térben véges rendszer szélén, peremén uralkodó anyagátadási viszonyokat írják le.

E rendszer megoldása általában nehéz feladat, így gyakran folyamodunk egyszerűsítésekhez és heurisztikus megfontolásokhoz.

A továbbiakban – a bonyolultságnak ésszerű korlátot szabva – csak olyan jelenségeket fogunk tárgyalni, amelyekben a konvekciónak nincs (jelentős) szerepe.

3.4.2. 2.3.4.2. Fázishullámok

A legegyszerűbb térbeli kinetikai jelenség talán a reakció fázisának térbeli tovaterjedése. Képzeljük el, hogy az

I

$$A+B\rightarrow 2B+P; w=k[A][B]$$
(2.22)

autokatalitikus reakciót egy csőben rendezzük be úgy, hogy az A reaktánst a cső homogén eloszlásban tartalmazza, a B autokatalizátor kezdeti koncentrációja viszont fokozatosan változik, mondjuk csökken a cső aljától a tetejéig.

Tegyük fel, hogy a reakció elegendően gyors ahhoz, hogy a viszonylag lassú diffúzióval ne kelljen számolnunk, a közeg pedig áll, tehát konvekció sem lép fel. Így a cső egyes térfogatelemeiben a reakció a többi térfogatelemtől függetlenül játszódik le.

Mivel a reakció lejátszódásának sebessége B kezdeti koncentrációjával nő, a reakció hamarabb befejeződik a cső azon térfogatelemeiben, ahol kezdetben sok B volt. Ha a B vagy P termék színes anyag, akkor azt látjuk, hogy a színe először a cső alján jelenik meg, majd fokozatosan válik láthatóvá a cső teteje felé haladva. A szín tehát "hullámszerűen" terjed tova a csőben. A terjedési sebesség attól függ, hogy mekkora B kezdeti koncentrációgradiense a cső mentén. Ha nagy, akkor a cső alján sokkal hamarabb megjelenik a szín, mint a tetején, a hullám tehát lassú. Ha viszont a gradiens kicsiny, akkor a cső tetején alig késik a szín megjelenése a cső aljához képest. Ekkor a hullám nagyon gyors.

Oszcilláló alapreakció esetén fázishullámokból álló struktúra is kialakulhat [35], mivel az oszcilláció újabb és újabb fázishullámokat kelthet. Az oszcilláló reakcióknál már említett BZ-reakcióelegyet egy küvettába töltve és felülről kénsavat vagy vizet belefecskendezve többféle anyag koncentrációjában gradiens jön létre, ami fázisban eltolt oszcillációt – több fázishullámot, majd ezekből álló szerkezetet – hoz létre. Ezt mutatja be a vizes fázishullám videó és a kénsavas fázishullám videó (ugrás a forgatókönyvre).

3.4.3. 2.3.4.3. Autokatalitikus reakciófrontok

Vajon mi történik egy autokatalitikus reakciófront vándorlásakor? A cső ebben az esetben is A homogén oldatát tartalmazza, de kezdetben csak a cső egy kis szakaszába juttatunk B autokatalizátort. Az autokatalizátor mennyiségének egy kis része átdiffundál a szomszédos térfogatelembe és beindítja ott is az autokatalitikus reakciót, amely további autokatalizátort termel. A B autokatalizátor innen is tovább diffundál a következő térfogatelembe, ennek révén ott is megindul az autokatalitikus képződése. A diffúzió és az autokatalízis együttműködése tehát az autokatalitikus reakció frontszerű terjedését hozza létre a csőben. Mindezt a reakciófront-animáción is szemléltetjük (ugrás a forgatókönyvre). A jelenség analóg a gyújtózsinór égésével, ahol az égési reakcióban keletkező, s a reakciófront előtt terjedő hő gyújtja be a zsinór újabb és újabb szakaszait.

Ha a csövet az érkező "zavar" előtt vékony, de átjárhatatlan fallal kettéválasztanánk, a korábban tárgyalt fázishullám átmenne a falon, a reakciófront viszont – a diffúzió megakadályozása miatt – nem. A fázishullám és a terjedő reakciófront közötti különbséget foglalja össze a 2.15. ábra.



2.15. ábra (a) Fázishullám: átmegy; (b) reakciófront: nem megy át a falon

A (2.22) reakció frontszerű terjedésénél a B autokatalizátorra vonatkozó egyenlet

$$\frac{\partial [\mathbf{B}]}{\partial t} = D_{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 [\mathbf{B}]}{\partial x^2} + k [\mathbf{A}] [\mathbf{B}],$$

feltéve, hogy nincs konvekció és felhasználva, hogy a vékony cső egydimenziós rendszernek felel meg. A reakciófront terjedési sebességét Showalter és Tyson szemléletes levezetése alapján kaphatjuk meg [36]. Mivel a front mindig a még érintetlen A-oldatba terjed bele, az egyenletben élünk az $a=a_0$ közelítéssel, ahol a_0 az A-oldat kiindulási koncentrációja. A nyert

$$\frac{\partial [\mathbf{B}]}{\partial t} = D_{\mathbf{B}} \frac{\partial^2 [\mathbf{B}]}{\partial x^2} + k[\mathbf{A}]_0[\mathbf{B}]$$

egyenlet már lineáris, amelynek megoldása – pontszerű kezdeti B-eloszlást feltételezve – a diffúzió klasszikus elméletéből jól ismert:

$$[B](x, t) = \frac{[B]_0}{2q\sqrt{\pi D_B t}} e^{k[A]_0 t - x^2/(4D_B t)},$$

ahol [B]₀ a B autokatalizátor kezdeti koncentrációja, q pedig a cső keresztmetszete. Ez a formula rögzített t esetén haranggörbét ad x függvényében, amelynek középen (az x=0 helyen) csúcsa van, kifelé ($x \rightarrow \pm \infty$) pedig egyre csökken.

Tegyük fel, hogy a reakciófront valamilyen [B]_c kritikus értéknél nagyobb koncentrációnál válik láthatóvá. A front mozgása tehát megfelel a

$$[B](x_{c}(t), t) = [B]_{c}$$

egyenletből számítható x_c(t) koordináta mozgásának. Az előző két egyenletből

$$x_{c}(t) = \pm \sqrt{4D_{B}t \left[k[A]_{0}t - \ln \frac{2b_{c}q\sqrt{\pi D_{B}t}}{[B]_{0}} \right]},$$

ahol a + jel az x tengely egyik, a - jel pedig a másik irányába terjedő hullámra vonatkozik.

E függvényt *t* szerint differenciálva a hullám terjedési sebességét kapjuk. A dx_0/dt -re nyerhető bonyolult kifejezés nagy *t* értékekre – tehát a front hosszas terjedése után – jelentősen leegyszerűsödik, mivel kimutatható, hogy határértéke

$$\nu_{\infty} = \lim_{t \to \infty} \frac{\mathrm{d}x_{\mathrm{e}}}{\mathrm{d}t} \left(t \right) = 2 \sqrt{D_{\mathrm{B}} k [\mathrm{A}]_{0}}. \tag{2.23}$$

Elegendően hosszú idő múlva tehát a reakciófront az állandó v_{∞} sebességgel mozog.

A reakció-diffúzió differenciálegyenletek mélyebb matematikai eszközökkel is tanulmányozhatók [32].

Napjainkra számos oldatbeli kémiai reakciófront sebességét meghatározták. Többek között – az itt követett megfontolásokat alkalmazva – az autokatalitikus salétromsavas oxidációk néhány esetében is sikerült elfogadható pontossággal leírni a reakciófront terjedésére vonatkozó kísérleti adatokat.

A savas nitrát-ferroin rendszer [37] lényegében a

$$2Fe(phen)_{3}^{2+}+NO_{3}^{-}+3H^{+}\rightarrow 2Fe(phen)_{3}^{3+}+HNO_{2}+H_{2}O$$

$$w = \frac{k_{1}[H^{+}][NO_{3}^{-}][HNO_{2}][Fe(phen)_{3}^{2+}]}{\beta + [Fe(phen)_{3}^{2+}]}$$

autokatalitikus reakcióval írható le. Itt Fe(phen)₃²⁺a ferroin komplex, Fe(phen)₃³⁺a ferriin komplex rövidítése, k_1 és β pedig pozitív állandók.

A reakciófront egyszerű vizuális megfigyelését az teszi lehetővé, hogy a front előtti oldatban a ferroin piros színe, a mögötte levőben pedig a ferriin kék színe látható. A front közelítőleg 1 mm/min sebességgel mozog, ha a kezdeti koncentrációk $[NO_3^-]_0=0.5$; $[H^+]_0=3$; $[Fe(phen)_3^{2+}]_0=10^{-3}mol dm^{-3}$.

A (2.23) képlet értelemszerű alkalmazásával a reakciófront terjedési sebessége

$$v_{\infty} = 2\sqrt{Dk_1[H^+]_0[NO_3^-]_0} \sqrt{\frac{\left[Fe(\text{phen})_3^{2+}\right]_0}{\beta + \left[Fe(\text{phen})_3^{2+}\right]_0}},$$

ahol *D* a HNO₂ autokatalizátor diffúziós együtthatója. A sebesség mért sav- és nitrátfüggéséből meg lehetett becsülni k_1 és *D* értékét. Mivel v_{∞} a ferroin kezdeti koncentrációjától függetlennek bizonyult, β értékére sikerült bizonyos felső korlátot kapni.

Hasonló módon sikerült leírni a salétromsavas oxidáció reakciófrontjának terjedését vas(II) [38], hidroxil-amin [39] és formaldehid [40] szubsztrátum esetében.

A reakciófront terjedési sebességéből tehát akár sebességi állandót is meghatározhatunk. Egy szellemes alcímmel kifejezve: "Measuring rate constants with a ruler" ("Sebességi együttható mérése vonalzóval") [41].

Hasonló reakciófrontok – az autokatalitikus részfolyamatokkal összefüggésben – oszcillációs reakciókban is megjelenhetnek. Megfelelő koncentrációk esetén a Petri-csészében elhelyezett BZ-reakcióelegy egy pontjából kör alakú reakciófrontok indulnak ki. Field és Noyes [42] majd később más szerzők is (összefoglaló: [43]) a ferroint tartalmazó BZ-elegy körhullámaira a

$$v_{\infty} = a + b \sqrt{\left[\mathrm{H}^{+}\right]_{0} \left[\mathrm{BrO}_{3}^{-}\right]_{0}}$$

formulát találták érvényesnek, ahol a és b a hőmérséklettől függő együtthatók.

Az autokatalitikus reakciófrontokat befolyásoló konvekcióval kapcsolatban a [44] dolgozatot ajánljuk.

3.5. 2.3.5. Kémiai erősítés

A korábbiakban oszcilláló, bistabilis stb. reakciókkal foglalkoztunk, amelyek bizonyos elektronikai szabályozó elemek nyilvánvaló kémiai analógjai. Ebbe a sorba beilleszthető a kémiai erősítés is.

Kémiai erősítésről akkor beszélünk, ha egy reakciórendszerben két anyagfajta kezdeti (azaz "bemenő") koncentrációja szinte teljesen azonos, a végső (azaz "kimenő") koncentrációik azonban – a közben lezajlott reakciók következtében – már nagymértékben különböznek egymástól, sőt az egyik anyagfajta akár teljesen el is tűnik a rendszerből.

E viselkedés különösen érdekes, ha optikai izomerekről van szó, mivel természetes magyarázatot kínál az élő szervezetekben tapasztalt sajátos aszimmetriára, ezzel pedig akár az élet keletkezésének bizonyos mozzanataira is.

3.5.1. 2.3.5.1. A Frank-modell

Vizsgáljuk meg a kémiai erősítés klasszikusnak tekinthető Frank-féle modelljét [45]:

A+X→ 2X;
$$w_1 = k_1[A][X]$$

A+Y→2Y; $w_2 = k_2[A][Y]$
X+Y→P; $w_3 = k_3[X][Y]$.

Amennyiben [A] állandó és – egymáshoz nagyon hasonló szerkezetű anyagfajtákat feltételezve – $k_1 = k_2 = k$, a modell dimenziómentes kinetikai differenciálegyenletei a következők:

$$\frac{dx}{d\tau} = x - pxy$$
(2.24)
$$\frac{dy}{d\tau} = y - pxy,$$

ahol

$$x = \frac{[X]}{[A]}; \quad y = \frac{[Y]}{[A]}; \quad \tau = k[A]t; \quad p = \frac{k_3}{k[A]}.$$

A rendszer stacionárius pontjai az

$$x_{s} - px_{s}y_{s} = 0$$
$$y_{s} - px_{s}y_{s} = 0$$

egyenletekből:

$$x_{s} = 0, y_{s} = 0$$

és

$$x_{s} = \frac{1}{p}; \quad y_{s} = \frac{1}{p}.$$

Az oszcilláló reakcióknál leírtak szerint előállítjuk a vizsgálandó rendszer linearizáltjának mátrixát, majd az

$$\begin{vmatrix} 1 - py_{s} - \lambda & -px_{s} \\ -py_{s} & 1 - px_{s} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

egyenletből mindkét stacionárius állapotra meghatározzuk a $\lambda_{1,2}$ sajátértékeket. A (0,0) stacionárius pont esetén $\lambda_{1,2}=1$, az (1/*p*,1/*p*) stacionárius pont esetén pedig $\lambda_{1,2}=\pm 1$. Ezek szerint mindkét stacionárius pont instabilis.



2.16. ábra A Frank-modell fázissíkja, p=4

A 2.16. ábra a Frank-modell fázissíkját mutatja a p=4 esetben. A pályák elrendeződése olyannak tűnik, hogy amennyiben a kezdeti feltételekre y(0)>x(0), azaz egy pálya az y=x egyenes fölötti pontban kezdődik, akkor az idő növekedtével y végtelen naggyá válik, x pedig tart a nullához. Ha viszont y(0)<x(0), azaz a pálya az y=x egyenes alatti pontban kezdődik, akkor az idő növekedtével x tart a végtelenbe és y tart a nullához. Elvben elegendő bármilyen kis különbség a kezdeti feltételekben, hogy ez az erősítő hatás a nagyobb kezdeti feltételű anyagfajtánál bekövetkezzék.

Érdemes azonban a Frank-modellt más módszerrel is megvizsgálni. Tételezzük fel, hogy pozitív kezdeti feltételek esetén a modellnek minden megoldása értelmezve van a teljes időtengelyen és ott pozitív is marad. Akkor (2.24) alapján

$$\frac{\mathrm{d}(y-x)}{\mathrm{d}\tau} = y - x,$$

az y - x függvényre vonatkozó kezdeti feltétel pedig y(0) - x(0). A nyert kezdetiérték-feladatot megoldva

$$y(\tau) - x(\tau) = [y(0) - x(0)]e^{\tau}$$
.

Ebből

$$y(\tau) = x(\tau) + [y(0) - x(0)]e^{\tau},$$

azaz y(0)>x(0) esetén

$$\lim_{t\to\infty} y(\tau) = \infty.$$

A koncentráció nem korlátos volta szokatlan ugyan, de esetünkben elfogadható, a rendszer nyílt voltának következménye.

Ugyanakkor (2.24) első egyenletéből

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\tau} \ln x = \frac{1}{x} \frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = 1 - py,$$

ezt integrálva pedig

$$\ln \frac{x(\tau)}{x(0)} = \int_{0}^{\tau} [1 - py(\xi)] d\xi,$$

azaz

$$x(\tau) = x(0) \exp\left\{\int_0^\tau [1 - py(\xi)] d\xi\right\}$$

(fizikai jelentése alapján az integrációs változót ugyancsak τ -val kellene jelölnünk, mégis ξ -vel jelöljük; így eleget teszünk a szabatos matematikai jelölésnek, amely szerint az integrációs változót és az integrál határait meg kell különböztetni egymástól). Ha tehát y(0)>x(0), akkor az integrandus tart a negatív végtelenhez, az exponenciális tényező pedig a nullához, így

$$\lim_{\tau \to \infty} x(\tau) = 0.$$

Hasonlóan kezelhetjük az x(0)>y(0) esetet is.

Az erősítő effektust sikerült tehát más úton is kimutatnunk.

3.5.2. 2.3.5.2. Frank-modell: egy véges változat

A végtelen koncentrációt kiküszöbölhetjük például a Frank-modell

A +X ≓ 2X;	$w_1 = k_1'[A][X] - k_1[X]^2$	
A +Y ≓ 2Y;	$w_2 = k_2'[A][Y] - k_2[Y]^2$	
X+Y→P;	<i>w</i> ₃ = <i>k</i> ₃ [X][Y]	

továbbfejlesztésével [46], amelyben [A]állandó, $k_1'=k_2'=k'$, $k_3=k_2$ és a kinetikai egyenletekhez hozzáadunk még egy $-k_0$ [X] és $-k_0$ [Y] "elfolyási" tagot is. Az utóbbiakat a következő reakciók hozzájárulásaként is felfoghatjuk:

$$X \rightarrow Q; w = k_0[X]$$

$$Y \rightarrow R; w = k_0[Y],$$

ahol Q és R inaktív végtermékek.

А

$$k = k' [A] - k_0 > 0, \quad p = \frac{k_{-1}}{k_3}$$

állandókkal és a dimenziómentes

$$x = \frac{k_3}{k} [X]; \ y = \frac{k_3}{k} [Y]; \ \tau = kt$$

változókkal

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}\tau} = \mathbf{x} - \mathbf{x}\mathbf{y} - \mathbf{p}\mathbf{x}^2$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}\tau} = \mathbf{y} - \mathbf{x}\mathbf{y} - \mathbf{p}\mathbf{y}^2.$$

Belátható, hogy a stacionárius pontok a következők:

(a):
$$\left(\frac{1}{p+1}, \frac{1}{p+1}\right)$$
; (b): $\left(0, \frac{1}{p}\right)$; (c): $\left(\frac{1}{p}, 0\right)$

A korábban látott módon elvégezhető a stacionárius pontok stabilitásának vizsgálata, s kiderül, hogy p < 1 esetén (b) és (c) stabilis, míg (a) és (d) instabilis. A 2.17. ábra egy numerikusan meghatározott fázissíkot mutat be.



2.17. ábra A módosított Frank-modell fázissíkja; p=0,5; a színes görbék az ún. nullklínák, azaz a dx/dτ=0 és dy/dτ=0 egyenleteknek megfelelő görbék; a különböző színű nullklínák metszéspontjai adják a stacionárius pontokat

Látható az erősítési effektus, amely ismét attól függ, hogy a pálya az y=x egyenes fölötti vagy alatti tartományból indul. Továbbá látszik az is, hogy az erősített komponens végső koncentrációja ezúttal véges.

A fázissíkot fel nem használó analitikus vizsgálatok a korábbihoz hasonlóan, de valamivel bonyolultabban ugyanezt az eredményt adják.

3.5.3. 2.3.5.3. A Calvin–Hochstim-modell

Országh és Beck [47] a kémiai erősítés Calvin–Hochstim-modelljét vizsgálták reális kémiai paraméterekkel. Ebben a modellben (a jelöléseket egyszerűsítettük) az egymással nagyon gyors egyensúlyban levő A és B enantiomerekből nem katalizált és ezzel párhuzamosan autokatalitikus úton rendre az X és Y enantiomerek keletkeznek, amelyek azonban csak nagyon lassan alakulnak át egymásba (lásd 2.18. ábra).



2.18. ábra A Calvin-Hochstim-modell; görbített nyíl: autokatalízis

Az X és Y koncentrációjára vonatkozó differenciálegyenletek:

$$\frac{d[X]}{dt} = k[A] + k_{c}[A][X]$$

$$\frac{d[Y]}{dt} = k[B] + k_{c}[B][Y],$$
(2.25)

ahol k a nem katalizált út sebességi együtthatója, k_c pedig az autokatalitikus úté.

Amennyiben az A és B enantiomerek közötti gyors átalakulás egyensúlyi állandója K=1 és kezdetben mindkét enantiomer egyenlő koncentrációban van jelen, úgy az [A] és [B] koncentrációk minden pillanatban egyenlőek lesznek egymással. Ha tehát (2.25) két egyenletét formálisan elosztjuk egymással, akkor [A] és [B] kiesik és

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Y}]}{\mathrm{d}[\mathrm{X}]} = \frac{k + k_{\mathrm{c}}[\mathrm{Y}]}{k + k_{\mathrm{c}}[\mathrm{X}]}.$$

A differenciálegyenletet megoldva

$$\frac{k + k_{c}[Y]}{k + k_{c}[Y](0)} = \frac{k + k_{c}[X]}{k + k_{c}[X](0)},$$

ahol [X](0) és [Y](0) a kezdeti koncentrációk.

Úgy tekintjük, hogy kezdetben csak az egyik enantiomer van jelen, mondjuk [X](0)=0 és $[Y](0)=[Y]_0>0$. Az $[A](0)=[B](0)=[A]_0/2$ jelöléssel érvényes az

$$[A]_{0} + [Y]_{0} = [A] + [B] + [X] + [Y]$$

anyagmérleg. Mivel [A] és [B] nullára csökkennek a reakció végére, X és Y végső koncentrációjára

$$\frac{k + k_{c}[Y]_{\infty}}{k + k_{c}[Y]_{0}} = \frac{k + k_{c}[X]_{\infty}}{k}$$

és

$$[A]_{0} + [Y]_{0} = [X]_{\infty} + [Y]_{\infty}$$

írható, ahonnan

$$[X]_{\infty} = \frac{[A]_0}{2 + \frac{k_e}{k} [Y]_0}.$$

Továbbá

$$\frac{[Y]_{\infty}}{[X]_{\infty}} = \frac{[A]_{0} + [Y]_{0}}{[X]_{\infty}} - 1 = \left(1 + \frac{[Y]_{0}}{[A]_{0}}\right) \left(2 + \frac{k_{c}}{k}\right)$$

Ha [A]₀>>[Y]₀, akkor nyilván

$$\frac{[Y]_{\infty}}{[X]_{\infty}} \approx 1 + \frac{k_{c}}{k} [Y]_{0}$$
(2.26)

Országh és Beck kinetikai számítások és analógiák alapján maximum a $k_c/k=10^7 \pmod{\text{m}^3}^{-1}$ arányt tartják lehetségesnek, a fluktuációból létrejöhető $[Y]_0$ koncentrációt pedig 10^{-13} mol dm⁻³-nél jóval kisebbnek feltételezik. Ebből – egy valamivel bonyolultabb, másik formula alapján – arra következtetnek, hogy a Calvin–Hochstim-modell reális kémiai paraméterekkel nem működik, nem vezet kémiai erősítéshez. A jelzett paramétertartományban (2.26) is gyakorlatilag az $[Y]_{\alpha}/[X]_{\alpha}=1$ arányt adja.

Vegyük észre, hogy most egy zárt rendszerű modellt vizsgáltunk.

3.5.4. 2.3.5.4. A Soai-reakcióról

Napjainkban nagy érdeklődést vált ki a Soai-reakció [48] (lásd 2.19. ábra), amelynek lényege, hogy a pirimidilaldehidek alkilálásakor keletkező alkohol termék sokkal jobban katalizálja saját képződését, mint az enantiomer párjáét [49]. Más szóval, a katalizátorban az egyik enantiomer kis kezdeti feleslege a termékben ennek az enantiomernek sokkal nagyobb feleslegét idézi elő. A kémiai erősítés kísérleti példájáról van tehát szó.



2.19. ábra A Soai-reakció; R=H, Me, t-Bu-C≡C-; görbített nyíl: autokatalízis

A reakció mechanizmusa még vitatott, az egyik javaslatot [49] itt közöljük:

$$R+R \rightleftharpoons RR; K_{homo} = [RR]/[R]^{2}$$

$$S+S \rightleftharpoons SS; K_{homo} = [SS]/[S]^{2}$$

$$R+S \rightleftharpoons SR; K_{hetero} = [SR]/([R][S])$$

$$RR+SS \rightleftharpoons 2SR; K_{dimer} = (K_{hetero}/K_{homo}) = [SR]^{2}/([RR][SS]) = 4$$

$$A+Z+RR \rightarrow RR+R$$

$$A+Z+SS \rightarrow SS+S.$$

A jelölések: R és S a két optikai izomer alkanol termék, A a kiindulási aldehid, Z a dialkil-cink, RR, SS és SR pedig dimerek. A két utolsó reakció a mért adatok alapján harmadrendűnek mutatkozik. A termékeloszlásban mutatkozó enantiomer-fölösleget (enantiomeric excess, ee) az

$$ee_{\text{prod}} = \frac{[RR] - [SS]}{[RR] + [SS] + [SR]}$$

mennyiség jellemzi.

A Soai-reakcióra vonatkozó megfigyelések arra utalnak, hogy a véletlen ingadozásoknak itt fontos szerepük van. Ennek megfelelően indokolt lehet a sztochasztikus kinetikai megközelítés [50], [51], az előbbi modellben is ezt a számítási módszert alkalmazták. A kombinált sztochasztikus és determinisztikus megközelítés példája a Soai-reakcióban: [52].

3.6. 2.3.6. Égési reakciók, lángok és lángterjedés

Az égési reakciók felhasználása gyorsította meg az emberiség kiemelkedését az állatvilágból. Az első emberek valószínűleg az erdőtüzek után hátra maradt lángokat táplálták akár éveken keresztül is, és csak sokkal később tanultak meg tüzet gyújtani. A tűz tette számukra lehetővé a vadállatok elriasztását, az ételek jobb elkészítését, és jobb szerszámok készítését. A görög tudományfelfogásban a tűz az egyik alapelem volt. A középkorban az alkimisták úgy gondolták, hogy szürke fémekből úgy lehet sárga aranyat csinálni, ha a fémeket lángok hatásának teszik ki. Ez volt az oka annak, hogy mindenféle anyagot hevítettek, és bár aranyat nem tudtak csinálni, nagyon sok olyan kémiai reakciót fedeztek fel, amelyek a mai kémiai ismereteink alapját képezik [53].

3.6.1. 2.3.6.1. Égések és lángok

Mindenki tudja mi az égés, de minden égésre egyértelműen alkalmazható általános meghatározást nehéz találni. Minden égési reakcióban közös a jelentős hőfejlődéssel járó kémiai átalakulás. Ez kapcsol össze olyan égésnek tekintett, de kémiailag egymástól távoli folyamatokat, mint a metán égése ($CH_4+2O_2=CO_2+2H_2O$), a hidrogénklór gázelegy lángja (videó, ugrás a forgatókönyvére) ($H_2 + Cl_2 = 2HCl$), vagy a termitreakció ($2Al + Fe_2O_3 = 2Fe + Al_2O_3$).

A legtöbb égési reakció gázfázisban játszódik le, és gyakran egy reakciófront mozog az égés során. Az ilyen reakciókat lángoknak (videó, ugrás a forgatókönyvre) nevezik. Ha az éghető anyagot és az oxidálószert előbb összekeverik, és ezt az elegyet égetik el, akkor előkevert lángról beszélünk. Ilyen előkevert láng a Bunsen-égő kék színű lángja, amikor a levegőszabályozó gyűrűt úgy állítjuk, hogy a lehető legtöbb levegő áramoljon be a Bunsen-égő csövébe. Ekkor a Bunsen-égő csövének tetején földgáz-levegő elegy áramlik ki, és ez az elegy ég el. A levegőszabályozó gyűrű az ellentétes állásában megakadályozza a levegő bejutását a csőbe, ekkor a cső tetején csak földgáz áramlik ki, és az égéshez szükséges oxigén oldalról áramlik a lánghoz. Az ilyen lángot nemelőkevert (régi nevén diffúziós) lángnak nevezik. Ugyancsak nem-előkevert láng a gyertya vagy a tábortűz lángja.

Az előkevert lángok (videó, ugrás a forgatókönyvre) kémiai tulajdonságait a tüzelőanyag és az oxidálószer φ ekvivalenciaaránya határozza meg. Magyarországon a földgáz túlnyomórészt metánból áll, tehát amikor földgázt égetünk, akkor nagyrészt a metán égése játszódik le. A metán tökéletes égésének a bruttó reakcióegyenlete a következő:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Ha a metánhoz a fenti kémiai egyenlet szerinti arányban adjuk az oxigént, tehát egy mól metánhoz két mól oxigént adunk, akkor az égés a valóságban is közel teljes lesz, lényegében nem marad metán és oxigén, de keletkezik egy mól szén-dioxid és két mól víz. Az ilyen elegyet sztöchiometrikus elegynek hívják, és ekkor $\varphi = 1$. Mivel a levegő 21%-a oxigén, a metán-levegő elegynél ez azt jelenti, hogy egy térfogategységnyi metánhoz közel 10 térfogategységnyi levegőt kell adni.

A φ ekvivalenciaarány a következőképpen számítható:

$$\varphi = rac{(n_T / n_O)}{(n_T / n_O)_{s ext{ztöchiom etrikus}}}$$

Itt $n_{\rm T}$ és n_0 a tüzelőanyag illetve az oxidálószer anyagmennyisége az elegyben, míg $(n_{\rm T}/n_0)_{\rm sztöchiometrikus}$ a sztöchiometrikus elegynek megfelelő arány. Ha a fenti aránynál több oxigént adunk a tüzelőanyaghoz, akkor

tüzelőanyagban szegény égésről beszélünk. Ekkor $\varphi < 1$, és a reakció lejátszódása után oxigén marad az elegyben. Ha a fenti aránynál kevesebb oxigént adunk a tüzelőanyaghoz ($\varphi > 1$), akkor tüzelőanyagban gazdag égés játszódik le, és a reakcióelegyben éghető anyag marad. Szokás azt mondani, hogy ha a metán feleslegben van ebben a reakcióban, akkor elégetlen metán marad vissza. Valójában, ha a metánmolekulák áthaladnak egy magas hőmérsékletű lángfronton, akkor elbomlanak és a metánból hidrogén és különféle olefinek keletkeznek. Tehát $\varphi > 1$ esetén igaz az, hogy a reakcióelegyben éghető anyag marad, de ez nem feltétlenül azonos a kiindulási tüzelőanyaggal.

Ha egy nagy tartályban sztöchiometrikus, homogén tüzelőanyag-oxidálószer (például metán-levegő) elegyet állítunk elő, és azt a tartály egyik fala mentén meggyújtjuk, akkor lángfront alakul ki, és ez a lángfront terjed a még elégetlen gázelegyen keresztül. Ha a hideg gázelegy szobahőmérsékletű és légköri nyomású, a gázelegy ekvivalenciaaránya pedig sztöchiometrikus, akkor egy szénhidrogén-levegő elegy lángjának jellemző terjedési sebessége 20-50 cm/s (azaz 0,7-1,8 km/h), tehát egy ilyen lángfront elől könnyen el lehetne futni. A $v_{\rm L}$ lamináris lángsebesség jól mérhető fizikai állandó, ha a lángfront bizonyos követelményeket teljesít. Az ideális lángfront végtelen nagy (hogy a széle ne befolyásolja a lángsebességet), adiabatikus (ha hőt veszít a láng, az lassítja a terjedését), sík (a kifelé haladó domború láng lassúbb, mint a sík láng) és keresztirányú áramlástól mentes. Ha ezek a követelmények teljesülnek, akkor a $v_{\rm L}$ lamináris lángsebesség csak a hideg gázelegy kémiai összetételétől, hőmérsékletétől és nyomásától függ.

A 2.20. ábra mutatja be a metán-levegő gázelegy lamináris lángsebességét a φ ekvivalenciaarány függvényében. A legtöbb szénhidrogénre, így a metánra is igaz, hogy a legnagyobb lángsebesség ahhoz az elegyhez tartozik, amelynek összetétele közel sztöchiometrikus (itt: φ =1,1), és a lángsebesség csökken ettől az összetételtől mindkét irányba. Ha a metánkoncentráció csökken a gázelegyben, akkor előbb csökken a lángsebesség, majd hirtelen nulla lesz, tehát egy küszöb metánkoncentráció alatt nem terjed a láng. Ezt a koncentrációt alsó égési határnak (vagy alsó robbanási határnak) nevezik. Ugyanez játszódik le a metánkoncentráció növelésekor is: a lángsebesség először csökken, majd egy küszöbérték felett (felső égési avagy robbanási határ) nem lesz éghető az elegy.



2.20. ábra Metán-levegő elegy v_L lamináris lángsebessége, ha a hideg gázelegy nyomása 1 bar és hőmérséklete 298,15 K. A mérési adatok forrása Van Maaren és munkatársai közleménye [54]

A lamináris lángsebességet csak előkevert lángokra lehet értelmezni. A nem előkevert lángoknál az egyik oldalon csak tüzelőanyag (például a Bunsen-égő csövének belsejében a földgáz), a másik oldalon pedig csak oxidálószer van (például a Bunsen-égőn kívül a levegő). A láng frontja ott található, ahol a leggyorsabb az égés, tehát ahol diffúzióval közel sztöchiometrikus elegy alakulna ki.

Az égések geometriája a hétköznapi életben és az iparban általában bonyolult, gondoljunk csak a tábortűz vagy egy kályha lángjaira. Az ilyen lángokban a hőmérséklet és a koncentrációk minden időpontban három térbeli koordináta függvényeként adhatók meg (3D láng). A gyertya vagy a Bunsen-égő lángja hengerszimmetrikus, tehát a lángban a hőmérséklet és a koncentrációk két térbeli koordináta (például a magasság és a láng

középpontjától mért távolság) függvényeként adhatók meg. Az ilyen lángokat térben kétdimenziósnak (2D) nevezik.

Geometriailag a legegyszerűbb előkevert láng az úgynevezett lapos láng. Az előkevert gázelegy ekkor egy nagyméretű, kör alakú sűrű szitán vagy porózus kerámián keresztül áramlik ki, a láng e felett ég, és a hőmérséklet és a koncentrációk jó közelítéssel egyetlen térbeli koordináta, a szita feletti magasság függvényeként adhatók meg. Ez tehát egy egydimenziós (1D) láng.

A laboratóriumokban az égéskémiai folyamatok tanulmányozásához általában a lehető legegyszerűbb térbeli elrendezést választják. Ebből a szempontból a legegyszerűbb eset a térben homogén (nulladimenziós, 0D) égési reakció. Ennek egyik megvalósítása, ha a tüzelőanyag-oxidálószer elegyet egy hengerbe töltik, és azt egy dugattyú néhány ezredmásodperc alatt összenyomja. Ezt a készüléket gyors összenyomásos berendezésnek (angolul: rapid compression machine, RCM) nevezik. Az égési reakció időskálájához képest ekkor pillanatszerűen nő meg a reakcióelegy hőmérséklete és nyomása, és ezek az értékek nem változnak meg lényegesen a robbanás kezdetéig.

Az égési reakciók kémiája több nagy területre osztható, ilyen területek például a magas hőmérsékletű égések (pl. hidrogén, szén-monoxid, metán égése) kémiája, az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció, és a nitrogén-oxidok keletkezése égések során. Ezeket a következő alpontokban röviden bemutatjuk. Nem tárgyalunk itt más, környezetvédelmi és ipari szempontból szintén fontos tématerületeket, mint például az alkoholok égése (videó, ugrás a forgatókönyvre) vagy a koromképződés.

A téma iránt részletesebben érdeklődők számára javasoljuk az égéskémia néhány alapvető tankönyvének [55], [56], [57] elolvasását.

3.6.2. 2.3.6.2. Égés magas hőmérsékleten

Az égési reakcióknál a nagyjából 900K hőmérsékletérték fontos küszöb (a pontos küszöbhőmérséklet függ a gázelegy összetételétől és nyomásától). E küszöbhőmérséklet alatt a hidrogén, a szén-monoxid és a metán nem oxidálódik gyors láncreakcióban. E hőmérséklet felett a tüzelőanyag-oxigén elegyekben elágazásos láncreakció játszódik le, ami homogén elegyben robbanáshoz, inhomogén elegyben pedig lángterjedéshez vezet. Ezeknél az égési reakcióknál a .H, .OH és :O gyökök játszanak kiemelkedő szerepet.

Az etán és az annál hosszabb láncú szénhidrogének esetén alacsony (kb. 600 K - 900 K) hőmérsékleten is lehetséges láncreakción alapuló oxidáció, amelynek lényege szerves hidroperoxi-vegyületek keletkezése és reakciói. Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-égés kémiai hátterét a következő alpontban tárgyaljuk részletesen.

A továbbiakban először megadjuk a H_2 - O_2 gázelegyben (videó, ugrás a forgatókönyvére) lejátszódó kémiai reakciókat. Ehhez a reakciórendszerhez csak néhány további reakciót kell adni, hogy leírjuk a nedves szénmonoxid (videó, ugrás a forgatókönyvre) égését. Ha a szén-monoxid égési reakcióihoz néhány további reakciót adunk, megkapjuk a tüzelőanyagban szegény metán-oxigén elegy égési mechanizmusát, további reakciók hozzáadásával pedig rendre etán, propán, bután stb. égési mechanizmust kapunk. A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai tehát olyanok, mint egy hagyma vagy egy Matrjoska-baba: legbelül a hidrogén-oxigén rendszer reakciói vannak, és ahhoz egy-egy újabb, elemi reakciólépésekből álló héjat adva újabb, egyre nagyobb molekulák oxidációját leíró mechanizmusokat kapunk (2.21. ábra).



2.21. ábra A magas hőmérsékletű alkánoxidáció reakciómechanizmusai egymásba ágyazódnak

A hidrogén-oxigén reakció (videó, ugrás a forgatókönyvre) bruttó egyenlete olyan egyszerű, hogy általában ez az első kémiai egyenlet, amit az általános iskolai tanulóknak felírnak:

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

Az 1930-as években kezdték el vizsgálni, hogy egy adott hőmérsékletű és nyomású hidrogén-oxigén elegy felrobban-e (videó, ugrás a forgatókönyvre)? A meglepő eredményt a 2.22. ábra mutatja.



2.22. ábra Sztöchiometrikus hidrogén-oxigén elegy robbanási határai a hőmérséklet és a nyomás függvényében. A függőleges vonal 750 K hőmérséklethez tartozik. Az ábra forrása Pilling és Seakins reakciókinetika tankönyve [58]

A 2.22. ábra fordított S alakú görbéjét a következő mechanizmussal lehet értelmezni [58]:

R1	$H_2 + O_2 \rightarrow .H + .HO_2$	láncindítás
R2	$.H + O_2 \rightarrow .OH + :O$	láncelágazás
R3	$.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$	láncfolytatás
R4	$:O + H_2 \rightarrow .OH + .H$	láncelágazás
R5	$.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$	láncvégződés*
R6	$.H \rightarrow fal$	láncvégződés
R7	$: O \rightarrow fal$	láncvégződés
R8	$.OH \rightarrow fal$	láncvégződés
R9	$.HO_2 + H_2 \rightarrow .H + H_2O_2$	láncindítás*
R10	$2:HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	láncvégződés
R11	$H_2O_2 + M \rightarrow 2 .OH + M$	láncindítás
R12	$.HO_2 \rightarrow fal$	láncvégződés

A rendszer viselkedését a legérdekesebb állandó 750 K hőmérsékleten, 0 torrtól növekvő nyomásokon vizsgálni. Ezeket a nyomás növekedésével változó körülményeket az ábrán függőleges egyenes mutatja. Vegyük észre, hogy a nyomástengely logaritmikus, tehát egy-egy újabb jellegzetes küszöbnyomás eléréséhez általában egy-két nagyságrenddel kell növelni a nyomást.

Homogén hidrogén-oxigén gázelegyben a fő lánckezdő lépés, hogy a H_2 és O_2 molekulák ütköznek egymással, és az R1 reakcióban .H és .H O_2 gyökök keletkeznek. A hőmérséklet növekedésével az ütközések egyre nagyobb hányada vezet ilyen reakcióhoz. A .H O_2 gyök reaktivitása kicsi a .H gyökhöz képest. A .H gyökök az R2 reakcióban át tudnak alakulni .OH és :O. gyökökké.

Ha olyan alacsony a nyomás, hogy a gázrészecskék (tehát molekulák vagy gyökök) ütközései közötti átlagos távolság (a közepes szabad úthossz) hasonló, mint a reakcióedény mérete, akkor a gyökök jelentős része a falon megkötődik, és emiatt láncreakció nem tud kialakulni. Ez az első robbanási határ alatti tartomány. Fontos megjegyezni, hogy a küszöbnyomás értéke függ a reakcióedény méretétől, alakjától és a falának minőségétől.

Az első és második robbanási határ között 750 K hőmérsékleten homogén elegyben robbanás játszódik le. A láncrobbanás központi reakciója az R2 reakció, mely .OH és :O gyököket állít elő. Az R4 reakcióban az :O gyök .H és .OH gyökökké alakul, a keletkező .OH gyökök pedig az R3 reakcióban visszaalakulnak .H gyökké. Lehet úgy tekinteni a hidrogénoxidáció reakcióit, hogy a .H a legfontosabb gyök, és az abból keletkező .OH és :O gyökök azonnal vissza tudnak alakulni .H gyökké. Ha a fenti reakciósorozat reakcióit összeadjuk látható, hogy minden .H gyökből gyorsan három .H gyök keletkezik a reakciósorozat végbemenetelével:

R2	$H + O_2 \rightarrow .OH + :O$	
R3	$.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$	
R4	$:O + H_2 \rightarrow .H + .OH$	
R3	$.OH + H_2 \rightarrow .H + H_2O$	
	+	
	$\mathbf{.H} + \mathrm{O}_2 + 3 \mathrm{H}_2 \rightarrow 3 \mathbf{.H} + 2 \mathrm{H}_2 \mathrm{O}$	

A szimuláció eredményeként kapott 2.23. ábra mutatja, hogy amíg bőségesen van H₂ és O₂, addig a .H koncentrációja közel exponenciálisan növekszik. A robbanás későbbi szakaszában a H₂ és O₂ koncentrációja már kisebb, emiatt a .H gyök keletkezési sebessége az R3 és R4 reakciók során csökken. Ha a .H koncentrációja már elég nagy, akkor a gyökök rekombinációja (pl. a .H + .OH = H₂O reakcióban) gyors. A két hatás eredőjeként a .H gyök koncentrációja folyamatosan csökken az időben. Hosszabb idő elteltével a H₂, O₂ és .H koncentrációja nullához tart, és a kiindulási anyagokból H₂O lesz.



2.23. ábra A kiindulási anyagok, a végtermék és a .H gyök koncentrációjának változása az időben sztöchiometrikus hidrogén-oxigén elegy robbanása során

Ha a nyomást tovább növeljük, a gázelegy nem fog felrobbanni. Ennek a meglepő eredménynek az oka az R5 és R12 reakciók:

R5
$$.H + O_2 + M \rightarrow .HO_2 + M$$
R12 $.HO_2 \rightarrow fal$

Az R5 reakció a nagyon reaktív .H gyököt kis reaktivitású .HO₂ gyökké alakítja át, ez a gyök pedig az R12 reakciólépésben a falon megkötődik. Az R5 reakcióban az "M" tetszőleges ütközőpartnert jelenthet. Egy hidrogén-levegő elegyben az ütköző részecske leggyakrabban N₂, H₂, O₂ vagy H₂O-molekula, de bármely más, az elegyben jelenlevő részecske (.H, .OH, :O, .HO₂, H₂O₂) is lehet. Az ütközőpartner részecske (amit szoktak "harmadik testnek" is nevezni) kémiailag nem változik meg. Az R5 reakciólépés sebessége növekszik az "M" koncentrációjával, tehát a nyomással, emiatt egy küszöbnyomás (a 2. robbanási határ) felett ez a reakció kerül előtérbe. Az R5 és R12 reakciók tehát eltávolítják a gázelegyből az igen reaktív .H gyököket, és emiatt a gázelegy nem robban fel.

Érdemes az R2 és R5 reakciókat egyetlen rendszernek tekinteni és együtt vizsgálni. A két reakció összetartozása a 2.24. ábra alapján érthető meg. A .H gyök és az O₂ molekula reaktív ütközésekor egy forgásilag és rezgésileg gerjesztett .HO₂ részecske keletkezik. A folyamat sebességi együtthatója k_1 . Ez a gyök vagy visszaalakul .H és O₂ anyagfajtákká, vagy elbomlik .OH és :O gyökökre (R2 reakció), vagy pedig ütközésekkel stabilizálódik (R5 reakció). A visszaalakulás sebességi együtthatója $k_2(E)$, az elbomlás sebességi együtthatója pedig $k_3(E)$. Az ütközések során változik (általában csökken) a gerjesztett .HO₂ gyök energiaszintje, és ha az kellően alacsony lesz, akkor már nem tud egyik irányba sem tovább alakulni. A $k_2(E)$ és $k_3(E)$ jelölésekben a zárójelbe tett *E* betű azt mutatja, hogy ezeknek a sebességi együtthatóknak az értéke függ a .HO₂ gyök energiaszintjétől.



2.24. ábra .H és O_2 részecskék ütközésekor létrejött, gerjesztett .H O_2 részecske vagy visszaalakul, vagy elbomlik .OH és :O gyökökre, vagy ütközésekkel stabilizálódik. A $k_2(E)$ és $k_3(E)$ sebességi együtthatók nagysága függ a .H O_2 részecske *E* energiájától. A sárga mezőben levő "+M", valamint a felfelé és lefelé mutató sárga nyilak arra utalnak, hogy a .H O_2 gyök energiája változhat (tehát a gyök az energialétrán fel és le mozoghat), ha bármilyen részecskével ütközik

Az R2 és R5 reakciók sebességét az alábbi egyenletekkel számíthatjuk:

$$v_2 = k_2[.H] [O_2]$$

 $v_5 = k_5[.H] [O_2]$

ahol k_5' egy nyomásfüggő, látszólagosan másodrendű sebességi együttható, amely a megfelelő k_5^0 és k_5^∞ alacsony, illetve magas nyomású határértékből számítható ki. A k_2 , k_5^0 és k_5^∞ sebességi együtthatók értékét adott *T* hőmérsékleten a $k = AT^n \exp(-E/RT)$ kiterjesztett Arrhenius-egyenlettel lehet számítani, míg a k_5' értéke adott nyomáson (tehát adott M koncentrációnál) a következő egyenletekkel számítható, ahol a P_r mennyiség neve redukált nyomás.

$$P_r = \frac{k_{\rm g}^{\rm M}}{k_{\rm s}^{\infty}}$$
$$k_{\rm s} = k_{\rm s}^{\infty} \left(\frac{P_r}{1 + P_r}\right)$$

Tekintsük a reakciók Arrhenius-paramétereit [59] és [60] alapján: az R2 reakció Arrhenius-paraméterei: $A = 3,003 \cdot 10^{10}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹, n = 0,965, E/R = 6158 K; az R5 reakció alacsony nyomású határérték sebességi együtthatója Arrhenius-paramétere: $A = 7,856 \cdot 10^{18}$ cm⁶ mol⁻² s⁻¹, n = -1,100, E/R = 0 K, míg a megfelelő magas nyomású határérték Arrhenius-paraméterek: $A = 4,65 \cdot 10^{12}$ cm³ mol⁻¹ s⁻¹, n = 0,44, E/R = 0 K. Ezeket a sebességi együtthatókat felhasználva a 2.25. ábra és a 2.26. ábra adódik. A 2.25. ábra azt mutatja, hogy állandó hőmérsékleten (itt a 2.21. ábra függőleges vonalának megfelelő hőmérsékleten) a nyomás növekedésével az R2 és R5 reakciók közötti arány eltolódik az R5 reakció irányába, tehát a termék elsősorban a kis reaktivitású .HO₂ gyök lesz.

Igaz-e minden esetben, hogy magasabb hőmérsékleten a kémiai reakciók gyorsabbak? Ez összetett reakciórendszerekre sokszor nem igaz (erre példa lesz a szénhidrogének alacsony hőmérsékletű oxidációja), de gyakran még elemi reakciókra sem igaz. Az R5 reakció sebességi együtthatója például csökken a hőmérséklet növekedésével, míg az R2 reakcióé növekszik. Mint a 2.26. ábra mutatja, a két görbe T = 1000 K hőmérséklet közelében metszi egymást, ha a nyomás p = 1 atm. A küszöbértéknél alacsonyabb hőmérsékleten nem következik be robbanás, mert ezen a hőmérsékleten a láncelágazást indító R2 reakció lassú, a lánclezáró R5 reakció pedig gyors. Ha azonban a hőmérséklet 1000 K feletti, akkor éppen fordítva a láncelágazást indító R2 reakció gyors, a lánclezáró R5 reakció pedig lassú és bekövetkezik a láncrobbanás.



2.25. ábra Az R2 (H+O₂→OH+O)és R5 (H+O₂→HO₂) reakciók k₂ és k₅' sebességi együtthatóinak nyomásfüggése *T*= 750 K hőmérsékleten (N₂ ütközőpartner feltételezésével)



2.26. ábra Az R2 (H+O₂ \rightarrow OH+O) és R5 (H+O₂ \rightarrow HO₂) reakciók k_2 és k_5' sebességi együtthatóinak hőmérsékletfüggése p=1 atm nyomáson

Ha állandó 750 K hőmérsékleten tovább növeljük a nyomást, újra robbanási tartományba jutunk a harmadik robbanási határ átlépésével. Ebben a tartományban fontos, hogy az R9 és R10 reakciókban a .HO₂ gyökök H₂O₂dá alakulhatnak, a hidrogénperoxid pedig a nyomásfüggő R11 reakcióban, magas nyomáson gyorsan elbomlik, és nagy reaktivitású .OH gyököt termel.

Noha a hidrogén égése az egyik első olyan kinetikai rendszer volt, amely mechanizmusának főbb lépéseit korán felderítették, ezt a reakciót napjainkban is intenzíven vizsgálják. Ennek oka a hidrogén reakciómechanizmusának nagy gyakorlati jelentősége. A legnagyobb hordozórakéták, mint a Saturn V, az Enyergija és az űrsiklók fő hajtóművei mind hidrogénnel és oxigénnel üzemeltek. Hidrogén gyakran keletkezik ipari balesetek során és a hidrogén – levegő elegy gyulladási határainak pontos ismerete szükséges ahhoz, hogy a létrejövő gázelegy robbanását elkerüljék. A globális felmelegedés csökkentése érdekében korlátozni kell a széndioxid légkörbe jutását. Ennek egyik módja lehet a hidrogénnek, mint üzemanyagnak és tüzelőanyagnak a fokozott alkalmazása. A fenti okok mellett a hidrogén égése vizsgálatának fő oka, hogy pontosabban meg akarják ismerni a hidrogén égési mechanizmusában szereplő elemi reakciók sebességi paramétereit. Mint hamarosan látni fogjuk, ezek az elemi reakciók a szénmonoxid és minden szerves anyag magas hőmérsékletű égésénél jelentős szerepet játszanak.

Az utóbbi 10 évben több kutatócsoport, egymástól függetlenül közölt újabb és újabb reakciómechanizmusokat a hidrogén égésének leírására (l. például [61], [62], [63], [64]). Ezek a mechanizmusok ugyanazokat a reakciólépéseket tartalmazzák, de az alkalmazott sebességi paraméterek egymástól különbözők, emiatt az egyes mechanizmusokkal különböző szimulációs eredményeket lehet számítani. A fenti 12 reakciólépés csak a folyamatok minőségi megértéséhez elegendő, a mérési adatok mennyiségi leírása 26 elemi reakcióból álló részletesebb reakciómechanizmust kíván meg.

Az eddigiekben mindig csak homogén robbanásokról volt szó, de a vázlatos reakciómechanizmus és a 2.26. ábra alapján az egydimenziós hidrogénláng terjedése is könnyen megérthető. Egy nagy térfogatot képzeletben megtöltünk sztöchiometrikus hidrogén-oxigén eleggyel, majd ezt a teret homogénnek tekintett rétegekre osztjuk fel úgy, hogy a legszélső rétegben már lezajlott a reakció (itt magas a hőmérséklet és magasak a gyökkoncentrációk), míg kezdetben a többi rétegben a gázelegy szobahőmérsékletű és a gyökkoncentrációk nullák. A láng terjedését (animáció, ugrás a forgatókönyvre) a hődiffúzió és a gyökök diffúziójának együttes hatása okozza. A .H gyökök gyorsan (a többi gyöknél gyorsabban) diffundálnak a legszélső rétegből a mellette levő gázrétegbe, de ekkor még nem következik be robbanás, mert a hideg gázrétegbe érkező .H gyökök nem reaktív .HO₂ gyökké alakulnak az R5 reakcióban (2.26. ábra). A szélső gázelegy azonban felmelegíti a mellette levő gázréteget, ekkor már az oda diffundáló .H gyökök az R2 reakcióval láncrobbanást váltanak ki, és ebben a rétegben is megnövekszik a hőmérséklet és a gyökkoncentráció. Ez kiváltja a mellette levő gázréteg felmelegését, majd felrobbanását is, és így a lángfront képes továbbhaladni. Semmiképpen nincs szó arról, hogy az eredetileg homogén reakcióelegy egyszerre robbanna fel. Viszonylag lassú a lángfront terjedése, mert a

sebességmeghatározó a szomszédos gázréteg felmelegedése a küszöbhőmérsékletnél magasabb hőmérsékletértékre.

A lángok terjedése lényegében azonos a 2.3.4. pontban leírt reakciófront terjedéssel, amikoris a gerjeszthető rendszerben az autokatalizátor diffúziója határozta meg a reakciófront terjedését. A lángok esetén a hődiffúziónak és legalább egy gyök diffúziójának is be kell következnie.

A száraz szén-monoxid nem ég, és a $2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$ reakció nem játszódik le, ha a kiindulási reakcióelegy nem tartalmaz valamilyen formában hidrogént. Azt tapasztalták ugyanakkor, hogy ha a szén-monoxid-oxigén elegy akár nyomnyi mennyiségben is tartalmaz vizet, hidrogént, vagy valamilyen szénhidrogént, akkor élénk égési reakció játszódik le. A nedves szén-monoxid égése (videó, ugrás a forgatókönyvre) során a reakció kezdetekor keletkező .H gyökök mennyisége a fenti, R2, R3, és R4 reakciók során megnövekszik és ezzel az .OH gyökök koncentrációja is megnő. A CO elsősorban az alábbi reakcióval alakul át szén-dioxiddá:

R12
$$CO + .OH = CO_2 + .H$$
 láncfolytató

Ez a láncfolytató lépés a gyökök számát a reakcióelegyben nem csökkenti, a keletkező .H gyök pedig az R2, R3, és R4 reakciók útján gyorsan visszaalakul .OH gyökké. Ez az oka annak, hogy a szén-monoxid-oxigén elegy robbanásához elegendő nyomnyi mennyiségű hidrogén jelenléte is.

A metán égésének leírásához csak folytatni kell a hidrogén és a szén-monoxid égésének leírását. Ha a metánoxigén elegy tüzelőanyagban szegény, akkor a következő reakciók játszódnak le.

Az első lépés a . CH $_3$ gyök keletkezése CH $_4$ -ból. Homogén robbanásnál ez következő reakciólépések útján valósul meg:

R13	$CH_4 + O_2 \rightarrow .CH_3 + .HO_2$	láncindítás
R14	$CH_4 + M \rightarrow .CH_3 + .H + M$	láncindítás

Metánlángnál a CH3 gyökök fő forrása a metánmolekula reakciója a szomszédos gázrétegből diffundáló .H gyökkel:

R15
$$CH_4 + .H \rightarrow .CH_3 + H_2$$

Az R13 - R15 reakciókban keletkező .CH3 gyök reagál és formaldehid keletkezik belőle:

R16	$.CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3O. + :O$	
R17	$CH_{3}O. + M \rightarrow CH_{2}O + .H + M$	
R18	$.CH_3 + :O \rightarrow CH_2O + .H$	

A következő lépés .CHO keletkezése CH2O-ból:

R19	$CH_2O + .H \rightarrow .CHO + H_2$	
R20	$CH_2O + .OH \rightarrow .CHO + H_2O$	

CO keletkezése .CHO-ból:

R21	$\rm CHO + .H \rightarrow \rm CO + \rm H_2$	

R22
$$CHO + M \rightarrow CO + .H + M$$

R23 $CHO + O_2 \rightarrow CO + .HO_2$

CO₂ keletkezése CO-ból:

R24
$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

A oxidációs lánc tehát a következő anyagfajtákon keresztül megy végbe: CH_4 , CH_3 , CH_2O , CHO, CO, CO_2 . Ezekben az anyagfajtákban a szén oxidációs száma rendre -4, -3, 0, +1, +2 és +4, tehát a reakció előrehaladása során egyre oxidáltabb anyagfajták keletkeznek.

A fenti folyamatokban az átalakulást általában a kis gyökök (.H, .OH, :O) reakciói idézik elő, ezek a gyökök pedig autokatalitikus folyamatban az R2, R3 és R4 reakciók során keletkeznek.

Sztöchiometrikus és tüzelőanyagban gazdag lángban a fenti reakciók mellett az úgynevezett "C2-reakciólánc" játszódik le, aminek az első lépése az etán keletkezése:

R25
$$2 \operatorname{CH}_3 \rightarrow \operatorname{C}_2\operatorname{H}_6$$

A keletkező etán H-atommal reagálva továbbalakul:

R26	$C_2H_6 + .H \rightarrow .C_2H_5 + H_2$	
R27	$.C_2H_5 + .H \rightarrow C_2H_4 + H_2$	
R28	$C_2H_4 + .H \rightarrow .C_2H_3 + H_2$	
R29	$.C_2H_3 + .H \rightarrow C_2H_2 + H_2$	

Az R26 - R29 reakciókhoz hasonló hidrogénelvonó reakciósorozatban vehetnek részt az .OH és :O gyökök is. Végül minden esetben etin (acetilén) keletkezik, amely elbomlik:

R30
$$C_2H_2 \rightarrow 2$$
 .CH

A keletkező .CH gyökből CO majd CO₂ lesz.

A fenti reakciósorozat már leírja az etán magas hőmérsékletű égését is. Hasonló reakciólépéseket lehet felírni a több szénatomot tartalmazó szénhidrogének magas hőmérsékletű égésének leírásához.

3.6.3. 2.3.6.3. Égés alacsony hőmérsékleten

Ha a kezdeti hőmérséklet nagyjából 900 K alatti, akkor a szénhidrogén-oxigén elegy nem képes a fenti reakciólépések útján felrobbanni, mert ekkor a hidrogén-oxigén elemi reakciók nem tudnak elágazó láncreakcióban elegendő mennyiségben gyököket termelni. Nagy volt a meglepetés amikor kiderült, hogy a metánon kívül a többi alkán alacsonyabb hőmérsékleten is képes elágazó láncreakcióban oxidálódni. Az ehhez kapcsolódó jelenséget lángok esetén hideg lángnak hívják, ha pedig a "hideg gyulladás" a hőmérséklet emelkedésével átmegy a szokásos magas hőmérsékletű gyulladási folyamatba, a kettőt együtt kétlépcsős gyulladásnak nevezik.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció kémiai érdekességnek tűnik csupán, valójában azonban az autógyárak érdeklődésének középpontjában áll. Ha ugyanis Diesel-olaj–levegő elegyet megfelelően gyorsan összenyomnak, akkor a kompresszióhő okozta hőmérsékletemelkedés először beindítja a Diesel-olaj alacsony hőmérsékletű oxidációját, ami átmegy a Diesel-olaj magas hőmérsékletű égésébe. A benzinmotorok esetében az

alacsony hőmérsékletű gyulladás egy nem kívánt jelenség, amely a motorok úgynevezett kopogását okozza. Kopogás esetén a forró hengerben a friss benzin-levegő elegy is képes begyulladni az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidációs mechanizmussal, még mielőtt a gyertyával indított lángfront odaérne. A kopogás megakadályozása fontos szempont autómotorok és motorhajtó üzemanyagok tervezésénél.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjait a 2.27. ábra foglalja össze.



2.27. ábra Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció főbb reakcióútjai

A legjellemzőbb reakciókat [65] nyomán a propán példáján követjük. A reakciók számozása megfelel a 2.27. ábra szerinti számozásnak.

(1) Lánckezdés:

Propán-levegő elegyben a lánckezdő lépés a következő, nagyon lassú reakció:

$$CH_3CH_2CH_3 + O_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2. + .HO_2$$

A reakció során később OH-gyökök keletkeznek, és azok gyorsabban termelik a propilgyököt:

 $CH_3CH_2CH_3 + .OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2. + H_2O$

(2) Alkil-peroxi gyökök keletkezése az alkilgyökökből:

 $CH_3CH_2CH_2. + O_2 = CH_3CH_2CH_2OO.$

(3) Alkilhidroperoxid keletkezése:

 $CH_3CH_2CH_2OO. + .HO_2 \rightarrow CH_3CH_2OOH + O_2$

(4) Az alkilhidroperoxid elbomlik és OH-gyök keletkezik:

$$CH_3CH_2CH_2OOH \rightarrow CH_3CH_2CH_2O. + .OH$$

A (3) és (4) reakciók a kevéssé reaktív .HO₂ gyököt nagyon reaktív .OH gyökké alakítják át, és így gyorsítják az oxidációs folyamatot.

(5) HO2-gyök és alkén is képződhet az alkilperoxi gyökökből:

$$CH_3CH_2CH_2OO. \rightarrow .HO_2 + CH_3CH=CH_2$$

(6) A *belső (intramolekuláris) hidrogénatom-absztrakció* (hidrogénatom-lehasítás) a reakciólánc legfontosabb lépése. Ennek során az OO. csoport megszerzi a szénhidrogén-lánc egyik hidrogénatomját, például:

$$CH_3CH_2CH_2OO. = .CH_2CH_2CH_2OOH$$

A reaktáns feletti számok a lánc atomjainak hagyományos számozását mutatják. Ennek megfelelően ez egy 1,5hidrogénatom-átadás, aminek során az átmeneti állapot egy hattagú gyűrű (animáció, ugrás a forgatókönyvre). Lehetséges az is, hogy az .OO-csoport a 4-es szénatomról vesz le egy hidrogént:

$$CH_3CH_2CH_2OO. \rightarrow CH_3C_HCH_2OOH$$

Ez egy 1,4-hidrogénatom-átadás, aminek során az átmeneti állapotban öttagú gyűrű keletkezik. A 2.28. ábra bemutatja az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapotát.



2.28. ábra Az 1,4- és 1,5-hidrogénatom-átadás átmeneti állapota

Az 1,3-hidrogénatom-átadás jelentősége sokkal kisebb, és nagyon ritka az 1,n-hidrogénatom-átadás, ha n>5. Ennek okát többféleképpen lehet megvilágítani.

Az egyszerűen érthető magyarázat szerint az öttagú és a hattagú gyűrűkben kicsi a gyűrűfeszülési energia, így ezek kialakulása viszonylag kis energiát igényel. Négytagú gyűrű képződéséhez (ami az 1,3-átmenetnek felelne meg) már jelentős energia kell, ezért ez a reakció nagyon lassú. Ez azonban nem indokolja, miért kevés az 1,6- és 1,7-átmenet, hiszen a megfelelő gyűrűfeszülési energiák itt is kicsik, tehát az ezeknek megfelelő gyűrűk keletkezése is kis energiabefektetést igényel. Ez utóbbinak az az oka, hogy az alkilperoxi-gyök láncának véletlen mozgása során az OO csoporton levő párosítatlan elektron egyre kisebb eséllyel találkozik távolabbi szénatomhoz kapcsolódó hidrogénatommal, tehát a hidrogénatom leszakítása nagy távolságról egyre kevésbé valószínű.

A fejlett fizikai kémiai gondolkodású olvasó számára a magyarázat az, hogy a kis gyűrűs átmeneti állapot a viszonylag nagy energiagát miatt kevésbé kedvezményezett, míg a nagy gyűrűs átmeneti állapot elérését az átmeneti állapotot jellemző nagy entrópiájú konfiguráció nehezíti meg.

Végül egy magyarázat **élénk fantáziájú emberek** számára. A kecskénk egy kötéllel van kikötve, és bár odadobtunk neki egy káposztát, de azt nem látja a sűrű gazban (2.29. ábra). Rövid vagy hosszú kötél esetén találja-e meg biztosabban a káposztát? Ha a kötél túl rövid és nem engedi a kecskét a káposztához, akkor a kecske éhen marad (energiagát). Ha kötél több száz méteres, akkor lehet hogy sok bolyongás után sem találja meg a kecske a káposztát (entrópiagát).

Látható, hogy az intramolekuláris hidrogénabsztrakció sebessége nagyon függ a szénhidrogén szerkezetétől. Ha egy szénhidrogénnek hosszú egyenes lánca van (pl. *n*-heptán), akkor kevés hidrogénatom van az OO-csoport számára elérhető közelségben, és a hidrogénátadási reakciólépés lassú. Ha a szénhidrogén erősen elágazó (pl. izooktán), akkor sok hidrogénatom kerülhet a .OO-csoport közelébe úgy, hogy 5- vagy 6-tagú gyűrű keletkezik az átmeneti állapotban, emiatt a reakció gyors lesz.

Az üzemanyagok kopogási tulajdonsága az üzemanyag-elegyet alkotó szerves vegyületek minőségétől és koncentrációjától függ. A 95-ös oktánszámú benzin kopogási tulajdonságai megegyeznek egy 95 mól% izooktánból és 5 mól% n-heptánból álló elegy kopogási tulajdonságaival. Az üzemanyagok oktánszámát kísérletileg határozzák meg, és jelenleg nem lehet az összetétel alapján kiszámítani, mert a 2.27. ábra bemutatott összes reakciólépés sebessége jelentős mértékben és pontosan nem ismert módon függ a megfelelő szerves molekula szerkezetétől.



2.29. ábra Kecske és káposzta sűrű gazban

(7) – (8) A keletkező alkil-hidroperoxi gyök elbomolhat HO_2 és alkén (7), vagy OH-gyök és egy O-heterociklusos vegyület (8) termékek keletkezése mellett:

 $.CHCH_2CH_2OOH \rightarrow .HO_2 + CH_3CH=CH_2$

 $.CHCH_2CH_2OOH \rightarrow .OH + oxetán$

Mivel a HO₂-gyök igen kevéssé reaktív nagyjából 900 K alatt, a (7)-es reakció lánczáró lépésnek tekinthető, míg a (8)-as reakció a reaktív OH-gyök keletkezése miatt láncfolytató. E két reakció relatív sebessége jelentősen befolyásolja a különféle szénhidrogének gyulladási idejét.

(9) Az alkil-hidroperoxi gyök reagálhat molekuláris oxigénnel:

 $.CHCH_2CH_2OOH + O_2 = .OOCHCH_2CH_2OOH$

(10) *Második belső hidrogénatom-elvonás:* A létrejövő újabb .OO-csoport is képes egy hidrogénatomot leszakítani a molekula belsejéből, a (6) reakcióhoz hasonló módon:

 $.OOCH2CH_2CH_2OOH = HOOCH_2CH_2.CHOOH$

A termékmolekulán jelöltük, hogy az oxigénatom melletti szénatomra került a párosítatlan elektron.

(11) OH-gyök kihasadással átalakul a keletkezett molekula és egy keto-hidroperoxid keletkezik:

 $HOOCH_2CH_2.CHOOH \rightarrow HOOCH_2CH_2CHO + .OH$

(12) A keto-hidroperoxid elbomlik és újabb OH gyök keletkezik:

```
HOOCH_2CH_2CHO \rightarrow .OCH_2CH_2CHO + .OH
```

Az utolsó két reakciólépés összesen 2 OH gyököt termel, ami végül is az egész (1)-(12) reakcióláncot elágazó láncú láncreakcióvá teszi. Ez lehetővé teszi a szénhidrogén–levegő elegyek felrobbanását 900 K alatti hőmérsékleten is.

Az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció legérdekesebb jelensége a negatív hőmérsékleti együtthatójú (angolul: negative temperature coefficient, NTC) tartomány létezése. Adiabatikus körülmények között megmérték a sztöchiometrikus, homogén, p = 13,5 bar nyomású n-heptán–levegő elegy felrobbanásáig eltelt időt az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. Ez az úgynevezett gyulladási idő nagyjából 10 ezredmásodpercről 0,1 ezredmásodpercre csökken (tehát az elegy reakcióképessége növekszik), ha a hőmérséklet 650 K-ről 1300 K-re növekszik (2.30. ábra). Azt találták azonban, hogy az elegy reakcióképességének növekedése nem monoton, az oxidációs reakció sebessége csökken a \approx 750 K – \approx 900 K hőmérséklet növekedésével egyre gyorsabb az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén-oxidáció. Ennél magasabb hőmérsékleten azonban (\approx 750 K – \approx 900 K) a 2.27. ábra szerinti (2), (6), (9), és (10) egyensúlyi reakciók a reaktánsok felé tolódnak el, és emiatt a (11) és (12) láncelágazáshoz vezető reakciók sebessége lecsökken. Nagyjából 900 K felett a magas hőmérsékletű, a .H + O₂ = .OH + :O reakciólépésen alapuló láncelágazásos reakció veszi át a főszerepet a n-heptán oxidációjában, amelynek hőmérsékletűggése újból pozitív.



2.30. ábra Sztöchiometrikus, p = 13,5 bar nyomású n-heptán-levegő elegy gyulladási ideje az elegy kezdeti hőmérsékletének függvényében. A mérési adatok forrása Ciezki és Adomeit cikke [66]

A negatív hőmérsékleti együtthatójú (NTC) tartomány létezésének több érdekes következménye van. Adiabatikus rendszerben 650 K-től indulva a hőmérséklet előbb lassan növekedik, majd a hőmérséklet hirtelen megszalad. A hőmérséklet 750 K felett újra lassan növekszik, majd 900 K felett újra felgyorsul a hőmérséklet növekedése. Ezt a jelenséget kétlépcsős gyulladásnak nevezik. Megfelelően beállított hőelvonás esetén egy n-heptán–levegő rendszer sokáig tartósan 750 K körül, az alacsony hőmérsékletű oxidáció tartományában tartható.

3.6.4. 2.3.6.4. Nitrogénoxidok képződése

A nitrogénoxidok közül nitrogén-monoxid (NO) és dinitrogén-oxid (N₂O) keletkezhet égési folyamatok során. Nitrogén-dioxid (NO₂) közvetlenül nem keletkezik égések során, de a légkörbe kijutva a NO gyorsan oxidálódik NO₂-dá (l. a 2.3.7.2. alpontot). A N₂O üvegház-hatású gáz, emiatt cél lenne a kibocsátásának csökkentése. Közvetlenül még több kárt okoz a légkörbe kerülő NO, hiszen ez a fotokémiai szmog képződéséhez szükséges egyik anyag. A savas eső egyik fő alkotórésze is a főképpen NO-ból keletkező HNO₃.

Az égések során a NO alapvetően öt úton keletkezhet [67]:

1. Termális, avagy Zeldovics-féle NO-képződés:

Magas hőmérsékleten a következő reakciók útján keletkezik a NO:

$$N_2 + O = N + NO$$

 $N + O_2 = NO + O$
 $N + OH = NO + H$

Ezt a reakcióutat Jakov Boriszovics Zeldovics javasolta 1939-ben, és sokáig ezt tartották az égési NO-képződés egyetlen módjának. Az első reakció aktiválási energiája nagy, emiatt ez a reakció csak magas hőmérsékleten számottevő. A lángfront mögött kellőképpen magas a hőmérséklet, és itt az O-atom koncentráció is nagy, emiatt itt gyors a Zeldovics-féle NO-képződés.

2. Prompt, avagy Fenimore-féle NO-képződés:

Fenimore 1971-ben kísérletileg kimutatta [68], hogy szénhidrogén lángokban a lángfront előtt is sok NO képződik. Az így talált NO előbb jelent meg, mint arra a Zeldovics-féle reakciók alapján számítottak, ezért ezt az utat prompt (hirtelen) NO-képződésnek nevezték el. Az utóbbi években tisztázták, hogy a kulcsreakció a következő:

$$N_2 + CH = NCN + H$$

A keletkező NCN gyors reakciólépéseken keresztül végül NO-dá alakul. Ilyen reakciók például a következők:

$$NCN + O_2 = NO + NCO$$

 $NCO + O = NO + CO$

A prompt NO-képződés magas hőmérsékleten sokkal lassabb, mint a termális NO-képződés, azonban közepes hőmérsékleten, szénhidrogénben gazdag lángokban ez a fő NO-képződési út.

3. NO képződése N₂O-on keresztül:

A következő reakciólépések során a levegő nitrogénjéből N2O keletkezik:

$$N_2 + O + M = N_2O + M$$
$$N_2 + OH + M = N_2O + H + M$$
$$N_2 + HO_2 + M = N_2O + OH + M$$
$$N_2 + O_2 + M = N_2O + O + M$$

A keletkező N₂O egy része a légkörbe jut, másik részéből NO keletkezik:

$$O + N_2O = 2 NO$$

 $H + N_2O = NO + NH$
 $NH + O = NO + H$

Tüzelőanyagokban szegény és alacsony hőmérsékletű lángokban fontos ez a reakcióút, mert itt a termális és a prompt NO-képződés szerepe is kicsi. Az N₂O keletkezési reakciólépések sebessége és így fontossága is jelentősen növekszik a nyomás növekedésével. Emiatt ez a reakcióút fontos nagy nyomású égési rendszerekben.

4. NO képződése NNH-n keresztül:

Egy további NO-képződési reakcióút kezdete a levegő nitrogénjének reakciója H és OH gyökökkel:

$$N_2 + H = NH + N$$

 $N_2 + OH = NH + NO$
 $N_2 + H = NNH$
 $N_2 + OH = NNH + O$

A keletkező NNH és NH gyökökből végül NO keletkezik:

$$NNH + O = NO + NH$$

 $NH + O = NO + H$

Ez a reakcióút fontos olyan körülményeknél, ahol a kis gyökök (O, H, OH) koncentrációja nagy.

5. NO képződése a tüzelőanyag nitrogénjéből:

A szén és a kőolaj sok szerves nitrogénvegyületet (aminok, N-heterociklusok) tartalmazhatnak. Ezek nitrogéntartalmának jelentős része végül a levegőbe kerül NO formájában. A szén és a kőolaj égésénél keletkező NO-nak akár 50-80%-a is származhat a tüzelőanyagban levő szerves nitrogénvegyületekből.

Látható, hogy számos úton keletkezhet NO az égések során. Szerencsére több olyan kémiai módszer is van, amivel a NO visszaalakítható N_2 -né még az égetőberendezésen belül, vagy a füstgázban. Néhány ilyen módszer a következő:

a) A kazán felső részében levő forró gázokba metánt kevernek, és a keletkező CH, CH_2 és CH_3 gyökök hatására a NO redukálódik. Ezt a NO-csökkentési eljárást szekvenciális vagy lépcsős tüzelésnek hívják.

b) NO átalakítása N2-né heterogén katalizátor felületén (pl. katalizátoros autókban).

c) NO redukálása úgy, hogy ammóniát adnak a füstgázhoz ("Thermal De-NOx" folyamat). Ennek kulcslépései:

 $NH_3 + OH = NH_2 + H_2O$

$$NO + NH_2 = N_2 + H_2O$$

A folyamat bruttó egyenlete:

$$4 \text{ NO} + 4 \text{ NH}_3 + \text{O}_2 = 4 \text{ N}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

Az eltávolítandó NO-dal azonos mólarányban kell tehát az ammóniát adagolni kis oxigénfeleslegnél, és a folyamatban rendkívül környezetbarát módon csak N_2 és víz keletkezik.

Az utóbbi évtizedben csaknem minden égési berendezésnél (autómotorok, kazánok) elkezdték alkalmazni a NOkibocsátás csökkentésének valamilyen módját, emiatt ezeknek a berendezéseknek a működése most már sokkal kevésbé terheli a környezetet.

3.7. 2.3.7. A légkör kémiája

E pont témája a légkör kémiája. Az itt leírtak többsége minden ember általános műveltségének része kell, hogy legyen, már csak azért is, mert hetente jelennek meg hírek az újságokban és az internetes portálokon az ózonlyukról és a városok levegőszennyezettségéről. Ezek a hírek csak a légkörkémia alapvető folyamatainak ismeretében érthetők meg.

A Föld légköre több, jelentősen eltérő jellemző hőmérsékletű, nyomású és kémiai összetételű zónára osztható [69]. A Föld felszínétől 7-20 km magasságig tart a troposzféra. A réteg magassága a földrajzi szélességtől függ, a sarkok felett a legalacsonyabb, az egyenlítő felett a legmagasabb. A troposzférában a hőmérséklet a magassággal csökken, mert a hő fő forrása a földfelszín által elnyelt napsugárzás. Magyarországon például a jellemző felszíni hőmérséklet tavasszal kb. 17 °C (290 K) és ez 15 km magasságig kb. -53 °C-ra (220 K) csökken. Mivel a troposzférában a meleg levegő van alul, a hideg levegő pedig felül, a troposzférát a gyors függőleges keveredés jellemzi.

A sztratoszféra a troposzféra tetejétől a Föld felszínétől számított kb. 50 km magasságig tart. A sztratoszférában a hő forrása az, hogy a sztratoszféra legfelsőbb rétegeiben az ózonmolekulák elnyelik a nap rövidebb hullámhosszú ultraibolya (UV) sugárzását, ezzel az ózonmolekulák rezgési-forgási energiaállapotai gerjesztődnek, és ez az energia végül a gáz hőenergiájává alakul. Ez a hőforrás növekszik a magasság növekedésével, hiszen a sztratoszféra magasabb rétegeiben az UV-sugárzás intenzitása nagyobb, mivel annak még csak kisebb része nyelődött el. A sztratoszférában emiatt a hőmérséklet növekszik a magassággal, jellemzően -53 °C-tól (220 K) -3 °C-ig (270 K).

A Föld légkörének további, magasabban fekvő rétegei is vannak, amelyekkel itt most nem foglalkozunk, mert a mindennapi emberi életre a troposzféra és a sztratoszféra kémiai folyamatai vannak a legnagyobb hatással.

3.7.1. 2.3.7.1. A sztratoszféra kémiája

A sztratoszféra kémiája viszonylag egyszerű, mert a bioszféra által a felszínen kibocsátott nagyobb szerves vegyületek nem tudnak feljutni jelentősebb mennyiségben a sztratoszférába. A sztratoszféra kémiáját emiatt a kis szervetlen vegyületek reakciói határozzák meg.

Gordon M. B. Dobson angol kutató 1924-ben az Oxfordi Egyetemen javasolt egy módszert a légkör teljes ózonmennyiségének mérésére. Talált egy olyan UV-hullámhosszat (305 nm) a Nap spektrumában, ahol a légköri ózon erősen elnyeli az UV-fényt és egy ahhoz közeli másik hullámhosszat is (325 nm), ahol az ózon fényelnyelése elhanyagolható. A két hullámhosszon mért földfelszíni fényerősség különbségéből, ismerve az ózon elnyelését a két hullámhosszon, kiszámítható a légköri ózon teljes mennyisége. Ennek a hagyományos mértékegysége a Dobson-egység (DU); 100 DU megfelel annak, ha a vizsgált levegőoszlopban 1 mm vastagságban tiszta ózon lenne 0 °C hőmérsékleten és 1 atm nyomáson. A Föld légkörének átlagos ózonmennyisége 300 DU körül van, tehát a légkör összes ózontartalma 0 °C-on és 1 atm-án a Föld felszínét kb. 3 mm vastagságban borítaná be. Ha egy adott időpontban e két hullámhosszon mérik a napfény elnyelését, akkor az észlelés pontjából a Nap irányába eső légoszlopban határozható meg az ózon mennyisége. Ha több órán keresztül, változó napsugár-beesési szög mellett végzik a méréseket, akkor kiszámítható az ózonkoncentráció változása a magassággal. Dobson mérései szerint (amit később ballonos mérésekkel is igazoltak) a légköri ózon döntő része a sztratoszférában, 15-30 km magasságban helyezkedik el úgy, hogy egy köztes magasságnál maximuma van.

Sydney Chapman angol geofizikus 1930-ban javasolta azt a reakciómechanizmust, ami alapvető magyarázatot adott az ózonprofil észlelt maximumára a sztratoszférában:

R1	$O_2 + hv \rightarrow O + O$	<i>k</i> 1	λ<242 nm
R2	$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$	<i>k</i> 2	
R3	$O_3 + hv \rightarrow O + O_2$	<i>k</i> 3	λ<1150 nm,
R4	$O + O_3 \rightarrow 2 O_2$	<i>k</i> 4	

A Nap ultraibolya sugárzásának hatására (az egyenletben hv a sugárzás fotonját jelöli) az oxigénmolekula két oxigénatomra bomlik. A magassággal az ultraibolya sugárzás erőssége növekszik, emiatt az R1 fotokémiai reakció sebessége is növekszik. Nagy magasságban az R2 reakció sebessége viszont kicsi, mert az O₂ és M koncentrációja is kicsi. Itt M tetszőleges légköri részecskét (molekula, gyök, atom) jelöl, emiatt M koncentrációja a nyomással arányos. Egy köztes magasságban az O-atom koncentrációja nagy (mert az R1 reakció gyors), valamint O₂ és M koncentrációja is nagy, tehát az R2 reakció sok ózont termel. A sztratoszféra alján hiába nagy [M], az R2 reakció sebessége kicsi, mert az O-atom koncentráció kicsi. Az R1 reakció ugyanis itt lassú, mert a nagyenergiájú ultraibolya sugárzás nagyrészt már a magasabb rétegekben elnyelődött. Mindezek következtében az ózonkoncentrációnak maximuma van köztes magasságban. Az ózonkoncentráció a nap folyamán közel állandó minden magasságban, mert nappal a keletkezési és fogyási reakciók egymással egyensúlyban vannak, míg éjszaka, napfény hiányában ózon nem keletkezik és nem is bomlik el.

Amikor meghatározták a fenti Chapman-mechanizmusban szereplő reakciók sebességi együtthatóit kiderült, hogy a mechanizmus alapján számított ózonmaximum a valódi, mért ózonmaximumnál mintegy kétszer nagyobb. Ennek az az oka, hogy az ózont az alábbi, korábban nem ismert katalitikus reakciók is bontják:

R5
$$O_3 + X \rightarrow XO + O_2$$
R6 $XO + O \rightarrow X + O_2$

E két reakció eredője $O+O_3 \rightarrow 2O_2$, tehát a katalitikus reakciók hatása olyan, mintha az R4 reakció sebességi együtthatója sokkal nagyobb lenne. A fenti X-szel jelölt anyag lehet OH gyök, NO molekula, H-, Cl- vagy Bratom. Az ózon keletkezésének és lebomlásának vizsgálatában elért eredményekért 1995-ben Paul J. Crutzen, Mario J. Molina és F. Sherwood Rowland kémiai Nobel-díjat kapott.

A legfontosabb ózonbontó anyag a klóratom. A Cl-atomok a következő katalitikus reakciókban bontják az ózont:

R7	$O_3 + Cl \rightarrow ClO + O_2$	
R8	$ClO + O \rightarrow Cl + O_2$	

A halogénezett szénhidrogének közé tartozó kloro-fluoro-karbonok (az úgynevezett CFC-vegyületek) korábban nagy mennyiségben jutottak a légkörbe. Ezeket az anyagokat ugyanis széles körben alkalmazták, többek között mint hűtőszekrények és légkondícionálók hűtőközegét, aeroszolos palackok hajtógázaként és tűzoltószerként. Ezek a vegyületek a troposzférában nem reagálnak el, viszont emiatt jelentős mennyiségük feljutott a sztratoszférába is, ahol a rövid hullámhosszú (λ <230 nm) ultraibolya sugárzás hatására elbomlanak, és klóratomok keletkeznek belőlük. Az R7 és R8 reakciók egy láncreakció láncfolytató lépései. Sztratoszférikus körülményeknél a klóratomot fogyasztó (lánczáró) lépések sebessége kicsi, emiatt a kinetikai lánchossz nagyon nagy. Ennek megfelelően egy klóratom akár százezer ózonmolekulát is elbonthat, mielőtt kevésbé reaktív vegyületté alakulna. A hetvenes években Molina és Rowland voltak az elsők, akik felhívták a figyelmet arra, hogy az emberi tevékenység következtében egyre nagyobb mennyiségben kerülnek a légkörbe olyan anyagok, amelyek elősegíthetik a katalitikus ózonbontást, és az emiatt csökkenő sztratoszférikus ózonmennyiség egyre kevésbé szűri ki a Nap káros ultraibolya sugárzását. A legnagyobb károkat okozó anyagoknak a CFC-vegyületeket és a többféle emberi forrásból is származó dinitrogén-oxidot jelölték meg.

Joseph Charles Farman angol kutató és munkatársai az antarktiszi brit kutatóállomáson éveken keresztül rendszeresen mérték az ózon légköri mennyiségét a Dobson-féle módszerrel. 1985-ben egy cikket jelentettek [70] meg arról, hogy az antarktiszi tavasz kezdetén minden évben jelentősen lecsökken a légkör ózontartalma. Ezt a jelenséget ózonlyuknak nevezték el. Az ózonlyuk kialakulását nem lehetett a fenti homogén katalitikus ózonbontással megmagyarázni. Az 1990-es években született csak meg a részletes magyarázat [71], miszerint az Antarktisz feletti ózonlyuk kialakulásában szerepet játszanak a sztratoszférikus, salétromsavtrihidrát-kristályokat tartalmazó felhők. Az ózonlyuk-jelenség magyarázatához figyelembe kellett venni nitrogén- és klórvegyületeknek a salétromsavtrihidrát-kristályok felületén lejátszódó heterogén reakcióit és a sztratoszféra gázfázisú reakcióti is. Mindkét reakciótípusban a fotokémiai és termikus reakciók is fontosnak bizonyultak.

Az ózonlyuk-jelenség felfedezése felgyorsította a CFC-vegyületek gyártásának és felhasználásának nemzetközi korlátozását. A korlátozás legfontosabb lépése az 1987-es Montreáli Jegyzőkönyv volt, amit több hasonló, egyre szigorúbb nemzetközi megállapodás követett. Ezek hatására az 1990-es évek közepétől megfigyelhető a CFC-vegyületek koncentrációjának csökkenése a sztratoszférában. Mivel e vegyületek élettartama nagyon hosszú (akár több száz év) a sztratoszférában, a koncentrációjuk csökkenése is lassú, de várhatóan 2080-ra a globális ózonszint visszatér az 1950-es évekbeli értékekre.

3.7.2. 2.3.7.2. A troposzféra kémiája

A troposzféra kémiájában a következő reakciók játszanak kulcsszerepet:

R9	$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$	λ<425 nm
R10	$O + O_2 \rightarrow O_3$	
R11	$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$	

A fenti reakciók következtében egyensúlyi troposzférikus ózonkoncentráció alakulhat ki. Az O₃ termelésének sebességmeghatározó lépése (l. a 2.5.2. pontot) az R9 reakció. Ha az ózon keletkezési és fogyási sebessége egymással egyenlő, akkor az R9 és R11 reakciólépések sebessége azonos, tehát $k_9[NO_2] = k_{11}[NO][O_3]$. Ezekből következik, hogy az egyensúlyi ózonkoncentrációt az alábbi egyenlettel számíthatjuk:

$$\left[\mathbf{O}_{3}\right] = \frac{k_{9}}{k_{11}} \frac{[NO_{2}]}{[NO]} \tag{2.27}$$

Az ózon egy kis hányada a napfény hatására elbomlik, és szingulett gerjesztett oxigénatom keletkezik, amit O(¹D)-vel vagy O^{*}-al szokás jelölni:

R12
$$O_3 + hv \rightarrow O_2 + O^*$$

A szingulett oxigén reagál a troposzférában nagy mennyiségben jelen levő vízgőzzel és OH-gyök keletkezik:

R13
$$O^* + H_2O \rightarrow 2 OH$$

Az OH-gyök a legfontosabb anyagfajta a troposzférában; a troposzféra tisztítójának is nevezik. Az OH-gyök minden szerves anyaggal gyorsan reagál, és hidrogénatom-elvonási reakcióban a megfelelő szerves gyök keletkezik. Például, ha RH egy alkánt jelöl, akkor .R alkilgyök keletkezik, amely a levegő O_2 molekulájával alkilperoxi-gyököt képez:

R14
$$RH + .OH \rightarrow .R + H_2O$$
R15 $.R + O_2 \rightarrow .RO_2$

Ha az OH-gyök szén-monoxiddal reagál, akkor .HO2 hidroperoxi-gyök keletkezik:

R16
$$CO + .OH \rightarrow .H + CO_2$$
R16 $.H + O_2 \rightarrow .HO_2$

A hidroperoxi-gyök és a szerves peroxigyökök képesek oxidálni a troposzféra NO molekuláit:

R18
$$NO + .HO_2 \rightarrow NO_2 + .OH$$
R19 $NO + .RO_2 \rightarrow NO_2 + .RO$

A keletkező .RO alkoxi-gyök szintén nagyon reakcióképes, és emiatt a szerves anyagok a légkörben több lépésen keresztül végül szén-dioxiddá és vízzé alakulnak. Ezek a szerves anyagok lehetnek természetes eredetűek (ilyen például a növények fotoszintézisének termékeként nagy mennyiségben keletkező izoprén), míg más részük emberi eredetű (autók kipufogógáza, kőolajipar, biomassza égetés). A légkörbe kerülő illékony szerves anyagok (angolul: volatile organic compounds, VOC) 85-90%-a természetes, 10-15%-a emberi eredetű. A légkörbe kerülő NO mintegy 70%-a emberi eredetű.

Az R18 és R19 reakciók egy gyors útját jelentik a NO \rightarrow NO₂ átalakulásnak. Ezek a reakciók lecsökkentik a [NO]/[NO₂] arányt és ezzel megnövelik az O₃ koncentrációját (l. a (2.27) egyenletet az egyensúlyi ózonkoncentráció számítására). Ez a hatás azonban a lassú szerves reakciók miatt nem azonnal, hanem kis késleltetéssel jelentkezik.

A 2.31. ábra bemutatja, hogyan változik a NO, NO₂ és O₃ koncentrációja a nap folyamán egy városból kiinduló légcellában. A reggeli gépjárműforgalom sok NO-ot juttat a levegőbe, aminek hatására hirtelen nagyon magas lesz a NO koncentrációja. Az R11 reakció következtében azonban a NO koncentráció gyorsan csökken és kis késéssel megjelenik egy csúcs a NO₂ koncentrációjában. Ahogyan erősödik a napsütés, növekszik az OH-gyökök koncentrációja (R12–R13 reakciók) és megindul a CO és a szerves anyagok oxidációja (R14–R19 reakciók). Ennek eredményeképpen kora délutánig az ózon koncentrációja növekszik, majd a napsugárzás erősségének (és így az R9 reakció sebességének) csökkenésével az ózonkoncentráció csökkenni kezd. E hatások eredőjeként tehát maximuma lesz az ózon koncentrációjának.

A levegőbe közvetlenül kibocsátott szennyezőanyagokat elsődleges szennyezőanyagoknak, míg a légkörben kémiai reakciókkal ezekből keletkező anyagokat másodlagos szennyezőanyagoknak nevezik. A 2.31. ábra NO és NO₂ koncentrációgörbéjén látható a délutáni csúcsforgalom hatása is.



2.31. ábra A NO, NO₂ és O₃ koncentrációk jellemző változása a nap folyamán egy városból induló légcellában. Az ózon maximumának jellemző nagysága 60-120 ppb

Tételezzük fel, hogy egy városban gyenge, 10 km/h sebességű szél fúj. Ekkor a reggeli csúcsforgalomban (7:00) a levegőbe kerülő NO és szénhidrogén szennyezőkből a kémiai reakciók hatására 9 órával később és 90 kilométerrel távolabb, mintegy délután 16:00-ra keletkezik az ózonkoncentráció maximuma. A városi elsődleges légszennyezés tehát gyakran a várostól szélirányban nagyobb távolságban okoz nagy másodlagos szennyezőanyag koncentrációkat. Forgalmas városokban általában nincsen nagy ózonkoncentráció maximum, mert a gépjárművek NO kibocsátása a keletkező O₃ nagy részét eltávolítja.

A 2.32. ábra a délutáni ózonkoncentráció maximumának értékét (ppb) mutatja, mint a légcellában a reggeli NO_x koncentráció ($[NO_x]=[NO]+[NO_2]$) és a reggeli illékony szerves anyag (VOC) koncentráció függvényét. A VOC koncentrációja ppbC-ben, tehát egymilliárd részecskére eső szénatom-számban van megadva. A ppbC értéket úgy kapjuk meg, ha a ppb-ben megadott szerves anyag koncentrációt megszorozzuk a szerves molekulák átlagos szénatom-számával. Az ózonképződés akkor a legnagyobb, ha a reggeli $[NO_x]$:[VOC] arány nagyjából 1:10. Ha a reggeli légcellában sok a VOC és kevés a NO_x (jobb alsó sarok), akkor úgynevezett NO_x -korlátos állapot van, tehát ekkor az NO_x koncentrációja szab határt a keletkező ózon koncentrációjának. Ilyenkor a VOC kibocsátás akármilyen változtatása teljesen hatástalan, míg az NOx kibocsátás növelése délutáni ózonkoncentráció növekedést okoz. Ha reggel sok az NO_x és kevés a VOC a levegőben (bal felső sarok), akkor úgynevezett VOC-korlátos állapotról beszélünk, tehát az O_3 délutáni koncentráció növekedést okozhat, ugyanakkor az NO_x kibocsátás kis korlátozása még növeli is a bajt (tehát a délutáni ózonkoncentráció). Ez a példa is mutatja, hogy a környezetvédelmi intézkedéseket természettudományos alapon kell megtervezni. Ha a természettudományi ismereteket nem használják fel, akkor a jól hangzó és esetleg komoly gazdasági hatásokkal járó környezetvédelmi intézkedés hatástalan, vagy akár még káros is lehet.





4. 2.4. Elektrokémiai reakciók

4.1. 2.4.1. Elektródfolyamatok kinetikája

Az elektrokémia elkerülhetetlen része mindennapi életünknek. Gondoljunk csak a szárazelemmel működő elemlámpára, a gombelemmel működő karórára, az újratölhető Li-ion akkumulátorral működő mobiltelefonra vagy a gépkocsik ólomakkumulátorral történő indítására. A GPS-eket kiszolgáló műholdak is "némák" lennének az ún. napelemek nélkül. Az emberiség egyre növekvő energiaigényének forradalmi megoldását többek között az ún. tüzelőanyag-celláktól várjuk. Terjedőben vannak a szerves és szervetlen elektrokémiai szintézisek mind laboratóriumi, mind ipari méretekben. Alapvető elméleti és gyakorlati jelentőségű és fontosságú tehát az elektrokémiai folyamatok sebességét befolyásoló tényezők minél részletesebb megismerése.

A legtöbb elektrokémiai jelenség lényege az elektród (legtöbbször fém) és az ionokat tartalmazó oldat (legtöbbször elektrolit) határán, az ún. *elektromos kettősrétegben* lejátszódó összetett folyamat, amit röviden *elektródfolyamatnak* nevezünk. Ebben a fejezetben azokkal az elvekkel és módszerekkel ismerkedünk meg, amelyekkel jellemezni tudjuk az oxidálható és redukálható – összefoglaló néven *elektroaktív* – részecskék elektronleadásának és elektronfelvételének sebességét, azaz az *elektródfolyamatok kinetikáját*.



2.33. ábra Az elektromos kettősréteg kialakulásának egyszerű modellje

Az elektromos kettősréteg szerkezete igen összetett, és számos elmélet született annak leírására, hogy miként változik az elektromos potenciál miközben képzeletben folyamatosan távolodunk az elektródtól az oldat belseje felé. Tárgyalásunk szempontjából azonban most elegendő csak annyit felidézni a 2.33. ábra segítségével, hogy az elektród pozitív töltésű lesz az őt körülvevő oldathoz képest, ha a vele érintkező oldatban csökken a kationok koncentrációja (bal oldali ábra, ahol a nyíl a kationok oldatból történő eltávozását jelzi) vagy ellenkezőleg, az elektród felülete negatív töltésű lesz az őt körülvevő oldathoz képest, ha az oldatban nő a kationok koncentrációja (jobb oldali ábra, ahol a nyíl a kationok oldatbál történő vándorlását jelzi). A töltésszeparációt eredményező egyensúlyi folyamat irányát az szabja meg, hogy a fém moláris szabadentalpiája kisebb-e vagy nagyobb-e, mint a vizsgált kation kémiai potenciálja az oldatban. Bennünket azonban most nem az egyes elektródok termodinamikai egyensúlyi állapota érdekel, hanem az, hogy az elektródon vagy annak közelében milyen fizikai-kémiai változások következnek be és milyen sebességgel akkor, ha az elektródok összekapcsolt rendszerén (az elektromos cellán) áram halad át vagy éppen ellenkezőleg a cella (elem) áramot termel. Röviden: célunk az *elektródfolyamatok sebességének* leírása.

Az elektródfolyamatok sebességét – a legegyszerűbben – a külső áramkörben mérhető árammal (I) jellemezhetnénk. Mivel az elektródok mérete változó lehet, ezért az összehasonlíthatóság érdekében az elektródfolyamatok sebességét inkább az egységnyi felületen áthaladó árammal, az ún. áramsűrűséggel (j) fogjuk jellemezni. Az áramsűrűség (j = I/A, ahol A az elektród felülete) és a felületegységre vonatkoztatott reakciósebesség (v) között egyszerű összefüggés írható fel:

j = nFv	
,	(2.28)

ahol *n* a töltésátviteli folyamatban résztvevő elektronok száma, F = 96485 C mol⁻¹ pedig a Faraday-állandó. Gyakorlati okok miatt a *j* áramsűrűség értékét jellemzően mA/cm² egységben, a felületegységre vonatkoztatott *v* reakciósebesség értékét pedig mmol/(cm² s) egységben szoktuk megadni.

Egy elektródfolyamat azonban nem egy, hanem több elemi részlépésből áll; valójában olyan összetett *heterogén, határfelületi redoxireakció*, melyben meghatározó szerepe lehet az anyag- és töltéstranszportnak, az adszorpciónak és a felület szerkezeti átalakulásának is. Az elemi lépések közül a legfontosabb a *töltésátmenet*, melynek során ionok vagy elektronok részvételével töltésátlépés történik az egyik fázisból a másikba. Ezért az egyszerű heterogén folyamatok jól ismert kinetikai tárgyalásához képest azt is figyelembe kell venni, hogy az elektrolitban kialakuló potenciálgradiens hogyan befolyásolja a töltött részecskék transzportját, s így az elektródfolyamat bruttó sebességét.

Példaként a 2.34. ábra a stacionárius anódos áramsűrűség (j) értékét mutatja az elektródpotenciál (E) függvényében a legegyszerűbb, egyelektronos elektrooxidációs modellreakció esetében, amelyet a (2.29) egyenlet ír le.

1

$$\operatorname{Red}^{-} e^{-} \to \operatorname{Ox}$$
(2.29)

Feltételezzük, hogy az oldatban csak az egyik komponens (Red⁻) van jelen és a termék visszaalakulási sebessége elhanyagolható.



2.34. ábra Az áramsűrűség (*j*) változása az elektródpotenciál (*E*) függvényében a (2.29) legegyszerűbb elektrooxidációs reakció esetében; tartományok: (a) végtelen ellenállás, (b) aktiválási kinetika, (c) kevert kinetika, (d) anyagtranszport kinetika; az áramsűrűség maximális értéke (j_L) az ún. diffúziós határáramsűrűség

A pontozott vonallal megrajzolt görbe annak felelne meg, ha az elektródreakció nem csak a (b) szakaszban lenne sebességmeghatározó (ahol tisztán az aktiválási kinetika jellemző), hanem a teljes potenciáltartományban. A kevert kinetikai tartományban (a görbe (c) szakasza), az anyagtranszport sebessége már "összemérhetővé" válik a töltésátlépési reakció sebességével, míg végül a nagy potenciál értékeknél az elektródfolyamat sebességét már egyértelműen csak a lassú diffúzió sebessége szabja meg (a görbe (d) szakasza). Az áramsűrűség így kialakuló maximális értékét diffúziós határáramsűrűségnek (j_1) nevezzük.

Ha mindkét komponens jelen van az oldatban, és a redoxireakció reverzíbilis,

$$Ox + ne^- \Rightarrow \text{Red}^{n-}, \tag{2.30}$$

akkor az eredő áramsűrűség (*j*) a 2.35. ábra szaggatott vonallal jelzett görbéje szerint változik, amely az anódos (a) és katódos (c) részáramsűrűségek különbsége.


2.35. ábra A (2.30) reverzíbilis redoxirendszer polarizációs görbéje (j), az anódos (a) és katódos (c) részáramsűrűségek. E_e az egyensúlyi potenciál, E_{1/2} az ún. féllépcső-potenciál

A katódon lejátszódó redukciós folyamat (felső nyíl) reakciósebességét (v_{red}) illetve az anódon lejátszódó oxidációs folyamat (alsó nyíl) reakciósebességét (v_{ox}) az elsőrendű kinetika szerint lejátszódó heterogén folyamatok sebességi egyenlete valamint az áramsűrűség és a reakciósebesség közötti (2.28) egyenlet alapján a következőképpen adhatjuk meg:

$$v_{\rm red} = k_{\rm c}[Ox] = |j_{\rm c}|/(nF)$$
 (2.31)
 $v_{\rm ox} = k_{\rm a}[{\rm Red}] = j_{\rm a}/(nF)$ (2.32)

ahol k_c és k_a a katódos ill. anódos részreakció sebességi állandója (cm s⁻¹), [Ox], [Red] az elektroaktív részecske oxidált ill. redukált formájának felületi koncentrációja (mmol cm⁻³), j_c és j_a pedig a katódos és anódos áramsűrűség (mA cm⁻²). Az elektródfolyamat eredő sebessége a

$$v = v_{\rm red} - v_{\rm ox} = k_{\rm c}[Ox] - k_{\rm a}[Red] = |j_{\rm c}|/(nF)$$
(2.33)

egyenlettel számítható. Az eredő áramsűrűség az anódos és katódos részáramsűrűségek különbsége (lásd 2.35. ábra) :

$$j = j_{a} - |j_{c}| = nFk_{a}[\text{Red}] - nFk_{c}[\text{Ox}].$$
(2.34)

A redoxireakciók sebességi együtthatóinak potenciálfüggése a következő egyenletekkel írható le (ezt később majd részletesebben indokoljuk):

$$k_{c} = k_{s} \exp\left[-\alpha_{c} n f \left(E - E^{\circ}\right)\right]$$

$$k_{a} = k_{s} \exp\left[\alpha_{a} n f \left(E - E^{\circ}\right)\right]$$
(2.36)

ahol k_s a töltésátviteli reakció standard sebességi együtthatója (cm s⁻¹), α_c és α_a a katódos és anódos folyamat ún. átlépési tényezője, E° az elektródreakció formális potenciálja, f = F/(RT) pedig egy gyakran alkalmazott összevont mennyiség (értéke szobahőmérsékleten 38,92 V⁻¹). Egyensúlyban, amikor $E = E_e$ és az eredő áramsűrűség értéke nulla ($j_e = 0$), akkor a (2.34)-(2.36) egyenletek alapján a következő egyenlet írható fel:

$$nFk_{s}[\text{Red}]\exp\left[\alpha_{a}nf\left(E_{e}-E^{\circ}\right)\right] = nFk_{s}[\text{Ox}]$$
(2.37)

Tekintve, hogy az átlépési tényezőkre $\alpha_c + \alpha_a = 1$ a (2.37) egyenlet az alábbi egyenletté egyszerűsödik:

$$\exp\left[nf\left(E_{e}-E^{\circ}\right)\right] = \frac{[0x]}{[\text{Red}]},\tag{2.38}$$

amely egyszerű átalakítással tulajdonképpen az egyensúlyi elektrokémiából már ismert Nernst-egyenletet eredményezi:

$$E_{\rm e} = E^{\rm o} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\rm Ox]}{[\rm Red]}$$
 (2.39)

Megnyugtató, hogy az elektródfolyamatok kinetikájára vonatkozó megfontontolásainkkal is ugyanazt az összefüggést kaptuk az egyensúlyi állapotra vonatkozóan, amit korábban egyszerű termodinamikai megfontolásokkal vezettünk le. Mivel az egyensúly dinamikus, az anódos és katódos részáramsűrűségek azonosak:

$$j_{a} = |j_{c}| = j_{0}$$
 (2.40)

ahol j_0 az ún. csereáramsűrűség. Ha feltételezzük, hogy az elektroaktív részecske oxidált és redukált formájának azonos a felületi koncentrációja, [Ox] = [Red] = c, akkor a (2.37) és (2.38) egyenletek alapján a csereáramsűrűség értékére a következő egyszerű összefüggést kapjuk:

$$\boldsymbol{j}_0 = \boldsymbol{n} \boldsymbol{F} \boldsymbol{k}_{\mathrm{s}} \boldsymbol{c} \tag{2.41}$$

Ha az egyensúlyi potenciáltól eltérő potenciált alkalmazunk, akkor ún. *túlfeszültséget* (η) hozunk létre ($\eta = E$ -*Ee*) Természetesen, ekkor $j_a \neq |j_c|$ és így $j \neq 0$. Stacionárius esetben az eddig megismert összefüggések alapján az eredő áramsűrűség értékét az ún. *Erdey-Grúz-Volmer-egyenlettel* adhatjuk meg, mely az *elektródfolyamatok kinetikai leírásának alapegyenlete*:

$$j = j_0 \{ \exp[(1 - \alpha_c) nf \eta] - \exp[-\alpha_c nf \eta] \}.$$
(2.42)

Ezt az egyenletet az angol nyelvű szakirodalomban *Butler-Volmer-egyenletnek* nevezik. A (2.42) egyenlet tulajdonképpen a polarizációs görbe (pl. 2.35. ábra) egyenlete olyan körülmények között, amikor a sebességmeghatározó folyamat a töltéshordozó (elektroaktív) részecske fázishatáron való átlépése. A (2.42) egyenlet alapján egyszerűen megállapíthatjuk, hogy minél kisebb j_0 , annál nagyobb túlfeszültség kell ahhoz, hogy a reakció aktiválási gátját lecsökkentsük, és a töltésátlépési reakció mérhető sebességgel játszódjon le.

Kis túlfeszültségnél ($\eta \ll 0.01$ V) az exponenciális tagokban szereplő $f\eta \ll 1$, s így a (2.42) egyenlet az $e^{x}=1+x+\dots$ összefüggés felhasználásával könnyen sorbafejthető (linearizálható):

$$j = j_0 \{ 1 + (1 - \alpha_c) n f \eta + \dots - (1 - \alpha_c n f \eta + \dots) \}$$
(2.43)

A (2.43) egyenlet azt a megfigyelést írja le, hogy az áramsűrűség arányos a túlfeszültséggel, azaz kis túlfeszültségek esetén az elektród úgy viselkedik, mint egy elsőfajú vezető (az összefüggés nagyon hasonló az Ohm-törvényhez). A (2.43) egyenletből egyszerű átalakítással az elektródra jellemző ún. töltésátlépési (charge transfer) ellenállást kapjuk:

$$R_{\rm ct} = \frac{\eta}{j} = \frac{1}{j_0 n f} = \frac{RT}{n F j_0}$$
(2.44)

Amikor a túlfeszültség kis pozitív érték, akkor az áram anódos (j > 0, ha $\eta > 0$). Amikor a túlfeszültség kis negatív érték, akkor az áram katódos (j < 0, ha $\eta < 0$). A (2.43) egyenletet kicsit másként átrendezve kapjuk, hogy:

$$\eta = \frac{j}{j_0 n f} = \frac{RTj}{n F j_0}.$$
(2.45)

A (2.45) egyenlet alapján azt a túlfeszültséget (potenciálkülönbséget) számíthatjuk ki, amelyet biztosítani kell akkor, ha egy adott áramsűrűséget (reakciósebességet) akarunk fenntartani valamilyen külső forrás segítségével.

Ha egy elektródon nagy a túlfeszültség ($|\eta| >> (0,118/n)V$), akkor a (2.42) egyenlet valamelyik tagja elhanyagolhatóvá válik a másikhoz képest, mert értéke kisebb lesz, mint a másik 1 %-a. (Az egyenlőtlenségben szereplő állandó értéke a T = 298,15K, $\alpha = 0,5$ esetet feltételezve a következőképpen adódik: 0,118V = $\ln(10)RT/(\alpha F)$.) Nagy negatív túlfeszültségnél (ami a katódot jelenti egy elektrolizáló cellában), az első exponenciális tag elhanyagolásával a (2.46) egyenletet kapjuk:

$$j = j_c = -j_0 \exp[-\alpha_c n f \eta]$$
(2.46)

amiből

$$\ln(-j) = \ln|j_{\rm c}| = \ln j_0 - \alpha_{\rm c} n f \eta$$
(2.47)

Nagy pozitív túlfeszültségnél (ami az anódot jelenti egy elektrolizáló cellában), a második exponenciális tag elhanyagolásával a (2.42) egyenletből a

$$j = j_a = j_0 \exp[((1 - \alpha_c) n f \eta]$$
(2.48)

egyenletet kapjuk. Ebből pedig

$$\ln j = \ln j_{a} = \ln j_{0} + \alpha_{a} n f \eta$$
(2.49)

Az áramsűrűség logaritmusának (2.47) ill. (2.49) alapján történő ábrázolását a túlfeszültség függvényében az ún. *Tafel-ábrázolásnak* nevezzük (2.36. ábra).





A Tafel-ábrázolás alapján az α_c , α_a átlépési tényezők értékét az egyenesek meredekségéből, a j_0 csereáramsűrűséget pedig az $\eta = 0$ helyre extrapolált tengelymetszetből határozhatjuk meg. E paraméterek

ismerete teszi lehetővé, hogy mennyiségileg is jellemezni tudjuk az elektródfolyamatok kinetikáját különböző körülmények között.

Az ún. átlépési tényezőket a redoxireakciók sebességi állandóinak potenciálfüggését leíró (2.35) és (2.36) egyenletekben vezettük be. Ha egy elektroaktív részecske redoxireakcióban vesz részt, akkor annak először részlegesen deszolvatálódnia kell, majd át kell haladnia a kettősrétegen s végül elektron leadása vagy felvétele miatt módosítania kell hidrátburkát. Ehhez hasonlóan az elektród felületén lévő részecskének (ionnak vagy molekulának) le kell válnia a felületről, majd a kettősrétegen keresztül az oldat belsejébe kell jutnia. E folyamatok aktiválási energia igényét figyelembe véve, a katódos és anódos reakciók sebességi együtthatóit az aktivált komplex elmélet alapján – általánosan – a következőképpen írhatjuk fel:

$$k = B \exp\left[-\Delta^{\dagger} G/(RT)\right], \qquad (2.50)$$

ahol $\Delta^{\ddagger}G$ aktiválási szabadentalpia, *B* pedig egy sebességi együttható dimenziójú (cm s⁻¹) állandó. A (2.50) egyenletet alkalmazva a (2.34) egyenletben az áramsűrűségre a következő kifejezést kapjuk:

$$j = nFB_{a}[\text{Red}]\exp\left[-\Delta^{\dagger}G_{a}/(RT)\right] - nFB_{c}[O_{a}]$$
(2.51)

A töltésátlépés modern elmélete szerint a katódos és anódos folyamat aktiválási szabadentalpiája

$$\Delta^{\dagger}G_{c} = \Delta^{\dagger}G_{c}(0) + \alpha_{c}F\Delta\phi, \qquad (2.52)$$
$$\Delta^{\dagger}G_{a} = \Delta^{\dagger}G_{a}(0) - (1 - \alpha_{c})F\Delta\phi, \qquad (2.53)$$

ahol $\Delta^{\dagger}G_{c}(0)$ a katódos folyamat aktiválási szabadentalpiája arról a helyről, amely megfelel a potenciálkülönbség nélküli állapotnak (a kettősréteg külső Helmholtz-féle síkja), $\Delta^{\dagger}G_{a}(0)$ az anódos reakció aktiválási szabadentalpia a kettősréteg belső Helmholtz-féle síkjáról induló folyamatban, $\Delta\phi$ az elektród és az oldat Galvani-potenciálkülönbsége, $0 < \alpha_{c} < 1$ pedig a katódos átlépési tényező. Ha ez utóbbi értéke zérushoz közeli, akkor az átmeneti állapot a reaktánsra (oxidált részecske), ha pedig egyhez közeli, akkor a termékre (redukált részecske) hasonlít. A valóságban az átmeneti állapot leggyakrabban a két szélső helyzet között van, azaz $\alpha_{c} \sim$ 0,5. A (2.52) és (2.53) egyenleteket behelyettesítve az áramsűrűségre vonatkozó (2.51) egyenletbe, a következő egyenletet kapjuk:

$$j = nFB_{a}[\text{Red}]\exp\left[-\Delta^{\dagger}G_{a}(0)/(RT)\right]\exp\left[(1-\alpha_{c})f\Delta\phi\right]$$
(2.54)

ahol f = F / (RT). A (2.34) egyenlet alapján könnyen azonosíthatjuk az anódos és katódos áramsűrűségeket. Ha feltételezzük, hogy az elem egyensúlyban van, akkor a Galvani-potenciálok $\Delta \phi$ különbsége éppen az árammentes E_e egyensúlyi cellapotenciállal lesz azonos, és írhatjuk, hogy

$$j_{a} = nFB_{a}[\text{Red}]\exp\left[-\Delta^{\dagger}G_{a}(0)/(RT)\right]\exp\left[\left(\frac{j_{c}}{m}\right)^{2}\right] + nFB_{c}[\text{Ox}]\exp\left[-\Delta^{\dagger}G_{c}(0)/(RT)\right]\exp\left[\frac{j_{c}}{m}\right] + nFB_{c}[\text{Ox}]\exp\left[-\Delta^{\dagger}G_{c}(0)/(RT)\right] + nFB_{c}[$$

ahol j_0 a korábban definiált csereáramsűrűség. Ha a cella áramot termel, akkor

$$\Delta \phi = E_{\rm e} + \eta, \tag{2.57}$$

i.

s így a (2.54) egyenlet alapján

$j_{a} = j_{0} \exp[(1-\alpha_{c})f\eta]$	(2.58)
$ j_{\rm c} = j_0 \exp[-\alpha_{\rm c} f \eta]$	(2.59)

Ezzel tulajdonképpen – a töltésátlépés modern elmélete és a kinetikában általánosan alkalmazott aktivált komplex elmélete alapján – ismét eljutottunk a korábban empirikus alapon megfogalmazott (2.42) *Erdey-Grúz-Volmer-egyenlethez*, az elektródfolyamatok kinetikai leírásának alapegyenletéhez.

A 2.34. ábra szerinti polarizációs görbe jól mutatja, hogy nagyon nagy túlfeszültségnél a (2.42) egyenlet már nem érvényes, mert ebben a szakaszban a sebességmeghatározó lépés már nem az aktiválási kinetika szerint lejátszódó töltésátlépés, hanem az anyagtranszport. Az áramsűrűség egy határértéket ér el (ún. diffúziós határáram-sűrűség):

$$j_L = \frac{nFDc}{\delta},\tag{2.60}$$

ahol *D* az elektroaktív részecske diffúziós együtthatója, *c* az oldatbeli koncentrációja, δ pedig az oldat belseje és a külső Helmholtz-féle réteg közötti, ún. Nernst-féle diffúziós réteg vastagsága (jellemzően 0,1 mm).

Az elektródfolyamatok kinetikáját leggyakrabban *voltammetriás* illetve *kronopotenciometriás* módszerrel vizsgálják. Az előbbi alkalmazásakor az áramerősséget mérik az elektródpotenciál változtatásának függvényében, az utóbbiban az áramerősséget változtatják és a potenciált mérik. A voltammetria igen alkalmas az elektródreakcióban résztvevő elektroaktív részecskék minőségi és mennyiségi meghatározására. Megkülönböztetünk lineáris, differenciális impulzus és ciklikus voltammetriás módszereket. Ezek részleteit a műszeres analitika tárgy keretében lehet megismerni.

Az elektródfolyamatok kinetikájának ismerete nagy gyakorlati és gazdasági jelentőséggel bír például a korrózió elleni védelemben, melynek több jelentős módszere terjedt el: a galvanizálás, a védendő fém negatívabb standardpotenciálú fémhez kapcsolása illetve a külső áramforrással történő katódos védelem. A részletek a kémiai technológia témakörébe tartoznak.

4.2. 2.4.2. Dinamikai instabilitás elektrokémiai rendszerekben

Az elektrokémiai rendszerek gyakran mutatnak olyan instabilitásokat, amelyek egyszerűen megfigyelhető eredménye az áram- vagy potenciáloszcilláció. Sokszor tapasztalható az elektrokémiai reakció sebességének térbeli változása, amely ún. elektrokémiai hullámokat eredményez az elektród felületén. Ezen komplex jelenségek az elektród felületén lejátszódó nemlineáris kémiai reakciók és különböző fizikai folyamatok kölcsönhatásának eredményeként jelennek meg. Ebben a fejezetben tárgyalni fogjuk a elektrokémiai rendszerekben megfigyelhető dinamikai instabilitások (elsősorban az elektrokémiai oszcilláció) eredetét, jellemezni és osztályozni fogjuk az instabilitások típusait, és példákat mutatunk elektrokémiai bistabilitásra, oszcillációra és káoszra.

A homogén oldatokban megfigyelt és leírt oszcillációs kémiai reakciókban nagyon sok részecske koncentrációja változhat periodikusan. A kémiai részecskéket az oszcilláció szempontjából két csoportra oszthatjuk: az esszenciális és a nemesszenciális dinamikai változók csoportjaira. Ha egy esszenciális részecske koncentrációját valamilyen módon állandó értéken tartjuk, akkor az oszcilláció megszűnik. Ezzel ellentétben, az ún. nemesszenciális részecskék egyszerűen csak indikátorai az oszcillációnak. Például, a pH nagyon sok oszcillációs reakcióban változik periodikusan, de csak az ún. pH-oszcillátorok esetében lehet az oszcillációt pH-pufferek alkalmazásával megszüntetni. Az elektrokémiai instabilitások oka és magyarázata az eddigiekben megismert oszcillációs kémiai reakciók mechanizmusához képest jóval bonyolultabb. Például, a legtöbb elektrokémiai rendszerben az elektroaktív részecskék felületi koncentrációja mellett az elektródpotenciál (kettősréteg potenciál) is dinamikai változóként jelenik meg, azaz pszeudorészecskének tekinthető.

Az értelmezés nehézségeit a rézelektród tömény ortofoszforsavban történő anódos oldódásával illusztráljuk. A rézelektród felületén a következő kémiai reakciók játszódnak le [72]:

$$Cu \rightarrow Cu_{ads}^{2+} + 2e^{-}$$

(2.61)

$$Cu_{ads}^{2+} + 6H_2O_{ads} \rightarrow \left[Cu(H_2O)_6\right]_{aq}^{2+}$$
(2.62)

ahol "ads" az elektród felületén adszorbeált, "aq" pedig a kevés vizet tartalmazó ortofoszforsav elektrolitban lévő részecskét jelöl. Bizonyos, hogy egyik reakció sem elemi folyamat. Az is nagyon valószínű, hogy a réz elektrokémiai oldódásának sebességmeghatározó elemi lépése a vízmolekulák lassú diffúziója az oldat belsejéből az elektród felületéhez. A (2.61) és (2.62) reakciók alapján azonban sem oszcilláció, sem káosz megjelenése nem várható. Ismert ugyanakkor, hogy egy réz forgó korong-elektród ortofoszforsavban történő anódos oldódása potenciosztatikus körülmények között periodikus vagy kaotikus áramoszcillációt is eredményezhet [73]. Ez a jelenség azonban nem egyedi, s nem csak az anódos fémoldódás során figyelhető meg. Számos – potenciosztatikus vagy galvanosztatikus körülmények között – oszcilláló vagy kaotikus elektrokémiai rendszer ismert. Ezekről részletes beszámoló olvasható Hudson és Tsotis összefoglaló cikkében [74], amelyben több mint 500 (!) irodalmi hivatkozás szerepel.

Az *elektrokémiai oszcillátorok* általános vizsgálatát és csoportosítását Koper végezte el [75]. Egyik fontos felismerése volt, hogy elektrokémiai oszcilláció kialakulása leggyakrabban olyan rendszerekben várható, amelyekben az impedancia (váltakozó áramú ellenállás) valós része bizonyos frekvenciatartományban negatív is lehet. Koper megfigyelése alapján az elektrokémiai oszcillátoroknak két nagy csoportját különböztetjük meg:

· szigorúan potencisztatikus rendszerek és

· negatív differenciális ellenállású (angolul: Negative Differential Resistance), azaz NDR-típusú rendszerek.

A szigorúan potenciosztatikus rendszerekben az elektrokémiai cella instabilitását kizárólag az elektródfelületen lejátszódó kémiai reakciókban található pozitív vagy negatív visszacsatolások okozzák, csakúgy, mint a korábban tárgyalt homogén kémiai oszcillátorokban. Az ilyen rendszerekben az elektródpotenciál csak egy egyszerű szabályozó paraméter, amely befolyásolja a töltésátviteli reakciók sebességét. Az instabilitás kialakulásának egyetlen feltétele a megfelelő elektródpotenciál beállítása.

Az NDR-típusú rendszerek esetében az elektródpotenciál ún. esszenciális dinamikai változó, s mint ilyen, meghatározó szerepet tölt be a pozitív és negatív visszacsatolások kialakításában. Ennek egyértelmű bizonyítéka, hogy az NDR-típusú rendszerekben az elektrokémiai oszcilláció megszüntethető az elektródpotenciál állandó értéken való tartásával. Ahogyan azt hamarosan látni fogjuk, ez pontosan arra utal, hogy létezik egy olyan potenciáltartomány, amelyben az elektródon áthaladó ún. Faraday-áram a potenciál növelésével csökken (s ez tulajdonképpen a negatív differenciális ellenállás). Mivel az ilyen rendszerekben az elektródpotenciál valódi dinamikai változó, a rendszer leírásához és az instabilitások eredetének megértéséhez az elektródpotenciál időbeli változását is le kell tudnunk írni ún. közönséges differenciálegyenlettel (az elektródpotenciált, mint dinamikai változót a szakirodalom *e*-vel jelöli).

A 2.37. ábra a legegyszerűbb elektrokémiai cella ekvivalens áramkörét mutatja [76], amely lényegében három "folyamat" egyidejű lejátszódását feltételezi:

i. a kettős réteg feltöltését; az egyszerűség kedvéért feltételezzük, hogy a kapacitás (C_d) értéke független az elektródpotenciáltól,

ii. az elektrolitban és a külső áramkörön keresztül megvalósuló potenciálesést (ún. IR-drop), melyet az áramkörben egy soros ellenállás (R_s) reprezentál; értéke függ az elektrokémiai cella geometriájától, az elektródok elhelyezkedésétől stb.

iii. töltésátviteli (elektrokémia) folyamatokat, melyeket az áramkörben az ún. Faraday- impedancia (Z_F) jelez. Ezt az áramköri elemet gyakran helyettesítik egy egyszerű ohmos ellenállással, melynek értéke függ az elektródpotenciáltól.



2.37. ábra A legegyszerűbb elektrokémia cella ekvivalens áramköre

Egy tipikus potenciosztatikus kísérletben a V áramköri potenciált állandó értéken tartjuk. A töltésmérleg figyelembevételével a teljes áramot (i_{tot}) a töltőáram (i_c) és a potenciálfüggő töltésátviteli áram, az ún. Faradayáram, $i_F(e)$ összegeként számíthatjuk a következő egyenletek szerint:

$$i_{\text{tot}} = i_{\text{c}} + i_{\text{F}}(e) \tag{2.63}$$

azaz

$$\frac{(V-e)}{R_s} = AC_{\mathrm{d}\,\mathrm{d}\,t} + i_{\mathrm{F}}(e), \qquad (2.64)$$

ahol A az elektród felülete. Megjegyezzük, hogy ebben az egyszerű levezetésben azt tételezzük fel, hogy az elektroaktív részecskék koncentrációja ugyanaz az elektród közelében mint az oldat belsejében, azaz értékük állandó, s így a Faraday-áram csak az elektródpotenciáltól (*e*) függ. A (2.64) egyenlet átalakításával eljutunk az elektródpotenciál időbeli változását leíró differenciálegyenlethez:

$$C_{\rm d} \frac{{\rm d}e}{{\rm d}t} = \frac{(V-e)}{AR_{\rm s}} - \frac{i_{\rm F}(e)}{A}$$
(2.65)

A Faraday-áram potenciálfüggése két jellegzetes módon válhat instabilitást eredményező negatív meredekségűvé. Az NDR kialakulásának ezt a két jellegzetes módját mutatja be a 2.38. ábra. Mind a két típus esetében a negatív differenciális ellenállás a polarizációs görbe középső szakaszában figyelhető meg.



2.38. ábra A negatív differenciális ellenállású rendszerek két jellegzetes típusa: a) N-alakú polarizációs görbe (N-NDR típus). b) S-alakú polarizációs görbe (S-NDR-típus)

Ennek alapján az NDR-típusú instabilitást mutató elektrokémiai rendszerek további két altípusát tudjuk megkülönböztetni:

A. N-NDR-típusú rendszerek

Az N-NDR-típusú rendszerek esetében a negatív differenciális ellenállás eredője az N-alakú polarizációs görbe (2.38. ábra, "a"). Ennek következtében $i_F(e)$ értéke csökken az e elektródpotenciál növelésével. Mivel a (2.65) egyenletben negatív előjel szerepel az $i_F(e)$ -t tartalmazó tag előtt, az elektródpotenciál növekedésével de/dt értéke csökkeni fog, melynek eredménye az ún. sajátinhibíció. A sajátinhibíció viszont az elektródpotenciált is magába foglaló, pozitív visszacsatolási hurkot eredményezhet. Az elektrokémiai cella instabilitásának feltételeit a (2.65) egyenlet ún. stabilitásvizsgálatával lehet megfogalmazni [75].

Először a (2.65) egyenlet alapján kiszámítjuk az elektródpotenciál stacionárius (angolul steady-state) értékét (e_{ss}) a következő algebrai egyenlet megoldásával:

$$\frac{\mathrm{d}e}{\mathrm{d}t} = \mathbf{0} = \frac{(V - e_{ss})}{C_{\mathrm{d}}AR_{\mathrm{s}}} - \frac{i_{\mathrm{F}}(e_{ss})}{C_{\mathrm{d}}A} \tag{2.66}$$

A stacionárius állapot stabilis, ha a (2.65) egyenlet Jacobi-mátrixa a stacionárius pontra kiszámítva negatív, azaz:

$$\frac{-1}{C_d A R_s} - \frac{1}{C_d A} \frac{\mathrm{d} i_{\mathbf{r}}(e)}{\mathrm{d} e} < \mathbf{0}. \tag{2.67}$$

Mivel A, C_d , és R mindig pozitív, a (2.67) egyenlőtlenségből az következik, hogy a polarizációs görbe pozitív meredekségű szakaszán az elektródpotenciál növelésével nem idézhető elő instabilitás. Ezzel ellentétben, a negatív meredekségű szakaszon, ahol $di_F(e)/de < 0$, a stacionárius állapot instabilis lehet, ha teljesül, hogy

$$\frac{1}{R_s} < \left| \frac{\mathrm{d}i_F(e)}{\mathrm{d}e} \right| \tag{2.68}$$

A (2.68) egyenlőtlenség azt sugallja, hogy egy N-NDR-típusú elektrokémiai rendszer elegendően nagy soros ellenállás alkalmazásával instabilissá tehető. A Faraday-áram potenciálfüggése még általánosabb formában is megadható és vizsgálható:

$$i_{\rm F}(e) = zFAck_r(e) \tag{2.69}$$

ahol z az elektród felületén (A) lejátszódó elektrokémiai reakcióban (a töltésátviteli folyamatban) résztvevő elektronok száma, F a Faraday-állandó, c az elektroaktív részecske koncentrációja az elektród felületén (ill. annak közelében), $k_r(e)$ pedig az elektródpotenciáltól függő sebességi együttható.

Koper [75] a polarizációs görbe negatív meredekségű szakaszának kialakulását három lehetséges tényezővel értelmezte:

 \cdot d*A*/d*e* < 0, azaz az elektród aktív felülelete csökken az elektródpotenciál növelésével. Erre legjellemzőbb példa a fémek elektrokémiai passziválódása anódos folyamatban.

 $\cdot dk_{r}/de < 0$, azaz az elektród felületén lejátszódó töltésátviteli reakció látszólagos sebességi együtthatója csökken az elektródpotenciál növelésével. Az elektród felületén lejátszódó komplex reakciórendszerben az elektródpotenciál növelése könnyen eredményezheti egy inhibítor hatású részecske adszorpcióját vagy ezzel ellentétesen egy katalitikus részecske deszorpcióját. Jellemző példa a különböző fémionok elektrokémiai redukciója szerves oldószerek alkalmazásával.

dc/de < 0, azaz az elektroaktív részecske felületi koncentrációja csökken a növekvő túlfeszültséggel. Ez azzal járhat, hogy az elektroaktív részecskék koncentrációja eltérő lesz a felülethez közeli rétegekben, és az elektrokémiai kettősréteg szerkezete bonyolult lesz.

Igen gyakran előfordul, hogy ezek az effektusok nem választhatók szét egyszerűen, s egymást erősítve, együttesen eredményezik az elektrokémiai rendszer instabilitását. Jó példa erre a bevezetőben tárgyalt elektródreakció, a réz anódos oldódása tömény ortofoszforsavban, amelynek polarizációs görbéjét a 2.39. ábra mutatja.



2.39. ábra Réz forgó korongelektród ortofoszforsavban történő anódos oldódásának polarizációs görbéje; a rendszer soros ellenállása $R_s = 72 \Omega$, az elektród fordulatszáma 1800 1/min, szkennelési sebesség 10 mV s⁻¹ [77]

Az N-NDR típusú polarizációs görbét Koper [75] azzal a feltételezéssel tudta modellezni, hogy a heterogén elektronátlépési reakció dimenziómentes k(e) sebességi együtthatója komplex módon függ az elektródpotenciál értékétől:

$$k(e) = k_1 \theta^2 + k_2 \exp[n\alpha(e - e^\circ)], \qquad (2.70)$$

ahol k_1 és k_2 sebességi együttható jellegű állandók, θ a felület elektroaktív részecske általi borítottsága, n az elektrokémiai folyamatban résztvevő elektronok száma, a az ún. átlépési tényező, e° pedig a standard elektródpotenciál.

A borítottság változását a "tényleges" elektródpotenciál függvényében egy egyszerű szigmoid függvény alkalmazásával modellezte:

$$\theta = \begin{cases} 1 & \text{ha } e \le e_{d} \\ \exp\left[-b\left(e - e_{d}\right)^{2}\right] & \text{ha } e > e_{d} \end{cases}$$
(2.71)

amely azt fejezi ki, hogy a diffúzió-kontrollált tartományban ($e \le e_d$, ahol e_d a diffúzió-kontrollált tartomány határához tartozó kritikus elektródpotenciál) a felület borítottsága teljes, a "tényleges" elektródpotenciál növelésével ($e > e_d$) azonban a borítottság nullához tart.

Az N-NDR típusú polarizációs görbe kialakulását előidéző folyamatok erősen nemlineáris jellege azt is lehetővé teszi, hogy ezek a rendszerek alkalmas körülmények között (pl. megfelelő soros ellenállás használatával) periodikus vagy kaotikus áramoszcillációt mutassanak (2.40. ábra).



2.40. ábra A réz–ortofoszforsav elektrokémiai rendszer bifurkációs diagramja: a periodikusan ill. kaotikusan oszcilláló áram minimum és maximum értékei (X_n) a potenciosztáttal állandó értéken tartott "látszólagos" potenciál függvényében; a rendszer soros ellenállása $R_s = 202 \Omega$, a réz forgó korongelektród átmérője 5 mm, fordulatszáma 1850 1/min [77]

Ha az elektród felületén egyszerre több elektrokémiai folyamat is lejátszódhat, akkor előfordulhat, hogy az egyik elektródreakció N-NDR jellegét elfedi egy másik, tradícionális elektródreakció, amelyre a pozitív meredekség jellemző. Az ilyen elektrokémia rendszereket *rejtett N-NDR rendszereknek* nevezzük, melyek jele HN-NDR (rejtett: angolul hidden). Például a nikkel kénsavban történő elektrokémiai oldódásakor az ún. transzpasszív tartományban megfigyelt negatív meredekségű szakaszt (amely a biszulfátionok adszorpciójából származik), elfedhetik az oxidréteg kémiai oldódásából származó hatások. A HN-NDR-típusú rendszerek egyik érdekes és fontos dinamikai tulajdonsága, hogy ún. galvanosztatikus körülmények között potenciáloszcillációt mutathatnak.

B. S-NDR rendszerek

Ahogy azt a 2.38. ábra "b" része illusztrálja, egy S-alakú polarizációs görbe középső szakaszában negatív differenciális ellenállás alakulhat ki. Ilyen esetekben az elektród felületén lejátszódó kémiai reakciókhoz rendelhető pozitív visszacsatolás (például autokatalízis) elektrokémiai bistabilitást (hiszterézist) idézhet elő. Ellentétben az N-NDR-típusú rendszerekkel, ez a bistabilitás nagyon kicsiny ellenállásoknál alakul ki és nagy ellenállások alkalmazásával megszűnik. S-NDR-típusú rendszerként azonosították például a Zn elektrokémiai leválasztását savas oldatban (2.41. ábra). Ebben a rendszerben a

$$Zn^{2+} + Zn^{+}_{ads} + e^{-} \rightarrow 2Zn^{+}_{ads}$$

autokatalitikus felületi reakció pozitív visszacsatolást idéz elő, az elektródpotenciál pedig a negatív visszacsatolást előidéző dinamikai változó szerepét tölti be. Az autokatalitikus részecske a felületen megkötődő Zn_{ads} köztitermék [78].



2.41. ábra A Zn elektrokémiai leválasztása során mérhető S-alakú polarizációs görbe; *IR*-kompenzált soros ellenállás: $R_s = 3.0 \Omega$, a cink forgó korongelektród átmérője 7 mm, fordulatszáma 1000 1/min, elektrolit: 0,72 mol dm⁻³ ZnCl₂ + 2,67 mol dm⁻³ NH₄Cl puffer (pH=5,2), a hőmérséklet 26 °C, szkennelési sebesség -4.0 mV/s (I. Z. Kiss, Z. Kazsu és V. Gáspár, 2002, nem közölt eredmény)

Habár a dinamikai instabilitások eredetét tekintve az elektrokémiai rendszerek nagyon eltérőnek tűnnek a "klasszikusan" vizsgált kémiai rendszerektől, a bifurkációk típusai és azok dinamikai jellemzése teljesen azonos azzal, amiről az oszcilláló reakciókkal foglalkozó pontban (elmélet) volt szó. Például az elektrokémiai oszcilláció nagyon gyakran Hopf-bifurkációval jön létre (szuper- és szubkritikus egyaránt lehetséges), de megfigyelhető az ún. nyereg-csomó bifurkáció előfordulása is. Az elektrokémiai káosz kialakulása is ugyanazokat a szcenáriókat követi (pl. perióduskettőződés), amelyek más dinamikai rendszerekre is jellemzők. (A bifurkációkról és a káoszról részletesen lásd a [17] munkát). Az elektrokémia rendszerek is követik az ún. univerzális törvényeket, s éppen ezért "ideális" kísérleti rendszerek; kis anyagmennyiséggel, nagyon sok adatot lehet nagy pontossággal gyűjteni nagyon rövid idő alatt. Ez tette például a kaotikus elektrokémiai rendszereket alkalmassá különböző káosz-szabályozási stratégiák és algoritmusok kifejlesztésére és gyors tesztelésére. A témakör részletei iránt érdeklődő olvasónak figyelmébe ajánljuk a Gáspár és munkatársai által pár évvel ezelőtt írt könyvfejezetet [79].

Az elektrokémiai rendszerek dinamikai viselkedésének mélyebb megértése hozzásegíthet bennünket ahhoz, hogy jobban megismerjük a nanoméretű szerkezetekben, így az élő rendszerekben (membránokon) is lejátszódó elektrokémai folyamatokat, megtanuljuk és próbálgassuk a dinamikai rendszerek tervezését, és hozzájáruljunk az elektrokémiai és biológiai rendszerek jövőbeni integrálásához, például bizonyos agyi folyamatok szabályozásához a gyógyítás céljával.

5. 2.5. Reakciómechanizmusok analízise

Az előző pontok egy része azzal foglalkozott, hogyan lehet egy kémiai reakcióról szerzett kísérleti és elméleti ismeretek alapján részletes reakciómechanizmust összeállítani. Ebben a szakaszban bemutatjuk, hogy ha elfogadjuk a reakciómechanizmusban foglalt ismereteket, akkor abból milyen további kémiai következtetéseket lehet levezetni.

A kémiai átalakulásokat szokás reakcióutak alakjában szemléltetni. A 2.5.1. pontban megmutatjuk, hogyan lehet ilyen reakcióutakat tartalmazó ábrákat készíteni. A reakciókinetikai gondolkodás egyik fontos segítője az anyagfajták élettartamának vizsgálata. A 2.5.2. pontban tárgyaljuk, hogyan lehet számítani az anyagfajták élettartamát, és hogy milyen következményei van annak, ha a modell széles időskála-tartományban írja le a folyamatokat. Már a reakciókinetika fejlődésének első évtizedeiben felismerték, hogy léteznek bizonyos kinetikai egyszerűsítő elvek. A 2.5.3. pontban megmutatjuk, hogy a megmaradó mennyiségek, valamint a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns, a gyors előegyensúly, a sebességmeghatározó lépés, és a kvázistacionárius közelítés alkalmazásával jelentősen leegyszerűsíthetők a reakciómechanizmusok. A 2.5.4. pont foglalkozik a reakciómechanizmusok redukciójával, tehát azzal, hogyan lehet olyan kisebb reakciómechanizmust kapni, amelynek segítségével közel azonos szimulációs eredményeket kapunk, mint az eredeti mechanizmussal. Egy reakciókinetikai modell paraméterei mindig mérések és számítások eredménye, emiatt azok értéke mindig többé-kevésbé bizonytalan. A 2.5.5. pont foglalkozik azzal, hogyan számítható egy reakciókinetikai modellen alapuló szimulációs eredmény bizonytalansága a paraméterek bizonytalanságának ismeretében. A pontban leírtak iránt részletesebben érdeklődők számára első lépésként a [80] könyv elolvasását javasoljuk.

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer és a koncentrációk kezdeti értékei együtt a következő kezdetiértékproblémát adják:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{Y}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(t_0) = \mathbf{Y}_0$$
(2.72)

ahol **Y** és \mathbf{Y}_0 rendre az aktuális és a kezdeti koncentrációkat tartalmazó vektorok, *t* az idő, és az N_P elemű **p** paramétervektor tartalmazhat sebességi együtthatókat, Arrhenius-paramétereket, termodinamikai adatokat, stb.

Az anyagfajták koncentrációváltozási sebességére felírt differenciálegyenlet-rendszer matematikailag elsőrendű és általában nemlineáris, mert csak elsőrendű idő szerinti deriváltat tartalmaz, ami a koncentrációk nem feltétlenül lineáris függvénye. Az egyes anyagok általában több reakcióban is részt vesznek, ezért koncentrációváltozásaik erősen csatoltak. A reakciólépések sebessége nagyon különböző lehet, több (akár 10-25) nagyságrendet is átfoghat. Az ilyen differenciálegyenleteket merev differenciálegyenleteknek nevezik. A reakciókinetikai differenciálegyenletek merevségét, s az ebből adódó problémákat részletesebben is jellemezzük majd a 2.5.2. pontban.

A (2.72) differenciálegyenlet-rendszer sok esetben autonóm, ami azt jelenti, hogy ekkor a jobb oldalán a t független változó explicit módon nem szerepel. Ennek szemléletes jelentése az, hogy ha egy laboratóriumi kísérletet egy órával később hajtunk végre, attól még pontosan ugyanazokat a koncentráció-idő görbéket kellene kapnunk, ha a kísérleti körülmények pontosan azonosak. Ennek megfelelően az autonóm kinetikai differenciálegyenlet-rendszerben szereplő idő nem a laboratóriumi idő (szemléletes angol kifejezéssel "wall-clock time" vagy "wall time", tehát a faliórán levő idő), hanem a kísérlet kezdetétől mért relatív idő. A légkörkémiai modellekben fontos a valódi fizikai idő, mert a paraméterek egy része (például a fotokémiai reakciók sebessége) a napsugárzás erősségétől függ, ami az abszolút idő függvénye. A megfelelő differenciálegyenlet-rendszer ekkor nem autonóm, azaz a jobb oldalán a t független változó explicit módon is megjelenik.

Laboratóriumban nagy erőfeszítésekkel el tudjuk érni, hogy a reakciókinetikai méréseknél néhány köbcentiméter vagy akár csak néhány köbmilliméter térrészben mindenhol közel azonos legyen az egyes anyagfajták koncentrációja, a hőmérséklet és a nyomás. A laboratórium falain kívül a kémiai folyamatok azonban mindig térben inhomogén környezetben játszódnak le, és ekkor a kémiai folyamatok mellett a transzportfolyamatokkal is számolni kell. Emiatt a reakciókinetikai szimulációknál gyakran egy olyan parciális differenciálegyenlet-rendszert oldanak meg, amely kémiai folyamatok mellett az anyagdiffúziót, hődiffúziót, és a konvekciós (keveredési) folyamatok hatását is leírja. Ezekben az egyenletekben a (2.72) egyenlet jobb oldalán szereplő **f** kifejezés mint úgynevezett kémiai forrástag jelenik meg.

A következőkben többször fogjuk használni a korábban már említett Jacobi-mátrixot, amelynek elemei $J_{ij}=\partial f_i/\partial Y_j$, a teljes mátrix jelölése pedig $\mathbf{J}=\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y},\mathbf{k})/\partial \mathbf{Y}$. Csak elsőrendű reakciólépésekből álló kinetikai rendszer esetén igaz, hogy a Jacobi-mátrix elemei állandó valós számok; minden más esetben a Jacobi-mátrix (egyes) elemei függenek az \mathbf{Y} koncentrációvektortól. Ez azt jelenti, hogy a függvényként megadott Jacobi-mátrixba be kell helyettesíteni az aktuális koncentráció értékeket, hogy egy valós számokból álló mátrixot kapjunk.

Példa:

Határozzuk meg az 1. szakaszban bevezetett Autocatalator-modell kinetikai differenciálegyenlet-rendszerét és az ahhoz tartozó Jacobi-mátrixot!

$A {\rightarrow} X;$	$w_0 = k_0[\mathbf{A}]$	
X+2Y→3Y;	$w_{1} = k_{1}[X][Y]^{2}$	
Y→P;	$w_{2}=k_{2}[Y]$	
$X \rightarrow Y;$	<i>w</i> ₃ = <i>k</i> ₃ [X]	

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}t} = -k_0[\mathrm{A}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{X}]}{\mathrm{d}t} = k_0[\mathrm{A}] - k_1[\mathrm{X}][\mathrm{Y}]^2 - k_3[\mathrm{X}]$$

$$\frac{\mathrm{d}[\mathrm{Y}]}{\mathrm{d}t} = k_1[\mathrm{X}][\mathrm{Y}]^2 - k_2[\mathrm{Y}] + k_3[\mathrm{X}]$$

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{A}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} \\ \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}} \\ \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} \\ \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{A}\mathrm{I}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}} & \frac{\partial \frac{\mathrm{d}[\mathrm{A}]}{\mathrm{d}\mathrm{X}}}{\partial \mathrm{A}\mathrm{I}} \\ \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -k_0 & 0 \\ k_0 & -k_1[\mathrm{Y}]^2 - k_3 \\ 0 & k_1[\mathrm{Y}]^2 + k_3 & 2k \end{pmatrix}$$

5.1. 2.5.1. Reakcióutak

A reakcióutak vizsgálata gyakran alkalmazott módszer az összetett reakciómechanizmusok tanulmányozására. Gyakran szemléltetik az összetett kémiai reakciókat olyan ábrákkal, amelyeken a reakcióban résztvevő anyagfajtákat nyilak kötik össze. Nem egyértelmű azonban, hogyan kell az ilyen ábrákat megrajzolni. Az egyik lehetőség, ha minden nyíl egy reakciólépest jelöl, a reaktánsok vannak a nyilak kezdőpontjánál, és a termékek a nyilak fejénél. A nyíl vastagsága arányos a reaktáns fogyási sebességével. Ez egy lehetséges választás, de nem a legjobb, mert ha egy reaktánsból több termék keletkezik (pl. $C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$), akkor pl. a $C_2H_6 \rightarrow CH_3 \rightarrow CH_3O_2$ reakcióúton a nyilak vastagsága megnő.

Jobb megoldást jelent, ha a nyilak vastagsága az átalakulásban résztvevő valamelyik kémiai elem anyagmennyiségével ("mólszámával") arányos, például a fenti példában a szénatomok anyagmennyiségével. Kémiai reakcióban az elemek anyagmennyisége nem változik meg, emiatt a nyilak vastagsága jobban jellemzi az egyes reakcióutakat. Az ilyen reakcióutakat elemfluxusoknak nevezik. Ez a megközelítés viszont azzal jár, hogy minden egyes résztvevő elemhez külön (és különböző) ábrát lehet készíteni. A FluxViewer program segítségével érdekes és folyamatok kémiai átalakulásait jól szemléltető ábrák készíthetők. Ezzel a programmal készült a 2.42. ábra is. Ha az ábrán két anyagfajta nincs nyíllal összekötve, akkor azok egymásba alakulása elhanyagolható. A nyilak iránya és vastagsága megmutatja az anyagfajták átalakulásainak irányát és sebességét.



2.42. ábra A C-atomok fluxusa metán–levegő elegy adiabatikus robbanása során, *T*=1810 K hőmérsékletnél (*p*=1 atm, *T*₀=1200 K, *φ*=0,7). Azok az anyagfajták, amelyekhez nem vezet nyíl (illetve amelyektől nem vezet el nyíl), az adott reakciókörülmények között nem keletkeznek (fogynak) jelentősebb mértékben

5.2. 2.5.2. Élettartamok és időskálák

Egy anyagfajta felezési ideje az az időtartam, ami alatt a koncentrációja a felére csökkenne az anyagot fogyasztó reakciólépések pillanatnyi sebessége alapján számítva. Ez azt jelenti, mintha úgy számolnánk a koncentrációja változását az időben, hogy közben az anyag nem termelődik, és az összes sebességi együttható értéke és a többi anyagfajta koncentrációja is állandó marad. Látható, hogy kivételes eset, amikor a felezési idő alatt valóban éppen a felére csökken egy rendszerben egy anyag koncentrációja. Az ilyen kivételes esetek éppen a tankönyvekben található szokásos példák. Az alapfokú reakciókinetikai tanulmányai során mindenki megtanulja, hogy az A anyag *k* sebességi együtthatójú, A \rightarrow B kémiai egyenlettel leírt elsőrendű bomlásánál az A anyag felezési idejét a $\tau_{1/2} = \ln 2/k$ egyenlettel számolhatjuk ki, és ebben az esetben $\tau_{1/2}$ időtartam elteltével valóban a felére csökken az A koncentrációja. Hasonló módon ki lehet mutatni, hogy az A anyag *k* sebességi együtthatójú, 2A \rightarrow B kémiai egyenlettel leírt másodrendű bomlása esetén az [A] koncentrációjú anyag felezési ideje $\tau_{1/2} = 1/(2k[A])$, és ekkor is $\tau_{1/2}$ időtartam elteltével a felére csökken az A anyag koncentrációja. Látható, hogy másodrendű bomlás esetén a felére szökken az A anyag pillanatnyi koncentrációjától. Mindkét esetben igaz, hogy nagyobb *k* sebességi együtthatóhoz rövidebb felezési idő tartozik.

A szokásos tankönyvi példákban a kiszámított $\tau_{1/2}$ időtartam elteltével valóban felére csökken az A anyag koncentrációja. Az általános esetben azonban a vizsgált anyagot más reakciók termelik, és emiatt egy anyag koncentrációja csökkenhet, növekedhet, vagy állandó is maradhat, a felezési idejétől függetlenül.

A felezési idő nagyon hasznos a gondolkodás irányítására, ha valóban az a helyzet, hogy egy anyag nem keletkezik a vizsgált rendszerben (és nem jut be többé a vizsgált rendszerbe), és a bomlása nem függ a változó körülményektől. Például egy nukleáris baleset során a szabadba kerülhet két veszélyes izotóp, a ¹³¹I jódizotóp (felezési ideje 8,05 nap) és a ¹³⁷Cs céziumizotóp (felezési ideje 30,1 év). Azonnal látható, hogy a jódizotóp okozta probléma néhány hónap után megszűnik, míg a céziumizotóp okozta környezeti probléma évszázadokig fennállhat. A felezési idő közkedveltsége tehát azon alapul, hogy mindenki könnyen el tudja képzelni, hogy egy mennyiség a felére csökken.

Nagyon sok dinamikus folyamat esetén a változás sebessége egyenesen arányos magával a változó mennyiséggel. Ilyenek a reakciókinetikában az elsőrendű reakciók, vagy ilyen a radioaktív anyagok bomlása. Az ilyen folyamatokban a résztvevő anyagok koncentrációváltozása exponenciális függvényekkel írhatók le, emiatt ezeknél azt érdemes vizsgálni, hogy mennyi idő alatt csökkenhet a koncentráció az *e*-ed részére, ahol *e* a természetes alapú logaritmus alapszáma (2,71828...). Egy anyagfajta élettartama az az időtartam, amennyi idő alatt a koncentrációja *e*-ed részére csökkenne az anyagot fogyasztó reakciólépések pillanatnyi sebessége alapján számítva. Ha egy A anyagfajta egyetlen elsőrendű reakcióban fogy, akkor a koncentrációváltozása az $[A](t)=[A]_0 \exp(-tk)$ képlettel számítható. Ha a τ_A időtartamra teljesül, hogy $k\tau_A=1$, akkor $[A](\tau_A)=[A]_0/e$, tehát az A anyag kezdeti koncentrációja *e*-ed részére csökkent τ_A idő alatt, és innen az A anyagfajta élettartama $\tau_A=1/k$. Ha egy anyagfajta csak elsőrendű reakciólépések pingy, akkor a koncentrációváltozásá az $[A](t)=[A]_0 \exp(-t \Sigma_j k_j)$ képlet adja meg, és emiatt az élettartama a sebességi együtthatók összegének reciproka, $t_A=1/\Sigma_j k_j$. Így számítható például az elektrongerjesztett részecskék élettartama fotokémiai rendszerekben.

A légkörkémiában a koncentrációváltozási sebességeket $dY_i/dt=P_i - L_iY_i$ alakban szokás felírni, ahol a P_i termelő és L_i fogyasztó tagok függetlenek Y_i koncentrációjától, de függenek a többi anyagfajta koncentrációjától. Ezt az alakot akkor lehet használni, ha a mechanizmusban nincsenek $2A \rightarrow B$ típusú reakciólépések. A légkörkémiában egy anyagfajta élettartamának szokásos definíciója $\tau_i=1/L_i$. A P_i és L_i tagok számításánál lehet csak a kémiai folyamatokat figyelembe venni (kémiai élettartam), de figyelembe vehetik egyszerre az összes olyan folyamatot is, amely a légköri koncentrációkat meghatározza (kibocsátás, kémiai reakciók, ülepedés, kimosódás). Az utóbbi esetben az együttes kémiai és fizikai élettartamot számítják. Ez azonos a molekulák és gyökök átlagos légköri tartózkodási idejével a légkörbe kerüléstől (kibocsátás vagy keletkezés kémiai reakcióban) a légkörből távozásukig (elreagálás, kiülepedés, kimosódás).

Egy tetszőleges kémiai mechanizmusban a fenti definíciók nem minden esetben használhatók. Számítsuk ezért az anyagfajták élettartamát az alábbi általánosan alkalmazható módon:

$$\tau_i = -\frac{1}{J_{ii}} \tag{2.73}$$

ahol J_{ii} az adott koncentrációkészletnél számított Jacobi-mátrix főátlójának *i*-edik eleme. A reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer szerkezetéből és a Jacobi-mátrix számítási módjából következik, hogy elemi reakciókból álló mechanizmus esetén J_{ii} negatív valós szám tetszőleges koncentrációkészlet esetén, ha az *i*-edik

anyagfajtának van fogyasztó reakciója. Ha nincs fogyasztó reakció, akkor a J_{ii} elem nulla. Csak akkor kaphatunk pozitív elemet a Jacobi-mátrix főátlójában, ha a mechanizmusban pl. X \rightarrow 2X vagy 2X \rightarrow 3X típusú, összevont egylépéses autokatalitikus reakciólépés található. A (2.73) egyenlettel megadott mennyiség a kinetikai élettartam általánosítása, hiszen tetszőleges mechanizmus esetén számítható, és könnyen belátható, hogy fotokémiai és légkörkémiai rendszerekben az előzőekben bemutatott élettartam-definícióval azonos.

1

Példa:

Számítsuk ki az A anyagfajta élettartamát az alábbi kinetikai rendszerben:

$$A \rightarrow B \qquad \qquad k_{1}$$

$$A + B \rightarrow C \qquad \qquad k_{2}$$

$$B + C \rightarrow A + D \qquad \qquad k_{3}$$

Itt a "fotokémiai" élettartam-számítás, $t_A=1/\Sigma_j k_j$, nem alkalmazható, hiszen az A anyag nem csak elsőrendű reakciókban fogy. Légkörkémiai jelölésekkel az A anyag koncentrációváltozása:

$$\frac{d[A]}{dt} = P_A - L_A[A] = k_3[B][C] - (k_1 + k_2[B])$$

Ennek alapján látható, hogy a légkörkémiai élettartam függ a B anyag pillanatnyi koncentrációjától: $\tau_A = 1/L_A = 1/(k_1+k_2[B])$.

A Jacobi-mátrix megfelelő eleme:

$$\frac{\partial}{\partial [A]} \frac{d[A]}{dt} = -(k_1 + k_2[B])$$

és az ebből számított élettartam $\tau_A = -1/J_{AA} = 1/(k_1 + k_2[B])$.

Az egyes anyagfajtákhoz rendelhető élettartam alapján lehet arra következtetni, hogy mi történik akkor, ha egy anyagfajta koncentrációját gyorsan megváltoztatjuk. Ilyen gyors változást kísérletileg is el lehet érni, például ha előanyagot (prekurzort) adunk egy elegyhez, azt villanófény fotolízissel részben elbontjuk, és így a fénybomlási reakció termékeinek koncentrációját hirtelen megnöveljük. Rövid élettartamú anyagoknál a megzavart koncentráció gyorsan visszatér az eredeti értékéhez, és a visszatéréshez szükséges idő nagyjából azonos az anyagfajta élettartamával.

Az élettartam-fogalom hátránya, hogy a reakciókinetikai rendszer egyes anyagfajtáihoz kötődik. Egy reakciókinetikai rendszer válaszát a megzavarásra jobban le lehet írni a Jacobi-mátrix sajátértékeivel. Az N_s anyagfajtát tartalmazó kinetikai differenciálegyenlet-rendszer Jacobi-mátrixa N_s sort és N_s oszlopot tartalmaz, és a mátrixnak N_s számú komplex sajátértéke van. Ezek a λ_i sajátértékek meghatározzák a kinetikai rendszer N_s számú időskáláját a következő képlettel:

$$\tau_i = -\frac{1}{\operatorname{Re}(\lambda_i)}$$

ahol Re a valós rész képzését jelenti. Az időskálák meg tudják mutatni, hogyan válaszol egy kémiai kinetikai rendszer akkor, ha egyszerre több, tetszőlegesen kiválasztott anyagfajta koncentrációját változtatjuk meg. Az egyes anyagfajták élettartama és a rendszer időskálái nem azonosak, de gyakran teljesül, hogy a legrövidebb élettartamok és a leggyorsabb időskálák közel egyenlők egymással.

Amikor a fizikusok először próbálták számítógép segítségével numerikusan szimulálni rugókkal összekötött gömbök mozgását, azt vették észre, hogy ha a rugóknak mind közel azonos volt a rugóállandója, akkor nem találkoztak numerikus problémákkal. Ha viszont a rugók egy része könnyen mozgott, más részük pedig sokkal

merevebb volt (tehát rugóállandójuk nagyon eltérő volt), akkor a numerikus megoldás nehéz vagy lehetetlen volt. A fizikusok az ilyen problémát merev problémának, az azt leíró differenciálegyenlet-rendszert pedig merev differenciálegyenlet-rendszernek nevezték. Hamarosan kiderült, hogy ehhez hasonló probléma más differenciálegyenlet-rendszereknél, így a reakciókinetikai modelleknél is előfordul. A természettudományokban (kémia, fizika, biológia) majdnem minden dinamikai modell differenciálegyenlet-rendszere merev, mert általában ezekben a modellekben egyszerre kell figyelembe venni lassú és gyors folyamatokat.

Minden folyamatnak van egy úgynevezett karakterisztikus ideje. Ez az az időtartam, amennyi idő alatt a bennünket érdeklő események lejátszódnak. Például ha egy reakciórendszerben a kiindulási anyagok koncentrációja néhány perc alatt még alig változik, de egy óra múlva a végtermékek már alig keletkeznek, akkor a kémiai rendszer karakterisztikus ideje egy óra. Látható, hogy a karakterisztikus idő szubjektív mennyiség, és egy bonyolult folyamatnál függhet attól, hogy a folyamaton belül mire vagyunk kíváncsiak. Általában a reakciókinetikai szimulációk időtartama közel azonos a kémiai rendszer *T* karakterisztikus idejével.

Egy modellt akkor hívunk merevnek, ha annak T karakterisztikus ideje sok nagyságrenddel (jellemzően 8–12 nagyságrenddel) hosszabb, mint a modell legrövidebb időskálája. A merevséget az alábbi merevségi hányadossal lehet jellemezni:

$$S = \frac{T}{\min_i(\tau_i)}$$

Fontos hangsúlyozni, hogy a merevség a modellt, és nem a fizikai vagy kémiai rendszert jellemzi. Ugyanazt a rendszert le lehet írni hasonló pontossággal nagyon merev és kevésbé merev modellel is. Egy modell merevsége csökkenthető, ha kihagyjuk belőle a nagyon gyors folyamatok leírását, vagy ha azok hatását differenciálegyenlet helyett algebrai kapcsolatokkal írjuk le. Ez megfelel annak, ha a nagyon merev rugókat pálcikákkal helyettesítenénk. Akkor is megszűnik egy modell merevsége, ha olyan karakterisztikus időt választunk, ami összemérhető a modell legrövidebb időskálájával. A következő pontban több olyan közelítést tárgyalunk, amelyek alapja a reakciókinetikai modellekben található időskálák jelentős különbsége.

5.3. 2.5.3. Kinetikai egyszerűsítő elvek

A kinetikai egyszerűsítő elvek segítségével egy bonyolult mechanizmus (vagy annak kinetikai differenciálegyenlet-rendszere) egyszerűsíthető. Ha egy kinetikai differenciálegyenlet-rendszert a megmaradó mennyiségek figyelembe vételével egyszerűsítenek, akkor a kapott egyszerűsített modell eredménye pontosan azonos lesz az eredeti modellével. A következő négy kinetikai egyszerűsítő elv a nagy feleslegben alkalmazott reaktáns, a gyors előegyensúly, a sebességmeghatározó lépés és a kvázistacionárius közelítés. Ezek eltérő módon, de mind a reakciókinetikai modellben levő nagyon különböző időskálák létezését használják fel mechanizmusok egyszerűsítésére. Az egyszerűsített mechanizmussal kapott szimulációs eredmények nem lesznek pontosan azonosak az eredeti mechanizmussal kapott megoldással, de a vegyészeket általában kielégíti, ha az így elkövetett hiba kicsi, például ha ilyen módon 1%-nál kisebb hibával számítjuk a bennünket érdeklő anyagfajták koncentrációját.

5.3.1. 2.5.3.1. Megmaradó mennyiségek

Ezt a kérdést a kinetikai alapoknál már érintettük, és itt részletesebben is kifejtjük. Sok reakciómechanizmus olyan rendszert ír le, amelyben megmaradó mennyiségek vannak. Zárt rendszerben megmaradó mennyiség a rendszer összes tömege. Zárt rendszerben megmaradó mennyiség továbbá az anyagfajták anyagmennyiségének összege, ha minden reakciólépésre teljesül, hogy az anyagmennyiség-változás ("mólszám-változás") a reakciólépés során nulla. Állandó térfogatú rendszerben ilyenkor az is igaz, hogy a moláris koncentrációk összege állandó. Zárt rendszerben kémiai reakciók nem változtathatják meg az elemek anyagmennyiségét, tehát minden elemre külön-külön teljesül, hogy az összes anyagmennyiségük megmaradó mennyiség. Megmaradó mennyiség az összes entalpia adiabatikus rendszerben, vagy a töltés elektrokémiailag zárt rendszerekben. Ugyancsak megmaradó mennyiségként jelenik meg, ha egy atomcsoport nem változik meg a reakciólépések során (megmaradó atomcsoport). Ilyen megmaradó atomcsoport lehet például az adenozin-csoport; ebben az esetben az AMP, ADP és ATP összege a megfelelő zárt biokémiai reakciórendszerben állandó.

Ha egy N_s anyagfajtát tartalmazó reakciómechanizmusban N_c megmaradó mennyiséget lehet azonosítani, akkor ez azt jelenti, hogy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszernek $N = N_s - N_c$ független változója van. Ekkor tehát elegendő N anyagfajta koncentrációját számítani a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával, és a többi N_c anyagfajta koncentrációja a megmaradó mennyiségek kezdeti értéke alapján számítható. A kinetikai differenciálegyenlet-rendszer változói számának csökkentése a megmaradó mennyiségek alapján nem közelítés, ilyenkor az eredetivel pontosan azonos megoldást kapunk.

Példa:

Az A \rightarrow B \rightarrow C sorozatos elsőrendű reakciórendszerben mindkét reakciólépés során a reakcióegyenlet bal és jobb oldalán az anyagfajták anyagmennyisége megegyezik, ugyanannyi mól van belőlük. A reakciólépések során tehát az anyagmennyiség megőrződik, emiatt állandó térfogatú zárt rendszerben minden *t* időpillanatban [A](*t*) + [B](*t*) + [C](*t*) = [A]₀ + [B]₀ + [C]₀. Elegendő tehát csak az A és B anyagfajták koncentráció–idő függvényét számítanunk, ebből C koncentrációja minden időpontban a [C](*t*) = [A]₀ + [B]₀ + [C]₀ – [A](*t*) – [B](*t*) egyenlettel számítható.

5.3.2. 2.5.3.2. Nagy feleslegben alkalmazott reaktáns

A "nagy feleslegben alkalmazott reaktáns"-közelítés akkor alkalmazható, ha az egyik reaktánsból olyan sok van jelen, hogy a reakció során koncentrációja elhanyagolható mértékben változik meg, és így állandónak tekinthető. Ennek alapján például másodrendű reakciólépés elsőrendűvé alakítható át, és ebben a speciális esetben a módszer neve pszeudo-elsőrendű közelítés.

Legyen az X + Y \rightarrow Z reakció sebességi együtthatója k. A jelen fejezet első szakaszában megtalálható a megfelelő kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldása az $[X]_0 \neq [Y]_0$ esetre. A kapott, viszonylag bonyolult egyenlet megadja az X, Y és Z anyagfajták koncentrációját, mint az idő függvényét. Sokkal könnyebb dolgunk van, ha $[X]_0 \ll [Y]_0$ (például ha Y kezdeti koncentrációja tízezerszer nagyobb X kezdeti koncentrációjánál), mert ekkor az Y anyag koncentrációja a reakció végéig alig változik. Ekkor bevezethetünk egy új k'=k $[Y]_0$ sebességi együtthatót, ami az X \rightarrow Z reakcióhoz tartozik. E reakció következtében az X koncentrációja elsőrendű kinetika szerint, az $[X](t)= [X]_0 \exp(-k't)$ egyenletnek megfelelően csökken. Ha másodrendű reakció sebességi együtthatóját kell meghatározni kísérletileg, akkor gyakran alkalmazzák azt a megoldást, hogy egy sorozatmérést hajtanak végre úgy, hogy az egyik reaktánst nagy feleslegben, de különböző kezdeti koncentrációval alkalmazzák. Az X koncentrációjának lecsengéséből minden Y koncentrációhoz számítják a pszeudo-elsőrendű k' sebességi együtthatót. A módszer előnye, hogy nem kell az X koncentráció abszolút értékét megmérni, mert ha X koncentrációjával arányos jelet lehet mérni a kísérletben (például fényelnyelést vagy fluoreszcens jelet), akkor az exponenciális lecsengési görbe illesztésével már meghatározható a k' együttható.

Példa:

Az .OH + $C_2H_6 = .C_2H_5 + H_2O$ gázfázisú elemi reakció sebességi együtthatóját szeretnénk meghatározni. A kezdeti reakcióelegyben C_2H_6 és HNO₃ vegyületek vannak argon hígítógázban. A szénhidrogén és a salétromsav nem reagál egymással, de a 193 nm hullámhosszú lézerfény villanása a salétromsav egy részét elbontja, és a HNO₃ + $hv = OH + NO_2$ reakcióban OH-gyökök képződnek. Ha a lézervillanás után az OH-gyök és a C_2H_6 összemérhető koncentrációban lenne jelen, akkor az OH-gyök abszolút koncentrációját kellene mérni, ami nehéz feladat. Ehelyett az etánt változó, de ismert koncentrációban, több ezerszeres feleslegben alkalmazzák. Ekkor elegendő olyan módszer választani (pl. fluoreszcens fény erősségének mérése), amivel az OH-gyök koncentráció–idő görbére illesztéssel meghatározható az adott C_2H_6 koncentrációhoz tartozó a pszeudo-elsőrendű k' sebességi együttható (2.43. ábra). Egy sorozat C_2H_6 koncentrációnál megmérve a k' sebességi együtthatót, a $k'([C_2H_6])$ egyenes meredeksége megadja a k másodrendű sebességi együtthatót (2.44. ábra).



2.43. ábra Az C₂H₆ + OH reakció sebességi együtthatójának meghatározása: az C₂H₆-t nagy koncentrációban alkalmazzák, majd a mért exponenciális görbe illesztésével meghatározzák az adott C₂H₆ koncentrációhoz tartozó *k*' pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót



2.44. ábra A *k* másodrendű sebességi együttható meghatározása: több különböző C_2H_6 koncentrációnál meghatározzák a *k'* pszeudo-elsőrendű sebességi együtthatót; a $[C_2H_6] - k'$ egyenes meredeksége adja meg a keresett *k* együtthatót; a nem zérus tengelymetszet arra utal, hogy a kis koncentrációjú reaktáns (ebben az esetben az OH-gyök) kis mértékben fogy a feleslegben alkalmazott reaktáns (itt az etán) jelenléte nélkül is; ezt okozhatja falreakció vagy diffúzió is

5.3.3. 2.5.3.3. Gyors előegyensúly

A "gyors előegyensúly"-közelítés akkor alkalmazható, ha egy gyors egyensúlyi reakciólépés-pár anyagfajtáit lassú reakciók fogyasztják vagy termelik. Beállt egyensúly esetén az odairányú és a visszairányú reakciók sebessége egymással egyenlő, emiatt a résztvevő anyagfajták koncentrációinak aránya számítható a reakciólépések sztöchiometriája és az egyensúlyi állandó alapján. A "gyors előegyensúly"-közelítés szerint, ha az egyensúlyi reakciólépések sebessége sokkal nagyobb, mint az azokban résztvevő anyagfajtákat fogyasztó vagy termelő egyéb reakciólépések sebessége, akkor az egyensúlyi reakcióban résztvevő reaktánsok és termékek koncentrációaránya az egyensúly feltételezése alapján ugyanúgy számítható, mintha a lassú reakciólépések nem is lennének ott.

Példa:

Egy X \rightleftharpoons Y egyensúlyi reakció sebességi együtthatóit jelölje k_1 és k_2 , az egyensúlyi állandó pedig legyen $K = k_1/k_2$. Beállt egyensúly esetén az ellentétes irányú reakciólépések sebessége azonos: $k_1 [X] = k_2 [Y]$, és innen [Y] $= (k_1/k_2)[X] = K[X]$. Tegyük most fel, hogy az Y reaktánst egy harmadik, az előző kettőnél sokkal lassabb reakció is fogyasztja, aminek a sebességi együtthatója k_3 . A "gyors előegyensúly"-közelítés szerint ebben az X $\rightleftharpoons Y \rightarrow Z$ reakciórendszerben is jó közelítéssel igaz, hogy [Y] = K [X]. Ez azt jelenti, hogy d[Z]/dt = $k_3 [Y] \approx k_3 K [X] = k' [X]$. Az enzimkinetikai mechanizmusoknál különösen gyakori, hogy a termék keletkezésének $k'=k_3 K$ sebességi együtthatóját úgy adják meg, mint az enzim két (kevésbé reaktív X és nagyon reaktív Y) formája közötti átalakulást jellemző K egyensúlyi állandó és a B továbbalakulását jellemző k_3 sebességi együttható szorzatát.

5.3.4. 2.5.3.4. Sebességmeghatározó lépés

Sebességmeghatározó lépésnek nevezik azt a reakciólépést, aminek értéke meghatározza a végtermék keletkezési sebességét. Ha a végtermék elsőrendű reakciók sorozatán keresztül keletkezik a kiindulási anyagból, akkor a legkisebb sebességi együtthatójú reakció lesz a sebességmeghatározó lépés. A sebességmeghatározó lépés azonban nem csak ilyen speciális esetben értelmezhető. Tetszőleges mechanizmus esetén az a reakciólépés a sebessége jelentősen megnő. Ez általában nem a legkisebb sebességi együtthatójú reakció! Ha egy végtermék koncentrációjának számítjuk a normált lokális érzékenységi együtthatóit (l. a 2.5.5.1. alpontot), akkor azt tapasztaljuk, hogy a legnagyobb érzékenységi együtthatónak megfelelő reakciólépés a sebességmeghatározó.

Példa:

Tételezzük fel, hogy az F végtermék az A kiindulási anyagból sorozatos elsőrendű reakciók útján keletkezik:

$$\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C} \xrightarrow{k_3} \mathbf{D} \xrightarrow{k_4} \mathbf{E} \xrightarrow{k_5} \mathbf{F}$$

A C anyag keletkezését a B anyagból a d[C]/d $t = k_2$ [B] egyenlet írja le. Ha azonban $k_2 \ll k_1$, k_3 , k_4 , k_5 , akkor a keletkező C anyag nagyon gyorsan tovább alakul, és hamarosan F keletkezik belőle. Ennek az F anyagnak a keletkezése is leírható tehát a d[F]/d $t = k_2$ [B] egyenlettel. Látható, hogy amíg teljesül az, hogy k_1 , k_3 , k_4 és k_5 sokkal nagyobb, mint k_2 , addig az F keletkezési sebességét csak k_2 értéke szabja meg, és az nem függ k_1 , k_3 , k_4 és k_5 értékétől. Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy F és B koncentrációváltozásának mérésével csak a k_2 sebességi együtthatót lehet meghatározni. Láthatjuk azt is, hogy egy elsőrendű reakciósorozatban nem feltétlenül az első reakció a sebességmeghatározó.

5.3.5. 2.5.3.5. Kvázistacionárius közelítés

A kvázistacionárius közelítést annak egyik első alkalmazója után szokás Bodenstein-elvnek, illetve angol nevének (quasi steady-state approximation) rövidítése után OSSA-nak nevezni. A módszer lényege a következő. A reakciómechanizmus anyagfajtái közül kiválasztunk egyeseket, amelyeket a többitől eltérően kezelünk és amelyeket a továbbiakban kvázistacionárius (QSSA-) anyagoknak fogunk nevezni. A QSSA-anyagok általában nagy reaktivitású és kis koncentrációjú köztitermékek, mint pl. a gyökök. Az ezen anyagok koncentrációváltozását leíró differenciálegyenletekben a bal oldalt nullával tesszük egyenlővé. A kapott egyenletek egy algebrai (tehát nem differenciál-) egyenletrendszert alkotnak, amely megadja, hogyan függ a QSSA-anyagok koncentrációja a többi (nem QSSA-) anyag koncentrációjától. A nem QSSA-anyagokra vonatkozó differenciálegyenlet-rendszer és a QSSA-anyagokra vonatkozó algebrai egyenletrendszer együtt úgynevezett csatolt differenciál-algebrai egyenletrendszert ad. Ezt az egyenletrendszert megoldva az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerével csaknem azonos megoldást kaphatunk, amennyiben helyesen választottuk ki a kvázistacionárius anyagfajtákat. Szerencsés esetben az algebrai egyenletrendszer külön is megoldható, tehát az egyes QSSA-anyagfajták koncentrációját explicit algebrai egyenletekkel ki tudjuk számítani, és ezeket az explicit algebrai egyenleteket be tudjuk írni a nem QSSA-anyagok differenciálegyenletrendszerébe. Gyakran, de nem mindig a kapott differenciálegyenlet-rendszernek meg tudunk feleltetni egy egyszerűbb reakciómechanizmust.

A kvázistacionárius közelítés úgy is felfogható, hogy a nemkvázistacionárius anyagfajták koncentrációjából algebrai úton kiszámítható az összes kvázistacionárius anyagfajta koncentrációja. Bármi volt kezdetben a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációja, előbb-utóbb ezek a koncentrációk a QSSA-közelítésből kapott algebrai egyenletek megoldásából adódó értékek közelében lesznek. A kvázistacionárius közelítés kulcsa, hogy

mely anyagokat választjuk kvázistacionárius anyagfajtának, és hogy mekkora hibát követünk el a QSSA alkalmazásával.

A szóbeli leírás után most megadjuk egy formálisabb leírását [81] a kvázistacionárius közelítésnek. Ehhez a változókat nem kvázistacionárius és kvázistacionárius változókra osztjuk fel. Ezek koncentrációja rendre $\mathbf{Y}^{(1)}$ illetve $\mathbf{Y}^{(2)}$; $\mathbf{Y}=(\mathbf{Y}^{(1)}, \mathbf{Y}^{(2)})$. Ennek megfelelően két részre oszthatjuk fel a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer jobb oldalának vektorát is: $\mathbf{f}=(\mathbf{f}^{(1)}, \mathbf{f}^{(2)})$, míg a Jacobi-mátrixot négy almátrixra oszthatjuk:

$$\mathbf{J} = \begin{pmatrix} \mathbf{J}^{(1\,1)} & \mathbf{J}^{(1\,2)} \\ \mathbf{J}^{(2\,1)} & \mathbf{J}^{(2\,2)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(1)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \\ \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(1)}} & \frac{\partial \mathbf{f}^{(2)}}{\partial \mathbf{Y}^{(2)}} \end{pmatrix}$$

A nem-kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az eredeti differenciálegyenlet-rendszer $\mathbf{f}^{(1)}$ részrendszerének megoldásával, míg a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit az $\mathbf{f}^{(2)}$ differenciálegyenletek bal oldalának nullázásával kapott algebrai egyenletrendszer megoldásával kaphatjuk meg:

$$d\mathbf{Y}^{(1)}/dt = \mathbf{f}^{(1)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}^{(1)}(0) = \mathbf{Y}_{0}^{(1)}$$

$$0 = \mathbf{f}^{(2)}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})$$
(2.74)
(2.75)

A (2.74) differenciál- és a (2.75) algebrai egyenletrendszerek a közös változók miatt csatoltak, és ezért csak együtt oldhatók meg. A kvázistacionárius közelítés alkalmazása akkor sikeres, ha a (2.72) differenciálegyenlet-rendszer és a (2.74)-(2.75) csatolt algebrai- és differenciálegyenlet-rendszer megoldása közel azonos.

A reakciókinetikai szimuláció kezdetekor általában csak néhány anyagfajta koncentrációját adjuk meg, míg a többi anyagfajta koncentrációját nullának vesszük. Ekkor általában még nem alkalmazható a kvázistacionárius közelítés. Tételezzük fel, hogy a kvázistacionárius közelítést egy t_1 időponttól kezdve alkalmazzuk, amikor a koncentrációk pillanatnyi értéke $\mathbf{Y}(t_1) = (\mathbf{Y}^{(1)}(t_1), \mathbf{Y}^{(2)}(t_1))$. Ekkor kiszámítjuk a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációit a (2.75) algebrai egyenletrendszer megoldásával, és eredményül az $\mathbf{y}^{(2)}(t_1)$ vektort kapjuk. A teljes koncentrációvektor ekkor $\mathbf{y}(t_1) = (\mathbf{Y}^{(1)}(t_1), \mathbf{y}^{(2)}(t_1))$.

A kvázistacionárius közelítés helyi hibája a t_1 időpontban a következő:

$$\Delta \mathbf{y}^{(2)}(t_1) = \mathbf{y}^{(2)}(t_1) - \mathbf{Y}^{(2)}(t_1)$$

Fejtsük most Taylor-sorba az $\mathbf{f}^{(2)}$ függvényeket az $\mathbf{y}(t_1)$ helyen másodrendig:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{Y}_{i}^{(2)}}{\mathrm{d}t}(t_{1}) = \left[f_{i}^{(2)}(\mathbf{Y})\right]_{\mathbf{Y}=\boldsymbol{y}(t_{1})} + \sum_{k} \left[\frac{\partial f_{i}^{(2)}(\mathbf{Y})}{\partial \mathbf{Y}_{k}}\right]_{\mathbf{Y}=\boldsymbol{y}(t_{1})} \Delta \mathbf{Y}$$
(2.76)

ahol a sorfejtés tehát csak a kvázistacionárius változókra vonatkozik. Mivel az $\mathbf{y}(t_i)$ vektor kielégíti a (2.75) algebrai egyenletrendszert, ezért $[f_i^{(2)}(\mathbf{Y})]_{\mathbf{Y}=\mathbf{Y}(t)} = 0$ minden *i* esetén.

A (2.76) egyenlet a következő vektoregyenletté írható át:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{Y}^{(2)}}{\mathrm{d}t} = \mathbf{J}^{(22)} \Delta \mathbf{y}^{(2)} \tag{2.77}$$

ahol d $\mathbf{Y}^{(2)}/dt$ a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációváltozási sebessége a t_1 időpontban, és $\mathbf{J}^{(22)}$ a Jacobimátrixnak a kvázistacionárius anyagfajtáknak megfelelő almátrixa a változók $\mathbf{y}(t_1)$ értékeinél. A gyakorlatban célszerűbb a $\mathbf{J}^{(22)}$ mátrixot az $\mathbf{Y}(t_1)$ értékeknél számítani, ekkor csaknem azonos mátrixot kapunk. Ha ismerjük a kvázistacionárius anyagfajták d $\mathbf{Y}^{(2)}/dt$ koncentrációváltozási sebességét és a $\mathbf{J}^{(22)}$ Jacobi-mátrixot, akkor a (2.77) algebrai egyenletrendszer segítségével tetszőleges t_1 időpontban kiszámíthatjuk a kvázistacionárius közelítés $\Delta \mathbf{y}^{(2)}$ helyi hibáját. A kvázistacionárius közelítés teljes hibája a (2.72) és (2.74)-(2.75) egyenletrendszerek megoldásának különbsége. Ha a helyi hiba kicsi a kvázistacionárius közelítés alkalmazásának teljes időintervallumában, akkor várhatóan a teljes hiba is kicsi az egész intervallumban.

Ha a (2.77) egyenletet csak egyetlen kvázistacionárius anyagfajta helyi hibájának számítására alkalmazzuk, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{y}_i}{\mathrm{d}t} = J_{ii} \Delta \mathbf{y}_i$$

Ebből a Δy_i helyi hibát kifejtve:

$$\Delta \mathbf{y}_{i} = \left(-\frac{\mathrm{d} \mathbf{y}_{i}}{\mathrm{d} t}\right) \left(-\frac{1}{J_{ii}}\right) \tag{2.78}$$

Az előző 2.5.2. pontban megmutattuk, hogy $(-1/J_{ii})$ azonos az anyagfajták élettartamával. A (2.78) egyenlet szerint tehát egyetlen kvázistacionárius anyagfajta esetén a kvázistacionárius közelítés helyi hibája egyenlő az anyagfajta élettartamának és a koncentrációváltozási sebessége (-1)-szeresének szorzatával. Kicsi lehet a helyi hiba, ha az anyagfajta gyors reakciókban fogy, és így az élettartama kicsi. Például robbanások modellezésekor megfigyelhető, hogy egyes nagy koncentrációváltozási sebességű anyagfajtákra jól alkalmazható a kvázistacionárius közelítés, mert ezek az anyagfajták nagyon reaktívak, és ezért az élettartamuk kicsi. Kicsi a helyi hiba akkor is, ha az anyagfajta nem nagyon reaktív és az élettartama nagy, de a koncentrációváltozási sebessége kicsi. Ez a helyzet például, ha polimerkinetikai rendszerekre alkalmazzák a kvázistacionárius közelítést.

A 2.45. ábra vázlatosan bemutatja egy kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebességét a koncentrációja függvényében. A valódi $Y_i(t_1)$ koncentrációhoz a valódi f_i koncentrációváltozási sebesség, míg az $y_i(t_1)$ kvázistacionárius koncentrációhoz nulla koncentrációváltozási sebesség tartozik. Ha az $f_i(Y_i)$ függvény nagyon meredek, akkor $|J_{ii}|$ nagy, és ekkor az anyagfajta élettartama kicsi. Ebben az esetben az $Y_i(t_1)$ és $y_i(t_1)$ koncentrációk eltérése, tehát a kvázistacionárius közelítés helyi hibája akkor is kicsi, ha a kvázistacionárius anyagfajta koncentrációváltozási sebessége nagy. Ha a koncentrációváltozási sebesség kicsi, akkor a helyi hiba akkor is kicsi lehet, ha az $f_i(Y_i)$ függvény meredeksége kicsi. Ha a koncentrációváltozási sebesség pontosan nulla, akkor kvázistacionárius közelítés helyett a stacionárius rendszer számításáról beszélhetünk.

Azért alkalmazható tehát a (2.74)-(2.75) egyenletrendszer a kvázistacionárius anyagfajták koncentrációjának számítására, mert a kémiai kinetikai rendszerekben bizonyos köztitermékek koncentrációváltozási sebessége közel nulla? Ez általában nem igaz. A kvázistacionárius közelítés akkor alkalmazható, ha az algebrai egyenletrendszer $y_i(t_1)$ megoldása közel van az eredeti kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből számított $Y_i(t_1)$ koncentrációváltozási sebessége mellett is teljesülhet, ha az $f_i(Y_i)$ függvény nagyon meredek.



2.45. ábra Összefüggés egy anyagfajta koncentrációja, annak koncentrációváltozási sebessége, és a QSSA- és a valódi koncentráció különbsége, tehát a kvázistacionárius közelítés hibája között

Példa:

A kvázistacionárius közelítés szokásos alappéldája az

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$$

reakció. Ha $k_2 >> k_1$, akkor a B anyag nagyon gyorsan reagál, és alkalmazható rá a kvázistacionárius közelítés. Ekkor B koncentrációját nem a

$$d[B]/dt = k_1[A] - k_2[B]$$

differenciálegyenlettel, hanem a

$$0 = k_1[A] - k_2[B]$$

algebrai egyenlettel számítjuk. Ebből B koncentrációja kifejezhető:

$$[B] = \frac{k_1}{k_2} [A] = \frac{k_1}{k_2} [A]_0 \exp(-k_1 t)$$

Mivel a kiindulási feltételezésünk szerint $k_2 >> k_1$, ezért B koncentrációjának lefutása hasonló alakú lesz, mint A-é, csak sokkal kisebb értékekkel. Ha emlékezetbe idézzük az A \rightarrow B \rightarrow C reakciórendszerben az A és B anyagfajták koncentráció–idő függvényének alakját, nyilvánvaló, hogy ha [B]₀ kezdeti értéke nulla volt, akkor ez csak egy bizonyos időtartam (az úgynevezett "indukciós periódus") letelte után teljesülhet.

5.4. 2.5.4. Reakciómechanizmusok redukciója

Egyre több reakciólépés esetén van már kísérleti vagy elméleti információnk a reakció sztöchiometriájáról (tehát hogy milyen termékek képződnek a reakcióban) és a sebességi együttható hőmérséklet- és esetleg nyomásfüggéséről. Ennek következtében a folyadékfázisú és biológiai reakciórendszereket gyakran több száz, a gázfázisú reakciókat gyakran több ezer reakciólépést tartalmazó mechanizmussal írják le. Térben homogén reakció esetén a számított koncentrációk csak az időben változhatnak, és ezeket a koncentráció–idő görbéket meg lehet kapni a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával. Egy megfelelő merev differenciálegyenletrendszer-megoldó programot használva, személyi számítógépen is néhány másodperc alatt megkapjuk a koncentráció-idő táblázatokat akkor is, ha a reakciómechanizmus több száz anyagfajta több ezer reakciólépését tartalmazó mechanizmus nem alkalmas. A reakciómechanizmus hordozta kémiai ismeretek megértésének első lépése lehet, ha az ilyen nagy mechanizmusból kihagyjuk a felesleges anyagfajtákat és a felesleges reakciólépéseket.

A valóságban nincsenek is térben tökéletesen homogén reakciók. Laboratóriumban nagy erőfeszítéssel el lehet érni, hogy a reakciókinetikai kísérletben vizsgált térrész megközelítően homogén legyen. A gyakorlati esetekben a hőmérséklet és a koncentrációk adott időpontban kissé vagy nagyon változnak a térben. A térben homogén szimulációkkal gyakran az a célunk, hogy szándékosan elhanyagolva a hőmérséklet és a koncentrációk térbeli inhomogenitását, a kémiai reakciókra koncentrálva közelítő eredményt kapjunk.

Térben inhomogén reakciók esetén a térben és időben változó koncentrációk számításához egy parciális differenciálegyenlet-rendszert kell megoldani. Egy ilyen rendszer numerikus szimulációja általában nagyon nagy számításigényű. Az operátorszeletelés módszerét gyakran alkalmazzák az ilyen szimulációknál. Ennek az a lényege, hogy a teret kis, homogénnek tekintett térrészekre osztják fel. Minden ilyen térrészben egymástól függetlenül, homogén kinetikát feltételezve, a közönséges kinetikai differenciálegyenlet-rendszer megoldásával számítják egy megfelelően rövid időlépés szerinti időtartamban a koncentrációváltozásokat. Az ezt követő lépésben a kémiai reakciók hatásával egyáltalán nem számolnak, csak a keveredés és diffúzió okozta koncentrációváltozásokat számítják a megfelelő parciális differenciálegyenlet-rendszer megoldásával. A kétféle számítást váltogatják, és ezzel veszik figyelembe a keveredés, a diffúzió és a kémiai reakciók együttes hatását a koncentrációk térbeni és időbeli változására. Ez a megközelítés lehetővé teszi annak vizsgálatát, hogy a

szimulációs idő mekkora hányada megy el a kémiai és mekkora a fizikai változások számítására. Az eredmény a legtöbb esetben az, hogy a kémiai számítások számítógép-igénye sokkal nagyobb, mint a fizikai számításoké. Térben inhomogén rendszereknél gyakori, hogy az eredeti részletes mechanizmussal túlságosan lassú lenne a szimuláció (pl. több évig tartana a számítás), de a redukált mechanizmus felhasználásával néhány óra alatt megkapjuk a csaknem azonos eredményt.

Reakciómechanizmusok redukciójának nevezzük azt az eljárást, amellyel egy részletes reakciómechanizmust jobban átlátható és/vagy gyorsabban számítható alakra alakítunk át az anyagfajták és a reakciók számának csökkentésével, vagy a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer átalakításával olyan módon, hogy a kapott kisebb mechanizmus vagy más matematikai modell felhasználásával az eredetit jól megközelítő szimulációs eredményeket kapjunk egyes, számunkra fontos anyagfajták koncentrációjának számításánál.

Bizonyára van most olyan olvasó, aki arra gondol, hogy a reakciómechanizmusok redukciója nem "becsületes" eljárás, hiszen az eredeti "igazi" mechanizmust átalakítjuk egy kémiailag "nem igazi" mechanizmussá vagy modellé.

Ám az eredeti, részletes mechanizmus sem "az igazi". Egy reakciómechanizmus összeállításakor általában arra törekednek, hogy az tartalmazza a kémiai analitika módszereivel kimutatott valamennyi anyagfajtát, az anyagfajták kimutatása viszont esetleges, és függ a kiválasztott kémiai analitikai módszer érzékenységétől és pontosságától. Gyakran nem is vesznek be a mechanizmusba minden olyan anyagot, amiről tudják, hogy jelen van. Ha egy anyagfajta nem érdekes a szimuláció célja szempontjából, és kihagyása nem befolyásolja az eredményeket, akkor az adott anyagfajta már a részletes mechanizmusba sem kerül be. Másfelől, ha egy reakciómechanizmus tartalmaz nagyon lassú reakciókat és hozzájuk tartozó anyagfajtákat, akkor azok bevétele biztosan nem okoz hibát. Ennek következtében a részletes reakciómechanizmusok készítői "biztos, ami biztos" alapon inkább betesznek a mechanizmusba olyan reakciókat is, amelyeknek a fontosságáról nincsenek meggyőződve.

Gyakran találkozunk részletes reakciómechanizmus kifejlesztését bejelentő cikkben olyan kijelentéssel, hogy a mechanizmust sikerült "validálni", azaz "igazolni". Ez természetesen félrevezető. Egy reakciómechanizmus igazolása azt jelentené, hogy bebizonyítottuk, hogy a mechanizmusban szereplő minden paraméter pontos, vagy legalábbis csaknem pontos. Egy reakciómechanizmust sohasem lehet igazolni, legfeljebb azt lehet kijelenteni, hogy a mechanizmus alapján kapott szimulációs eredmények összhangban vannak minden elérhető mérési adattal. A 2.5.5.3. alpontban további megjegyzések találhatók arról, mikor tekinthetők összhangban levőnek a kísérleti adatok és a szimulációs eredmények.

Részletes reakciómechanizmus készítésénél nem csak az adott kémiai folyamatot kell figyelembe venni (például metán égése levegőben), hanem meg kell adni azokat a körülményeket is, ahol a részletes mechanizmus használható lesz. Ilyen körülmények például a reaktánsok lehetséges elegyítési aránya, a legnagyobb konverzió (tehát a kiindulási anyag legnagyobb átalakulási aránya), a modell alkalmazhatóságának hőmérséklet- és nyomástartománya. Ideális esetben a részletes reakciómechanizmus összeállítását bemutató dolgozat pontosan megadja azokat a körülményeket, ahol a mechanizmus használható. Egy adott gyakorlati alkalmazásnál azonban gyakran sokkal szűkebb koncentráció-, hőmérséklet- és nyomástartományban akarunk használni egy reakciómechanizmust, mint amilyen tartományra a részletes mechanizmust készítették. A körülményeknek ebben a szűkebb tartományában a reakciólépések egy része akkor is felesleges lehet, ha az eredeti részletes mechanizmusban még minden reakciólépés szerepeltetése indokolt volt. További indoka lehet egy mechanizmusredukciónak, hogy a redukált mechanizmustól kisebb pontosságú szimulációs eredményt várunk el, vagy csak az anyagfajták egy részére kapott szimulációs eredményeket akarjuk felhasználni.

A reakciómechanizmusok redukcióját általában úgy végzik el, hogy felmérik azokat a körülményeket, ahol a redukált mechanizmust alkalmazni tervezik. Ezek után megpróbálják létrehozni azt a redukált mechanizmust, amely a fenti összes körülménynél közel azonos megoldást ad a teljes mechanizmushoz képest a fontos szimulációs eredményekre.

A mechanizmusredukció módszereit két csoportra lehet felosztani. Az egyik csoport esetén nem vesszük figyelembe a rendszer időskáláit, míg a másik esetben a mechanizmusredukció alapja éppen a jelentősen különböző időskálák létezése az adott reakciókinetikai rendszerben.

5.4.1. 2.5.4.1. Redukció időskála-analízis nélkül

A kémiai kinetikai modellezés célja, hogy leírja a számunkra fontos anyagfajták koncentrációprofiljait, illetve, hogy leírjon egyéb, számunkra szintén fontos jellemzőket. Fontos anyagfajta bármi lehet, amit a modellező

fontosnak tekint; fontos jellemzőre példa a gyulladási idő, a lamináris lángsebesség, vagy egy oszcilláló reakció periódusideje. A fontos anyagfajták koncentrációjának, illetve a fontos jellemzőknek pontos számításához a fontos anyagokon túl általában további, úgynevezett szükséges anyagfajták jelenléte is szükséges egy mechanizmusban. Minden más anyagfajta jelenléte felesleges a mechanizmusban. A felesleges anyagfajták azonosítására több módszert javasoltak, részletes leírásuk a [80] könyvben olvasható. Ezek a módszerek azon alapulnak, hogy kiindulnak a fontos anyagfajtákból és megvizsgálják, hogy mely további anyagok reakciói szükségesek a mechanizmusban.

A vázolt módszerek segítségével kiválasztható egy olyan legkevesebb anyagfajtát és legkevesebb reakciólépést tartalmazó mechanizmus, amely az eredeti reakciómechanizmussal egy adott hibahatáron belül egyező szimulációs eredményeket ad a fontos anyagfajták és fontos reakciótulajdonságok (pl. égési folyamat gyulladási ideje, oszcilláló reakció periódusideje) számításánál. A kapott redukált mechanizmus ekkor az eredeti teljes mechanizmusnak egy része, és nincs benne olyan anyagfajta vagy reakciólépés, ami az eredetiben ne lett volna benne.

Készíthetünk redukált mechanizmust úgy is, hogy reakciólépések összevonásával új reakciólépéseket, anyagfajták összevonásával pedig új anyagfajtákat írunk be a mechanizmusba. A reakciólépések összevonásával kapott kémiai egyenletekben a jobb oldalon előfordulhatnak tört vagy negatív sztöchiometriai együtthatók. Reakciólépések összevonhatók például úgy, hogy párhuzamos reakciókat egyetlen összevont reakciólépésben egyesítünk.

Példa:

$$A + B \rightarrow C$$

$$k_{1} = 0, 4 \cdot k$$

$$k_{2} = 0, 6 \cdot k$$

A két reakciólépés összevonható az

$$A + B \rightarrow 0.4 C + 0.6 D$$

sztöchiometriai egyenletű, $k = k_1 + k_2$ sebességi együtthatójú reakciólépéssé. Az ennek alapján számított koncentrációk pontosan azonosak lesznek a fenti két egyenletből számítottakkal.

Reakciólépések ugyancsak összevonhatók a sebességmeghatározó lépés alapján, bár ekkor már figyelembe vesszük a folyamatok időskáláit is. Ekkor az összevont reakciólépés bal oldalán a sebességmeghatározó reakciólépés bal oldali anyagfajtái szerepelnek, és ehhez úgy választjuk meg a jobb oldali anyagfajtákat, hogy helyesen kapjuk meg az anyagmennyiség-változásokat a reakciók lezajlásakor. Könnyen előfordulhat, hogy ennek az elvnek az alkalmazása negatív sztöchiometriai együtthatóhoz vezet. Ilyen összevont reakciólépéseket különösen szívesen alkalmaznak a légkörkémiában.

Példa:

Az NO₂ és az elemi fluor között reakció mechanizmusa:

$NO_2 + F_2 = NO_2F + F$	k_{\perp} (lassú)
$NO_2 + F = NO_2F$	k 2 (gyors)

Ha nem akarjuk számítani a F-atom koncentrációját, akkor ez a két reakciólépés helyettesíthető a következővel:

$$NO_2 + F_2 = 2 NO_2F - NO_2 \qquad \qquad k_1$$

Az összevont reakciólépés alapján, a fenti két reakcióval összhangban a reakció sebessége a tömeghatáskinetika feltételezésével a $w = k_1[NO_2][F_2]$ képlettel számítható, és teljesül az is, hogy egy mól F₂ elreagálásakor két mól NO₂ fogy el, és két mól NO₂F keletkezik.

Az anyagfajták száma csökkenthető az anyagfajták összevonásával is. A troposzférakémiában (l. a 2.3.7.2. alpontot) és az alacsony hőmérsékletű szénhidrogén oxidációnál (2.3.6.3. alpont) nagyon sok hasonló kémiai jellegű és hasonló reaktivitású szerves vegyület fordul elő a használt mechanizmusokban. Az egyébként kémiai analitikai módszerekkel jól elkülöníthető szerves anyagfajták helyett gyakran bevezetnek egy közös szerves anyagfajta kategóriát. Ennek az új anyagfajtának a reakciólépései valamennyi hasonló reakciólépést képviselik, és az új, összevont (angolul: lumped) anyagnak a koncentrációja az általa képviselt anyagfajták koncentrációinak összege. Például az illékony szerves anyagok légkörkémiai átalakulásait leíró összevont mechanizmusokban általában háromféle alifás aldehid szerepel: HCHO, CH₃CHO és RCHO. Ez utóbbi az összes, több mint kettő szénatomot tartalmazó alifás aldehid képviselője, és ennek koncentrációja a redukált modellben az összes ilyen anyagfajta koncentrációinak összege.

5.4.2. 2.5.4.2. Redukció nagyon különböző időskálák alapján

A mechanizmusredukció másik irányzata a folyamatok időskáláinak figyelembe vétele. A klasszikus kinetikai egyszerűsítő elvek (2.5.3. pont) is ezen alapulnak. Ez különösen nyilvánvaló a kvázistacionárius közelítés alkalmazásánál. Ekkor a legreaktívabb, legrövidebb élettartamú anyagfajtáknak megfelelő változókat távolítjuk el a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerből (a koncentrációikat algebrai egyenlettel fogjuk számítani) és emiatt a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer merevsége jelentősen csökkenhet (l. a 2.5.2. pontot).

A kvázistacionárius közelítés egyik hátránya, hogy az alkalmazásával levezetett algebrai egyenleteknek a szimuláció teljes időtartományában teljesülniük kell. Egy másik hátrány, hogy a kvázistacionárius anyagfajták kiválasztása az anyagfajták élettartama, tehát a tulajdonképpen a Jacobi-mátrix főátlójának értékei alapján történik. A 2.5.2. pontban láttuk, hogy az anyagfajták élettartama helyett informatívabb a kinetikai rendszer időskáláinak vizsgálata. Az előbbit a Jacobi-mátrix főátlója elemeiből, az utóbbit a Jacobi-mátrix sajátértékeiből számíthatjuk. Az elmúlt évtizedekben számos olyan módszert javasoltak, amelyek a Jacobi-mátrix sajátérték–sajátvektor analízise alapján készítenek a kvázistacionárius közelítéssel kapott modellnél hatékonyabb és pontosabb redukált reakciókinetikai modellt. Ilyen módszerek például a számítógépes szinguláris perturbáció (computational singular perturbation, CSP) [82], az alacsony dimenziójú sokaság (intrinsic low-dimensional manifolds, ILDM) [83] és a helyi adaptív táblázatolás (*in situ* adaptive tabulation, ISAT) [84]. Több tucat ilyen módszert dolgoztak ki, az érdeklődő olvasó ezek rövid leírását megtalálja a [80] könyvben.

5.5. 2.5.5. Érzékenység- és bizonytalanságanalízis

Érzékenységanalízisnek nevezik azokat a matematikai módszereket, amelyek azt vizsgálják, hogy milyen összefüggés van egy matematikai modell paraméterei és megoldása között. A leggyakrabban alkalmazott ilyen módszer a lokális érzékenységanalízis. A lokális érzékenységanalízisnél minden paramétert azonos mértékben változtatunk meg, tehát az érzékenységanalízishez nem kell tudnunk, hogy maguk a paraméterek mennyire bizonytalanok.

Egy modell minden egyes paramétere mérés vagy számítás eredménye, és ezért minden paraméter bizonytalan. Egy modellparaméter bizonytalanságát lehet jellemezni azzal, hogy milyen alsó és felső határok között változhat a paraméter értéke, vagy meg lehet adni a paraméter várható értékével és szórásával. A legteljesebb információt a paraméterek bizonytalanságáról a paraméterek közös valószínűségi sűrűségfüggvényének ismerete jelenti. Bizonytalanságanalízisnek azt fogjuk nevezni, amikor a paraméterek ismert bizonytalansága alapján azt vizsgáljuk, hogy ennek következtében mekkora lesz a modell számított eredményének bizonytalansága.

5.5.1. 2.5.5.1. Lokális érzékenység- és bizonytalanságanalízis

A **p** paramétervektor megváltoztatásának hatását a számított Y_i koncentrációkra egy adott időpontban a következő, **p** körüli Taylor-sorral lehet leírni:

$$Y_i(t, \mathbf{p} + \Delta \mathbf{p}) = Y_i(t, p) + \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_i}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \frac{\partial Y_j}{\partial \Delta \mathbf{p}_j} p_j + \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P} \sum_{j=1}^{N_P}$$

A $\partial Y_i/\partial p_j$ parciális deriváltat elsőrendű lokális érzékenységi együtthatónak nevezik. A lokális érzékenységi együttható tehát azt mutatja meg, hogy a p_j paraméter kis megváltoztatása hatására hogyan változik meg a modell Y_i megoldása. Ezért nevezik ezt az érzékenységi együtthatót lokálisnak, ugyanis ezek a modell paramétereinek kis tartományában jellemzik pontosan a paraméterváltoztatás hatását. A lokális érzékenységi együtthatókból áll össze az **S** lokális érzékenységi mátrix: $S_{ij}=\partial Y_i/\partial p_j$. Az **S** érzékenységi mátrix tehát a paraméterváltoztatás hatására bekövetkező koncentrációváltozás lineáris közelítésének együtthatómátrixa.

A $\partial Y_i/\partial p_i$ érzékenységi együttható dimenziója a modellmegoldás dimenziójának és a paraméter dimenziójának hányadosa. Ha például egy elsőrendű sebességi együttható megváltozásának hatását vizsgáljuk a számított koncentrációra, akkor az érzékenységi együttható dimenziója koncentráció/(idő⁻¹), és a megfelelő mértékegységek például (mol dm⁻³)/(s⁻¹). Az érzékenységi együttható számértéke azt mutatja meg, hogy egységnyi paraméterváltoztatás hány egységnyi változását okozza a modell eredményének, és ez a számérték természetesen függ a megoldás és a paraméter mértékegységétől is. Lehetséges, hogy az egyes érzékenységi együtthatók mértékegysége eltérő, és emiatt ezek az érzékenységi együtthatók közvetlenül nem összehasonlíthatók. Ez az egyik oka a (p_i/Y_i) ($\partial Y_i/\partial p_j$) normált érzékenységi együttható bevezetésének. Mint látható, a normált érzékenységi együttható dimenziómentes, a számértéke független a megoldás és a paraméter mértékegységétől, és emiatt a normált érzékenységi együtthatók számértéke egymással közvetlenül összehasonlítható. Ez a számérték azt mutatja meg, hogy 1% paraméterváltoztatás hány % változását okozza a modell eredményének. Ha a megoldás és a paraméter számértéke is pozitív, akkor a normált érzékenységi együttható felírható $\partial \ln \{Y_i\}/\partial \ln \{p_j\}$ alakban, ahol a kapcsos zárójel adott mértékegységi együtthatót szokták alkalmazni.

Tegyük fel, hogy kiszámítjuk a (2.72) differenciálegyenlet-rendszer megoldását az eredeti paraméterkészlettel egy *t* időpontig. A *j*-edik paramétert ezután Δp_j értékkel megváltoztatjuk, és újra elölről elvégezzük a számítást. Jelölje $Y_i(t)$ az eredeti és $Y_i(t)$ a megváltoztatott paraméterkészlettel számított megoldást a *t* időpontban. Az érzékenységi együtthatót közelítően kiszámíthatjuk végesdifferencia-közelítéssel (l. 2.46. ábra):



2.46. ábra Egy kinetikai szimuláció megoldása (folytonos vonal) és annak hatása, ha az egyik paramétert megváltoztatjuk, és újra elvégezzük a szimulációt (szaggatott vonal); a két megoldás eltérése a t időpontban D Y_i

A (2.79) egyenlet alapján látszik, hogy az érzékenységi együttható ismeretében megbecsülhetjük egy adott paraméter megváltoztatásának hatását egy adott időpontban:

$$Y_i \approx (t) Y_i(t) + \frac{\partial Y_i}{\partial p_j}(t) \Delta p_j$$

Ha a (2.72) kinetikai differenciálegyenlet-rendszert a láncszabály alkalmazásával **p** szerint deriváljuk, a következő érzékenységi differenciálegyenlet-rendszert kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \quad \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} = \mathbf{J} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j} + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial p_j}, \quad \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_j}(t_0) = 0, \quad j = 1, 2$$

Ezt a differenciálegyenlet-rendszert mátrixokkal a következőképpen lehet felírni:

$$\mathbf{\hat{S}} = \mathbf{J}\mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(t_0) = \mathbf{0}$$
(2.80)

ahol $\mathbf{J} = \partial \mathbf{f}/\partial \mathbf{Y}$ a Jacobi-mátrix és $\mathbf{F} = \partial \mathbf{f}/\partial \mathbf{p}$. Nagyon sok reakciókinetikai szimulációs program képes számítani a lokális érzékenységi együtthatókat. Ha a program az érzékenységi együtthatókat (2.79) véges differenciák alapján számítja, akkor az eredmény kissé pontatlan lesz és a számítás hosszadalmas. A (2.80) differenciálegyenlet-rendszer megoldásával a lokális érzékenységi együtthatók számítása gyors és az eredmény pontos.

A (2.80) egyenletből látható, hogy az érzékenységi mátrixban két hatás tükröződik. Egy adott paraméter megváltoztatásának hatására az egyik reakciólépés sebessége megváltozik, és így a reakciólépésben részt vevő anyagfajták koncentrációja is megváltozik (l. a fenti egyenlet jobb oldalának második tagját). Ezek a koncentrációváltozások, mint a fenti egyenlet jobb oldalának első tagja is mutatja, további koncentrációváltozásokat váltanak ki.

A lokális érzékenységanalízis előnye, hogy a lokális érzékenységi együtthatók gyorsan számíthatók, és ezek az együtthatók sok információt hordoznak. Hátránya, hogy minden információ a modell névleges paraméterkészletéhez tartozik. A névleges paraméterkészlet az, amit a modell alkotói a legjobbnak tartanak, és a modellhez eredetileg megadtak. Ezzel szemben a globális bizonytalanságanalízis (2.5.5.2. alpont) képes annak hatását vizsgálni, hogy ha a paraméterké értéke egy bizonytalansági tartományba esik.

Már említettük, hogy a lokális érzékenységanalízisnél minden paramétert (abszolút vagy relatív skálán) azonos mértékben változtatunk meg. Ez a számítási eljárás nem igényli a paraméterek bizonytalansági tartományának ismeretét. Ha azonban ismerjük az egyes paraméterek szórását (vagy akár a paraméterek kovarianciamátrixát), akkor a Gauss-féle hibaterjedés módszerével közelítően számítható a szimulációs eredmények szórása. Ezt a megközelítést lokális bizonytalanságanalízisnek nevezik.

Izoterm rendszerben a kinetikai modell paraméterei a k_j sebességi együtthatók. A (2.80) egyenlettel kiszámíthatók a $\partial Y_i/\partial k_j$ lokális érzékenységi együtthatók. Ezekből a $\partial Y_i/\partial \ln k_j = k_j \times \partial Y_i/\partial k_j$ egyenlettel számíthatók a félig normált lokális érzékenységi együtthatók. Ha a sebességi együtthatók bizonytalansága nem korrelált és ismerjük a sebességi együtthatók logaritmusának $\sigma(\ln k_j)$ szórását, akkor a Gauss-féle hibaterjedéssel a következő módon számítható a reakciókinetikai modell szimulációs eredményének szórásnégyzete:

$$\sigma_j^2(Y_i) = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial \ln k_j}\right)^2 \sigma^2(\ln k_j)$$
$$\sigma^2(Y_i) = \sum_j \sigma_j^2(Y_i)$$
$$S\%_{ij} = \frac{\sigma_j^2(Y_i)}{\sigma^2(Y_j)} \times 100$$

Ezekben az egyenletekben $\sigma_i^2(Y_i)$ a *j*-edik reakciólépés sebességi együtthatója bizonytalanságának hozzájárulása az Y_i modelleredményhez, $\sigma^2(Y_i)$ az összes sebességi együttható bizonytalanságának hozzájárulása ugyanahhoz, S_{ij}^{ij} pedig megmutatja $\sigma_i^2(Y_i)$ százalékos hozzájárulását $\sigma^2(Y_i)$ -hez. Az ilyen vizsgálatokkal nem csak az határozható meg, hogy mekkora a szimuláció eredményének bizonytalansága, de azt is megkapjuk, hogy mekkora az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulása a modell eredményének bizonytalanságához. A különféle reakciókinetikai modellek vizsgálata azt mutatta, hogy általában mindössze néhány paraméter bizonytalansága okozza a számított eredmény bizonytalanságának túlnyomó részét.

5.5.2. 2.5.5.2. Globális bizonytalanságanalízis

Globális bizonytalanságanalízis-vizsgálat esetén feltételezzük, hogy a modell paraméterei egy tartományon belül bizonytalanok a paramétertérben. A globális bizonytalanságanalízis általános feladata, hogy a modell paramétereinek közös valószínűségi sűrűségfüggvénye ismeretében meghatározzuk a modell szimulációs eredményeinek közös valószínűségi sűrűségfüggvényét és ahhoz az egyes paraméterek hozzájárulását (2.47.

ábra). Egyes globális bizonytalanságanalízis-módszerek ezt csak részben, vagy bizonyos korlátozásokkal tudják teljesíteni.



2.47. ábra A globális bizonytalanságanalízis módszerei az egyes paraméterek valószínűségi sűrűségfüggvényei ismeretében számítják a szimulációs eredmények valószínűségi sűrűségfüggvényét

A legegyszerűbb globális bizonytalanságanalízis-módszer a Monte Carlo-módszer. Ennél a módszernél sok paraméterkészletet állítunk elő véletlenszerűen úgy, hogy azok megfeleljenek a paraméterek együttes valószínűségi sűrűségfüggvényének. Minden paraméterkészlettel külön elvégezzük a szimulációt, és a matematikai statisztika módszereivel meghatározzuk a számított eredmények jellemzőit (pl. várható érték, szórás, a valószínűségi sűrűségfüggvény közelítése hisztogrammal, regresszió-, és korrelációanalízis). Ilyen számított eredmény lehet például egy anyagfajta koncentrációja egy adott időpontban.

A Monte Carlo-módszer előnye, hogy a legbonyolultabb reakciókinetikai modell esetén is könnyen alkalmazható, és torzítatlan eredményt ad. Hátránya, hogy az egyes paraméterek hozzájárulását a végeredmény bizonytalanságához csak nagyon sok paraméterkészlet alapján tudjuk megkapni, és a számításigény pedig ennek megfelelően rendkívül nagy lehet.

A Monte Carlo-módszer gyenge pontja a véletlen paraméterkészletek alkalmazása. A kifinomultabb globális érzékenységszámítási módszerek nem valódi, hanem különféle algoritmusokkal előállított álvéletlen-számokat használnak. Ha ezeket az álvéletlen-számokat jól választjuk meg, akkor ugyancsak torzítatlan eredményt kapunk, de felhasználásukkal sokkal kevesebb számítással megkaphatjuk a szimulációs eredmény bizonytalanságát, és ehhez az egyes paraméterek bizonytalanságának hozzájárulását. Ilyen álvéletlen-számokat használ például a latin hiperkocka-módszer (Latin Hypercube Sampling, LHS) [85], a Fourier-amplitúdó érzékenységvizsgálat (Fourier Amplitude Sensitivity Test, FAST) [86], és a Szobol-féle módszer [87]. További hasonló módszerek leírása olvasható a [80] könyvben.

5.5.3. 2.5.5.3. Miért fontos a bizonytalanság-analízis?

A bizonytalanságanalízis segíthet annak eldöntésében, hogy jó-e a modellünk. Ha a mérési adataink pontosságát jól ismerjük, és a modellben minden paraméter bizonytalansági tartományát pontosan ismerjük, akkor a modell segítségével számított adatpontok bizonytalanságának átfedést kell mutatnia a mérési hibahatárokkal. Ha a mérési hibahatárok és a modell eredményének bizonytalansági határai nem fedik át egymást az előbbi feltételek teljesülése esetén sem, akkor a modellünk biztosan rossz. Ez jelentheti azt, hogy egyes fontos paraméterek értéke nagyon rossz, tehát valódi értékük kívül van a becsült bizonytalansági tartományon. Lehetséges az is, hogy a modell szerkezet rossz, például a mechanizmusból egy fontos reakció hiányzik. Ennek a megközelítésnek a következménye, hogy nem baj az, ha egy mérési adat hibás, ha a mérési adathoz pontos hibahatárt tudunk megadni. Ennek a hibahatárnak nem csak a mérési pontok szórását kell figyelembe vennie, de a módszer szisztematikus hibáját is.

Bizonytalanságanalízissel eldönthetjük azt is, hogy a modellünk jól megalapozott-e. Ha a modell paramétereit a bizonytalansági tartományukon belül változtatva jelentősen változik a modell eredménye, akkor ez a modell nem használható prediktív modellként. Prediktív modelltől elvárjuk azt, hogy ne csak a korábbi mérési eredményeket tudjuk vele számítani, de más körülmények között is helyes eredményeket adjon. Gyakori eset, hogy egy modell egy mérési adatsort jól leír, de a modell paramétereit a bizonytalansági tartományukon belül megváltoztatva teljesen eltérő eredményeket is kaphatunk. Egy modell ilyen jellegű hiányossága csak bizonytalanságanalízissel mutatható ki.

Tegyük fel, hogy a mérési adatok és a számítási eredmények bizonytalansági tartománya egybeesik, és a számítási eredmények bizonytalansági tartománya sem túlságosan tág, tehát a modellt alapjában véve jónak és megbízhatónak tarthatjuk. Egy ilyen modell is tovább javítható, mert a bizonytalanságanalízis segítségével azonosíthatók azok a paraméterek, amelyek leginkább okozzák a számított eredmények bizonytalanságát. Az eddigi tapasztalatok szerint egy több száz, vagy akár ezer paramétert tartalmazó, részletes reakciókinetikai modell esetén is a legfontosabb eredmények bizonytalanságának nagy részét mindössze néhány paraméter okozza. Ha ezeket a paramétereket pontosabban ismernénk, akkor a modell is pontosabb lehetne. Érdemes tehát erőfeszítéseket tenni e paraméterek pontosabb megmérésére. A paraméterek (például reakciókinetikai sebességi együtthatók, képződési entalpiák) pontosabb értéke újabb, pontosabb mérésekkel, vagy kifinomultabb módszert és több számítógép-időt felhasználó elméleti számításokkal kapható meg.

6. 2.6. Feladatok és megoldások

Kattintásra Moodle-környezetben kérdésekre válaszolhatunk, feladatokat oldhatunk meg.

A következő feladatok több erőkifejtést és önállóságot kívánnak meg.

1. Legyen a nyílt Autocatalator-modellben a=0,6. Határozzuk meg numerikusan az oszcilláció közelítő periódusidejét, ha (a) $\rho=9$; (b) $\rho=40$.

2. Két sorba kapcsolt CSTR-ban észtert (X) lúg (Y) hozzáadásával hidrolizálunk. A reakció X+Y→termékek alakú, mindkét reaktánsra elsőrendű, a sebességi együtthatója 0,11 dm⁻³s⁻¹mol⁻¹. A két tartály térfogata és hőmérséklete ugyanaz. A lúg nagy fölöslegével dolgozunk, az észter és a lúg betáplálási sebessége rendre 3 és 5 dm³s⁻¹, a tápárambeli koncentrációk pedig rendre 0,01 és 0,5 mol dm⁻³. Becsülje meg, hogy mekkora összes reaktortérfogat szükséges 90 %-os konverzió eléréséhez.

3. A 2A \rightarrow B gázreakció 1 bar nyomású és 600 K hőmérsékletű csőreaktorban játszódik le. Ismeretes, hogy a homogén esetben(1/V) d([A]V)/dt=-k[A], ahol k=15 s⁻¹. (a) A (2.20) egyenlet alapján határozzuk meg, hogy $n_0=5$ mol s⁻¹ moláris bemenő áram esetén mekkora V reaktortérfogat szükséges ahhoz, hogy A 95 %-a elfogyjon? (b) Hány %-ban fogyna el A a reaktorban, ha a reaktor térfogata 25 dm³ volna?

4. Határozza meg, hogy mekkora *k* sebességi együttható esetén éri el az autokatalitikus front terjedési sebessége a gyalogos emberét. A diffúziókontrollált limitet figyelembe véve lehetséges-e oldatban, szobahőmérsékleten ekkora *k* érték? Legyen $D=10^{-5}$ cm²s⁻¹ és $a_0=0,1$ mol dm⁻³.

5. Számítsa ki O₂ és M koncentrációját 30,0 km magasságban, ahol a hőmérséklet legyen -45,0 °C. Használja a következő közelítő barometrikus egyenletet: $\log_{10}p = 5 - h/15500$. Itt a magasságot méterben kell megadni, a nyomást Pa-ban kapjuk meg.

6. Számítsa a Chapman-mechanizmus alapján az O-atomok és az O₃-molekula koncentrációját. Vegye figyelembe, hogy az R1 és R4 lánckezdő illetve lánczáró reakciólépések sebessége közel egyenlő. Ugyancsak közel egyenlő egymással az R2 és R3 láncfolytató reakciólépések sebessége.

7. Zárt, adiabatikus rendszerben toluolból O₂-nel végzett oxidációval, több részlépésen keresztül benzoesavat állítanak elő. Hány megmaradó mennyiséggel lehet számolni?

8. Ha a lokális érzékenységi együtthatókat végesdifferencia-közelítéssel ((2.79) egyenlet) számítjuk, akkor az eredmény gyakran pontatlan. Mi lehet ennek az oka? Vegyük figyelembe a számítógép véges számábrázolását is.

A feladatok megoldásai:

1. (a) T=9; (b) T=13

2. Feltéve, hogy [Y]₁=[Y]₂=[Y]₀=0,5·5/8 mol dm⁻³, V=1006 dm³. Pontos számolással: V=1016 dm³.

3. (a) $V = [n_0 RT/(2kp)] \cdot [x_k - \ln(1 - x_k)] = 32.8 \text{ dm}^3$; (b) 88%

4. Legyen v=3 km/h. Ekkor $k=1,74\cdot10^{9}$ (mol dm⁻³)⁻¹s⁻¹, a limithez közeli érték.

5. A hőmérséklet 228,15 K, a nyomás a fenti barometrikus egyenlet alapján pedig 1160 Pa (tehát 0,01160 bar avagy 0,01175 atm). [M] számítása: $pV=nRT n/V= p/RT= 1160 \text{ Pa}/(8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot 228,15 \text{ K}) = 0,6115 \text{ mol}^{-1}$

 $m^{-3} = 6,115 \cdot 10^{-7} mol cm^{-3} [M] = 6,115 \cdot 10^{-7} mol cm^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 3,68 \cdot 10^{17} molekulacm^{-3} [O_2] = 0,21 \cdot [M] = 7,73 \cdot 10^{16} molekula cm^{-3}$

6. A Chapman-mechanizmusban az egyes reakciólépések sebessége: $w_1 = k_1 [O_2] w_2 = k_2 [O] [O_2] [M] w_3 = k_3 [O_3] w_4 = k_4 [O] [O_3] Ha w_2 = w_3$, akkor $k_2 [O] [O_2] [M] = k_3 [O_3]$ és innen $[O] = k_3 [O_3] / k_2 [O_2] [M]$. Ha $w_1 = w_4$, akkor $k_1 [O_2] = k_4 [O] [O_3]$ és innen $[O_3] = k_1 [O_2] / k_4 [O] Az [O]$ és $[O_3]$ számítására kapott egyenleteket egyesítve:

$$[O_3] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 [O_2]^2 [M]}{k_3 k_4}}.$$

7. Megmaradó mennyiségek a résztvevő elemek összes anyagmennyisége. Mivel 3 elem vesz részt a reakcióban (C, H, O), ez 3 megmaradó mennyiséget jelent. Az oxidáció során nem változik meg a benzolgyűrű sem (megmaradó atomcsoport). Adiabatikus rendszer entalpiája állandó. Összesen tehát 5 független megmaradó mennyiség van a reakciórendszerben. Az összes tömeg és az összes anyagmennyiség is megmaradó mennyiségek, de ezek nem jelentenek független korlátozást az egyes résztvevő elemek összes anyagmennyiségéhez képest.

8. Ha a paraméter megváltoztatásának kicsi a hatása, akkor az eredeti és a megváltoztatott paraméterrel számított megoldás nagyon hasonló. A számítógép véges számábrázolása miatt két közel egybeeső szám különbségének számításánál nagyon hibás eredményt is kaphatunk.

7. 2.7. Animációk és videók forgatókönyve

Fázissík-animáció

A nyílt Autocatalator-modell xy fázissíkjában egy pálya kívülről közelít egy határciklushoz, majd "rátekeredik" arra. Ezután egy második pálya indul az immár megrajzolt határciklus belsejéből és a határciklust belülről megközelítve ugyancsak "rátekeredik" arra. Az animációhoz használt paraméterek: a=0,6; $\rho=10$.

Határciklus-animáció

A nyílt Autocatalator-modell xy fázissíkjában egy nyílt pálya megközelít egy zártat, majd "rátekeredik" arra. Ennek révén kirajzolódik a zárt pálya (határciklus). Ez a történés többször is megismétlődik, miközben ρ =10 mellett *a* értéke 0,77-ről 0,43-ra csökken 0,01 nagyságú lépésekben. Minden lépésben - csaknem folyamatosnak tűnő változással - látjuk az egyes *a* értékekhez tartozó zárt pályát (határciklus) s szemlélhetjük, hogyan változik annak mérete. Az *a* paraméter csökkenésével az éppen "megszületett" határciklus mérete először növekszik, majd a "kimúláshoz" közeledve csökkenni kezd.

Reakciófront-animáció

Az animáció a (vékony) csőben berendezett A+B \rightarrow 2B + P típusú autokatalitikus reakcióban mutatja be a B autokatalizátor, azaz a reakciófront terjedését a cső mentén. Kezdetben a cső bal oldali részén a kék színnel jelölt B autokatalizátor van jelen, a jobb oldali részen pedig a fehér színnel jelölt A szubsztrátum oldata. A helyi koncentrációgradiens miatt B diffúzióba kezd, s a szomszédos térfogatelembe ilyen módon átjutott B ott is beindítja az autokatalitikus reakciót, amely hirtelen sok B-t termel. Ezután B diffúziója újabb szomszédos térfogatelemben indítja be B autokatalitikus képződését s így tovább. Az animációban a kék reakciófront végigvonul a csövön, előtte a halványabb kék rész a diffúziós terjedést jelképezi. A front terjedésével párhuzamosan felül az autokatalizátor *b* koncentrációja látszik a cső mentén megtett távolság függvényében.

Előkevert hidrogén-levegő láng terjedése-animáció

Lamináris előkevert láng terjedését el lehet úgy képzelni, hogy homogén gázrétegek vannak egymás mellett, és ezek sorra egymás után felrobbannak. A forró gázrétegből hő és gyökök diffundálnak a mellette levő hideg gázrétegbe. A gyökök közül a H-atom diffundál a leggyorsabban. Ha a H-atomok hideg gázrétegbe diffundálnak, akkor azok a H+O₂+M=HO₂+M reakcióval gyorsan elreagálnak, és emiatt a hideg gázrétegben a H-atom koncentrációja nem növekszik. Ha a hidegebb gázréteget a mellette levő forró gázréteg már felmelegítette egy küszöbnél magasabb hőmérsékletre, akkor az elágazó láncreakciós lépéseken keresztül a H-atom koncentrációja megnő, a gázelegy felrobban, magas hőmérsékletű és nagy gyökkoncentrációkat tartalmazó gázréteg jön létre. Ez elkezdi felmelegíteni a mellette levő gázréteget...

 $CH_3CH_2CH_2OO. \rightarrow .CH_2CH_2CH_2OOH$ elemi reakció-animáció

A film egy molekuladinamikai számítógépes szimuláció eredményét mutatja be. A CH₃CH₂CH₂OO. gyök peroxi-csoportja elvonja a CH₃-csoport egyik hidrogénatomját. Látható, hogy a H-atom átvándorlása egy hattagú gyűrűs átmeneti állapoton keresztül játszódik le.

BZ-videó

A BZ-reakcióelegy összetétele: [malonsav]=0,3; [KBrO₃]=0,07; [ferroin]=6,7·10⁴; [Ce(III)-nitrát]=0,0013; [H₂SO₄]=0,9mol dm³ [88]. A kevert, térben homogén reakcióelegyben a periodikus ferroin \rightleftharpoons ferriin átalakulásnak köszönhetően piros-kék színváltások észlelhetők. (A ferroin piros, oxidált formája, a ferriin pedig kék színű.) Nem látható ugyan, de egyidejűleg egyéb anyagfajták koncentrációja is oszcillál az elegyben.

BZ-fázishullám víz becseppentésével - videó

A függőleges kémcsőbe 4 cm³ BZ-elegyet töltünk a következő összeállításban: [malonsav]=0,3; [KBrO₃]=0,07; [ferroin]=6,7·10⁴; [Ce(III)-nitrát]=0,0013 mol dm⁻³ [88]. Ezután 0,2 cm³ tömény kénsavat cseppentünk hozzá és homogenizáljuk. Néhány homogén piros-kék színváltást megvárva felülről desztillált vizet fecskendezünk az elegybe, amely az elegy felső részét felhígítja. A víz befecskendezésével olyan anyagfajták koncentrációjában jön létre gradiens a kémcső tengelye mentén, amelyek jelentősen befolyásolják az oszcilláló alapreakció paramétereit. Így a befecskendezés után az oszcilláció fázisban eltolva megy végbe a kémcső hossztengelye mentén, ami piros alapon kék csíkok vándorlásának benyomását kelti. A piros szín a ferroinnak, a kék pedig oxidált formájának, a ferriinnek köszönhető.

A jelenség - kevésbé éles csíkokkal - akkor is létrejön, ha csupán a tömény savat cseppentjük be a rendszerbe, de nem homogenizálunk. A magyarázat ismét a koncentrációgradiens létrejötte, amelyet a gyorsan lesüllyedő, nagy sűrűségű sav okoz.

BZ-fázishullám sav becseppentésével – videó

A függőleges kémcsőbe 4 cm³ BZ-elegyet töltünk a következő összeállításban: [malonsav]=0,3; [KBrO₃]=0,07; [ferroin]=6,7·10⁻⁴; [Ce(III)-nitrát]=0,0013 mol dm⁻³ [88]. Ezután 0,2 cm³ tömény kénsavat cseppentünk hozzá, de nem keverjük össze az elegyet. A nagy sűrűségű kénsav többsége gyorsan lesüllyed az edény aljára, a függőleges tengely mentén térbeli savgradiens alakul ki. Mivel a savkoncentráció jelentősen befolyásolja az oszcilláló alapreakció paramétereit, az oszcilláció fázisban eltolva megy végbe a kémcső hossztengelye mentén, ami piros alapon kék csíkok vándorlásának benyomását kelti. A piros szín a ferroinnak, a kék pedig oxidált formájának, a ferriinnek köszönhető.

A jelenség - élesebb csíkokkal - akkor is létrejön, ha savat is tartalmazó homogén elegybe vizet fecskendezünk bele. A magyarázat ismét a koncentrációgradiens létrejötte, amely ismerős arcok

befolyásolja az oszcilláló alapreakció lejátszódását.

 $H_2 - Cl_2$ reakció – videó

Az egyik mérőhenger Cl_2 gázt, a másik H_2 gázt tartalmazott. A kísérletnél ügyeltünk arra, hogy ezek a gázok ne elegyedjenek levegővel. A keverés hatására $H_2 - Cl_2$ gázelegy jött létre. A begyújtás után megfigyelhető a lamináris lángfront terjedése. A lángterjedést 10-szeres lassításban is megnézhetjük.

Metanol-levegő előkevert láng terjedése nagy műanyag-palackban - videó

A kiszárított nagy ivóvizes palackban kezdetben csak levegő volt. Ebbe öntöttünk 10 cm³ metanolt, amely nagyrészt elpárolgott, és a palackban metanol–levegő gázelegy jött létre. A begyújtás hatására lángfront indult el a palack szája felől. A lángfront levonulása után oszcilláló lángot figyelhetünk meg, aminek valószínűleg az az oka, hogy a palackban keletkező forró gázelegy elősegítette a falon maradt metanol elpárolgását, és a létrejött metanol–levegő gázelegy újra és újra begyulladt. A lángfront terjedését és az oszcilláló lángokat 5-szörös lassításban is megnézhetjük.

Metanol – oxigén előkevert láng terjedése kis műanyag-palackban – videó

A kis ásványvizes palackban kezdetben csak oxigéngáz volt. Ebbe öntöttünk 2 cm³ metanolt, amely teljesen elpárolgott, és a palackban metanol–oxigén gázelegy jött létre. A begyújtás hatására lángfront indult el a palack

szája felől. A kezdeti gázelegyben ötször nagyobb az oxigén koncentrációja, mint egy szintén légköri nyomású metanol–levegő gázelegyben. A metanol–levegő gázelegy égésekor a reakcióentalpia egy része a nitrogén felmelegítésére fordítódik, ennél a kísérletnél azonban nincsen jelen nitrogén, és emiatt az égés hőmérséklete sokkal nagyobb. Mindezek miatt a reakció sokkal hevesebb, mint a metanol–levegő gázelegy égése. A heves reakció következtében létrejövő forró gáz kiáramlott a palack száján, és rakétahatással elrepítette a palackot. A kilövellő lángcsóvát 20-szoros, majd 100-szoros lassításban is megnézhetjük.

Hidrogén – levegő gázelegy robbanása léggömbben (hidrogén-durranógáz reakció) – videó

A léggömbbe hidrogéngázt töltöttünk. Ha egy ilyen léggömbhöz a töltés után azonnal nyílt lángot érintünk, akkor a léggömbben levő hidrogén nem előkevert lánggal, durranás nélkül ellobban. A filmen látható kísérletet a léggömb feltöltése után néhány órával végeztük el. Ekkorra már a léggömbben hidrogén–levegő gázelegy jött létre, ami nagy durranással robbant fel. A hidrogén égése színtelen, de a filmen látható lángot a léggömbből származó szerves anyag sárga színűre festette. A robbanást 50-szeres lassításban is megnézhetjük.

Nedves szén-monoxid láng terjedése - videó

A mérőhengerbe először 100 %-os hangyasavat, majd tömény (96 %-os) kénsavat öntöttünk. A tömény kénsav hatására a hangyasav elbomlott (HCOOH \rightarrow CO + H₂O) és buborékolva szénmonoxid fejlődött. A mérőhengerben nedves CO–levegő gázelegy jött létre. A begyújtás hatására előkevert nedves szénmonoxid–levegő lángfront terjedt felülről lefelé. A lángfront terjedését 10-szeres lassításban is megnézhetjük.

8. 2.8. Köszönetnyilvánítás

Turányi Tamás köszöni Róka András kísérleti bemutatóját és arról Carsten Olm videofelvételeit, amellyel lehetővé tették az égési kísérletek mozgóképi ábrázolását. Köszöni továbbá Lendvay Györgynek, hogy elkészítette a molekuladinamikai szimulációt, és Turányi Andrásnak a lángterjedés animációját. Köszöni továbbá Haszpra László, Zádor Judit és Zsély István Gyula megjegyzéseit a kézirat első változatához, valamint Zsély István Gyula segítségét az ábrák egy részének elkészítéséhez. A bemutatott saját eredmények egy része az OTKA támogatásával született (K84054 pályázat).

Póta György megköszöni Rábai Gyula megjegyzéseit és Lengyelné Vass Éva segítségét a BZ-reakcióval kapcsolatos videók elkészítésében.

9. 2.9. Jelölések

B_j: a *j*-edik anyagfajta

v_{ij}: a *j*-edik anyagfajta sztöchiometriai együtthatója az *i*-edik reakcióban

w_i: az *i*-edik reakció sebessége

 w_i , w_i^+ : rendre az oda- és visszareakció sebessége

 k_i , k_i^+ : rendre az oda- és visszareakció sebességi együtthatója

n_j: a *j*-edik anyagfajta anyagmennyisége

[X], [Y],...: rendre az X, Y,... anyagfajta koncentrációja

x, y,... rendre az x, y anyagfajta dimenziómentes koncentrációja

[X](0), [X]₀,...: az X anyagfajta kezdeti koncentrációja

x s, y s,... rendre az X, Y,... anyagfajta stacionárius (dimenziómentes) koncentrációja

t, τ: rendre idő és dimenziómentes idő

 \dot{x} , dx/dt : x első deriváltja t szerint

τ_{res}: tartózkodási idő

- k 0: a tartózkodási idő reciproka
- v x, vy,...: rendre az X, Y,... anyagfajta tápáramának térfogati sebessége
- [X]_b, [Y]_b,...: rendre az X, Y,... anyagfajta koncentrációja a tápáramban
- x 0, y0,...: rendre az X, Y,... anyagfajta koncentrációja a tápáramban, vx/V-vel, vy/V-vel,... súlyozva
- V: térfogat
- T: hőmérséklet
- H: entalpia
- Δ , ∇ : rendre Laplace-operátor, nabla-operátor
- Di: az ie-dik anyagfajta diffúziós együtthatója
- φ: ekvivalenciaarány (égési reakciónál)
- v L: lamináris lángsebesség
- 0D, 1D, 2D,...: rendre nulla-, egy- két-, stb. dimenziós égési reakció
- **RCM: Rapid Compression Machine**
- A, E/R: Arrhenius-paraméterek
- .X: az X gyök (. a párosítatlan elektron)
- NTC: Negative temperature Coefficient, negatív hőmérsékleti együttható(jú)
- DU: Dobson Unit, Dobson-egység
- CFC: kloro-fluoro-karbon
- VOC: Volatile Organic Compound, illékony szerves anyag
- I: elektromos áram erőssége
- j: áramsűrűség
- j 0, jc, ja: rendre csere- katódos és anódos áramsűrűség
- F: Faraday-állandó
- E: elektródpotenciál
- [Ox], [Red]: oxidált és redukált alak koncentrációja
- f=F/(RT): gyakran használt állandó az elektrokémiai kinetikában
- η : túlfeszültség
- α_{c} , α_{a} :a katódos és anódos folyamat átlépési tényezője
- $\Delta^{\dagger}G$: aktiválási szabadentalpia
- NDR: Negative Differential Resistance, negatív differenciális ellenállás(ú)
- N-, S-, HN-NDR: rendre N-alakú, S-alakú NDR, rejtett (Hidden) N-NDR

ads: adszorbeált

Y: koncentrációvektor

p: paramétervektor

J, *J*_{ij}: rendre Jacobi-mátrix és *ij*-edik eleme

 $t_{1/2}, \tau_{1/2}$: felezési idő

exp(x): e^x , az exponenciális függvény

 τ_i : az *i*-edik anyagfajta élettartama

 λ_i : mátrix *i*-edik sajátértéke

Re, Im: rendre komplex szám valós és képzetes része

S: merevségi hányados

QSSA: Quasi Steady-State Approximation, kvázistacionárius közelítés

10. 2.10. Irodalom

[1] G. Alexits and I. Fenyő, Matematika vegyészek számára, Budapest: Tankönyvkiadó, 1966.

[2] J. B. Zeldovics, Ismerkedés a felsőbb matematikával és fizikai alkalmazásaival.Kezdők számára, Budapest: Gondolat, 1981.

[3] P. W. Atkins, Fizikai kémia I-III, Budapest: NTK, 2002.

[4] A. Schubert, Homogén reakciók kinetikája, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1976.

[5] K. Denbigh, Chemical Reactor Theory - An Introduction, Cambridge: Cambridge University Press, 1966.

[6] G. Gavalas, Nonlinear Differential Equations of Chemically Reacting Systems, Berlin: Springer-Verlag, 1968.

[7] J. Tóth and P. Simon, *Differenciálegyenletek - Bevezetés az elméletbe és az alkalmazásokba*, Budapest: Typotex, 2005.

[8] O. Kis and M. Kovács, Numerikus módszerek, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1973.

[9] P. Henrici, Numerikus analízis, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1985.

[10] G. Bazsa and M. Beck, "Autokatalízis-autoinhibíció, sajátkatalízis-sajátinhibíció: a reakciótermékek és a reaktánsok specifikus kinetikai hatásai," *Kémiai közlemények*, vol. 36, pp. 167-183, 1971.

[11] G. Bazsa, "Autokatalízis," in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 144-165.

[12] J. H. Merkin, D. J. Needham and S. K. Scott, "Oscillatory chemical reactions in closed vessels," *Proc. R. Soc. London*, vol. 406, pp. 299-323, 1986.

[13] P. Gray and S. K. Scott, "A new model for oscillatory behaviour in closed systems: the Autocatalator," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, vol. 90, pp. 985-996, 1986.

[14] P. Gray, "Instabilities and oscillations in chemical reactions in closed and open systems," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 415, pp. 1-34, 1988.

[15] P. Gray, S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of an exothermic reaction in a closed system I. Approximate 8exponential) representation of Arrhenius temperature-dependence," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 321-341, 1988.

[16] S. R. Kay and S. K. Scott, "Oscillations of simple exothermic reactions in a closed system. II. Exact Arrhenius kinetics," *Proc. R. Soc. Lond. A*, vol. 416, pp. 343-359, 1988.

[17] H. Farkas, L. Györgyi, G. Póta és J. Tóth, "Az egzotikus kinetikai rendszerek matematikájának alapjai," in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 13-116.

[18] W. Hirsch és S. Smale, Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra, Academic Press, 1974.

[19] M. Orbán és G. Rábai, "Az oszcilláló kémiai rendszerek áttekintése," in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 206-260.

[20] E. Kőrös és M. Varga, "A bromátoszcillátorok," in *Bazsa Gy. (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 166-205.

[21] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in chemical systems. Part 4. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction," *J. Chem. Phys.*, vol. 60, pp. 1877-84, 1974.

[22] G. Vilmos, "Nemlineáris kémiai dinamika," [Online]. Available: http://www.kfki.hu/chemonet/hun/eloado/gaspar/kemdin.html.

[23] A. J. Lotka, *Elements of Physical Biology*, Baltimore: Williams and Williams, 1925.

[24] V. Volterra, Leçons sur la théorie mathématique de la lutte pour la vie, Paris: Gauthier-Villars, 1931.

[25] A. Horváth, G. Póta and G. Stedman, "Bistability in the nitric acid-hydroxylamine CSTR system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 26, pp. 991-996, 1994.

[26] I. Hanazaki and G. Rábai, "Origin of chemical instability in the bromate-sulfite flow system," J. Chem. Phys., vol. 105, pp. 9912-9920, 1996.

[27] P. Gray and S. K. Scott, "Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, pp. 1087-1097, 1984.

[28] L. F. Razón and R. A. Schmitz, "Multiplicities and instabilities in chemically reacting systems," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 42, pp. 1005-1047, 1987.

[29] Z. Noszticzius és M. Wittmann, "Nemlineáris jelenségek kísérletes vizsgálata," in Bazsa Gy. (szerk.), *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 261-276.

[30] N. N. Szmirnov and A. I. Volzsinszkij, Kémiai reaktorok számítása, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 1980.

[31] L. D. Schmidt, *The Engineering of Chemical Reactions*, 2nd Ed., New York, Oxford: Oxford University Press, 2005.

[32] G. Póta, Kémiai hullámok és térbeli szerkezetek reakció-diffúzió rendszerekben, Debrecen: Egyetemi jegyzet, 1996.

[33] J. D. Murray, Mathematical Biology, 2nd ed., Springer-Verlag, 1993.

[34] F. Fazekas, Műszaki matematikai gyakorlatok - Vektoranalízis, Budapest: Tankönyvkiadó, 1967.

[35] M. T. Beck and Z. B. Váradi, "One- two- and three-dimensional spatially periodic chemical reactions," *Nature Phys. Sci.*, vol. 235, pp. 15-16, 1972.

[36] K. Showalter and J. J. Tyson, "Luther's 1906 Discovery and Analysis of Chemical Waves," J. Chem. Educ., vol. 64, pp. 742-744, 1987.

[37] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Travelling waves in the acidic nitrate ferroin reaction," J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, vol. 85, pp. 3871-3877, 1989.

[38] G. Póta, I. Lengyel and G. Bazsa, "Traveling waves in the acidic nitrate-iron(II) system: analytical description of the wave velocity," *J. Phys. Chem.*, vol. 95, pp. 4379-4381, 1991.

[39] E. Jones, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-hydroxylamine system: analytical description of the wave velocity," *Catalysis Letters*, vol. 24, pp. 211-214, 1994.

[40] A. Komlósi, G. Póta and G. Stedman, "Autocatalytic waves in the nitric acid-formaldehyde system," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 27, pp. 911-917, 1995.

[41] I. R. Epstein and J. A. Pojman, An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos, Oxford: Oxford University Press, 1999.

[42] R. J. Field and R. M. Noyes, "Oscillations in Chemical Systems V. A Quantitative Model of the Spatial Inhomogeneities in the Belousov Reaction," *J. Amer. Chem. Soc.*, vol. 96, p. 2001, 1974.

[43] C. Vidal and P. Hanusse, "Non-equilibrium behaviour in isothermal liquid chemical systems," *Int. Rev. Phys. Chem.*, vol. 5, pp. 1-55, 1986.

[44] G. Bazsa, I. Nagypál and I. R. Epstein, "Gravity-Induced Anisotropies in Chemical Waves," J. Am. Chem. Soc., vol. 108, pp. 3635-3640, 1986.

[45] F. C. Frank, "On spontaneous asymmetric synthesis," *Biochim. et Biophys. Acta*, vol. 11, pp. 459-463, 1953.

[46] I. Gutman, D. Todorovic and M. Vukovic, "A variant of the Frank chiral amplification model," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 216, pp. 447-452, 1993.

[47] I. Országh and M. Beck, "Kémiai erősítés," Magyar Kémiai Folyóirat, vol. 86, pp. 248-252, 1980.

[48] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka and K. Choji, "Asymmetric autocatalysis and amplification of enantiomeric excess of a chiral molecule," *Nature*, vol. 378, pp. 767-768, 1995.

[49] D. Blackmond, "Mechanistic study of the Soai reaction informed by kinetic analysis," *Tetrahedron: Asymmetry*, vol. 17, pp. 584-589, 2006.

[50] D. Gillespie, "Stochastic simulation of chemical kinetics," Annu. Rev. Phys. Chem., vol. 58, pp. 35-55, 2007.

[51] J. Tóth és P. Érdi, "A sztochasztikus kinetikai modellek nélkülözhetetlensége," in Bazsa Gy. (szerk.), *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben*, Debrecen-Budapest-Gödöllő, Egyetemi jegyzet, 1992, pp. 117-143.

[52] É. Dóka and G. Lente, "Mechanism-based Chemical Understanding of Chiral Symmetry Breaking in the Soai Reaction. A Combined Probabilistic and Deterministic Description of Chemical Reactions," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 17878-17881, 2011.

[53] L. Balázs, A kémia története I-II., Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 2002.

[54] A. Van Maaren, D. S. Thung and L. R. H. De Goey, "Measurement of flame temperature and adiabatic burning velocity of methane/air mixtures," *Combustion Science and Technology*, Vol. 96, pp. 327-344, 1994.

[55] J. Warnatz, U. Maas and R. W. Dibble, *Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation,* 4th edition, Springer, 2006.

[56] S. Turns, An introduction to combustion: Concepts and applications, 3d Ed., McGraw-Hill, 2011.

[57] I. Glassman and R. A. Yetter, Combustion, 4th Edition, Academic Press, 2008.

[58] M. J. Pilling and P. W. Seakins, Reakciókinetika, Budapest: Nemzeti Tankönyvkiadó, 1997.

[59] T. Turányi, T. Nagy, I. G. Zsély et al. "Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 284-302, 2012.
[60] R. X. Fernandes, K. Luther, J. Troe et al. "Experimental and modelling study of the recombination reaction $H + O2 (+M) \rightarrow HO2 (+M)$ between 300 and 900 K, 1.5 amd 950 bar, and in the bath gases M = He, Ar and N2," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, pp. 4313-4321, 2008.

[61] M. Ó Conaire, H. J. Curran, J. M. Simmie et al. "A comprehensive modeling study of hydrogen oxidation," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 36, pp. 603-622, 2004.

[62] A. A. Konnov, "Remaining uncertainties in the kinetic mechanism of hydrogen combustion," *Combust. Flame*, vol. 152, pp. 507-528, 2008.

[63] Z. Hong, D. F. Davidson and R. K. Hanson, "An improved H2/O2 mechanism based on recent shock tube/laser absorption measurements," *Combust. Flame*, vol. 158, pp. 633-644, 2011.

[64] M. P. Burke, M. Chaos, Y. Ju et al. "Comprehensive H2/O2 kinetic model for high-pressure combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 44, pp. 444-474, 2012.

[65] J. Zádor, C. A. Taatjes and R. X. Fernandes, "Kinetics of elementary reactions in low-temperature autoignition chemistry," *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 37, pp. 371-421, 2011.

[66] H. K. Ciezki and G. Adomeit, "Shock-tube investigation of self-ignition of n-heptane-air mixtures under engine relevant conditions," *Combust. Flame*, vol. 93, pp. 421-433, 1993.

[67] I. G. Zsély, J. Zádor and T. Turányi, "Uncertainty analysis of NO production during methane combustion," *Int. J. Chem. Kinet.*, vol. 40, pp. 754-768, 2008.

[68] C. P. Fenimore, "Formation of nitric oxide in premixed hydrocarbon flames," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 13, pp. 373-380, 1971.

[69] E. Mészáros, Levegőkémia, Veszprém: Egyetemi Kiadó, 1997.

[70] J. C. Farman, B. G. Gardiner and J. D. Shanklin, "Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction," *Nature*, vol. 315, pp. 207-210, 1985.

[71] L. Haszpra, "Az ózonlyuk jelenség," Légkör, vol. 56, pp. 111-115, 2012.

[72] R. Vidal and A. C. West, "A. C. Copper electropolishing in concentrated phosphoric-acid .1. experimental findings,", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2682-2689, 1995. R. Vidal and A. C. West, "Copper Electropolishing In Concentrated Phosphoric-Acid . 2. Theoretical Interpretation," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, pp. 2689-2694, 1995.

[73] M. Schell and F. N. Albahadily, "Mixed-Mode Oscillations In An Electrochemical System .2. A Periodic Chaotic Sequence," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 822-828, 1989.

[74] J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, "Electrochemical Reaction Dynamics - A Review," Chem. Eng. Sci., vol. 49, pp. 1493-1572, 1994.

[75] M. T. M. Koper, "Oscillation and complex dynamical bifurcation in electrochemical systems," in *Adv. Chem. Phys.* vol. 92, I. Prigogine and S.A. Rice, Eds. New York: Wiley, 1996, pp. 161-298.

[76] A. J. Bard, and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, New York: Wiley, 1980.

[77] I. Z. Kiss, V. Gáspár, L. Nyikos et al. "Controlling Electrochemical Chaos in the Copper-Phosphoric Acid System," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, pp. 8668-8674, 1997.

[78] M. G. Lee and J. Jorné, "On the kinetic mechanism of zinc electrodeposition in the region of negative polarization resistance," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, pp. 2841-2844, 1992.

[79] I. Kiss, T. Nagy and V. Gáspár, "Dynamical instabilities in electrochemical processes," *Handbook of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, V. V. Kharton, Ed. Wiley VCH, 2011, pp. 125-178.

[80] T. Turányi, Reakciómechanizmusok vizsgálata, Budapest: Akadémiai Kiadó, 2010.

[81] T. Turányi, A. S. Tomlin and M. Pilling, "On the error of the quasi-steady-state approximation," J. Phys. Chem., vol. 97, pp. 163-172, 1993.

[82] S. Lam and D. Goussis, "Understanding complex chemical kinetics with computational singular perturbation," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 22, pp. 931-941, 1988.

[83] U. Maas and S. Pope, "Simplifying chemical kinetics: Intrinsic low-dimensional manifolds in composition space," *Combust. Flame*, vol. 88, pp. 239-264, 1992.

[84] S. Pope, "Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation," *Combust. Theory Modell.*, vol. 1, pp. 41-63, 1997.

[85] A. Saltelli, S. Tarantola, F. Campolongo et al. Sensitivity analysis in practice. A guide to assessing scientific models, Wiley, 2004.

[86] R. Cukier, H. Levine and K. Shuler, "Nonlinear sensitivity analysis of multiparameter model systems," J. Phys. Chem., vol. 81, pp. 2365-2366, 1977.

[87] I. Sobol', "Sensitivity estimates for nonlinear mathematical models," *Mat. Model.*, vol. 2, pp. 112-118, 1990.

[88] G. Póta, G.Bazsa and M.T.Beck, "Study of Pseudo-Waves in Periodic Reactions" Acta Chim.Hung., vol. 110, p. 277, 1982.

3. fejezet - Bio-fizikai kémia

Horváthné Csajbók Éva

DE TTK KI Fizikai Kémiai Tanszék

Jelenleg: TEVA Gyógyszergyár Zrt., Debrecen

csajboke@hotmail.com

Viskolcz Béla

SZTE JGYPK ATI Kémiai Informatika Tanszék

viskolcz@gmail.com

1. 3.1. Bevezetés

A jelen fejezet a kémia BSc fizikai kémia, biokémia és elméleti kémia anyagára épül. Az ismétléshez a következő irodalmat ajánljuk: [1], [2], [3].

Minden élő rendszerben komplex, egymáshoz kapcsolódó kémiai reakciók zajlanak. Ezek a reakciók térben és időben kontrolláltak. Térbeli kontrollon azt értjük, hogy a sejt vagy a szervezet mely részén valósul meg az adott átalakulás. Például egy eukarióta sejtben jól definiálható, hogy a metabolitikus útvonal milyen rész-szakaszai hol zajlanak. A glikolízis általában a citoszolban, a citromsav-ciklus a mitokondrium plazmaállományában zajlik, míg a terminális oxidáció helyileg a mitokondrium belső membránjához köthető. Időbeli kontrollon azt értjük, hogy az adott reakció mikor és milyen sebességgel megy végbe. A Wood–Werkman-reakció a mitokondriumban a citromsav ciklus egyik fontos részlépéseként az oxálacetát-koncentrációt egyenletes szinten tartja, hiszen enzimkatalizált folyamatban a piruvátot oxálacetáttá, vagy az oxálacetátot piruváttá alakítja. Mindkét folyamat enzimje a piruvát karboxiláz. A két szubsztrát koncentrációjának egymáshoz való viszonya dönti el, mikor melyik reakció zajlik. Az időbeli kontroll másik fontos alesete a reakciók sebessége. Enzimkatalizált reakciókban ez az enzimmolekula aktivitásával jól jellemezhető, mely megadja az enzimmolekula által időegység alatt átalakított szubsztrátmolekulák számát, így mértékegysége mol/min·mol_{enzim}, a laktát dehidrogenáz aktivitása pedig 1000 mol/min·mol_{enzim}, addig a DNS polimeráz enzim aktivitása: 15 mol/min·mol_{enzim}.

Minden biológiai rendszer komplex kölcsönhatásban van a környezetével, izolált biológiai rendszer nincsen. Általánosságban elmondható, hogy egyrészt a biológiai rendszerek környezetüket csak korlátozott módon képesek megváltoztatni, másrészt viszont épp a környezetük által állított határok között növekednek és élnek. Ezeket a határokat az elemek természetes előfordulása, gyakorisága, elérhetősége, a külső fizikai körülmények (gravitáció, nyomás, sugárzási szintek, hőmérséklet), a külső kémiai környezet, a rendelkezésre álló direkt és indirekt energiaforrások alkotják. Környezettől független, mondhatni általános korlátok a biológiai rendszerekben az elemek és vegyületek azon kémiai tulajdonságai, melyek limitálják, milyen reakciókban használhatóak, a kémiai reakciók energiaigénye és a rendelkezésre álló energia viszonya, illetve a kémiai reakciók sebessége.

A leíró jellegű biokémiai tárgyalásmód azt vizsgálja, milyen reaktánsokból, milyen köztitermékeken keresztül mi keletkezik, s az egyes lépéseket milyen enzimek katalizálják. Az általános alapelv az, hogy a biológiai rendszerek mindig a leghatékonyabb (legtöbb energiát termelő vagy legkevesebb energiát fogyasztó) utat választják, a fennálló limitáló tényezők figyelembevételével.

Egy adott biokémiai útvonal vizsgálatakor, mindezeket figyelembe véve, az általános stratégia a következő: megvizsgáljuk az adott útvonal energetikai viszonyait (amennyiben lehetőségünk van rá, az egyes lépések energiaigényét), valamint azt, hogy az egyes reakciók sejtbeli körülmények között kellően szabályozott módon (pl. mellékreakciók nélkül) mennek-e végbe. Megvizsgálhatjuk, mi történik a teljes reakcióúttal, ha egy lépését megváltoztatjuk (pl. más szubsztrátot vagy köztiterméket adunk a rendszerhez), vagy ha leállítunk egy lépést (pl. enziminhibitort adunk a rendszerhez).

A fizikai kémia tudományterületén kémiai rendszerek (elemek, vegyületek) reakcióit és tulajdonságait vizsgáljuk atomok és molekulák szintjén, valamint fizikai és kémiai törvényszerűségek ismeretében igyekszünk előre megbecsülni, egyes kémiai rendszerek hogyan fognak viselkedni.

A bio-fizikai kémia tárgya ezért – a leíró jellegű biokémiai tárgyalásmód és a fizikai kémia alapelveinek egyesítésével – nem más, mint fizikai és kémiai törvényszerűségek ismeretében megmagyarázni, vagy egyes esetekben akár előre megjósolni egyes biokémiai rendszerek viselkedését.

1.1. 3.1.1. Kémia a laboratóriumban és a sejten belül

Egy kémiai laboratóriumban elvégzett szintézis során jól definiált körülmények között (meghatározott hőmérséklet tartományban, adott oldószerben) mennek végbe kémiai reakciók. Egy szintézislépésben általában nem szerepel ötnél több reaktáns, s a reakció eredményeképpen gyakran többféle termék is képződhet. Ennek oka elsősorban az, hogy egy reaktáns többféle reakcióban is részt vehet, például egy nukleofil/bázis karakterű vegyület mind szubsztitúciós, mind eliminációs reakcióban részt vehet. Laboratóriumi kísérletekben a reakciókörülmények körültekintő megválasztásával (pl. pH, hőmérséklet) a reakció kimenete (pl. melyik termék keletkezik nagyobb arányban) befolyásolható. Katalizátorok alkalmazásával (pl. sav-, bázis-, fémionkatalizált reakciók) a reakció sebessége jelentősen növelhető. Laboratóriumi kísérletekben a megfelelő oldószer kiválasztásával is befolyásolhatjuk a reakciókörülményeket. Ismeretes, hogy nukleofil szubsztitúció esetén, ha oldószerként víz helyett dimetil-szulfoxidot alkalmazunk, a sebességnövekedés akár egymilliószoros is lehet. Ez az úgynevezett "csupasz-ion" hatással magyarázható. Mivel a nukleofil reaktáns körül nincsen hidrátburok, a reaktivitása megnő.

Sejten belül a reakciókörülmények ilyen nagy mértékű változtatására nincsen lehetőség. Az esetek túlnyomó többségében az oldószer víz, a pH legtöbbször 7,4, melyet karbonát- vagy foszfátpuffer rendszer tart fönn. A megfelelő reakciókörülményeket az enzimek lokális környezetben biztosítják. Például a savkatalízist igénylő amidkötés-hidrolízishez az enzim aktív helyéhez közeli savas aminosav-oldalláncok biztosítják a megfelelő lokális savas közeget. Másik példa, amikor poláris aprotikus körülmények megteremtésére van szükség, s ekkor az adott reakció az enzim úgynevezett "hidrofób zsebében" zajlik.

Az összetett, többlépéses szintéziseket a laboratóriumokban általában több, egymástól térben és időben elkülönülő lépésből állítjuk össze. Mindazonáltal ismeretesek olyan, úgynevezett "egylombikos" vagy "dominó"-szintézisek, ahol többlépéses szintézist végeznek az intermedierek kinyerése, tisztítása nélkül. Az erre való törekvést az időbeli és anyagi megtakarítás (pl. az oldószerköltségek csökkentése) sarkallja. A Tamiflu influenzaellenes szer előállításában nagy előretörést jelentett az, amikor japán kémikusok kidolgozták a hatóanyag három, egylombikos szakaszra bontható totálszintézisét , így egy esetleges járvány esetén rövid időn belül nagy mennyiségben gyártható a hatóanyag [4].

Sejtbeli körülmények között egy több reakciólépést igénylő szintézishez az adott szintézist katalizáló enzim különböző kötőhelyei biztosítják a térbeli elkülönülést. Így párhuzamosan futhatnak akár nagyon eltérő körülményeket igénylő reakciók is. A sejtben lejátszódó kémiai folyamatok túlnyomó többsége nagyfokú sztereoszelektivitást mutat. A sztereoszelektivitást a reakciót katalizáló enzim biztosítani tudja, míg laboratóriumi körülmények között a sztereoszelektív szintézismódszer, vagy a reakciót követő sztereoszelektív elválasztási módszer körültekintő tervezésére, fejlesztésére és végrehajtására van szükség.

Jó példa mindezekre a Fe(III)-iont megkötő yersiniabactin molekula szintézise, mely patogén baktériumokban (Yersinia pestis, yersinia pseudotuberculosis, Yersinia enterocolitica) fordul elő és nagyfokú vasmegkötőképessége jelentős szerepet játszik e baktériumok nagyfokú ellenállóképességében. Szerkezeti képletét a 3.1. ábra mutatja be. Totálszintézisét laboratóriumi körülmények között 20 kémiai reakciólépéssel oldották meg [5].



3.1. ábra A yersiniabactin molekula képlete

A yersiniabactin szintetáz enzim, mely a molekula szintézisét a baktériumsejten belül katalizálja, 22 lépésben hajtja végre a molekula "összeszerelését". Az enzim ennek megfelelően igen összetett szerkezetű, az utóbbi felderítése a közelmúlt egyik nagy sikere volt. Megállapították, hogy az enzimmolekula négy protein alegységből áll. Mindeddig 17 funkcionális domént (12 katalitikus helyet és 5 kötőhelyet – egy szalicilát, egy malonát és három cisztein –) sikerült az enzimen azonosítani [6].

1.2. 3.1.2. Szilárd fázisú oligonukleotid szintézis és in vivo DNS szintézis

A kétféle szintézismód között az első, szembetűnő különbség az előállított oligonukleotid hossza: a szilárd fázisú laboratóriumi szintézis esetén 50-100 bázis hosszúságú oligonukleotidokat állítanak elő, míg pl. az Y kromoszóma 57 701 691 bázispár, az X kromoszóma 154824264 bázispár hosszúságú DNS-molekulát tartalmaz.

A cél mindkét esetben a megfelelő bázissorrenddel rendelkező oligonukleotid előállítása, de ezt más-más stratégiával érjük el.

A szilárd fázisú oligonukleotid szintézis során a nem kívánt mellékreakciókat adó funkciós csoportokat védőcsoportokkal kell ellátni. A védőcsoport jellege szerint lehet állandó védőcsoport (a szintézis egész folyamata alatt a növekvő lánc monomerjein marad, csak a kész láncról távolítják el) vagy átmeneti védőcsoport (a láncnövekedés alatt minden monomerbeépítési lépésben eltávolítják). A szintézis egész menetét meghatározza a védőcsoportok stabilitása, ami ebben az esetben azt jelenti, hogy a védőcsoport savval vagy bázissal távolítható el. Ellentétes jellegű (állandó vagy ideiglenes) védőcsoport ellentétes stabilitású (savval vagy bázissal eltávolítható) kell legyen.

A szilárd fázisú oligonukleotid szintézis esetén monomerként leggyakrabban az ún. amiditszármazékokat használják, melyek esetében a fenti kritériumok teljesülnek. A 3.2. ábra szerint, a folyamat első lépése során a hordozóra kötött dezoxiribonukleozid 5'-hidroxil csoportjának védőcsoportja (dimetoxi-tritil csoport) lehasad, majd a kapcsolási lépésben (2. lépés) a tetrazollal aktivált 5'-O-dimetoxitritil-dezoxiribonukleozid-3'-foszforamidittel összekapcsolódik. A reakció során kialakult 3'-5' internukleotid foszfit-triészter kötés oxidálásával a sokkal stabilabb 3'-5' foszfát-triészter kötés alakul ki (3. lépés). A hibás szekvenciák elkerülése végett szükséges az ún. "capping". Ebben a lépésben a kis mennyiségű nem reagált szabad 5'-hidroxil csoport acetilálása történik, majd kezdődik elölről a szintetikus ciklus. A szintézis végén a szilárd hordozón megkötve található a védőcsoportokkal ellátott teljes hosszúságú dezoxioligonukleotid a rövidebb, de helyes szekvenciájú oligomerekkel együtt. Az oligonukleotidot 16 órán keresztül tömény NH₃-val kezelve lehasadnak a védőcsoportok az oligonukleotidról, az oligonukleotid pedig a hordozóról. Az oligonukleotid szintézis így 3' - 5' irányba valósul meg. Templát helyett számítógépes vezérléssel határozzák meg a szintézis termékének kívánt bázissorrendjét.

A sejtmagban (nucleusban) szintén repetíciós ciklusokon keresztül, az eredeti DNS-t mint templátot használva valósul meg az in vivo DNS szintézis. A legtöbb DNS polimeráz enzim működésének elengedhetetlen feltételei: templát szál, mellyel meghatározza a vele komplementer új DNS szál szekvenciáját, primer DNS vagy RNS, mely kijelöli az újonnan szintetizálódó szál kezdőpontját. Az oligonukleotid szintézis így 5'-3' irányba valósul meg. A polimeráz a primer 3' végéhez kapcsolja az első beépítendő bázist. Ha nincs primer (dupla szálú rész), akkor az enzim nem képes a polimerizációt elkezdeni. Szükségesek még a prekurzor deoxinukleozid trifoszfátok (deoxiadenozin-trifoszfát vagy dATP, deoxicitidin-trifoszfát vagy dCTP, deoxiguanozin-trifoszfát vagy dGTP, deoxitimidin-trifoszfát vagy dTTP, mindet együttesen rövidítve: dNTP). Figyeljük meg, hogy ebben az esetben az enzimkatalizált folyamat miatt a védőcsoport-stratégia alkalmazása szükségtelen.



3.2. ábra A szilárd fázisú oligonukleotid szintézis lépései

2. 3.2. (Bio)-termodinamika

2.1. 3.2.1. Általános alapelvek

Korábbi tanulmányokból áttekintendő: az energia egymásba alakíthatósága, termodinamikai alapok.

2.2. 3.2.2. Az ATP termodinamikája

Az adenozin-trifoszfát (ATP) feladata az élő szervezetben az energia elraktározása, és szükség esetén rendelkezésre bocsátása. Mindennek kulcsa az, hogy az ATP hidrolízise során terminális foszfátcsoportját leadja és ADP-vé (adenozin-difoszfáttá) alakul. Ez a reakció exergonikus, így endergonikus reakciókhoz képes energiát biztosítani. Ennek megfordítottjaként exergonikus reakciók során felszabaduló energiát a reakció fordítottja során raktározni képes, ekkor ADP-ből és szabad foszfátból ATP keletkezik (3.3. ábra).

310K hőmérsékleten, biokémiai standard állapotban az ATP hidrolízise ADP-re a következő mennyiségekkel jellemezhető: ΔH = -20,1 kJ mol⁻¹, ΔG = -30,5 kJ mol⁻¹, ΔS = 33,5 JK⁻¹mol⁻¹ [7].

Elemezzük azokat a molekuláris tényezőket, amelyek a fenti termodinamikai értékekhez hozzájárultak! ΔH a rendszer teljes energiaváltozása (kiterjedés után). Kémiai reakciók esetén ΔH értékében általában a kötések felbontásához szükséges és a kötések kialakulásakor felszabaduló energia dominál. Ebben a reakcióban egy foszfát-oxigén kötés és egy hidrogén-oxigén kötés szakad fel, de ugyanígy egy hidrogén-oxigén kötés és egy foszfor-oxigén ki is alakul. A teljes kép kialakításához a következő effektusokkal is számolnunk kell: változás az intramolekuláris elektrosztatikus kölcsönhatásokban (töltésváltozás), oldószermolekulákkal való kölcsönhatás (a termékek össztöltése nagyobb), s az oldószermolekulákkal erősebb a kölcsönhatás. Mindez ΔH értékéhez negatív hozzájárulást ad.



3.3. ábra Felszakadó és létrejövő kötések az ATP szintézis során

 ΔS esetében azt vizsgáljuk, hogy a rendszer belső energiája hányféleképp osztható meg az összes molekula között. Két reaktáns-molekulából 3 termékmolekula keletkezett, így ez entrópianövekedést eredményez. Azonban a termékmolekulák jobban maguk köré rendezik az oldószermolekulákat (lásd ΔH), így ez entrópiacsökkentő hatású.

Megjegyzés: Sokszor előfordul, hogy ezt a reakciót úgy interpretálják, hogy az ATP "nagyenergiájú" foszfátkötése felszakad. Ez félrevezető, mert a P-O kötés felszakadását követi egy másik P-O kötés kialakulása. Valójában a fent leírt tényezők összessége teszi a reakciót exergonikussá.

Annak ellenére, hogy a reakció termodinamikailag spontán lejátszódhat, a hidrolízis önmagában igen lassú, hacsak nem enzimkatalizált módon megy végbe. Ez teszi lehetővé az ATP szintézis (energiatárolás az energiatermelő folyamatokat kísérve) és az ATP hidrolízis (energiafelszabadítás az energiaigényes folyamatok számára) elkülönítését. Így szolgál az ATP az "élet tüzelőanyagaként".

2.3. 3.2.3. A kemiozmotikus elmélet

Peter Dennis Mitchell 1978-ban a kemiozmotikus elmélet megalkotásáért nyerte el a kémiai Nobel-díjat. Az elmélet szerint a mitokondrium belső membránjában helyezkednek el az elektrontranszport enzimkomplexei, melyek által katalizált redoxi kaszkádreakciók H⁺-ionokat juttatnak a mátrixból a mitokondrium belső és külső membránja által határolt térbe. Mindez H⁺-gradiens kialakulását eredményezi a mitokondriális mátrixtér és a a mitokondrium belső és külső membránja által határolt tér között.

A belső membránban elhelyezkedő ATP-szintáz enzim a H⁺-gradiens eredményeképpen kialakuló elektrokémiai potenciálkülönbségben "tárolt" szabadentalpiát használja fel az ATP szintézis során [8].

2.4. 3.2.4. Az ATP szintáz, a különböző energiatípusok egymásba alakíthatósága

Az 1997-es kémiai Nobel-díjat három kutató nyerte el: a díj felét az amerikai Paul D. Boyer és az angol John E. Walker, az ATP-képződés mechanizmusának feltárásáért, a másik felét pedig a dán Jens C. Skou kapta az ATP energiáját felhasználó nátrium-kálium aktivált ATP-áz felfedezéséért.

Az ATP szintáz enzim a mitokondriális membránba integrálódik. Két nagyobb egységből áll, az F1 és az F0 régióból (3.4. ábra).



3.4. ábra Az ATP szintáz enzim szerkezete [9]

Az F1 régió három ún. $\beta\alpha$ heterodimerből felépülő hexamer, és az ATP szintézis katalitikus helyeit tartalmazza. A γ alegység nyélként nyúlik a $\beta\alpha$ hexamer közepébe.

A membrán asszociált F0 régió központja a C12 gyűrűből és a γ nyélből álló proton csatorna. Az F0 és F1 régiók középen a γ alegységen keresztül, kívülről az a, b és δ alegységeken keresztül vannak összekapcsolva. A működés során a C12 gyűrű és a γ nyél forog, a többi alegység rögzített.

A három β alegység egyidejűleg három eltérő konformációs állapotban van a γ alegység helyzetének függvényében:

L: a nukleotid kötőhely lazán köti az ADP-t és a foszfátiont (Loose binding);

T: a szoros nukleotid kötés az ATP szintézis irányába tolja el a kötőhelyen belüli egyensúlyt (Tight binding);

O: nyitott állás, amikor az ATP szabadon távozik és a hely újabb ADP és foszfátion megkötésére képes (Open state).

A C12 gyűrű közepén lévő aszparaginsav protonáltsága változik a közeg pH-ja szerint. Az intermembrán térben kis pH-n az aszparaginsav protonálódik. A mitokondriális mátrixban nagy pH-n az aszparaginsav deprotonálódik.

Amikor az F0 alegység C gyűrűjén ily módon H⁺-ionok haladnak keresztül, akkor a γ alegység 120°-kal elfordul, ciklikusan változnak az O \rightarrow L \rightarrow T konformációs átmenetek. Így mindig egy újabb alegységről válhat le az ATP.(1. animáció, ugrás a forgatókönyvre)

Az ATP szintáz enzim nagyszerű példa arra, hogyan alakítható át a membrán két oldalán a protongradiens révén kialakuló *membránpotenciál-különbség* az enzim konformáció-változásán keresztül, *mechanikai munka végzése* közben az ATP "összeszerelésén" át *kémiai kötési energiává*.

Példaként a molekuladinamikai számolásokból készült – kattintásra megnyíló – 2. animáció (ugrás a forgatókönyvre) mutatja be, hogyan távozik a ligandum (dUTP-Mg2+) a *Mycobacterium tuberculosis* dUTPáz enzim aktív centrumából, és ez milyen ideiglenes szerkezeti változásokat generál az aktív centrum (kötőhely) környezetében.

3. 3.3. (Bio)-kinetika

3.1. 3.3.1. Általános alapelvek

Átismételni ajánlott a következő témaköröket: Sebességi egyenlet, katalízis, inhibíció. Enzimreakciók, Michaelis–Menten-mechanizmus, K_M és V_{max} jelentése. Oszcillációs kémiai reakciók.

3.2. 3.3.2. A Michaelis–Menten-mechanizmus korlátai

A Michaelis–Menten-mechanizmus egy enzim-szubsztrát komplex gyors előegyensúlyi kialakulását, majd a termékmolekula leválásával az újabb szubsztrátmolekula megkötésére alkalmas enzimmolekula felszabadulását írja le. Közelítő jellegű, alkalmazhatóságának már egyszubsztrátos enzimreakció esetén is vannak korlátai. A Michaelis–Menten-mechanizmus csak a reakció kvázistacionárius (angolul "steady-state") szakaszában alkalmazható. Az ezt megelőző (angolul "pre-steady" state) szakaszban, ahol az enzim-szubsztrát komplex koncentrációja gyors emelkedést mutat, nem. (A kvázistacionárius közelítés alapelvét a 3.5. ábra vázolja, részletesebb tárgyalását lásd a Reakciókinetika c. fejezetben.)



3.5. ábra A kvázistacionárius ("steady-state") közelítés korlátai

Nagy szubsztrátkoncentráció esetén szubsztrátinhibíció is előfordulhat. Ha a termék koncentrációja kellően nagy és az enzim a termék szubsztráttá alakulását is képes katalizálni, a második reakciólépésben is kell visszairányuló reakcióval is számolnunk.

3.3. 3.3.3. Többszubsztrátos enzimreakciók aktiválási paraméterei

A többszubsztrátos enzimek hatásmechanizmusa az egyszubsztrátos enzimekéhez hasonlóan tárgyalható. Az enzim-szubsztrát kötési entalpiát felhasználva képesek az aktiválási entalpiát csökkenteni, az aktiválási entrópia pedig a reaktánsok egymás közelébe juttatásához társítható.

Hasonlóan az egyszubsztrátos enzimkatalizált reakciókhoz, a többszubsztrátos enzimek által katalizált reakciók aktiválási szabadentalpia csökkenése (a nemkatalizált reakcióhoz képest) a szubsztrát-enzim kötődés (negatív) szabadentalpia-változásából "fedezhető". Ezen kívül azonban más, aktiválási entalpiát és aktiválási entrópiát csökkentő hatásokat is megfigyelhetünk:

Ellentétes töltésű reaktánsok taszítása nagy pozitív hozzájárulást eredményez az aktiválási entalpiához. Enzimkatalizált reakcióban, ha a reaktáns töltése az enzim kötőhelyén egy aminosav-oldallánc ellentétes töltésével semlegesítődik, ez a taszítás nem lép fel (3. animáció, ugrás a forgatókönyvre).

A másik módja az ellentétes töltésű szubsztrátok megkötésének az, hogy az enzim először az egyik szubsztrátot köti meg, és a második szubsztrát addig nem kötődik, míg az első termékmolekula nem disszociál az enzimről (4. animáció, ugrás a forgatókönyvre).

A három reaktánst tartalmazó egylépéses reakciókat általában nagy aktiválási entrópia (három reaktáns kellene, hogy ütközzön, megfelelő orientációban) és ennek megfelelően kis reakciósebesség jellemzi.

Enzimkatalizált reakcióban az enzimhez időben egymás után kötődhet a három szubsztrát, így nem egyszerre kell a hármas ütközésnek megvalósulnia (5. animáció, ugrás a forgatókönyvre)

A reaktánsok reakcióhoz vezető ütközésénél fontos a megfelelő orientáció. Az enzimhez való kötődés a reaktánsok megfelelő orientációjú ütközésének elősegítésében is szerepet játszhat.

3.4. 3.3.4. Többszubsztrátos enzimreakciók kinetikai leírása

A többszubsztrátos enzimek kinetikájának leírásához különböző steady-state közelítések alkalmazhatóak. Hogy épp melyik használható adott kísérleti tapasztalatok leírására, az az adott enzimreakció mechanizmusától függ.

1

Három molekulás komplex esetén A és B szubsztrátok az E enzimen egyidőben megkötve találhatók.

$$E + A + B \rightarrow EAB$$
(3.1)
$$EAB \rightarrow E + termékek$$
(3.2)

A három molekulás komplex kialakulása megtörténhet kétféleképpen:

i) A és B meghatározott sorrendben kötődik

$$\mathbf{E} + \mathbf{A} \to \mathbf{E}\mathbf{A} + \mathbf{B} \to \mathbf{E}\mathbf{A}\mathbf{B} \tag{3.3}$$

de soha nem fordul elő

$$\mathbf{E} + \mathbf{B} \to \mathbf{E}\mathbf{B} \tag{3.4}$$

1

ii) A és B véletlenszerű sorrendben kötődik

$$\mathbf{E} + \mathbf{A} \to \mathbf{E}\mathbf{A} + \mathbf{B} \to \mathbf{E}\mathbf{A}\mathbf{B} \tag{3.5}$$

és

$$E + B \to EB + A \to EAB \tag{3.6}$$

szerint.

Enzim szubsztitúciós vagy "ping-pong" mechanizmus:

B mindig A kötődése és termékké alakulását követő leválása után kötődik. Egy időben A és B kötődése nem valósul meg.

$E + A \rightarrow EA \rightarrow E' + P$	(3.7)
$E' + B \rightarrow E'B \rightarrow E + Q$	(3.8)

Nagy feleslegben alkalmazva valamelyik reaktánst, mindkét egyenlet Michaelis-Menten-alakúra egyszerűsödik.

3.5. 3.3.5. Enzimkatalizált reakciók sebességének hőmérsékletés pH-függése

A "klasszikus" Arrhenius-féle hőmérsékletfüggést egyéb, az enzimek szerkezetének hőmérsékletfüggéséből adódó tényezők módosítják, ahogy azt a 3.6. ábra mutatja.

a.) A legismertebb módosító tényező az, hogy az enzim denaturációs hőmérséklete felett az enzim szerkezete "legombolyodottá" válik, katalitikus aktivitása megszűnik. b.) Gyakori jelenség, hogy egy többlépéses reakcióban, az egyes lépések eltérő hőmérsékletfüggést mutatnak. c.) Egy adott enzim létezhet kettő vagy több, egymásba átalakulni képes aktív formában, melyek által katalizált reakciók eltérő aktiválási entalpiával/entrópiával jellemezhetők.



3.6. ábra Enzimkatalizált reakciók sebességének hőmérsékletfüggése

Az enzimkatalizált reakciók pH-függésének tanulmányozásakor többféle hatás (külön és együtt is) megjelenhet:

· direkt hatás (a sebességi egyenletben [H⁺] vagy [OH⁻] megjelenik);

· szubsztrát protonálódása/deprotonálódása: (általános sav/bázis katalízis);

· szubsztrát protonálódása/deprotonálódása: eltérő kötődés az enzimhez, a Michaelis–Menten-állandó változása;

· enzimre gyakorolt hatás: bizonyos pH tartományon kívül a protein legombolyodása az aktivitás megszűnésével jár;

 \cdot aminosav oldalláncok protonálódása/deprotonálódása: a Michaelis–Menten-állandó változik, ha az oldallánc a szubsztrát megkötésében, V_{max} változik, ha az oldallánc a reakcióban vesz részt.

3.6. 3.3.6. Inhibíció enzimreakciókban

Az inhibíció az enzimet gátolja katalitikus funkciója ellátásában. Ez a gátlás a szubsztrátkötő-helyet elfoglalva vagy a szerkezetét megváltoztatva a szubsztrát kötődését megakadályozva történhet. In vivo jelentősége: az enzimreakciók kontrollálásában rejlik, biokémiai kísérletekben reakciómechanizmusok felderítésében alkalmazható, például egy összetett reakció adott lépésének blokkolásán keresztül. Az orvostudományban a bakteriális enzimfunkciók gátlásán keresztül antibiotikus hatás érhető el. Az enziminhibitorokat a kötődésű inhibitorok csoportjába. Hatásukat tekintve a kovalens inhibitorok úgy csökkentik az enzimreakció sebességét, mintha az enzimkoncentrációt csökkentenénk.

A nem kovalens inhibitorok hatása tovább kategorizálható a Michaelis–Menten-állandóra és V_{max} -ra gyakorolt hatásuk szerint. Az enzimreakció kinetikai paramétereire gyakorolt hatása és az inhibitor kötődésének módja között egyértelmű összefüggések mutatkoznak:

1. Az olyan inhibitor, amely ugyanarra a helyre kötődik, mint a szubsztrát, kompetitív inhibíciót mutat. Ennek a fordítottja nem feltétlenül igaz, tehát, a ha egy inhibitor kompetitív, attól még nem feltétlenül ugyanarra a helyre kötődik, mint a szubsztrát. Mindkét alesetre igaz azonban, hogy nincs enzim-szubsztrát-inhibitor hármas komplex.

2. A nem kompetitív inhibitor a szubsztrát kötőhelyétől teljesen különböző helyre kötődik, a két kötődés egymástól független.

3. Az unkompetitív inhibitor a szabad enzimhez nem, csak az enzim-szubsztrát komplexhez tud kötődni.

4. A kevert típusú inhibitor kötőhelye lehet a szubsztrát kötőhelyétől teljesen különböző hely, vagy részben átfedhet a szubsztrát kötőhelyével, vagy az inhibitor akár a szubsztráthoz is kötődhet. (A szubsztrát és az inhibitor kötőhelye 100%-ban nem egyezhet meg).

Ha egy enzim, szubsztrát, inhibitor kiindulási anyagokból álló reakciórendszer általános sémáját felírjuk és a fent ismertetett feltételeket alkalmazzuk, az új, egyszerűsített sémából levezethetőek új értékek az inhibiált reakciók Michaelis–Menten-állandóira és V_{max} sebességeire (3.7. ábra – 3.10. ábra).



3.7. ábra Kevert inhibíció típus kinetikai leírása

Kompetitív inhibíciós mechanizmus kinetikai leírása

Nincs enzim-szubsztrát-inhibitor hármas komplex

3.8. ábra Kompetitív inhibíció típus kinetikai leírása

Nem kompetitív inhibíciós mechanizmus kinetikai leírása

A két kötődés egymástól független



3.9. ábra Nem kompetitív inhibíció típus kinetikai leírása

Unkompetitív inhibiciós mechanizmus kinetikai leírása inhibitor a szabad enzimhez nem, csak az enzim-szubsztrát komplexhez tud kötődni.

$$\begin{array}{c}
E+S+I \longrightarrow ES+I \longrightarrow E+P+I \\
\bigoplus_{EI+S} & \downarrow \\
ESI & K_d^{I/EI} \rightarrow \infty
\end{array}$$

$$\mathbf{v} = \frac{V_{\max}\left[S\right]}{K_{d}^{SIES}\left(1 + \frac{\left[I\right]}{K_{d}^{IIEI}}\right) + \left[S\right]\left(1 + \frac{\left[I\right]}{K_{d}^{IIESI}}\right)} \qquad V_{\max, j \text{ diszdiagos}} = \frac{V_{\max}}{\left(1 + \frac{\left[I\right]}{K_{d}^{IIESI}}\right)}$$
$$\mathbf{v} = \frac{V_{\max}\left[S\right]}{K_{d}^{SIES} + \left[S\right]\left(1 + \frac{\left[I\right]}{K_{d}^{IIESI}}\right)} \qquad K_{M, j \text{ diszdiagos}} = \frac{K_{d}^{SIES}}{\left(1 + \frac{\left[I\right]}{K_{d}^{IIESI}}\right)}$$

3.10. ábra Unkompetitiv inhibíció típus kinetikai leírása

Eddigi ismereteink alapján, a nem kompetitív vagy a kevert típusú inhibitorok a kompetitív inhibitorokhoz képest előnyösebbek, ha pl. antibiotikumként szeretnénk használni azokat. A kompetitív inhibíció során, ha a

reaktánsok koncentrációja kellőképp megnövekszik (ha azok pl. egy reakciósor előző reakciójában, melyre az inhibitor nincs hatással, folyamatosan termelődnek), V_{max} elérhető. Így az inhibiáló hatás "kikerülhető".

A V_{max} csökkenését kiváltó inhibitorok alkalmazásakor ez nem valósul meg. Így az inhibiált reakció termékének koncentrációja lecsökken, a reaktánsoké pedig folyamatosan nő. Ezek a koncentrációváltozások a baktériumsejt működésében zavarhoz, és sejthalálhoz vezethetnek.

Mindazonáltal, ha az antibiotikus hatás kiváltható mindössze a gátolt enzimreakció reaktánsainak koncentrációnövekedésével, akkor elvben mind a kompetitív, mind a nem-kompetitív vagy kevert típusú inhibitorok alkalmazhatóak.

3.7. 3.3.7. Napiciklus és sejtciklus modellek összetett biokémiai rendszerekben

Az egysejtűektől a bonyolultabb szervezetekig minden élőlényre jellemző bizonyos életfolyamatok periodikus változása. Az úgynevezett cirkadián ritmus egy nagyjából 24 órás ciklus, amely az élőlények biokémiai és fiziológiai folyamataiban figyelhető meg. Elnevezését Franz Halbergnek tulajdonítják [10].

Az ennél rövidebb peridódusidejű ciklusokat ultradián, az ennél hosszabb periódusidejű ciklusokat infradián ritmusnak nevezik.

Ahhoz, hogy egy folyamatot valóban cirkadián ritmusnak nevezhessünk, a következő feltételeknek kell megfelelnie. (Ha ezeknek nem felel meg, akkor látszólagos cirkadián ritmusról beszélhetünk.)

A ritmus közel 24 órás periódusideje állandó körülmények között is fennmarad, vagyis endogén eredetű, nem pedig periodikus külső stimulusok (például fény-sötétség váltakozásának) az eredménye.

A ritmus hőmérséklettől független, tehát megtartja periódusidejét különböző hőmérsékleti tartományokban, vagyis a ritmust nem egyetlen kémiai reakció-útvonal periodikus természete generálja.

A ritmus külső stimulus hatására újraindítható, vagyis a rendszer alkalmazkodni képes a helyi időhöz. Erre a legjobb példa a humán biológiai óra alkalmazkodása más időzónába való érkezést követően. Ekkor egy pár napig tartó időzóna-váltás-szindrómának (angol nevén jetlag) nevezett jelenséggel találkozunk.

A sejt életciklusát szabályozó kulcsmolekulák meghatározásáért Leland Hartwell, Tim Hunt és Paul Nurse 2001-ben orvosi és fiziológiai Nobel-díjat kapott. Ezek a kulcsmolekulák a CDK enzimek (Cyclin-Dependent protein Kinases) és a ciklin. A sejtciklus számos fázisból áll. Az első fázisban (G1) a sejt növekszik. Amikor a megfelelő méretet eléri, akkor belép a DNS-szintézis fázisába (S), melyben a kromoszómák megkettőződnek. A harmadik fázisban (G2) a sejt felkészül az osztódásra. A számtartó osztódás (M, mitózis) során a kromoszómák szeparálódnak és a sejt azonos kromoszómakészlettel rendelkező utódsejtté osztódik. Ezután az új sejtek visszakerülnek a G1 fázisba [11].

A sejtciklus szabályozása során különböző CDK/ciklin párosok különböző kulcsfolyamatokat szabályoznak. Például aktiválják a G1-S és G2-M fázisátmeneteket, de inhibiálják az M-G1 fázisátmenetet. Ezekhez az átmenetekhez egyéb belső és külső feltételeknek is teljesülniük kell. Az "ellenőrző pontoknak" (angolul checkpoints) nevezett kontroll-mechanizmusok feladata, hogy a sejtciklus egyes fázisai csak a megfelelő feltételek között induljanak el, tehát a DNS szintézis csak akkor kezdődjön el, ha a megfelelő növekedési faktorok és építőelem-molekulák rendelkezésre állnak, a mitózis csak akkor induljon el, ha a DNS replikáció már befejeződött, vagy hogy a kromoszóma-szeparáció csak akkor kezdődjön meg, ha a mitotikus orsó a poláris mikrotubulusokból már kialakult. Ha az "ellenőrző pont" hibát észlel, akkor jelez a megfelelő folyamat CDK-ciklin párosának és a sejtciklus következő lépése blokkolódik. Az "ellenőrző pontok" hiánya sejthalálhoz, a kromoszómák nem megfelelő eloszlásához, vagy DNS perturbáló hatásokkal szembeni csökkentett ellenállóképességhez vezethet [12].

A sejtciklus matematikai modellezése a korai időszakban arra a kérdésre kereste a választ, hogy a sejt növekedése és osztódása között milyen kapcsolat teremthető.

Az eddigi eredményekről kitűnő összefoglalót ad Csikász-Nagy Attila publikációja, melyben a sejtciklus modelleket a vizsgált élőlények (prokarióta, egysejtű eukarióta, többsejtű eukarióta, általános eukarióta modell), valamint az alkalmazott módszerek (fenomenologikus modellek, molekuláris kölcsönhatás-hálózat modellek – ezen belül logikai, determinisztikus, sztohasztikus) szerint csoportosította [13].

Novák Béla és munkatársai ilyen rendszerek kezelésére sikeresen alkalmazták a reakciókinetikából már jól ismert stratégiát [14], [15], [16]:

A szabályozórendszert alkotó molekulák közti kölcsönhatások ismeretében felvázolunk egy úgynevezett hatásvázlatot, mely a szabályozási hálózat összes elemét tartalmazza.

A szabályozási hálózatot alkotó molekulák (komponensek) koncentrációjának időbeli változására differenciálegyenleteket írunk fel.

A szabályozási hálózatot ilymódon differenciálegyenletek rendszerével reprezentáljuk, és a modellt numerikusan integrálva vizsgáljuk.

A dinamikus biológiai reakciórendszer elemzésekor a stacionárius (angolul: steady state) és az oszcilláló megoldásokat kiemelt fontosságúként kezeljük. Stacionárius megoldás esetén a koncentráció-változás(ok) sebessége nulla, így időben állandó protein koncentrációkkal számolhatunk. Oszcilláló megoldás esetén a protein koncentrációk az időben változnak, a változás T_{osc} >0 periódusidővel ismétlődik.

Mind a stacionárius, mind az oszcilláló megoldások mutathatnak stabilis vagy instabilis viselkedést. A stacionárius megoldással leírt stacionárius állapot stabilis, ha bármilyen, ebből az állapotból kis mértékben "kibillentő" perturbáció hatása idővel lecsökken és a rendszer visszatér a stacionárius állapotba. A stacionárius állapot instabilis, ha a rendszert érő perturbáció hatása időben növekszik és a rendszer végleg eltávolodik az adott stacionárius állapottól. Hasonlóan jellemezhetők a stabilis és instabilis oszcilláló megoldások. Az oszcillációról és a stacionárius állapotok stabilitásáról a Reakciókinetika c. fejezetben részletesebben is olvashatunk.

Egy dinamikus biológiai rendszer megoldásainak sajátosságai erősen függhetnek a modellben alkalmazott paraméterek értékeitől. Ha például egy protein szintézis sebességét molekuláris genetikai eszközökkel megnöveljük (protein overexpressziót indukálunk a kódoló gén plazmidon keresztüli sejtbe juttatásával), a modellrendszer megoldásainak sajátosságai alapvetően megváltozhatnak. Egy stabilis stacionárius állapot elveszítheti a stabilitását, vagy éppen meg is szűnhet létezni, hogy egy stabilis oszcilláló megoldásnak adja át a helyét. Ezeket a dinamikus rendszer megoldásai között létrejövő minőségi változásokat hívjuk bifurkációknak.

Egy dinamikus biológiai rendszer bifurkációinak jellemzésére az egyparaméteres bifurkációs diagram alkalmas. A diagramon egy kiválasztott változót (mint a rendszer dinamikus változóinak reprezentánsát) ábrázoljuk egy kiválasztott paraméter (mint a sebesség-meghatározó paraméterek reprezentánsa) függvényében. A bifurkációs pontok egy ilyen diagramon jól nyomon követhetők. Ezt a következő, sejtciklus-modellt felhasználó példán mutatjuk be:

A diagramon a teljes ciklin koncentráció függvényében látható a CDK enzim aktivitás. SN1-gyel és SN2-vel jelölték azokat a teljes ciklin koncentráció értékeket, melyek között bistabilitás figyelhető meg. Az alacsonyabb CDK aktivitással jellemezhető steady state állapotban a DNS szintézis (I) elindul, a magasabb CDK aktivitású steady state a mitózis fázishoz köthető (M). Nagyobb mennyiségű CDK enzim rendszerbe juttatása esetén, az (I) fázis a mitózis (M) fázisba vihető át (3.11. ábra) [14]. A bistabilitásról és a hozzá kötődő diagramokról a Reakciókinetika c. fejezetben többet is olvashatunk.



3.11. ábra Példa egyparaméteres bifurkciós diagramra

4. 3.4. Biomolekulák szerkezetvizsgálata

4.1. 3.4.1. Általános alapelvek

Proteinek elsődleges, másodlagos, harmadlagos, negyedleges szerkezete. A röntgendiffrakció alapjai. Az NMR spektroszkópia alapjai.

4.2. 3.4.2. Proteinek szerkezetmeghatározása: röntgendiffrakció és NMR

A szerkezeti genomikai kutatások során egy adott genom által kódolt összes protein háromdimenziós szerkezetét határozzák meg. Az elmúlt évtizedekben a biotechnológiai, műszeres és számítógépes modellezési és kiértékelési módszerek nagy mértékű fejlődése e szerkezetvizsgáló módszerek fejlődésére is nagy hatást gyakorolt [17].

A mágneses magrezonancia-spektroszkópia (NMR) és a röntgendiffrakció két olyan, *egymást kiegészítő* módszer, melyeket makromolekulák szerkezetének és dinamikájának feltérképezésére használnak.

Mindkét módszer nagyságrendben mólnyi molekulát tartalmazó halmaz időben és térben kiátlagolt molekuláris sajátságait határozza meg. Ezeken túl a halmaz variabilitásáról is információt kaphatunk, például a különböző konformációs állapotok típusáról és populációjáról. A két módszer közötti lényeges különbségek elsősorban a molekulák mintában való térbeli eloszlásában, illetve a módszerek által vizsgálható időskálában rejlenek. A (folyadékfázisú) NMR spektroszkópia mintája véletlen orientáltságú molekulahalmazt tartalmaz, az (egykristály) röntgendiffrakció esetében a molekulák periodikusan ismétlődő kristályrácsban helyezkednek el. A vizsgálható folyamatok időskálája az NMR spektroszkópia esetén a nanoszekundumtól a másodpercig terjed, a diffrakciós kép pedig másodperces-órás időtartamú folyamatok átlagát mutatja. A módszerek alkalmazhatóságának is vannak bizonyos korlátai: Általánosságban elmondható, hogy jó felbontású NMR-szerkezet nyerhető oldatban stabilis, jól oldódó, 30-40 kDa molekulatömegű kis proteinekről, amelyek nem aggregálódnak az adatgyűjtéshez szükséges oldatkoncentrációnál. Az egykistály-röntgendiffrakció pedig a megfelelő minőségű egykristály előállítását igényli [18].

A Joint Center for Structural Genomics kutatói (Kurt Wüttrich vezetésével, aki a proteinek NMR-szerkezetének meghatározásában elért jelentős eredményeiért 2002-ben megosztva elnyerte a kémiai Nobel-díjat) prokarióta és eukarióta sejtekből kivont proteinek vizsgálata során kidolgozott "screening" módszerrel arra a következtetésre jutottak, hogy az NMR spektrum minőségéből következtetni lehet a protein egykristály-képző hajlamára [19]. A "screening" során alkalmazott stratégia a következő: minél több mintát minél rövidebb idő alatt elemezni kell. Az NMR mintaelőkészítés az összes mintára ugyanúgy történjen. Az egydimenziós NMR spektrumok felvétele után a mintákból egykristály-növesztési kísérleteket végeztek. Egy tipikus, proteinről nyert egydimenziós 'H-NMR spektrum (lásd 3.12. ábra) a következő régiókra osztható: metil-proton régió -0,5-1,5 ppm között, alfa-protonok 3,5-6 ppm között, és amid protonok 6-10 ppm-ig.



3.12. ábra Példa proteinek 1H-NMR spektruma alapján végzett gyors előosztályozására [19]

Ezekben a régiókban található jelcsoportok kémiai eltolódás diszperziója (vagyis a kémiai eltolódás-értékek szóródása, ami a kismértékben eltérő környezetek következménye) és a jelek szélessége alapján a proteineket négy csoportba osztották. Az "a" csoportba sorolták azokat a proteineket, melyeknél a kémiai eltolódás diszperzió jelentős, a jelek viszont keskenyek, jól elkülönülnek és intenzitásuk aránya megegyezik a protein elsődleges szerkezetéből számíthatóval. A "b" csoportban a kémiai eltolódás diszperzió szintén jelentős, de a jelek szélesebbek és az intenzitás-arányok sem teljesítik az "a" csoporttal szembeni kritériumokat. A "c" csoportba sorolták azokat a proteineket, melyek spektrumában a kémiai eltolódás diszperzió főként a metil-proton régióban jelentős, viszont a teljes spektrumban jelentős jelszélesedés figyelhető meg. A "d" csoportba sorolt proteinek egész spektrumára (főként az amid régióra) igen csekély kémiai eltolódás diszperzió jellemző és egyáltalán nem tartalmaz jeleket -2-0,5 ppm és 5,0-6,5 ppm között.

A kristálynövesztésre elsősorban az "a" és "b" csoportba tartozó proteineket javasolják, illetve az "a" csoportba tartozó proteinek esetében érdemes további NMR szerkezet-meghatározást is végezni.

A kémiai eltolódás diszperzió nagysága a protein felgombolyodásától függ. Felgombolyodott állapotban a gyűrűáramok és a dipoláris kölcsönhatások következtében a kémiai eltolódás diszperzió megnő [20]. A jelszélesedés elsősorban az oligomerizációs, aggregációs folyamatok következtében megnövekedett rotációs korrelációs idővel (az az idő, mely alatt a molekula egy radiánnyit elfordul) magyarázható [19]. Mindezek ismeretében az "a" és "b" csoportban felgombolyodott, aggregációra/oligomerizációra nem hajlamos proteinek találhatók. A "c" csoportba aggregálódott, míg a "d" csoportba legombolyodott állapotú proteineket soroltak.

4.3. 3.4.3. Proteinek szerkezeti jellemzőinek változása

Az élő szervezetek öregedési folyamatait két nagy csoportra osztják: az egyik egy meglévő alaptervet feltételez, a másik véletlenszerű eseményekre alapoz [21]. A véletlenszerű öregedési folyamatok együtt járnak a sejtekben a D-aminosavak mennyiségi arányának folyamatos növekedésével. Az élő szervezetek nem vagy csak korlátozott módon termelnek D-konfigurációjú aminosavakat. A következőkben arra keressük a választ egy példán keresztül, hogy milyen termodinamikai feltételek mellett képzelhető el olyan folyamat, amely a fehérjék molekuláris öregedéséhez vezet. Ehhez elfogadjuk azt, hogy a fehérjék (peptidek) molekuláris öregedési folyamata az L-konfigurációjú aminosavak D-konfigurációjú aminosavvá történő átalakulása, ami pontmutációként is felfogható.

Két optikai izomer egymásba alakulása nagy aktiválási energia befektetést igényel, nevezetesen egy σ -kötés felhasításat. Egy C-C kötés felhasítása 300 K-en mintegy 100-400 kJmol⁻¹ aktiválási energiával járó folyamat. Az élő szervezetekre jellemző hőmérsékleten ennek az átalakulásnak a sebessége rendkívül kis érték lesz. Az élő szervezetben az ilyen nagy aktiválási energiát igénylő folyamatokat enzimek katalizálják.

A fehérjék és a peptidek esetén ezt a katalitikus átalakítást a reaktív oxigén tartalmú szabadgyökök (ROS) végzik el. Erre példaként nézzük meg a következő hidrogén elvonási reakciók termokémiáját (3.13. ábra):



3.13. ábra Gyökiniciált konformáció (A) és konfiguráció változás (B,C) (a timopentin egy pentapeptid, részletesebben lásd itt). A timopentin (C) egybetűs aminosav rövidítéssel, a gyök centrum aláhúzással, a D-aminosavakat vastag kisbetűvel jelölve

Az (**A**) elemi reakcióban a nagy reaktivitású OH-gyök H-atomot fog leszakítani a peptid-kötések között elhelyezkedő királis α C-atomról, eközben egy akirális nagy stabilitású szabadgyök képződik. A nagy stabilitást magyarázza, hogy a két szomszédos peptidkötés és a gyökcentrum párosítatlan elektronja delokalizálódik. Az így kialakult síkszerkezet a későbbiekben a környezetéből H-atom felvételével fog újra stabilizálódni (**B**,**C**). A 3.14. ábra potenciálisenergia-diagramja mutatja a glicin-peptid-gyök képződést és a stabilizációs folyamat teljes energetikáját. A glicin és az alanin esetében teljesen azonos lefutású diagramok számíthatóak. [22] Az energia diagram középső része mutatja, hogy a nagy stabilitású peptidgyök képződése során a rendszerünk energiában meglehetősen gazdag lesz. Ha egy ilyen típusú szabadgyök egy fehérjeláncban keletkezik, szinte bármilyen konformációs változást elindíthat, amelynek az aktiválási energiája kisebb, mint a gyökképződés során felhalmozódott energia. Várhatóan azok a folyamatok fognak lejátszódni, ahol az aktiválási energia kisebb lesz, mint a H-elvonási reakció során felszabaduló energia. Két alapvető folyamattal számolhatunk: konformáció- és kiralitásváltozással. Egy királis aminosav esetén a H-atom felvételét követő stabilizáció során mindkét optikai izomer keletkezhet, és így maradandó pontmutáció alakul ki.



3.14. ábra A glicingyök képződésének és stabilizálódásának számított potenciál diagramja

Nézzük meg ezeket a lépéseket egy az orvosi gyakorlatban is használt pentapeptid esetén. A timopentin (TP-5) egy szintetikus pentapeptid, ahol az elsődleges szerkezet (H-Arg¹-Lys²-Asp³-Val⁴-Tyr⁵-OH) megegyezik a természetes hormon timopoetin (thymopoetin, TMPO) aktív centrumával. A TMPO egy 49 aminosavból álló polipeptid, amely fontos szerepet játszik a fehérvérsejtek differenciálódásában, és immunválaszok kialakításában. [23, 24]A pentapeptid analóg – a TP-5 – hasonló aktivitást mutat mind *in vitro* mind *in vivo* környezetben [25]. Feltételezzük, hogy a szabad gyök hatására a pentapeptidben bekövetkező változások megfelelnek a hormonban tapasztalhatónak.

Számításainkban a szabadgyökös támadást és stabilizációt követően a kialakuló pentapeptid esetén valamennyi aminosavnál elvégeztük az L-D konfiguráció cserét. Az összehasonlító molekuladinamikai vizsgálatokkal megmutatható, hogy az aktív szerkezeti részlet flexibilitása és térbeli szerkezete is megváltozik a szabadgyök centrum megjelenésével. A molekuladinamikai számítások során a flexibilitás változása az átlagos molekulasugár (R_{gyr}) eloszlásával jellemezhető. A középső aminosavon történt H elvonás után a korábbi eloszlásfüggvény jelentősen megváltozott. Ez alapján két különböző nyújtottsággal jellemezhető szerkezetet kaptunk (3.15. ábra). A középső aszparaginsavnál történő gyökös pontmutáció után a β -kanyar lesz a jellemző, hasonlóan a lebonthatatlan fehérje aggregátumokhoz (plakk).



3.15. ábra A TP-5 (W-T) és aminosavgyökös pontmutált szerkezetek (gyökcentrum aláhúzással jelölve) eloszlása a molekuladinamika számolásokban

A teljes folyamat szabadentalpia diagramját a 3.16. ábra mutatja, ha a hidroxilgyök reagál a TP-5-tel, akkor a különböző átalakulásokhoz jelentős energia áll rendelkezésre. A 3.14. ábra és a 3.16. ábra alapján általánosítva megállapíthatjuk, hogy a hidroxilgyök a peptidkötés melletti szénatomon egy nagy stabilitású delokalizált gyököt hoz létre – az így kialakult rendszer energiája elegendő, hogy nagyobb aktiválási energiát igénylő konformáció változások is lejátszódjanak. A peptidgyök például hidrogén-peroxiddal történő stabilizációja jelentős szabadentalpia nyereséggel jár, így a megfelelő körülmények között önként játszódik le.



3.16. ábra A számított szabadentalpia változása a szabadgyök iniciálta konfiguráció változás során. A teljes folyamat exoterm lesz a pentapeptid valamennyi aminosavjának esetében

Összefoglalva, az aminosavak, peptidek és fehérjék esetében az OH/H₂O H₂O₂/HO₂ gyökrendszer elegendő energiát szolgáltat a konformációs és konfigurációs változásokhoz. Ezek a szerkezeti változások rövidtávon a

fehérjék és enzimek aktivitáscsökkenését vagy akár teljes funkcióvesztését eredményezhetik. A konformáció megváltozása hosszabb időskálán tekintve a fehérje aggregáció kiindulási lépése lehet. E két folyamat együttesen szoros összefüggésbe hozható az élővilágban tapasztalható véletlen öregedési folyamatok molekuláris alapjaival.

5. 3.5. Szerkezeti entrópia és molekuláris információtartalom

Fontos megjegyeznünk, hogy a termodinamika mindig egy makroszkopikus sokaságot jellemez, míg a kvantumkémia segítségével egyedi molekuláris jellemzők számíthatók ki. E két tudományterület között a statisztikus termodinamika teremti meg az összefüggést. A kvantumkémiai számolások eredménye az energia, amelyből frekvenciaanalízis és statisztikus mechanikai összefüggések segítségével termodinamikai mennyiségeket lehet számolni (entalpia, entrópia, szabadentalpia, hőkapacitás). A legegyszerűbb feltételezés az, hogy a molekulák által alkotott sokaság ideális gázként viselkedik, ebben az esetben a makroszkopikus rendszer teljes energiája az egyes molekulák energiájának összegéből, Boltzmann-statisztika segítségével nyerhető ki [26]. A termikus egyensúlyban lévő rendszerek termodinamikai sajátságai a molekuláris állapotösszeggel (q) számíthatók:

$$q = \sum_{j} e^{-\varepsilon_{j}/(kT)},$$

ahol k a Boltzmann-állandó, T a termodinamikai hőmérséklet, ε_j az adott állapot energiája.

Az állapotösszeg felbontható a transzlációs, forgási, rezgési és elektronikus állapotösszegek szorzatára: $q=q_{\text{trans}}q_{\text{rot}}q_{\text{vib}}q_{\text{elec}}$.

A transzlációs állapotösszeg, és a belőle számítható transzlációs entrópiajárulék a következő egyenletekkel írható le (M a molekulatömeg, h a Planck-állandó, V a makroszkopikus rendszer rendelkezésére álló térfogat):

$$q_{trans} = \left(\frac{2\pi MkT}{h^2}\right)^{3/2} V; \quad S_{trans} = R \left(\ln q_{trans} + 5\right)$$
(3.9)

Nemlineáris molekulákra a forgási vagy másként rotációs állapotösszeg és a rotációs entrópiajárulék alakja (σ_r a forgási szimmetriaszám, aszimmetrikus molekulákra $\sigma_r = 1$; Θ a molekula adott tehetetlenségi nyomatéka):

$$q_{\rm rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_r} \left[\frac{T^{3/2}}{\left(\odot_{\chi} \odot_{\gamma} \odot_{Z} \right)^{1/2}} \right]; \quad S_{\rm rot} = R \left(\ln q_{\rm rot} + 3/2 \right)$$
(3.10)

A rezgési vagy másként vibrációs állapotösszeg a következő ($\Theta_{v,K}=hv_{K}/k$ az ún. rezgési karakterisztikus hőmérséklet, v_{k} az adott rezgés frekvenciája):

$$q_{\text{vib}} = \prod_{K} \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\nu K}/T}}; \quad S_{\text{vib}} = R \prod_{K} \left[\frac{\Theta_{\nu K}/T}{e^{-\Theta_{\nu K}/T} - \ln\left(1 - \frac{1}{1 - e^{-\Theta_{\nu K}/T}}\right) \right]$$
(3.11)

Az állapotösszegekből vibrációs, transzlációs és rotációs energia- illetve hőkapacitásjárulékok is számíthatók, a megfelelő képletek a [26] ill. [27] hivatkozásokban fellelhetők. Alapállapotú rendszerekben az elektronikus állapotösszegből számított entrópiajárulék 0. A frekvenciaanalízis minden alkalmazott elméleti szinten harmonikus oszcillátor modell alkalmazásával történt [27].

5.1. 3.5.1. Konformációváltozás termodinamikai függvényei

A 3.17. ábra az etán pontonként számított entrópiafüggvényét mutatja (A peptidkémiában általánosan elterjedt a kcal mol⁻¹ energiaegység alkalmazása, ezért az ábrákon e mértékegységet használjuk (1 kcal mol⁻¹ = 4,184 kJ mol⁻¹).) Az etánmolekulában a χ szög a C-C kötés körüli elfordulást jelenti. E függvény viselkedése miatt a pontonként kiszámolt egyéb termodinamikai függvények sem folytonosak. A forgáshoz tartozó normálkoordináta frekvenciája pozitív érték energiaminimumban és környékén, a rotációhoz tartozó átmeneti állapotban viszont negatív (imaginárius frekvencia). Minden vibráció entrópiajáruléka annál nagyobb, minél kisebb az adott frekvencia (lásd 4.4.2.4 fejezet). A konformációváltozást úgy is tekintjük mint egy elemi kémiai

reakciót, amely az atomok egymáshoz viszonyított térbeli helyzete változik meg, a legegyszerűbb esetben ez egy kötés körüli elfordulást jelent. A reakciókoordináta mentén távolodva az egyensúlyi helyzettől, e normálrezgéshez tartozó frekvencia hullámszáma egyre kisebb lesz, majd az inflexiós ponttól (ahol a frekvencia 0) kezdve válik imagináriussá. Imaginárius frekvenciáknak nincsen értelmezhető entrópiajárulékuk, ezért azokat elhanyagoljuk.



3.17. ábra Az etán rotációjának "nem folytonos" entrópiafüggvénye

Az entrópiafüggvény folytonossá tehető, ha elhagyjuk a belső rotációs mozgás entrópiajárulékát minden pontban, így 3N - 7 belső koordinátára folytonos, periodikus állapotfüggvények állíthatók elő, mint azt a 3.18. ábra mutatja.



3.18. ábra Az etán rotáció "folytonos" entrópiafüggvénye

Szigorú értelemben vett normálkoordináta-analízist a potenciálfelület stacionárius pontjaiban végzünk. Ezért fontos kérdés az, hogy mennyire korrekt a fenti eljárás folytonos állapotfüggvények előállítására. Ennek

megválaszolására az etánmolekula konformációs mozgásának átmeneti állapotából kiindulva IRC (*intrinsic reaction coordinate*, azaz reakciókoordináta menti analízis) számításokat végeztünk [28, 29]. A reakciókoordináta mentén optimalizált minden pontban ún. projektált (*projected*) frekvenciaanalízissel számítottuk a rendszer termodinamikai paramétereit [30]. E módszer lényege, hogy a program a számítás elején a reakciókoordinátát elhagyja, és csak ezután végzi el a normálkoordináta-analízist. A projektált frekvenciaszámolás nagyon érzékeny a pontos geometriára, ezért nagyon szoros (*very tight*) konvergencia kritériumokat választottunk.

A 3.19. ábra a 3*N*-7 koordinátára kapott entrópia függvényt hasonlítja össze a *projektált* frekvenciaanalízis eredményével. Látható, hogy az entrópia értékek igen jól egyeznek a két módszerrel. A *projektált* frekvenciaanalízissel kapott pontok bizonytalansága nagyobb, annak ellenére, hogy nagyon pontos geometriákon történt ez a számolás, míg az S(3N-7) pontjaiban elegendő volt kevésbé szigorú (*tight*) konvergencia kritériumot alkalmaznunk, ez esetenként töredékére csökkentette az optimalizálás idejét.



3.19. ábra Projektált és 3N-7 belső koordinátára számított entrópiagörbék összehasonlítása

5.2. 3.5.2. Monoglicin Ramachandran típusú felületei

A legegyszerűbb peptidmodell a monoglicin, amelynél az N-terminális részben formilcsoporttal, a C-terminálisban pedig aminocsoporttal szimuláljuk a láncszerű peptidkötést (3.20. ábra). A molekula lehetséges konformereit csak a φ és ψ szögek megváltozása adja. Így a molekula konformációs potenciálenergia-felülete tekinthető egy kétváltozós függvénynek (az elektronikus energia a két diéderes szög függvénye).



3.20. ábra A monoglicin gerincének diéderes szögei

A monoglicin konformációs változásait két elméleti szinten vizsgáltuk: CBS-4M és G3MP2B3 (lásd 4.7.1 fejezet). A φ és ψ diéderes szögeket 10 fokonként rögzítettük (0-360°), a molekula többi belső koordinátáját optimáltuk. A frekvenciaanalízis ismét harmonikus oszcillátor modellel történt.

Ahhoz, hogy a két rotációs koordináta függvényében folytonos termodinamikai függvényeket tudjunk előállítani, mindkét változó hozzájárulását az adott függvényekhez el kellett hagyni. Így az előállított entalpia-, entrópia- és szabadentalpia-felületek 3*N*-8 belső koordinátára vonatkoznak.

A felületek előállításához 37 x 37 = 1369 szerkezet termodinamikai paramétereit használtuk fel. A számolások eredményeit a Gaussian output fájlokból erre a célra írt PERL *script* segítségével nyertük ki (geometriai és termodinamikai paraméterek, frekvenciák).

A glicin potenciálisenergia-felületén három minimumot találtunk. E három minimum a γ_D , γ_L és β_L . A β_L nyújtott struktúra, míg a γ konformerek belső hidrogénhidat tartalmaznak. A γ_D és γ_L egymás tükörképi párja (3.21. ábra).



3.21. ábra A monoglicin három stabilis konformerének szerkezete; szaggatott vonal jelöli a belső H-hidakat

A 3.22. ábra a glicin CBS-4M és G3MP2B3 szinten számolt potenciálisenergia-felületeit mutatja be. Mivel a glicin nem királis molekula, a potenciálisenergia-felülete középpontosan szimmetrikus. Három minimum található a felületeken, régiókban. Mindkét módszer esetén a minimumok közötti energiakülönbség kisebb, mint 0,4 kcal mol⁻¹.

A CBS-4M energiafelület kevésbé sima, megjelenik még két lokális minimum rajta. Ezt a CBS módszerek azon hátránya okozhatja, hogy kis bázissal (3-21G*) történik a Hartree–Fock geometria-optimálás. A fő jellegzetes pontok megléte és helyének jó egyezése mellett természetesen az így kapott geometriák kisebb-nagyobb eltéréseket mutatnak a magasabb szinten számolt geometriáktól.

Energetikailag mindkét módszer jól mutatja azt, hogy a glicin $\beta_L - \gamma$ konformációs változásának gátja alacsony: a $\beta_L - \gamma_D$, vagy $\beta_L - \gamma_L$ átmenetek energiagátja 1,2-1,3kcalmol⁻¹ közötti érték. A $\gamma_D - \gamma_L$ szerkezetek közötti közvetlen átmenetek gátja jóval magasabb, 10kcalmol⁻¹ körüli. A Boltzmann-eloszlás

$$\frac{P_1}{P_2} = \mathbf{e}^{(E_1 - E_2)/(RT)}$$

egyenlete alapján – ahol E_i az adott állapot energiája, P_i az állapot kialakulásának valószínűsége, T = 298,15 K – a $\gamma_D - \beta_L - \gamma_L$ átmenet közel 3 milliószor valószínűbb, mint a direkt $\gamma_D - \gamma_L$ átmenet. Az átmenetiállapot-elmélet Eyring–Polányi-egyenlete pontosabban megadná az átalakulási valószínűségek közti különbséget, viszont mivel nem optimáltuk az átmeneti állapotok szerkezetét, csak közelítőleg határoztuk meg, a Boltzmann-egyenlettel történő közelítés is elegendő a nagyságrend becslésére.



3.22. ábra A glicin 3N-8 belső szabadsági fokra számított CBS-4M és G3MP2B3 energiafelülete

5.2.1. 3.5.2.2. Entalpiafelületek

A glicin 3*N*-8 belső koordinátára kiszámított entalpiafelületei látszólag nagyon hasonlóak a potenciálisenergiafelületekhez, viszont van néhány eltérés: a felületek simábbak, a $\gamma_D - \beta_L - \gamma_L$ körüli "entalpiavölgy" keskenyebb, mint az "energiavölgy" (3.23. ábra). A CBS-4M szinten számított rotációs gátmagasság 2,1 kcal mol⁻¹, a G3MP2B3 szinten ez mintegy 0,4 kcal mol⁻¹ értékkel magasabb. Mindkét esetben a γ konformereknek legkisebb az entalpiája, ez tekinthető globális minimumnak. A CBS-4M módszerrel a β és γ konformerek közötti entalpiakülönbség csupán 0,14kcalmol⁻¹, G3MP2B3 szinten ez 0,5kcalmol⁻¹.





5.2.2. 3.5.2.3. Entrópiafelületek

A HF/3-21G(d) és B3LYP/6-31G(d) frekvenciaanalízisek közötti különbség a 3*N*-8 belső koordinátára számított entrópiafelületek tanulmányozásakor szembetűnő (3.24. ábra). Mindkét felületnek vannak hasonló régiói, ilyenek az entrópiaminimum környéke ($\varphi=0^\circ$, $\psi=0^\circ$), a CBS-4M entrópiamaximumának környéke stb. A legfeltűnőbb különbség a β_L konformernek megfelelő ($\varphi=180^\circ$, $\psi=180^\circ$) esetben találunk. E konformer entrópiája a CBS-4M entrópiafelületen elsőfajú nyeregpont, míg a G3MP2B3 felületen maximum (másodfajú nyeregpont).

A CBS-4M felületen az entrópia maximális változása 2,2 cal(mol K)⁻¹, a G3MP2B3 felületen viszont 3,8 cal(mol K)⁻¹. Így szobahőmérsékleten az entrópia maximális hozzájárulása a szabadentalpiához ($T\Delta S$) 0,7 kcal mol⁻¹ ill. 1,1 kcal mol⁻¹. Mindkét ábrán feltüntettük a két stabil konformer és a köztük található átmenetiállapot helyét (‡), valamint a reakcióutat is (szaggatott vonal).



3.24. ábra A glicin 3N-8 belső szabadsági fokra CBS-4M és G3MP2 módszerrel számított entrópiafelülete

5.2.3. 3.5.2.4. Szabadentalpia-felületek

Az entrópiafelületek csak kismértékben változtatják meg az entalpiafelületek topológiáját. Az entrópia hatása éppen az energiaminimumok környékén válik dominánssá. A szabadentalpia-felületen így a nagyobb entrópiájú β_L konformer lesz a globális minimum. Mindkét módszer esetén a γ_L ill. γ_D konformerek szabadentalpiája kb. 1,2kcalmol⁻¹ egységgel nagyobb. Az entalpiafelületekhez hasonlóan, a $\beta_L - \gamma_L$ konformációs változás számított szabadentalpia-gátja a G3MP2B3 modell esetén nagyobb.

A két módszerrel számított szabadentalpia-felületek és a $\beta_L - \gamma_L$ átalakulás minimális energiájú reakcióútját mutatja be a 3.26. ábra. Mindkét ábrán a szaggatott vonal a reakcióutat, a ‡ az átmeneti állapot helyét jelöli.



3.25. ábra A glicin 3N-8 belső szabadsági fokra CBS-4M és G3MP2 szinten számított szabadentalpia-felülete

konformer	mer $\Delta E / \text{kcal mol}^{-1}$ $\Delta H / \text{kcal mol}^{-1}$ $\Delta G / \text{kcal mol}^{-1}$ $\Delta S (3N-6) / \text{cal (mol K)}^{-1}$				Relatív Információ I/Io	
β	0	0	0	0	0	
ΥL	-0,46	-0,46	1,16	-5,38	14,98	
Vo	-0.46	-0.46	1.16	-5.38	14.98	

A G3MP2B3 potenciálenergia-felületeken található három minimumhoz tartozó, β_L konformerhez viszonyított relatív energia-, entalpia-, entrópia- és szabadentalpia-értékeket a 3.1. táblázat tartalmazza. Itt is látható a globális minimumok helyének felcserélődése az entrópia hatása miatt.

3.1. táblázat A glicin három stabil konformerének relatív termodinamikai paraméterei G3MP2B3 szinten számítva. A relatív információ értékei a (3.12) egyenlet szerint a relatív entrópiából határozhatók meg

A $\beta_L - \gamma_L$ konformációs változást tekinthetjük a legegyszerűbb peptid *folding* problémának (nyújtott szerkezetből csavart, stabilis szerkezetbe való átalakulás). A glicin esetében a $\beta_L - \gamma_L$ (ill. $\beta_L - \gamma_D$) átalakulás mentén a rendszer entrópiája monoton csökken, egészen a γ_L minimum környékéig; ez mindkét elméleti szinten számított entrópiafelület közös tulajdonsága. Feltételezhetjük, hogy oligopeptidek esetében is a rendezettebb szerkezetek kialakulása során folyamatosan csökken a megfelelő folytonos entrópiafüggvény. A hosszabb polipeptid láncok helikális szerkezetbe való átalakulása során lehetőség nyílik H-hidas kötések kialakítására, amelyek stabilizáló hatásukon keresztül mélyítik a minimumokat a potenciálisenergia-hiperfelületen. Az így kialakuló egyre rendezettebb szerkezetek várhatóan további jelentős entrópiacsökkenést fognak mutatni.

A *folding* reakcióútját és a reakcióút során bekövetkező entrópiaváltozást szemlélteti a G3MP2B3 szinten számított háromdimenziós szabadentalpia-felület és entrópiafelület (3.26. ábra).

Mivel a felületek 37 x 37 pontból jöttek létre, nem tudjuk pontosan megadni a reakcióút menti entrópia- és energiaértékeket. A feltételezett reakcióutat egyenlő részekre felosztva, ha leolvassuk a reakcióút menti pontok entrópia értékeit, viszonylag jó becslést kapunk az entrópia ilyen irányú változásáról. Az entrópia- és szabadentalpia-változást mutatja be a reakcióút hosszának függvényében a 3.27. ábra (a pontok számának növelése érdekében *spline* függvénnyel finomítottuk a felületet). A görbe kissé kiugró pontjai jelzik azt, hogy nem a reakcióút, hanem az ahhoz legközelebbi pontok entrópiáit gyűjtöttük ki.



3.26. ábra Monoglicin 3*N*-8 belső koordinátára számított 3 dimenziós G3MP2B3 szabadentalpia- és entrópiafelülete



3.27. ábra A $\beta_L - \gamma_L$ átalakulás reakcióútja menti szabadentalpia- és entrópiaváltozás

A 3.28. ábra a glicin CBS-4M ill. G3MP2B3 szinten számított szabadentalpia-felületéhez tartozó pontokat mutatja a teljes entrópia függvényében. Mindkét ábra nagyon hasonlít a biológiában használt sematikus entrópiatölcsérre. Az ábrák alakja közti különbség az eltérő elméleti módszerrel végzett frekvenciaanalízisnek tulajdonítható. Mindkét ábra jellemző tulajdonsága azonban, hogy a potenciálisenergia-felületen található $\beta_L - \gamma_L$ átmenetek reakcióútjának pontjai az ábrák alsó burkológörbéi is egyben: ez a felületen a minimális energiájú útvonal a két minimumtól, és az entrópia a β_L konformertől kiindulva folyamatosan csökken.



3.28. ábra CBS-4M és szinten G3MP2B3 számított kettős entrópiatölcsér 2 dimenzióban

5.3. 3.5.3. A polipeptidek konformációinak információ tartalma

Az információelmélet szerint [31] a konformációváltozást követő entrópiaváltozásból (ΔS) meghatározható a relatív információtartalom (I/I_0):

$$\left(\frac{I}{I_0}\right) = e^{-\Delta S/R} \operatorname{vagy} \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\frac{\Delta S}{R},$$
(3.12)

ahol *I* és *I*₀ az összehasonlított állapotok információtartama. Ennek megfelelően, ha egy folyamatban $\Delta S < 0$, akkor felhalmozódik az információ, míg ha $\Delta S > 0$ akkor információ csökkenés történik. Ebből kiindulva becsülhetjük, hogy a nyújtott szerkezetből a helikális szerkezetbe történő átalakulás során milyen mennyiségű

relatív információ változás következik be. A konformáció változással járó reakcióban (3.13) a nyújtott szerkezet helikális szerkezetté alakul:

$$(\beta_{\rm L})_n \to (\alpha_{\rm L})_n, \tag{3.13}$$

ahol β_L és α_L a megfelelő konformerei és *n* az aminosav-egységek számát jelöli a polipeptidben. A feltekeredést (foldingot) követő entrópia változást az alábbi egyenlet szerint számíthatjuk:

.

$$\Delta S^{0}_{\text{folding}} = S^{0}(\alpha_{L}) - S^{0}(\beta_{L}).$$
(3.14)

	Glicin			Alanin		
n	<u>S°(β</u> L)	<u>S°(α</u> L)	$\Delta S^{\circ}_{\text{folding}}$	<u>S°(β</u> L)	<u>S°(α</u> L)	$\Delta S^{\circ}_{\text{folding}}$
1	376,48	364,80	-11,67	391,62	392,92	1,30
2	488,48	450,57	-37,91	520,36	507,48	-12,89
3	599,99	540,53	-59,45	650,90	623,92	-26,99
4	714,75	625,42	-89,33	781,91	731,36	-50,54
5	832,83	711,74	-121,08	907,43	844,62	-62,80
6	933,03	796,34	-136,69	1042,57	960,65	-81,92
7	1038,51	874,54	-163,97	1165,62	1075,75	-89,87
8	1145,75	957,42	-188,28	1305,03	1190,60	-114,43
9	1252,61	1038,30	-214,30	1422,23	1292,27	-129,96
10	1361,18	1119,64	-241,54	1547,45	1406,28	-141,17

ahol Sº a megfelelő konformer B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten számított entrópiája, 298,15 K-en.

3.2. táblázat Oligopeptidek B3LYP/6-31G* elméleti szinten számolt entrópiái az *n* polimerizációfok függvényében (J / (mol K)



3.29. ábra Számított entrópiacsökkenés és információ felhalmozódás (β_L)_n → (α_L)_n felsavarodás során, a polimerizációfok (n) függvényében az oligoglicin (piros) és oligoalanin (kék) esetén

A felcsavarodás során mindkét homopeptid esetén jelentős információtartalom változás következik be, amit a 3.29. ábra jobb oldali logaritmikus skáláján mutatunk be. A dekaalanin esetén mintegy 10⁹-szeresére növekszik a tárolt információ mennyisége a helikális szerkezetek kialakulása során. A 10 glicinből álló polipeptid esetén a szerkezetben eltárolt információ mennyisége 10¹³-szorosára növekedett.

Egy-egy rendezett biológiailag aktív molekula másodlagos szerkezetének kialakulásakor jelentősen csökken az entrópia – ezzel együtt az információtartama a szerkezetnek nő. A kapcsolódó – kattintásra megnyíló – 6. animáció és 7. animáció a 9 aminosavat tartalmazó nyílt láncú és 3₁₀-es hélix szerkezetek legnagyobb entrópia járulékkal rendelkező rezgéseit hasonlítja össze (ugrás az animációk ugrás a forgatókönyvre). A kevésbé rendezett nyílt láncú esetben a teljes molekula részt vesz a nagy entrópia járulékot okozó mozgásokban, míg a rendezettebb szerkezetben ez a mozgás lényegesen kisebb mértékű. A harmadlagos és negyedleges rendezett szerkezeti elemek esetén is feltételezhetjük, hogy hasonló módon az entrópia csökken a felcsavarodás miatt, így növekszik a szerkezettel átvihető információ mennyisége. Általánosíthatjuk is a példát, nemcsak polipeptidek és fehérjék esetén, hanem más rendezett molekuláris szerkezeteknél is, mint például a DNS, hasonló eljárással számítható a hordozott információ mennyisége.

6. 3.6. Membránok: membránszerkezetek modellezése

A membránok olyan közegelválasztó elemek, amelyek nem csupán elhatárolják egymástól a különböző minőségű közegeket (pl. folyadékokat, különböző koncentrációjú oldatokat, sejtek belső tereit stb.), hanem összeköttetést is teremthetnek egyes esetekben a két oldal között. Szelektivitásuknak köszönhetően bizonyos anyagok áthaladását segítik (hidrofób molekulák), másokét pedig gátolják (ionok).

Két nagy csoportba sorolhatjuk a membránokat: szintetikus és biomembránok, ez utóbbiak élő, biológiai rendszerekben fordulnak elő. A továbbiakban a biomembránok modellezéssel és mérésekkel meghatározható fizikai kémiai paramétereit tekintjük át részletesen.

A biomembránok a sejtek legkülönbözőbb részein találhatók meg: membránok határolják a sejtek egészét (sejtmembrán), a sejszervecskéket (lizoszóma, peroxiszóma), a sejtmagot (sejtmagmembrán), a mitokondriumokat, a kloroplasztokat, hogy csak néhány példát említsünk. A biomembránok alapvető építőkövei a lipidek, amelyek kettősrétegű rendszerbe szerveződnek. A lipidek közül a foszfolipidek a leggyakoribbak, amelyek amfipatikus molekulák. A kettősrétegben a foszfolipidek hidrofil fejcsoportja a poláris környezet felé orientálódik, míg a hidrofób szénlánc a kettősréteg másik rétegét alkotó lipidek apoláris szénlánca felé fordul, így kialakítva a két lipidmolekula vastagságú (30-45Å) membránt. A különböző foszfolipidek poláris fejcsoportja lehet semleges (pl. foszfatidil-kolin, foszfatidil-etanolamin) vagy hordozhat töltést (pl. foszfatidil-glicerol, foszfatidil-szerin) [32]. A membránokban két másik lipidtípus is előfordul a foszfolipidek mellett, a glikolipidek és a koleszterol. A glikolipidek cukor tartalmú lipidek, melyek mindig a lipid kettősréteg extracelluláris részén helyezkednek el és feladatuk a sejt integritásának megőrzése. Kiemelkedő szerepet játszanak a sejt molekuláris felismerési mechanizmusában. A koleszterol merev, szteránvázas vegyület alapvetően különbözik mind a foszfo-, mind a glikolipidektől. Elsődleges szerepe a membránok megfelelő fluiditásának kialakítása és fenntartása.

A biomembránok kettősrétegében (integránsan) vagy annak külső részéhez kötötten (perifériálisan) nagy mennyiségű fehérje is található (akár a membrán teljes tömegének 50 %-a). Ezek az úgynevezett membránfehérjék felelősek a biomembránok segítségével lezajló életfolyamatok jelentős részéért [33]. A membránfehérjék és a lipidek a membrán síkjában viszonylag gyors diffúziós mozgást végeznek. Ennek is köszönhető, illetve az egyes membránalkotók esetleges helyspecifitásának (külső- vagy belső oldalon helyezkednek el), hogy a membránt alkotó két rétegben az egyes membránalkotók részaránya különbözhet. Ezt a jelenséget nevezik a membránok aszimmetriájának [34].

A biomembránt alkotó építőelemek aránya széles tartományban változhat, így a különböző funkciókhoz szükséges tulajdonságok alakulnak ki. Ezen fizikai és kémia tulajdonságok szerkezeti alapjainak belső kölcsönhatásainak megértéséhez, feltérképezéséhez a számítógépes kémia komoly segítséget nyújthat.

A (bio)membránokkal felületi kémiai nézőpontból az 5. fejezetben is foglalkozunk.

6.1. 3.6.1. Elméleti modell

Az elméleti kémiai számolásokhoz, az alkalmazott közelítésektől függően, többféle elméleti modellt lehet kialakítani (ebben a fejezetben eltekintünk a Schrödinger-egyenletből, vagy annak közelítő megoldásából származtatható elméletektől).

Molekuláris mechanikai (MM) modellekben az atomok sokaságát merev tömegpontokként kezeljük, és közöttük nemkötő illetve kötő kölcsönhatásokat definiálunk. Ezzel a formalizmussal a rendszer potenciális energiája (E_{pot}) bármilyen konfigurációhoz kiszámítható. A membránoknak, mint "különleges folyadékoknak" a dinamikus viselkedését molekuláris dinamikai (MD) módszerekkel számíthatjuk, és így megadható a rendszerre jellemző potenciális energia és a kinetikus energia összege ($E_{pot}+E_{kin}$) is. A fentebb említett két technika a klasszikus mechanikai és dinamikai alaptörvényeket használja molekuláris szinten.

Az MM eljárások technikai kidolgozása az 1970-es évek második felében kezdődött el és mivel több kutatócsoport foglalkozott vele, ezért többféle megközelítés, matematikai formalizmus alakult ki. Az első használható erőtér (angolul "force field") – a potenciális energia kifejezés matematikai egyenlete, és az egyenletben használt paraméterek összessége – az úgynevezett MM erőtér volt [35], melyet Allinger és mtsai dolgoztak ki. A CHARMM [36] (Chemistry at Harvard Macromolecular Mechanics), és az AMBER [37] (Assisted Model Building and Energy Refinement) erőtereket egyidőben dolgozták ki, elsősorban peptidek, proteinek és nukleinsavak modellezésére. A kidolgozásuk óta több újabb változatuk is megjelent és mindkét erőteret használják membránok modellezéséhez.

A biológiai rendszerek leírására alkalmas MM erőterek további egyszerűsítésével alakultak ki az "egyesített atom" (angolul "united atom", UA) és "durva szemcsés" (angolul "coarse-grained", CG) modellek. Az UA megközelítés esetén a nem poláris hidrogéneket elhanyagoljuk és a ponttöltésüket hozzáadjuk a nehézatom (C) ponttöltéséhez. A szénatom sugarát úgy növeljük meg, hogy térfogata megközelítés en megfelelő szénhidrogén csoportét, például a -CH3, -CH2- vagy -CH= csoportét. Ebben a közelítésben jelentősen csökken a kölcsönható atomok száma, így csökken az adott konfigurációhoz tartozó teljes energia ($E_{tot} = E_{pot}+E_{kin}$) kiszámolásához

szükséges idő. A közelítés következő lépcsőfoka, amikor 4 nehézatomot (és a hozzájuk kapcsolódó hidrogéneket) konvertáljuk egy gyöngybe (angolul "bead") és ezzel írjuk le a rendszert. Ebben az esetben az E_{pot} számítása még egyszerűbb képlet segítségével történik. Ezeket az egyszerűsítő lépéseket és modelleket a dodecil-szulfát molekula példáján mutatja be a 3.30. ábra.



3.30. ábra A biológiai rendszerekben használható elméleti szintek és az egyszerűsítési lépések

A 3.30. ábra segítségével jól nyomon követhető, hogy a kölcsönhatási pontok száma egy nagyságrenddel változik az atomok illetve modellrészecskék számának csökkenésével. A palmitinsav 43 atomjából 17 egyesített atom és 4 gyöngy (CG) alakítható ki, ezzel a dinamikai számítás tizedannyi idő alatt végezhető el.

6.2. 3.6.2. A membránok 4 rétegű modellje

Marrink és Berendsen elméleti számításokat alapul véve a membrán normálisa (a z tengely) mentén bekövetkező sűrűség és hidratáció változás alapján 4 régiót állapított meg (3.31. ábra) [38].



3.31. ábra A membránok 4 régiós modellje; az ábrán azokat a vízmolekulákat (piros kör) ábrázoljuk melyek maximális távolsága bármelyik 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-foszfokolin (POPC) atomhoz 5,5 Å

Az első régióban a vízmolekulák már kölcsönhatásba lépnek a lipidek fejcsoportjával. Ez a felületi régió alakít ki kölcsönhatást más molekulákkal, membránokkal, illetve proteinekkel. A második régió a "legsűrűbb" része a membránnak, és az itt elhelyezkedő vízmolekulák felelősek a fejcsoportok hidratációjáért. Ez a régió rendelkezik a legösszetettebb kölcsönhatási hálóval köszönhetően a sok töltött csoportnak. A harmadik régió a lágy polimer (angolul "soft polymer") régió, amelyben legnagyobb a lipidek hidrofób lánc (angolul "tail")

részének a sűrűsége. A negyedik régió jellemzője az alacsony sűrűség, illetve itt a határfelület hatása egyáltalán nem észlelhető.

6.3. 3.6.3. A legfontosabb membránparaméterek

Ebben pontban azokat a membránparamétereket tekintjük át, amelyek kísérletesen meghatározhatók, illetve az MD szimulációkból is számíthatók. Közvetlen összehasonlításuk a modell, és az erőtér-paraméterek jóságáról ad információt. Korábban már említettük, hogy több kutatócsoport foglalkozott, foglalkozik erőtérfejlesztéssel, így a membránokra is különböző paraméter-készletekkel rendelkezünk. A továbbiakban az AMBER erőtér egy speciális változatával, az általános amber erőtérrel (angolul "General Amber Forcefield", GAFF [39]) és annak is lipidekre továbbfejlesztett paraméterkészletével kapcsolatos számolásokat tekintjük át az 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-foszfokolinból, röviden POPC-ből felépített membrán esetén.

Először Jójárt és mtsa POPC-t [40], majd a későbbiekben Siu és mtsai DOPC-t [41] tartalmazó membrán szimulációkban (3.32. ábra) tesztelték a GAFF-erőtér megbízhatóságát. A vizsgálatok eredménye azt mutatta, hogy felületi feszültség használata nélkül, a membránok tulajdonságai nagymértékben eltértek a kísérletes eredményektől. 2012-ben Dickinson és mtsai közölték a GAFF-erőtér módosítását, melyet GAFF-lipidnek neveztek el [42]. Az eredeti erőtér néhány paraméterének módosításával sikeresen kifejlesztettek egy olyan erőteret, mely alkalmas modell-membránok jellemzésére, anélkül hogy felületi feszültséget kellene beállítani. A POPC-molekulákból álló kiindulási és a dinamikai számolások végére kialakult membránrészletet a 3.32. ábra illusztrálja. A szimulációból kapott szerkezetekre a következő paramétereket számították ki: egy lipidre eső felület (A_{L} angolul "area per lipid"), összenyomhatósági tényező (K_{A} ,angolul "isothermal area compressibility modulus"), lipid térfogat (V_{L} , angolul "volume per lipid"), elektronsűrűségi profil (ESP, angolul "electron density profile", és a belőle származtatható szerkezeti tényező, IF(q), angolul "structure factor") és rendparaméter (S_{CD} , angolul "order parameter").



3.32. ábra 128 darab POPC molekula rendeződése az MD szimuláció kezdetén (a) valamint 30 ns szimuláció után (b)

Egy lipidre eső felület (A_L)

Az egyik legkönnyebben számítható paraméter, mely megmutatja, hogy a számolás során egyetlen lipidmolekula átlagosan mekkora területet foglal el az xy síkban. A számolásokat egy szimulációs dobozban végezzük el (3.32. ábra), melynek ismerjük az x, y és z kiterjedését, és így az

$$A_{\rm L} = (2 L_x L_y) / n_{\rm lipid}$$

képlet segítségével az A_L könnyen számítható (L_x és L_y – a szimulációs doboz megfelelő éleinek a hossza az x és az y tengely mentén, n_{lipid} – a lipidek száma). A szimulációkban az egy lipidre eső felület nagysága: 63.8 ± 0.22 , 63.9 ± 0.06 és 64.0 ± 0.06 Å² értéket vette fel attól függően, hogy a rendszer rendre 72, 288, vagy 2×288 darab POPC-molekulát tartalmazott. A számított A_L és mért kísérleti értékek (64.3 és 68.3 Å²) jó egyezést mutattak.

Az összenyomhatósági tényező (K_A)

A K_A értéke megadja, hogy a membrán egységnyi összenyomásához, mekkora erő szükséges (mértékegysége: mN/m). Minél nagyobb ez az érték, annál merevebb a membrán és ennek következtében membránproteinek szimulációjában már behatárolja, behatárolhatja a proteinek mozgását. Számítása a

$$K_{\rm A} = 2 k_{\rm B}T < A_{\rm L} > /(n_{\rm lipid} \times (\sigma_{\rm A})^2)$$

képlet alapján történhet, ahol $k_{\rm B}$ a Boltzman állandó, *T* a hőmérséklet, $\langle A_{\rm L} \rangle$ az egy lipidre eső átlagos felület nagysága a szimuláció során, $(\sigma_{\rm A})^2 - A_{\rm L}$ varianciája a szimuláció során. A kísérletesen meghatározott érték nagy változékonyságot mutat, annak megfelelően, hogy milyen technikával határozták meg: 180-330 mN/m. A szimulációk során meghatározott érték a 72, 288 és 2 × 288 lipidet tartalmazó rendszerek esetén rendre: 391 ± 81, 259 ± 276, 1147 ± 23 mN/m. A 2 × 288 elemű rendszer esetén a nagy $K_{\rm A}$ érték az $A_{\rm L}$ érték kismértékű fluktuációjával magyarázható, azonban ebben az esetben a 72 lipidet tartalmazó rendszerhez képest (250 ns) a szimuláció időtartama csak 50 ns volt.

Lipidtérfogat (V_L)

A V_L szintén a szimulációs doboz méretéből származtatható a következő képlettel:

$$V_{\rm L} = (V_{\rm doboz} - n_{
m v} \times V_{
m v})/n_{
m lipid}.$$

A V_{doboz} könnyen számolható az L_x , L_y,L_z ismeretében, n_v a vízmolekulák száma illetve V_v egy vízmolekula térfogata. A POPC-membránok esetén egy POPC-molekulára jutó kísérleti térfogat 1256 Å³, melyet a szimulációk 2%-os hibával reprodukáltak.

Elektronsűrűségi profil és szerkezeti tényező (ESP és IF(q))

Az ESP-t a membrán *z* tengelye mentén határozzák meg, és a kapott profilon a maximumok távolságából számítható a membrán vastagsága (D_{HH}) is, melynek kísérletes és számolt értékei (72, 288 és 2×288 POPC-t tartalmazó modellmembránban) a következőképpen alakultak: 37; 37,6; 37,6 \pm 0,7 és 37,5 \pm 0,5 Å. Látható, hogy nagyon jó egyezést kaptak a kísérletes értékkel. A teljes ESP Fourier-transzformációjával meghatározható a szerkezeti tényező (IF(*q*)) melyet összevetve a kísérletesen meghatározott görbével, szintén jó egyezést kaptak a POPC modellmembránra.

A rendparaméter (S_{CD})

Az S_{CD} paraméter meghatározásával a lipideket alkotó hidrofób láncok rendezettségéről, rendezetlenségéről kapunk információt. Számítása a következő képletek alapján történik:

$$S_{mol} = (1/2) < 3\cos^2 \Theta_n - 1 >$$

 $S_{CD} = -(1/2)S_{mol},$

ahol Θ_n az (n-1) és (n+1) sorszámú szénatomokat összekötő vektor és a z tengely által bezárt szög (3.33. ábra).



3.33. ábra A Θ szög az S_{CD} rendparaméter számítása során

A 3.32. ábra (a) része a lipideket alkotó szénhidrogénláncok nagyfokú rendezettségét mutatja a szimuláció kezdetén, azok gyakorlatilag "párhuzamosan" helyezkednek el a z tengely mentén. A 3.32. ábra (b) része illusztrálja a láncok rendezetlenségét, melyet nemcsak vizualizációval, hanem az S_{CD} paraméter kiszámításával is jellemezni lehet. Az S_{CD} számértéke NMR mérésekkel is meghatározható, így közvetlenül összevethetők a kísérleti és a számítási eredmények. A POPC modellmembránokra elvégzett kísérletek alapján a következő megállapításokat lehet tenni a palmitoil-láncra: a karbonilcsoportokhoz közeli -CH₂- csoportokra az $|S_{CD}|$ értéke ~ 0,2; plató értéket ér el a további 5 szegmensre, majd pedig lecsökken az értéke 0,07-re a szénhidrogénlánc végén. Az oleil-láncra vonatkozóan az első 4 szegmensre a maximális érték 0,19, majd pedig a 9-es és 10-es szegmens esetén (-CH=CH- csoport) nagymértékű csökkenés tapasztalható (0,02), illetve a lánc további részén a 0,1 értékű S_{CD} érték a jellemző. Az S_{CD} paraméter esetén is nagyon jó egyezést tapasztaltak a szimuláció és a mért paraméterek között: mind a plató részt, mind pedig az oleil-láncra vonatkozó jellegzetes csökkenést sikerült reprodukálni a szimulációkban.

Általában elmondható, hogy a membránok dinamikai viselkedéséből származtatható elméleti fizikai-kémiai paraméterek jó egyezést mutatnak a kísérleti értékekkel, így ezek az elméleti modellek jól használhatóak olyan membránok és membránrendszerek leírására, ahol nem vagy csak nagyon kevés kísérleti adat áll rendelkezésünkre. Különösen dinamikus területe ez a G-protein csatolt receptorok kutatásán keresztül a modern gyógyszertervezési eljárásoknak.

7. 3.7. Fotokémiai folyamatok (látás, fotoszintézis fizikai kémiai alapjai)

A fotokémiai folyamatokon összefoglalóan elektromágneses sugárzás és a molekulák kölcsönhatását értjük, amely kölcsönhatás során a molekula korábbi molekuláris állapotát (transzlációs, forgási, rezgési, elektronikus) megváltoztatja. E tág definíció alapján a fotokémiai folyamatok közé sorolhatjuk a különböző spektroszkópiákat is. Szűkebb értelmezés szerint az elektromágneses sugárzás által kiváltott kémiai reakciókat értik rajtuk.

Sok esetben az anyag és fény kölcsönhatását követő másodlagos kémiai reakciók összességét is a fotokémiai reakciók közé sorolják. A teljesség igénye nélkül a biológiai folyamatok közül kiemelhetjük, a látást, a fotoszintézist, vagy a D-vitamin szintézist. Valamennyi folyamatban közös, hogy az első lépésben alapállapotú molekula gerjesztése történik, és a gerjesztést követő lépések során következik be a kötések átrendeződése. Az egyik "legegyszerűbben" értelmezhető átalakulás az, hogy a *cisz*-retinal molekulában fény hatására a 11-12 szénatomok közötti π -kötés gerjesztődik, és a szabaddá váló rotáció követően a molekula termodinamikailag stabilabb transz állapotba kerül. A D-vitamin szintézise során a fény hatására a szteránváz B gyűrűjében található delokalizált kettőskötés veszi fel a foton energiáját, majd a zsúfolt kvaterner szénatom melletti leggyengébb kötés fog felhasadni a relaxáció során, így alakul ki a D-vitamin.

A fotoszintézis első lépése során különböző pigmentmolekulák kerülnek az 1. vagy 2. szingulett gerjesztett állapotba. A pigmentekben bekövetkező fényelnyelés feltétele, hogy a pigmentmolekulák megfelelő hatáskeresztmetszettel rendelkezzenek. A legfontosabb pigmentek elnyelési színképét mutatja be a 3.34. ábra. A fotoszintetikus szervezetek legjellemzőbb pigmentjei a klorofillok, amelyek a kék, ill. vörös tartományban nyelnek el. Különösen fontos megjegyeznünk, hogy mind három példánkban π (vagy delokalizálódott π) kötéseken történik a látható fény abszorpciója.



3.34. ábra Fotoszintézis pigmentjeinek elnyelési spektrumai a látható hullámhossztartományban

A gerjesztési folyamat és azt követő elektronszerkezeti változás lényegesen rövidebb idő alatt következik be, mint az atommagok helyzetének megváltozásához szükséges idő. A fotoszintézis fényszakaszában NADPH (Nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát (redukált forma)) és ATP (adenozin-trifoszfát) válik szabaddá, a legfontosabb, hogy ehhez folyamathoz több foton energiája szükséges. A fény ekkor egy bonyolult transzmembrán fehérjében elhelyezkedő pigmentet gerjeszt, a gerjesztési energia pigmentmolekulárólpigmentmolekulára adódik át miközben az egyes lépésekben a gerjesztési élettartam folyamatosan növekszik. Például baktériumok esetén a gerjesztett részecskék élettartama 10⁻¹² s-ról 10⁻⁶ s-ra változik. Ez azt jelenti, hogy a gerjesztési időtartamához és az első lépésekhez képest jelentősen "megnő" a gerjesztett állapotok élettartama, és lehetőség nyílik időben egy újabb foton abszorpciójára. A fotonabszorpciót követő redoxifolyamatok energiaigényét az következő egyenletek szemléltetik:

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2 H_2O;$$
 $\varepsilon^0 = +0.815 V$

1

I

és

NADP⁺ + H⁺ + 2e⁻
$$\rightleftharpoons$$
 NADPH; $\varepsilon^{0} = -0,320$ V.

A teljes 4 elektronos folyamat standard redoxipotenciálja:

$$2NADP^{+} + 2H_2O \rightleftharpoons 2NADPH + O_2 + 2H^{+}; \qquad \varepsilon^{\circ} = -1,135 \text{ V}.$$

Ez utóbbi egyenlet mutatja, hogy mintegy 438 kJ/mol energiájú foton szükséges ahhoz hogy 1 oxigénmolekula képződjön. Ennek a fotonnak a hullámhossza Einstein ekvivalencia törvénye szerint 223 nm lenne az UV tartományban. A többszörös elektronabszorpció olyan "kisebb" energiájú fotonok energiáját gyűjti össze, melyek egyedül nem rendelkeznek a szokásos kémiai kötések felhasításához szükséges energiával. Átlagosan 1 foton abszorpcióját követően kb. 1,25 ATP-molekula keletkezik, és összesen mintegy 4 ATP-molekula képződik egy O₂-molekula felszabadulásakor.

A többszörös fotonabszorpció elvét más biológiai rendszerek *in vivo* vizsgálatához is fel lehet használni, mivel ez esetben az egyedi fotonok energiája kisebb, mint ami az élő sejtben lévő molekulák fotodisszociációjához szükséges.

A természet bonyolult rendszerek kialakításával teremtette meg a többfoton-hasznosítást. A lézerek felfedezésével új, mesterséges út kínálkozik az élő szervezetekben: a fény intenzitásának növelésével a
közvetlen többfotonos gerjesztés kiváltása. Az egy- és többfotonos gerjesztések közötti hasonlóság alapján tekintjük át ezeket a folyamatokat. A gerjesztés során bekövetkező változásokat egy delokalizált π -elektronrendszert tartalmazó molekula példáján tekintjük át, majd egy élő sejtekben is alkalmazható, kétfotonos abszorpción alapuló fotokémiai mechanizmust mutatunk be.

7.1. 3.7.1. Foton elnyelése

A molekulán belül a legkisebb energiájú elektrongerjesztés hullámhosszát megszabja az alapállapot és a gerjesztett molekulapályák energiakülönbsége. A gerjesztő fotonnak vagy fotonoknak legalább ekkora energiával kell rendelkezniük.

A nagy energiájú, látható hullámhossz-tartományú foton az elnyelő molekulának elsősorban az elektronjait gerjeszti, az atommagok egymáshoz viszonyított helyzete eleinte nem követi a változásokat, azaz a molekula vertikálisan gerjesztődik. Az így képződött molekula általában nemcsak elektronállapotát, hanem forgási és rezgési állapotait tekintve is gerjesztve van. A vertikális gerjesztés nevének eredete a 3.35. ábra alapján világossá válik: csak vertikálisan (függőlegesen) következik be az átmenet. A vertikális gerjesztődés után számos átalakulási folyamat mehet végbe. Ezek közül most a rezgési (vibrációs) relaxációt mutatjuk be, ahol a molekula a rezgési alapállapotába visszatér ugyan, viszont elektronrendszerét tekintve gerjesztett állapotban van. Azt az összetett folyamatot, amikor az elektronszerkezeti változás mellett a molekula szerkezetében is végmennek átalakulások (kötéstávolságok, kötésszögek és torziósszögek megváltozása), adiabatikus gerjesztésnek nevezzük.



3.35. ábra. Molekula gerjesztésének potenciálisenergia-diagramja és Jablonski-diagramja (bal oldal)



3.36. ábra Sematikus állapotok és a közöttük lejátszódó folyamatok Jablonski-diagramja; az "intersystem crossing" kifejezést magyarul "spinváltó átmenet"-nek nevezhetjük

A molekula gerjesztett elektronállapotai nemcsak az elektronok térbeli eloszlását tekintve térhetnek el egymástól, hanem az eredő spinkvantumszám tekintetében is. Ha tekintünk egy csak párosított elektronokkal rendelkező kémiai rendszert, akkor annak az eredő spinkvantumszáma nulla (S=0), a belőle egyértelműen származtatható multiplicitás

 $(M_s=2S+1)$ alapján a molekula állapotát **szingulettnek** nevezzük (jelölése: S₀ alapállapotú molekula esetén; S₁ első elektronikusan gerjesztett molekula esetén, lásd 3.36. ábra. ábra), mivel ebben az esetben a multiplicitás egynek adódik. E molekula gerjesztési állapotának leírásakor előfordulhat olyan eset is, hogy két páratlan elektron spinje egymással párhuzamos. Ebben az esetben az eredő spinkvantumszám ($S=1/2\times2=1$, hiszen az elektron – fermion lévén – feles spinű elemi részecske. Ebben az esetben a multiplicitás 3-nak adódik, az ilyen állapotot **triplett** állapotnak nevezzük (jelölése T₁ elektronikusan gerjesztett molekula esetén). Fontos megjegyezni, hogy az alapállapot multiplicitásának eldöntése általános esetben kísérletek vagy kvantumkémiai számítások nélkül nem lehetséges. A különböző spinállapotokra körültekintő kvantumkémiai számításokból kapott energiák összevetésével a spinállapotok sorrendje megadható.



3.37. ábra. A para-nitrobenzaldehid (p-NBA) egyensúlyi geometriája alap- (S_0) , első gerjesztett (S_1) és triplett (T_1) állapotban. A számításokhoz B3LYP/6-31G(3df,2p) sűrűségfunkcionált használtunk. A S₁ állapothoz

tartozó geometriákat és gerjesztés energiájákat ugyanezen elméleti modell időfüggő változatával számítottuk (TD-B3LYP/6-31G(3df,2p)). A T₁ és S₀ állapot közötti energiakülönbséget Δ -módszerrel az G4MP2 kompozit modellből kaptuk

A 3.37. ábra a különböző elektronállapotú para-nitro-benzaldehid (p-NBA) molekula kötéshosszait, illetve kötéshossz-változásait szemléleti. Összehasonlítva az alapállapotú molekula geometriáját és az első szingulett gerjesztett p-NBA-t elsősorban az aldehidet a gyűrűhöz kapcsoló C-C kötés megrövidülését vehetjük észre. E változás a szomszédos C=O illetve aromás C-C kötések megnyúlásával együtt jelentkezik, miközben a C-N kötés megrövidül. E geometriai változások kisebb mértékűek az S₀ és T₁ állapotok összehasonlításakor. Alapvetően az aldehidcsoport kötései rendeződnek át olyan módon, hogy a C=O kötés megnyúlását a C-C megrövidülése követi. Tehát az adiabatikus gerjesztésnél a gerjesztési szinttől függően a molekula más-más részein történhetnek jelentősebb szerkezeti változások, amelyekhez különböző nagyságú energia szükséges. A 3.37. ábra jobb oldala is mutatja a különböző gerjesztett állapotokhoz tartozó energiaértékeket. Az első gerjesztési állapot gerjesztési energiája körülbelül 400 nm-nél van, amely megfelel az ibolyaszínű fénynek. Ha a p-NBA mintánkra fehér fényt bocsájtunk, akkor a látható tartomány összes hullámhosszát magába foglaló fényből az ibolya tartományú nyelődik el, a valóságban a mintát az ibolya kiegészítő színében, sárgának látjuk [43]. A szín intenzitása arányos az elektronátmenet valószínűségével.

Állandó I_0 fotonfluxusú ("sűrűségű"), adott hullámhosszú, monokromatikus fény segítségével megvilágított minta esetében a bekövetkező fényintenzitás-csökkenés, adott *l* fényút mellett arányos a mintában található, az adott hullámhosszon elnyelő molekulák *c* koncentrációjával. Az összefüggést híg oldatok esetén a Beer– Lambert-törvény (1852) írja le:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \lg c,$$

ahol *I* a mintán átjutott fény intenzitása, ε pedig arányossági tényező, amit moláris abszorbanciának hívunk. Ez az összefüggés mennyiségi analitikai alkalmazások széles tárházát nyitotta meg a vegyészek számára.

7.2. 3.7.2. A kétfotonos abszorpció

Elektronátmenetek gerjesztéssel akkor is létrehozhatók, ha egyetlen foton energiája nem fedezi a két elektronállapot közti energiakülönbséget. Ezt a nagy fotonfluxust előállítani képes lézerek felfedezése (1960) tette lehetővé. A fotonfluxus növelésével a forgási-, illetve rezgési gerjesztett állapotú molekulák relaxációs folyamatának valószínűségét a továbbgerjesztődési folyamatok bekövetkezési valószínűsége meg fogja haladni. Azaz az elektronikusan gerjesztett állapot két lépésben, időben két egymás utáni foton abszorbeálásával is létrejöhet [44] (3.38. ábra). A kialakuló átmeneti állapot forgási és rezgési gerjesztett állapotoknak felel meg, amely a lézer intenzitásának függvényében népesedik be. A sokatomos molekulák nagyszámú belső szabadsági fokkal rendelkeznek, emiatt a forgási-rezgési energiaszintek már kevéssel az alapállapot energiája felett közel vannak egymáshoz. Ez a tulajdonság teremti meg a lehetőséget, hogy ne hiányozzon a gerjesztés közbülső "lépcsőfoka". Amikor a két fotont közel egy időben nyeli el a molekula, kétfotonos gerjesztésről beszélünk (angolul: "two photon absorption", eredeti angol rövidítés TPA, a továbbiakban a 2PA jelölést használjuk). Értelemszerűen a fotonfluxus további növelésével az elektronikus gerjesztések még több lépéssel is elérhetőek (multifotonos gerjesztések). A kétfotonos gerjesztés esetében a besugárzó két foton hullámhossza szerint a gerjesztés lehet degenerált (a két foton hullámhossza azonos), illetve nemdegenerált (a két hullámhossz eltérő). A degenerált kétfotonos gerjesztés (2PA) megvalósítható a kísérleti körülmények megfelelő megválasztásával úgy, hogy a két foton abszorpciója közötti rövid (általában csak femtoszekundumos nagyságrendű) időkülönbség alatt ne nyíljon mód a molekula alapállapotba történő visszatérésére [45]. A megfelelően nagy fotonfluxus eredményeként a második foton befogásának valószínűsége jelentősen növelhető. Így az elektronátmenetek létrehozásához a korábban használt látható tartományú fényforrást "lecserélhetjük" két gyors, egymás utáni infravörös fényimpulzusra.



3.38. ábra A kétfotonos gerjesztés (2PA) "háromállapot-modellje"

A kétfotonos gerjesztésnek számos előnye van:

(1) Olyan átmenetek is láthatóvá válnak, amelyek az egyfotonos átmeneteknél tiltottnak mondhatóak (azaz az átmenet valószínűsége közel nulla), mivel más kiválasztási szabályok vonatkoznak a 2PA-ra. Megjegyzendő azonban, hogy az egyfotonos gerjesztések kiválasztási szabályait szimmetriával rendelkező (pl. szimmetriacentrummal rendelkező) rendszerekre lehet megfogalmazni (pl. Laporte-szabály). A vizsgálandó molekulák esetén bármely gerjesztés lehetséges, habár ezen átmenetek valószínűsége erősen eltérő lehet, egységes, expliciten megfogalmazható szabályrendszer nem állítható fel.

(2) A hosszabb hullámhosszú, azaz kisebb energiájú infravörös fény nagyobb mélységben képes behatolni a mintába. Így megfelelő fókuszálással a gerjesztés a minta egy jól körülhatárolt kicsiny térrészében következik be és lehetőség nyílik akár élő rendszerek tanulmányozására is [46].

A kétfotonos gerjesztés során az első foton elnyelése után – a három energiaszint modell szerint – képződő átmeneti vagy intermedier állapot (angolul: "intermediate state") stabilizálódik arra a rövid időre, amíg a második foton elnyelésére sor nem kerül. Erre az egyik lehetőség, hogy az első foton hatására az abszorbeáló molekula gyorsan jelentős intramolekuláris töltéseloszlás-változást szenved el, majd az átalakult kémiai részecske abszorbeálja a második fotont. Egy másik lehetőség, hogy a gerjesztett molekula egyik kötése felhasad (fotodisszociáció), ehhez a foton energiájának fedeznie kell a kötés disszociációs energiáját. Az első esethez a megfelelő molekula rendelkezzen egy elegendően kis stabilitású (gyenge) kötéssel. Egy többatomos rendszer kétfotonos gerjesztésekor számos egymáshoz közeli átmeneti állapot lehetséges, ezek megfeleltethetőek az alapállapotú molekula forgási-rezgési nívóinak. A kétfotonos gerjesztés hatására elért elektron-energiaszintek felett szintén számos forgási-rezgési gerjesztés található, ennek köszönhető, hogy a kétfotonos gerjesztési spektrum csúcsokat, sávokat tartalmaz, nem diszkrét vonalakat (3.39. ábra).



3.39. ábra 2PA energiadiagram és a hozzátartozó "spektrum"

A sávok elhelyezkedését az energiatengelyen viszont a gerjesztett elektronállapotok energiája adja meg. A gerjesztések hatáskeresztmetszete nem egyszerű függvénye az energiának, a legalacsonyabb gerjesztéshez nem tartozik szükségszerűen a legnagyobb hatáskeresztmetszet.

7.3. 3.7.3. Módszerek az elektronikus gerjesztési szintek számításához

Mint említettük, szimmetriával nem rendelkező molekulák esetén az átmenet valószínűsége nem jelezhető előre, ahogyan a gerjesztési energia sem. Viszont a gerjesztési energia számítható és körültekintő kvantumkémiai módszerválasztással előre jelezhető az átmenet valószínűsége is. Az elnyelési sávokhoz elektronszerkezeti változások lesznek hozzárendelhetők. Az alkalmazható kvantumkémiai módszerek a teljesség igénye nélkül:

1. **\Delta-módszer:** legegyszerűbb változata a Δ **SCF** a molekula pályaenergia különbsége, jellemzően a HOMO-LUMO különbség. A Δ SCF módszerből – ahogy a Hartree–Fock-módszerből is – hiányzik az elektronkorreláció kezelése, azaz a számítások jelentős hibával terheltek.

2. Egykonfigurációs korrelációs módszerek (pl. CIS, CCS, CC2). Használatuk kis molekulákra korlátozódik, mivel a korrelációs effektusok számolása jelentősen növeli a számításhoz szükséges gépidőt, és a számítógéppel szemben támasztott memória és háttértároló-igényt.

3. **Multikonfigurációs módszerek**: ide tartoznak a multireferenciás perturbációs módszerek (CASSCF, vagy CASPT2 eljárások), multireferenciás konfigurációs kölcsönhatás módszerek (MRCI), illetve a multireferenciás csatolt klaszter (MRCC) módszer. Elviekben e számítások pontossága kimagasló, de felhasználhatóságuknak korlátot szab a hatalmas számítási igényük. Már kis aszimmetrikus molekulák esetén is a számítás kivitelezhetősége korlátokba ütközik a szükségesen nagy aktív terekre, míg kisebb aktív tér esetén e módszerek pontossága, és megbízhatósága is jelentősen romlik.[47]

4. **Időfüggő Hartree-Fock (TD-HF) eljárás:** Empirikus tagoktól mentes számolást tesz lehetővé, azonban az elektronkorrelációt nem veszi figyelembe, ami a legtöbb esetben szisztematikus hibaként jelenik meg.

5. **Időfüggő sűrűségfunkcionálok (TD-DFT):** Alapállapotú molekulákra meghatározott kísérleti adatokat használ, azaz az eredmények nem-szisztematikus hibát tartalmazhatnak.

6. **Mozgásegyenletes kapcsolt fürt módszer (EOM-CCSD):** a formalizmus hasonlóságot mutat a CI eljárással. A gerjesztési energiákat jól visszaadó módszer robusztus, viszont a számítási igénye miatt jelenleg maximum 10 nehézatomra alkalmazható.

7.4. 3.7.4. A hatáskeresztmetszet számításához használt egyenletek

A kétfotonos folyamatoknál a kulcskérdés az átmenet valószínűségének megadása, hiszen a gerjesztési energiák azonosak lesznek az egyfotonos gerjesztésnél számoltakkal. A számítások során jellemzően monokromatikus fényforrást feltételeztünk. Az eredményeket a "négyzetes válaszelmélet" (angolul: "quadratic response theory", QRT) alkalmazásával HF/cc-pVDZ szinten számítottuk a Dalton program segítségével. A kétfotonos átmeneti S tenzorok segítségével számíthatóak az átmeneti valószínűségek [48,49]. A degenerált kétfotonos relatív hatáskeresztmetszethez használt egyenlet [50] a következő alakban adható meg:

$$\sigma_2(\lambda) = \sigma_2(\omega) = \frac{\pi^2 e^4}{c^2 \varepsilon_0^2 h^2} \omega^2 g(2\omega) \left(\frac{1}{30} \sum_{\alpha\beta} \left(2S_{f^*}^{\alpha\alpha}\right)\right) \left(\frac{1}{30} \sum_{$$

ahol c a vákuumbeli fénysebesség, ε_0 a vákuum permittivitása, h a Planck-állandó, e az elemi töltés, ω a kísérletben használt lézer frekvenciája, a $S_{f-g}^{\alpha\alpha}(\omega)$ az átmeneti momentum ahol az α és a β a különböző térkoordináták tengelyeit jelölik (x, y vagy z). A $g(2\omega)$ az átmenethez tartozó normált függvény, amelynek alakja általában nem ismert. Ezért a kétfotonos hatáskeresztmetszet helyett inkább a kétfotonos átmenet erősségét ($\delta_2(\omega)$) szokás számítani, amely a parallel forrásokból származó lineárisan polarizált fényhez tartozó esetben a következő:

$$\delta_{2}(\omega) = \frac{1}{30} \sum_{\alpha,\beta} \left(2S_{f-g}^{\alpha\alpha}(\omega) \cdot S_{f-g}^{\beta\beta}(\omega) \right)^{*} + 4S_{f-g}^{\alpha\beta}(\omega)$$

Az α és a β irányokhoz tartozó degenerált kétfotonos folyamat átmeneti momentumát megadó kifejezés a következő:

$$S_{f-g}^{\alpha\beta}(\omega) = \sum_{i} \left(\frac{\langle \Psi_{g} | \mu_{\alpha} | \Psi_{i} \rangle \langle \Psi_{i} | \mu_{\beta} | \Psi_{f} \rangle}{\omega_{i} - \omega} + \frac{\langle \Psi_{g} | \mu_{\beta} | \Psi_{i} \rangle}{\omega_{i}} \right)$$

ahol Ψ_{g} , Ψ_{i} és Ψ_{f} az alap-, átmeneti- és végállapotok hullámfüggvényei; ω_{i} az átmeneti és az alapállapot közötti átmenet energiája, μ pedig az adott iránynak megfelelő dipólus momentum operátorokat jelöli.

7.5. 3.7.5. A hatáskeresztmetszet számítása egy példán keresztül

A 2-((1-acetil-5,7-dinitroindolin-4-il)oxi)ecetsav (ADNIE) molekula vizsgálatán keresztül mutatjuk be a kétfotonos tulajdonságok számítását (3.40. ábra). A kétfotonos spektrum esetén a hatáskeresztmetszet helyett a kétfotonos relatív átmenet erősségét ábrázoltuk. A "spektrum" energiatengelyén kétféle skála is látható, az alsó részen az energia a besugárzott foton hullámhossza ($\lambda_{1-foton}$) míg a felső részen a két foton által együttesen közvetített energia hullámhossza szerepel ($\lambda_{2-foton}$). Az ábra jobb szélén az adott átmenet erősségével arányos "spektrumvonalak" helyezkednek el: a 651 és a 695 nm-es gerjesztésekhez tartozó átmenetek a legintenzívebbek az általunk vizsgált 5 gerjesztési átmenet közül. Ezen átmenetek erőssége több mint harmincszorosa a legkisebbének.



3.40. ábra. A vizsgált ADNIE molekula szerkezete és kétfotonos gerjesztési "spektruma"

Az ilyen módon gerjesztett ADNIE molekuláról ismert, hogy megfelelő kísérleti körülmények között fotodisszociációra képes. A fotodisszociáció fontos feltétele, hogy valamilyen kötés hasadásához elegendő energiával rendelkezzen a molekula. Így ebben az esetben fontos a szokásos alapállapotú termikus disszociációt leíró potenciálfelület ismerete. A mechanizmus felderítéséhez először az S₀ potenciálfelület számítását kell elvégezni, ehhez a gyors B3LYP/6-31G(d) módszer elegendően pontos energiaértékeket szolgáltat. A számításoknál két explicit vízmolekulát is a modellbe foglaltunk. A reakciómechanizmus első lépése egy izomerizáció, ahol az acetilcsoport a nitrocsoport oxigénjéhez vándorol. Az ehhez a lépéshez szükséges aktiválási energiát a kísérletben alkalmazott hullámhossznál csak két foton energiája fedezi, a bomlás csak a kétfotonos gerjesztés esetén következik be. Ha csökkentjük a lézer energiasűrűségét, akkor a reakció egyszerűen nem fog bekövetkezni, szintén alátámasztva a kétfotonos gerjesztés létrejöttét. Az így keletkező Ai-vel jelölt intermedier szerkezet kétféle úton alakulhat tovább:

(1) Két vízmolekula által katalizált bomlás (TS_Ai1 átmeneti állapoton keresztül), amely során egy nitrozovegyület mellett ecetsav és a katalízisben résztvevő két víz is megtalálható a termékoldalon.

(2) Vízaddíció (TS_Ai2 átmeneti állapoton keresztül), amely során az indol nitrogénje protonálódik és ecetsav szabadul fel.

Az ADNIE-molekula bomlási mechanizmusát mutatja be a 3.41. ábra.



3.41. ábra Az ADNIE (A) molekula bomlási mechanizmusa

Meghatároztuk a potenciálfelület stacionárius pontjait, az átmeneti állapotok szerkezetét, továbbá a feltételezett mechanizmus entalpiadiagramját (3.42. ábra). A fotoizomerizációt két lehetséges konszekutív reakció követheti. Az egyik csatorna egy vízkatalizálta bomlás, a másik reakcióúton a vízaddíciót követi az ecetsav lehasadása. A vízaddíció gátmagassága jelentősen alacsonyabb, mint a vízkatalizált bomlásé. Megállapítható, hogy a kétfotonos gerjesztés után bekövetkező izomerizáció után a képződött intermedier egy vízmolekula beépülése közben elbomlik, összhangban a kísérleti eredményekkel.



Reakciókoordináta

3.42. ábra ADNIE (A) bomlási mechanizmusának energetikája B3LYP szinten számítva

A példa során alkalmazott speciális kétfotonos gerjesztést követő, számított fotokémiai mechanizmus jó egyezésben van az élő sejtekben végzett biológiai mérésekkel.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy infravörös lézer segítségével végzett kétfotonos gerjesztéssel lehetőség van speciális nagy aktiválású folyamatok iniciálására akár élő szervezetekben is. Az *in vivo* kísérleti eredmények alapján, pedig tudjuk, hogy a kétfotonos fotokémiai folyamot egy érzékeny élő sejt is túlélheti. A fenti elvekből kiindulva olyan *in vivo* fotostabil biomarkerek és hordozók lesznek kifejleszthetők, amelyek

segítségével a megfelelő helyen lehet majd egy adott pillanatban elindítani kémiai reakciókat. Így várhatóan lehetőség lesz a már a közeljövőben például neurotranszmitterek célzott felszabadítása után az ideghálózat működéséről szubmilliszekundumos felbontásban képet alkotni kétfotonos mikroszkóppal.

8. 3.8. Feladatok

Kattintásra Moodle-környezetben tesztfeladatokat oldhat meg.

9. 3.9. Animációk és videók forgatókönyve

1. animáció

A piros nyíl helyzete mutatja az egység körbefordulását.

A három β alegység egyidejűleg három eltérő konformációs állapotban van a γ alegység helyzetének függvényében.

L: A nukleotid kötőhely lazán köti az ADP-t és Pi-t (Loose binding)

T: A szoros nukleotid kötés az ATP szintézis irányába tolja el a kötőhelyen belüli egyensúlyt (Tight binding)

O: Nyitott állás, amikor az ATP szabadon távozik és a hely újabb ADP és Pi megkötésére képes (Open state)

A 120°-os elfordulással ciklikusan változnak az az $O \rightarrow L \rightarrow T$ konformációs átmenetek. Így mindig egy újabb alegységről válhat le az ATP.

2. animáció: Fehérjeszerkezetek: ligandum távozása az aktív centrumból

Mycobacterium tuberculosis dUTPáz enzim aktív centrumából távozik a ligandum (dUTP-Mg2+). A molekuladinamikai számolások alapján készült animáción szürke szín mutatja az enzim kiindulási szerkezetét, kék pedig a távozás során a folyamatosan változó szerkezeteket. A ligandum (pálcika-golyó modell) a szimuláció elején az aktív centrumba kötődve rendezetlenül mozog, majd "lassan" távozik, eközben az aktív centrumot borító fehérjeszakasz konformációja jelentősen változik. A távozás után lehet látni, hogy az enzim eredeti konformációja felé mozdul el.

3. animáció

A világos árnyalatok a reaktánsokat, a sötét árnyalatok a termékeket jelzik. A reaktánsok pozitív töltése az enzim kötőhelyén egy-egy aminosav-oldallánc ellentétes töltésével semlegesítődik, és köztük a taszítás nem lép fel.

4. animáció

A világos árnyalatok a reaktánsokat, a sötét árnyalatok a termékeket jelzik. Az enzim először az egyik (pozitív töltésű) szubsztrátot köti meg, és a második (pozitív töltésű) szubsztrát addig nem kötődik meg, míg az első (pozitív töltésű) termékmolekula nem disszociál az enzimről.

5. animáció

Az ábra csak a reaktánsok megkötődését mutatja. Enzimkatalizált reakcióban az enzimhez időben egymás után kötődhet a három szubsztrát, így nem egyszerre kell a hármas ütközésnek megvalósulnia. A leválás már egyszerre vagy egymás után is történhet.

6. animáció és 7. animáció: Molekuláris információtartalom (frekvenciák szerkezetfüggése)

A két animáció az alanin ALA₉ polipeptidjének két jellegzetes konfigurációját vizsgálja: azok B3LYP/6-31G(d) elméleti szinten számított legalacsonyabb frekvenciáját mutatja be. A 3₁₀-es hélix H-hidas hálózatához tartózó magasabb hullámszámú modusok kisebb entrópiajáruléka eredményezi az információ felhalmozódását. A nyújtott szerkezet esetén lényegesen nagyobb az egész molekulán belüli elmozdulás amplitúdója, mint a helikális szerkezetnél. Hasonló hatás figyelhető meg a többi alacsony frekvencia esetén is. A barna nyíl a dipólus momentum változását mutatja.

10. 3.10. Jelölések

ATP: adenozin-trifoszfát ADP: adenozin-difoszfát Pi: foszfátion DNS: dezoxi-ribonukleinsav RNS: ribonukleinsav E: enzim S: szubsztrát V max: enzimkatalizált reakció maximális sebessége a Michaelis-Menten-mechanizmus szerint *К*_м: Michaelis–Menten-állandó ϕ , ψ : diéderes szögek peptidmolekula láncában χ: C-C tengely körüli forgás szöge q: állapotösszeg TP-5: timopentin TMPO: 49 aminosavból álló polipeptid ROS: reaktív oxigén tartalmú szabad gyök in vitro: az élő szervezeten kívül (latin: "az üvegben") in vivo: az élő szervezetben (latin: "az élőben") R_{gyr}: átlagos molekulasugár IRC: angol: Intrinsic Reaction Coordinate, belső reakciókoordináta PERL: számítógépes nyelv H, S, T: rendre entalpia, entrópia, hőmérséklet P: állapotvalószínűség I/I0: relatív információtartalom vagy fényintenzitások hányadosa MM: molecular mechanics (molekulamechanika) MD: molekuladinamika (angol: Molecular Dynamics) MM, CHARMM, AMBER, GAFF: MM-erőterek POPC: 1-palmitoil-2-oleoil-sn-glicero-3-foszfokolin ADNIE: 2-((1-acetil-5,7-dinitroindolin-4-il)oxi)ecetsav ESP: elektronsűrűségi profil (angol: Electron Density Profile) IF(q): szerkezeti tényező (angol: Structure Factor) S CD: rendparaméter (angol: Order Parameter)

K_A: összenyomhatósági tényező

*V*_L: lipidtérfogat

NADPH: nikotinamid-adenin-dinukleotid-foszfát

p-NBA: para-nitro-benzaldehid

2PA: kétfotonos gerjesztés (angol: 2-Photon Absorption)

HOMO: legnagyobb energiájú betöltött molekulapálya (angol: Highest Occupied Molecular Orbital)

LUMO: legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya (angol: Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

11. 3.11. Irodalom

[1] P. W. Atkins, Fizikai kémia I-III, VI. kiadás, Budapest: NTK, 2002.

[2] G. Póta, *Fizikai kémia gyógyszerészhallgatók számára*, egyetemi jegyzet, Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó, 2008.

[3] L. Sarkadi, Biokémia mérnök szemmel, Budapest: Typotex, 2011.

[4] H. Ishikawa, T. Suzuki and Y. Hayashi, "High-Yielding Synthesis of the Anti-Influenza Neuramidase Inhibitor (–)-Oseltamivir by Three "One-Pot" Operations," *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, pp. 1304-1307, 2009

[5] A. Ino and A. Murabayashi, "Synthetic studies of thiazoline and thiazolidine-containing natural products. Part 3: Total synthesis and absolute configuration of the siderophore yersiniabactin," *Tetrahedron*, vol. 57, pp. 1897-1902, 2001.

[6] D. A. Miller, L. Luo, N. Hillson et al. "Yersiniabactin Synthetase: A Four-Protein Assembly Line Producing the Nonribosomal Peptide/Polyketide Hybrid Siderophore of Yersinia pestis," *Chemistry&Biology*, vol. 9, pp. 333-344, 2002.

[7] R. A. Alberty and R. N. Goldberg, "Standard thermodynamic formation properties for the adenosine 5'triphosphate series," *Biochemistry*, vol. 31, pp. 10610-10615, 1992.

[8] P. Mitchell, "Coupling of Phosphorylation to Electron and Hydrogen Transfer by a Chemi-Osmotic type of Mechanism," *Nature*, vol. 191, pp. 144-148, 1961.

[9] G. Oster and H. Wang, "ATP synthase: two motors, two fuels" Structure, vol. 7, pp. R67-R72, 1999.

[10] F. Halberg, G. Cornélissen, G. Katinas et al. "Transdisciplinary unifying implications of circadian findings in the 1950s," *Journal of Circadian Rhythms*, vol. 1, article no. 2, 2003. [Online]. Available: http://www.jcircadianrhythms.com/

[11] P. Nurse, "A Long Twentieth Century of the Cell Cycle and Beyond," Cell, vol. 100, pp. 71-78, 2000.

[12] L. Hartwell and T. Weinert, "Checkpoints: controls that ensure the order of cell cycle events," *Science*, vol. 246, p. 629-634, 1989.

[13] A. Csikasz-Nagy, "Computational systems biology of the cell cycle," *Briefing in Bioinformatics*, vol. 4, pp. 424-434, 2009.

[14] J. J. Tyson, A. Csikasz-Nagy and B. Novak, "The dynamics of cell cycle regulation," *Bioessays*, vol. 24, pp. 1095-1109, 2002.

[15] J. J. Tyson, K. Chen and B. Novak, "Network dynamics and cell physiology," *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.*, vol. 2, pp. 908-916, 2001.

[16] B. Novak and J. J. Tyson, "Numerical analysis of a comprehensive model of M-phase control in Xenopus oocyte extracts and intact embryos," *J. Cell. Sci.*, vol. 106, pp. 1153-1168, 1993.

[17] D. Baker and A. Sali, "Protein Structure Prediction and Structural Genomics," *Science*, vol. 294, pp. 93-96, 2001.

[18] A. Doerr, "Together at last: crystallography and NMR," Nature Methods, vol. 3, p. 6, 2006.

[19] R. P. W. Page, I. A. Wilson, R. C. Stevens et al. "NMR screening and crystal quality of bacterially expressed prokaryotic and eukaryotic proteins in a structural genomics pipeline," *PNAS*, vol. 102, pp. 1901-1905, 2005.

[20] J. Yao, J. Dyson and P. E. Wright, "Chemical shift dispersion and secondary structure prediction in unfolded and partly folded proteins" *FEBS Letters*, vol. 419, pp. 285-289, 1997.

[21] D. Hamer and P. Copeland, Génjeink, Budapest: Osiris Kiadó, 2002.

[22] M. C. Owen, S. Milan, I. G. Csizmadia et al. "Conformation-dependent H-abstraction cycles of Ala and Gly residues by •OH/H2O2," *J. Phys Chem. B*, vol. 116, pp. 1143-1154, 2012.

[23] V. K. Singh, S. Biswas, K. B. Mathur et al. "Thymopentin and splenopentin as immunomodulators," *Immunol. Res.*, vol. 17, pp. 345-368, 1998.

[24] G. Goldstein and T. K. Audhya, "Thymopoietin to thymopentin: experimental studies," *Surv.Immunol. Res.*vol. 4, pp. 1-10, 1985.

[25] V. J. Helm and B. W. Müller, "Stability of the synthetic pentapeptide thymopentin in aqueous solution: Effect of pH and buffer on degradation," *Int. J. Pharm.*, vol. 70, pp. 29-34, 1991.

[26] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 6th ed., Oxford: Oxford University Press, 1998.

[27] T. Veszprémi and M. Fehér, A kvantumkémia alapjai és alkalmazásai. Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 2002.

[28] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "An improved algorithm for reaction-path following," *J. Chem. Phys.*, vol. 90, pp. 2154-2161, 1989.

[29] C. Gonzalez and H. B. Schlegel, "Reaction-path following in mass-weighted internal coordinates," *J. Phys. Chem.*, vol. 94, 5523-5527, 1990.

[30] A. G. Baboul and H. B. Schlegel, "Improved method for calculating projected frequencies along a reaction path," *J. Chem. Phys.*, vol. 107, 9413-9417, 1997.

[31] C.E. Shannon, "A Mathematical Theory of Communication," Bell Syst. Tech. vol. 27, pp. 379-423, 1948.

[32] H. Lodish, A. Berk, S. L. Zipursky et al. Molecular Cell Biology. 4th ed., New York: W. H. Freeman, 2000.

[33] J. M Berg, J. L Tymoczko and L. Stryer, *Biochemistry*, 5thed., New York: W. H. Freeman, 2002.

[34] V. Ádám, A. Faragó, R. Machovich et al. Orvosi Biokémia, Budapest: Semmelweis Kiadó, 1996.

[35] N. L. Allinger, "Conformational analysis. 130. MM2. A hydrocarbon force field utilizing V1 and V2 torsional terms," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, pp 8127-8134, 1977.

[36] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson et al. "CHARMM: A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations," *J. Comput. Chem.*, vol. 4, pp. 187-217, 1983.

[37] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. A. Case et al. "A new force field for molecular mechanical simulation of nucleic acids and proteins," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 106, pp 765-784, 1984.

[38] D. P. Tieleman, S. J. Marrink and H. J. Berendsen, "A computer perspective of membranes: molecular dynamics studies of lipid bilayer systems," *Biochim Biophys Acta*, vol. 1331, pp. 235-270, 1997.

[39] J. Wang, R. M. Wolf, J. W. Caldwell et al. "Development and testing of a general amber force field," *J. Comput. Chem.*, vol. 25, pp. 1157-1174, 2004.

[40] B. Jójárt, T. A. Martinek, "Performance of the general amber force field in modeling aqueous POPC membrane bilayers," *J. Comput. Chem.*, vol. 28, pp. 2051-2058, 2007.

[41] S. W. I. Siu, R. Vácha, P. Jungwirth et al. "Biomolecular simulations of membranes: physical properties from different force fields," *J. Chem. Phys.* vol. 128, 125103, 2008.

[42] C. J. Dickson, L. Rosso, R. M. Betz et al. "GAFFlipid: a General Amber Force Field for the accurate molecular dynamics simulation of phospholipid," *Soft Matter*, vol. 8, pp. 9617-9627, 2012.

[43] *4_Nitrobenzaldehyde*. Alibaba.com [Online]. Available: http://www.alibaba.com/product-free/124606357/4_Nitrobenzaldehyde.html

[44] M. Goeppert-Mayer, "Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen," Ann. Phys. vol. 9, pp. 273-295, 1931.

[45] G. S. He, L-S. Tan, Q. Zheng and P. N. Prasad, Multiphoton Absorbing Materials: "Molecular Designs, Characterizations, and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 108, pp. 1245-1330, 2008.

[46] B. Lendvai, "Kétfoton pásztázó lézermikroszkópia. Modern képalkotó eljárások a gyógyszerhatások vizsgálatában", *Természet Világa*, II. különszám, 2006.

[47] R. Izsák, M. Szőri, P. J. Knowles et al. J. Chem. Theory Comput. in press (DOI: ct900133v), 2009.

[48] P. R. Monson and W. M. McClain, "Polarization Dependence of the Two- Photon Absorption of Tumbling Molecules with Application to Liquid 1- Chloronaphthalene and Benzene," *J. Chem. Phys.* vol. 53, 29, 1970.

[49] W. M. McClain, "Excited State Symmetry Assignment Through Polarized Two- Photon Absorption Studies of Fluids," *J. Chem. Phys.* vol. 55, 2789, 1971.

[50] M. J. Paterson, J. Kongsted, O. Christiansen et al. "Two-photon absorption cross sections: An investigation of solvent effects. Theoretical studies on formaldehyde and water," *J. Chem. Phys.*, vol. 125, 184501, 2006.

4. fejezet - Kvantumkémiai alkalmazások

Purgel Mihály

MTA - DE Homogén Katalízis és Reakciómechanizmusok Kutatócsoport

purgel.mihaly@science.unideb.hu

Viskolcz Béla

SZTE JGYPK ATI Kémiai Informatika Tanszék

viskolcz@gmail.com

A jelen fejezetben tárgyalt ismeretek a kémia és vegyészmérnök BSc-képzés fizikai kémia és elméleti kémia/kvantummechanika anyagára épülnek.

A BSc-képzésben tanult anyag átismételhető például az [1], [2], [45] munkák segítségével.

A molekuláris rendszerek tárgyalása többféle elméleti szinten lehetséges. A mai legpontosabb számításokat lehetővé tevő elmélet a relativisztikus kvantummechanikán alapszik, kiegészülve a kvantumtérelmélet (kvantumelektrodinamika) eszköztárával. Azonban az esetek többségében jóval kevésbé egzakt közelítésekkel vagyunk kénytelenek dolgozni.

Megalapozó tudományos elmélet	Számítás jellege	
Relativisztikus kvantummechanika	/	Relativisztikus
Nemrelativisztikus k∨antummechanika	Ab initio	Born-Oppenheimer korrekció Elektronkorreláció Hartree-Fock
	DFT	
	Szemiempirikus	
Klasszikus mechanika	Molekuláris mechanika	8

4.1. táblázat Az elméleti kémia módszerei és hátterük

A 4.1. táblázatban fentről lefelé haladva azonos méretű rendszer esetén a számítások elvégzéséhez szükséges gépidő csökken, míg a maximálisan számítható rendszer mérete nő.

1. 4.1. Az időfüggetlen Schrödinger-egyenlet közelítései

A kvantummechanika szerint egy mikrorendszer sajátságait a Schrödinger-egyenletnek megfelelően írhatunk le, mely a térkoordináták mellett az időt is magába foglalja. Az alkalmazások elsődleges felhasználásának szempontjából – a potenciális energia-hiperfelület (PEH) nevezetes pontjainak meghatározása céljából – a (4.1) időfüggetlen nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet megoldása szükséges. Ez egy sajátérték-egyenlet, ahol Ĥ a Hamilton- (teljes energia) operátor ((4.2) egyenlet), Ψ a rendszert leíró hullámfüggvény, *E* pedig a rendszer teljes mechanikai energiája.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \tag{4.1}$$

Atomok és molekulák esetében a Hamilton operátor kifejtésében a tagok rendre az elektronok, illetve a magok kinetikus energiája, a mag–elektron vonzás, az elektron–elektron, és a mag–mag taszítás potenciális energiája:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^{N} \frac{1}{2} \nabla_{i}^{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{1}{2M_{A}} \nabla_{A}^{2} - \sum_{i=1,A=1}^{N} \sum_{i=1,j>i}^{M} \frac{Z_{A}}{r_{iA}} + \sum_{i=1,j>i}^{N} \sum_{i=1,j>i}^{N} \frac{1}{2} \sum_{i$$

A Schrödinger-egyenlet csak egyszerű esetekben oldható meg analitikusan, pl. a dobozba zárt részecskére, a harmonikus oszcillátorra vagy a hidrogénatomra, éppen ezért számos közelítéssel kell élnünk ahhoz, hogy összetett rendszerekre is alkalmazni tudjuk.

1.1. 4.1.1. Born–Oppenheimer-közelítés: a PEH és nevezetes pontjai

A Born–Oppenheimer -közelítés (röviden BO-közelítés) azon alapszik, hogy az atommagoknál több nagyságrenddel kisebb tömegű elektronok pillanatszerűen követni tudják azok elmozdulását. Ezt felhasználva a Schrödinger-egyenletet két részre bontjuk, az elektronok és a magok Schrödinger-egyenletére:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{T}_n \tag{4.3}$$

ahol a magok \hat{T}_n kinetikus energiáját nullának tekintjük. Ez azt jelenti, hogy első közelítésben csak az elektronokra vonatkozó Hamilton-operátorral oldjuk meg a Schrödinger-egyenletet rögzített magkonfiguráció (V_{ee} állandó) mellett:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \tag{4.4}$$

A nyert hullámfüggvény és elektronenergia függ a magkoordinátáktól. Ha több magkonfigurációnál meghatározzuk az elektronenergia (az elektronra vonatkozó kinetikus és potenciális energiák) értékét, akkor az így nyert pontokra felületet illeszthetünk. Ez lesz a potenciálisenergia-hiperfelület (PEH), míg az ideális (legkisebb energiájú) magkonfiguráció megkeresését geometria-optimalizálásnak nevezzük. A PEH feltérképezésének algoritmusát az "Alkalmazások" pontban tárgyaljuk.

1.2. 4.1.2. Egyelektron-közelítés: a számítások elérhető közelsége

A Born–Oppenheimer-közelítéssel a Schrödinger-egyenlet egy 3*n* dimenziós differenciálegyenletet eredményez, melynek megoldása a gyakorlatban csak újabb közelítéssel válik lehetővé (*n* az elektronok száma).

A hullámfüggvényünket olyan hullámfüggvényekre bontjuk fel, melyek csupán egy-egy elektron koordinátáitól függenek. Ennek azonban nagy ára van, hiszen így az elektron egy kiátlagolt, a többi elektron által létrehozott ún. effektív potenciálisenergia-térben mozog ($V_{\rm eff}$). Ez a valós elektron-elektron kölcsönhatás ($V_{\rm ee}$) elhanyagolását jelenti, pontosabban az elektronok folytonos mozgásából eredő, állandóan változó tér konstans értékét feltételezi.

Legyen $\Phi_{e}(1,2,...,n)$ az *n* számú elektront leíró egzakt hullámfüggvény, ahol (1,2,...,n) az egyes elektronok koordináta-együttesét jelöli. Ezt felírhatjuk *n*-elektronos függvények lineáris kombinációjaként, amelyek az állapottéren bázist alkotnak. Vegyük most a legegyszerűbb esetet, amikor is az egzakt függvényt egyetlen ilyen függvényel közelítjük. Keressük ezt a Φ_0 függvényt a következő szorzat alakjában:

$$\Phi_0(1,2,...,n) = \chi_1(1)\chi_2(2)\ldots\chi_n(n)$$
(4.5)

ahol a χ_i egyelektron-hullámfüggvények egy-egy elektron állapotát írják le, amit zárójelben fel is tüntetünk utánuk.

A másik hiányossága a többelektronos hullámfüggvény szorzat alakú felbontásának, hogy az nem felel meg a Pauli-elvnek, azaz a függvényünk nem antiszimmetrikus. Mindez úgy küszöbölhető ki, ha a szorzat alakú felbontás helyett a

$$\Phi_{0} = \begin{bmatrix} \chi_{1}(1)\chi_{2}(1)\cdots\chi_{n}(1) \\ \chi_{1}(2)\chi_{2}(2)\cdots\chi_{n}(2) \\ \vdots \ddots \vdots \\ \vdots & \ddots \vdots \\ \chi_{1}(n)\chi_{2}(n)\cdots\chi_{n}(n) \end{bmatrix} = \langle \chi_{1}(1)\chi_{2}(2)$$
(4.6)

Slater-determinánssal dolgozunk, melynek kifejtése a szorzatok lineáris kombinációjához vezet, ahol egy-egy tag felcserélése előjelváltással jár.

1.3. 4.1.3. A Hartree–Fock-módszer

Az egyelektronos hullámfüggvényekre a Schrödinger-egyenlethez hasonló módon felírható

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \qquad i = 1, 2, \dots n$$
(4.7)

összefüggések a kanonikus Hartree–Fock-egyenletek. Itt a Fock-operátor ($\hat{f_i}$) sajátértékeit és sajátfüggvényeit határozzuk meg. A Fock-operátorok összege azonban nem azonos a Hamilton-operátorral, hiszen ezekben az effektív egyelektronos potenciális energiák (V_{eff}) szerepelnek szemben a valós V_{ee} -vel.

A Fock-operátorok – V_{eff} számításához – önmagukban hordozzák az egyelektronos hullámfüggvényeket. A (4.7) rendszert egy kezdeti hullámfüggvény-együttesből kiindulva iterációs eljárással oldjuk meg, amelynek minden lépésében egy-egy új hullámfüggvény-sorozathoz jutunk. Ezzel új Fock-operátort írhatunk fel, s addig ismételjük az eljárást, míg a sajátértékek (az ε_i energiák) csökkennek és egy megadott konvergencia-kritériumnak meg nem felelnek. Ezt nevezzük SCF (self consistent field) eljárásnak.

1.4. 4.1.4. A HF–Roothaan-módszer és a bázisok

A HF-egyenletek megoldása érdekében még egy közelítést kell alkalmaznunk. A HF-Roothan-módszer alapján az egyelektronos hullámfüggvényeket

$$\eta^{GTO} = N x^l y^m z^n e^{-\zeta r^2} \tag{4.8}$$

bázisfüggvények lineáris kombinációjaként írjuk fel, vagyis ezentúl csupán a lineáris kombináció együtthatóit kell meghatároznunk. A bázisfüggvények leggyakrabban (primitív) Gauss-függvényekből épülnek fel azok kedvező matematikai kezelhetősége miatt. Az eltérő szerkezetű vegyületek leírásához számos standard báziskészlet ismert, melyek a különféle számítási programcsomagokra egyaránt elérhetőek. E bázisok két fő típusát Pople és Dunning fejlesztették ki.

A bázis minősége (használhatósága) általában javítható ún. polarizációs függvényekkel, melyek a vegyértékhéjon túli betöltetlen pályákat reprezentálják. Emellett anionok pontosabb leírására nagy kiterjedésű (kis exponensű) ún. diffúz függvények használata is ajánlott.

Két példát mutatunk be:

A 6-31+G(d,p) vagy 6-31+G** a Pople és mtsai által kifejlesztett egyik bázis [3], ahol a zárt héjakon található elektronok atompályáit 6 primitív Gauss-függvény lineáris kombinációjával, míg a vegyértékelektronok atompályáit kétféle minőségű (dupla zéta) (3 + 1) db Gauss-függvényből állítjuk elő. Emellett a hidrogénatomokra p, a 2. periódustól kezdve pedig d polarizációs függvényeket alkalmazunk, melyeket kiegészítünk egy diffúz függvénnyel (+) is.

A cc-pVTZ a Dunning és mtsai által kidolgozott egyik korreláció-konzisztens (cc-) báziskészlet, mely tripla zéta minőségű [4]. Ez esetben a diffúz függvények jelölésére egy előtagot alkalmazunk (aug-cc-pVDZ).

Megjegyzendő, hogy végtelen nagy bázis esetén a nemrelativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldásánál magasabb energiaértéket kapunk, melyet HF-limitnek nevezünk.

2. 4.2. Elektronkorreláció: közelebb a valósághoz

A HF-módszer a függetlenrészecske-modell (egyelektron-hullámfüggvények) alapján számítja az energiát, s eközben átlagolva veszi figyelembe az elektronok közti taszító kölcsönhatást. Ezt a hibát csökkenthetjük az elektronkorrelációs módszerek nyújtotta lehetőségekkel.

A kémiai reakciók energiája csupán néhány százalékát teszi ki a rendszer teljes energiájának, ám nagyságrendileg (~100 kJ/mol) éppen összevethető az egy elektronpárra jutó korrelációs energiával (E_{korr}), ami a HF limit teljes energia és az egzakt nem relativisztikus teljes energia közötti különbség.

Elöljáróban megjegyezhető, hogy az elektronok közti kölcsönhatások pontosabb leírásának nagy ára van, hiszen így – a HF-módszerrel szemben, ahol akár néhány száz atomot is kezelni tudunk – mindössze kis- és/vagy közepes molekulákkal kapcsolatban végezhetünk számításokat.

2.1. 4.2.1. A konfigurációs kölcsönhatás módszere

A konfigurációs kölcsönhatás (CI – Configuration Interaction) módszere azon alapszik, hogy a HF-módszerben definiált Slater-determinánst kibővítjük betöltetlen virtuális pályákkal. Az eljárás lényege, hogy a betöltött és az újonnan generált betöltetlen pályákat megfelelő számban kicseréljük egymással. A cserék számának függvényében beszélhetünk egyszeres, kétszeres...stb. gerjesztésekről. Amennyiben egy-egy betöltött pályát egy-egy üres pályával helyettesítünk, úgy az egyszeres gerjesztés Slater-determinánsát kell kifejtenünk, ami – beláthatóan – önmagában megsokszorozza a lineáris kombináció tagjainak számát. Ennek megfelelően csak néhány pályát (elektront, atomot) tartalmazó molekulákra alkalmazható a módszer.

Végtelen bázissal és teljes sorfejtéssel a nem relativisztikus Schrödinger-egyenlet egzakt megoldását kapnánk (complete-CI). A gyakorlatban – természetesen – csak véges bázissal dolgozhatunk (full-CI, az adott bázison végezhető legjobb számítás), ami mindössze 3-5 atomos molekulák esetében használható. Amennyiben a gerjesztéseket "megszakítjuk", úgy egyszeres (single) CIS, kétszeres (double) CID, vagy épp a mindkét gerjesztést magába foglaló CISD szintekről beszélhetünk. Akadnak specifikus reakciók, ahol a háromszoros gerjesztésnek is nagy jelentőséget tulajdonítanak, ám azok közül csak bizonyos "elektron-átmeneteket" vesznek figyelembe, amit CISD(T) módon jelölünk.

2.2. 4.2.2. A csatolt klaszter módszer

A nem full-CI-módszerek nagy hátránya, hogy nem méret-konzisztensek, vagyis az egyes részrendszerekre külön-külön kiszámolt energia az egyesített rendszerre kapott energiával nem egyezik meg.

Ennek megoldására egy olyan matematikai eljárást használnak, ahol a gerjesztéseket tartalmazó operátort egy exponenciális tag kitevőjébe helyezik, majd annak Taylor-sorfejtésével magasabb rendű gerjesztéseket hoznak létre. Ezt nevezzük csatolt klaszter (CC – Coupled Cluster) eljárásnak.

A megszakított sorfejtésű CC szintén nem méret-konzisztens, ezért itt nem alkalmazhatjuk a variációs-elvet. A nemlineáris egyenletrendszer megoldása viszont meglehetősen hosszadalmas, CCSD szinttel kb. 15, míg e felett 10-12 atomos rendszereket vizsgálhatunk. CCSD(T) szinten, kellően nagy bázissal akár a kémiai pontosság is elérhető (~4 kJ/mol).

2.3. 4.2.3. Többtest-perturbációs módszerek

Az elektronkorrelációs módszerek harmadik fajtája a Mřller és Plesset után a gyakorlatban csak MP2, MP3... módszereknek nevezett többtest-perturbációs eljárások csoportja. Ezekben a HF-módszerből származó Hamilton-operátort bővítjük egy ún. perturbációs operátorral, mely a V_{ee} és V_{eff} közti különbséget hivatott definiálni. Az így származtatott Hamilton-operátort a λ perturbációs paraméter hatványsoraként írhatjuk fel. A másodrendű kifejtést nevezzük MP2 módszernek, mellyel már 30-50 atomos rendszereket is vizsgálhatunk. A kémiai pontosság szempontjából a CCSD szinttel vethető össze, ahol az E_{korr} nagyjából 80-90 %-át számíthatjuk ki.

3. 4.3. Sűrűségfunkcionál-elmélet: egy új szemlélet

A sűrűségfunkcionál elmélet (Density Functional Theory, DFT) középpontjában a hullámfüggvény helyett az elektronsűrűség fogalma áll. A $\rho(r)$ elektronsűrűség megadja, hogy az r sugarú környezetben mekkora valószínűséggel tartózkodik elektron, illetve, hogy adott r + dr térrészben hány elektron tartózkodik. Ennek használata azért előnyös, mert a sokváltozós hullámfüggvény helyett egy háromváltozós függvénnyel kell csak dolgoznunk. Az elméletben a mag–elektron vonzást külső potenciálnak tekintjük (az elektronok szempontjából). Ennek operátorát részoperátorokra bontjuk (v(i)), amelyek megadják az *i*-edik elektronra az összes mag által gyakorolt vonzás potenciális energiáját. Az operátor várható értéke ezután v(i) és ρ függvényében megadható. Az elektronsűrűség használhatóságát a Hohenberg–Kohn- tételek biztosítják.

I. tétel: v(r) és $\rho(r)$ egy additív állandó erejéig kölcsönösen egyértelmű viszonyban áll egymással.

II. tétel: Bármely elektronsűrűséghez tartozó energia nagyobb, vagy legalább akkora, mint az alapállapot elektronsűrűségéhez tartozó energia.

A II. tétel biztosítja, hogy alkalmazhatjuk a variációs elvet.

Ezek után, ha a Hamilton operátort ρ függvényének tekintjük, mellékfeltétel melletti variációs számítást hajthatunk végre, ahol a mellékfeltétel az, hogy az elektronsűrűség teljes térre vett integrálja egyenlő az elektronok számával. Ezután alkalmazhatjuk a függetlenrészecske-közelítést, majd újabb mellékfeltételt választunk, hogy ortonormált egyrészecske-függvények (χ_i) esetén az elektronsűrűség:

$$\rho = \sum_{i=1}^{n} \chi_i^* \chi_i \tag{4.9}$$

Ennek segítségével az energia funkcionálja felírható az egyrészecske-függvények segítségével, és elvégezhetjük a variálást, melynek eredményéül a Hartree–Fock-hoz hasonló, úgynevezett Kohn–Sham-egyenleteket kapjuk:

$$(\Delta_{r_1} + \sum_{j=1}^{n} \int \frac{\chi_j^{*}(r_2)\chi_j(r_2)}{r_{12}} dr_2 + \nu(r_1) + \nu_{\chi_0}$$
(4.10)

Az itt kapott χ_i függvények nem értelmezhetők molekulapályaként, mint a HF-modell esetén. További probléma, hogy a v_{xc} kicserélődési-korrelációs tag alakja ismeretlen. Dirac analitikus megoldást közölt elektrongázra, amelyet azóta tovább finomítottak. A mai DFT-módszerek elsősorban abban térnek el, hogy hogyan közelítik meg az egzakt sűrűségfunkcionált. Mind empirikus illesztéseket tartalmaznak, de legfeljebb kettőt-hármat, így bár nem tisztán *ab initio* módszerek, a paraméterek relatíve kis száma miatt nem sorolhatók a szemiempirikus módszerek közé sem. Elterjedtségük fő oka, hogy valamelyest számot adnak a korrelációról, számításigényük pedig a HF-módszerével azonos nagyságrendű. Példaként a B3LYP-eljárás említhető a DFT-módszerek közül, ami talán a legelterjedtebb manapság.

4. 4.4. Alkalmazások

4.1. 4.4.1. Stacionárius pontok: minimumok és átmeneti állapotok geometria-optimálása

A Born–Oppenheimer-közelítés értelmében minden egyes magkoordináta esetén meghatározzuk az elektronok energiáját, melyek együttesen alkotják a PEH-et.

A PEH nevezetes (stacionárius) pontjain a lokális és globális minimumokat, illetve az azokat elválasztó átmeneti állapotokat – melyek a PEH elsődleges nyeregpontjai – értjük.

A minimumokat az ún. geometria-optimálás során találhatjuk meg. Ez azt jelenti, hogy a geometriai paraméterek változtatásával megkeressük azokat a magkonfigurációkat, amelyekhez minimális energia tartozik, amelyek így a molekula konformereinek felelnek meg. Minimumot nyilván ott találhatunk, ahol az energia gradiense eltűnik, és arra találjuk, amerre a negatív gradiens mutat. Ezért az optimalizáció, a magkoordináták

folyamatos változtatása addig tart, amíg a gradiens el nem tűnik (illetve ezzel kapcsolatos kritériumok nem teljesülnek).

Az energia magkoordináták szerinti második deriváltjainak felhasználása széleskörű. Először is, a hatékonyabb optimalizáló eljárások felhasználják a második deriváltakból álló, ún. Hess-mátrixot az algoritmus hatékonyabbá tételére (legalábbis a Hess-mátrixot valahogy megbecsüljük ezekben az esetekben). Továbbá felhasználjuk e deriváltakat a rezgési, avagy frekvencia-analízisben, amellyel a PEH lokális és globális minimumait, illetve az azokat összekötő átmeneti állapotokat azonosíthatjuk.

A minimumokat összekötő legrövidebb út maximumát nevezzük átmeneti állapotnak. Ennek megkeresése egy közeli geometriából indul, melyet gyakran a minimumokat összekötő útból választunk ki. Az egyik minimumból kiindulva valamely paraméter lépésről lépésre történő változtatásával közelítjük a másik minimumot. A paraméter megfelelő kiválasztása esetén egy maximumon haladunk át. A maximumot elhagyva egyszerű geometria-optimálással juthatunk el a másik minimumba, míg a maximum környékén lévő szerkezetek közül egyet kiválasztva kereshetjük meg az átmeneti állapotot. Egy reakció irányát, a negatív második deriváltat meghatározva indítunk geometria-optimálást a reakcióút irányát tekintve maximumot, míg a többi koordináta mentén minimumot keresve.

Az ún. belső reakciókoordináta (Intrinsic Reaction Coordinate – IRC) számítás módot ad arra, hogy az azonosított átmeneti állapotokból kiindulva megkeressük (leellenőrizzük) az ahhoz tartozó minimumokat, a reaktáns(oka)t, illetve a termék(ek)et.

4.2. 4.4.2. Alapvető sajátságok

A geometria-optimálás során néhány alapvető sajátságot tudunk származtatni; ezek a szerkezet, az energia, a töltés(eloszlás), valamint a rezgések.

Többatomos rendszerek esetén a magkoordináták függvényében "felhúzható" a PEH, mint arról már többször említést tettünk. A PEH egy adott pontjához tartozó magkoordináták együttesen adják meg a molekula szerkezetét, melyet minimum esetén egyensúlyi geometriának nevezünk. Kétatomos rendszerekben csupán a kötéstávolság, háromatomos rendszereknél már a kötésszög is rendelkezésünkre áll, míg négy vagy annál több atom esetén a diéderes (torziós) szöggel is jellemezhetjük a molekulát.

Jelentős eltérések lehetnek az egyes elméleti szintek között a szerkezeti paramétereket illetően. A HF-módszer a hiányzó elektronkorreláció miatt túl közel engedi egymáshoz az ellentétes spinű elektronokat, így a kovalens kötések esetében a két atom közötti túlzott elektronkoncentráció a kötések rövidüléséhez, a molekula összezsugorodásához vezet. Mindez ahhoz vezet, hogy a HF-módszernél a kisebb bázisok (3-21G) pontosabb egyensúlyi geometriát eredményeznek, ám a számított elektronenergia meglehetősen távol van a HF-limittől. Ennélfogva bevett szokás, hogy a kis bázissal végzett geometria-optimálás után nagyobb bázisokkal határozzuk meg a relatív energiákat.

4.2.1. 4.4.2.2. Energia – egység és nagyság

Az elektronenergia (is) számos körülménytől, paramétertől függ. A legjelentősebb függést az elméleti szint eredményezi, de lényeges hatása lehet a bázisok kiválasztásának is. Az adott magkoordinátához tartozó elektronenergia a rendszer abszolút energiája, ami – kémiai szempontból – önmagában nem hordoz érdemi információt. Ennek mértékegysége a Hartree atomi egység, 1 Hartree = 627,509 kcal/mol = 2625,5 kJ/mol. Azonban a PEH egyes pontjait egymással összevetve azok különbségeiből származtathatjuk a "relatív" energiákat (ΔE). Ezeket összevetve határozhatjuk meg, hogy két minimum között a reakció energetikailag mely irányba kedvezményezett vagy épp kedvezőtlen. Fontos, hogy ez esetben kerülendő az exergonikus, illetve az endergonikus kifejezés, hiszen ezek pusztán elektronenergiák, melyek a frekvencia-analízist követően válnak szabadentalpia értékekké.

A minimumokat összekötő átmeneti állapotok energiái pedig az átalakulás valószínűségét adják meg. Szigorúan véve itt sem beszélhetünk még kinetikai fogalmakról.

A 4.1. ábra jól példázza az elméleti módszerek között meglévő nagyfokú különbségeket. A HF-módszerrel még "végtelen nagy" bázis mellett is igen távol vagyunk a kísérleti eredménytől, melyet a korrelációs energia figyelembe vételével valamelyest megközelítünk.



4.1. ábra Az episzulfid (C2H4S) molekula energia értékei

4.2.2. 4.4.2.3. Töltéseloszlás

Egy egyszerű geometria-optimálással az ún. Mulliken-töltéseket kapjuk meg a molekulát felépítő atomok mindegyikére. Ezek önmagukban is eléggé informatívak, ám igazán a szerkezeti paraméterekkel együtt tudunk tájékozódni egy-egy reakció során végbemenő kötésátrendeződésekről, azok irányultságáról és jellegéről.

4.2.3. 4.4.2.4. Frekvencia-analízis és termokémia

Az atommagok még 0 K-en is végeznek rezgőmozgást, a magmozgással valamiképpen el kell számolnunk, még ha nem is oldjuk meg a magmozgás Schrödinger-egyenletét. A legegyszerűbb, hogy a geometriai optimalizálás minimuma, mint egyensúlyi érték körül klasszikus harmonikus rezgőmozgást képzelünk el, vagyis a rezgéseket a rugókkal összekötött golyók modellje szerint számítjuk úgy, hogy a rugót a Hooke-törvény szerint elszakíthatatlannak képzeljük. E modell szerint a rezgés energiája és deriváltjai a következők:

$$E = \frac{1}{2} k (x - x_0)^2$$

$$E = (-F) = k (x - x_0);$$

$$E' = k; \nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$
(4.11)

Látható, hogy ha ismerjük a nullával indexelt egyensúlyi helyzetet, és a k-val jelölt erőállandókat (amelyek tulajdonképpen az energia második deriváltjaival egyeznek meg), akkor felírhatjuk a harmonikus közelítő függvényt. Ennek kvantumos kezelésmódja megoldott probléma. A rezgések frekvenciája (v) a fenti képlet szerint számítható, ahol μ a redukált tömeg.

Molekulák esetén a frekvenciaszámítás az energia második deriváltjainak mátrixa segítségével történik. Pontosabban a tömeggel súlyozott erőállandó-mátrix sajátértékeit határozzuk meg (diagonalizáció), ezekből leválasztjuk a molekula – mint egész – forgásának és haladó mozgásának megfelelő sajátértékeket, és a maradék 3N - 6 (lineáris esetben 3N - 5, ahol N az atomok száma) sajátérték lesz a molekula rezgéseinek megfelelő sajátfrekvencia. Az így kapott frekvenciák többféleképp felhasználhatók. Egyrészt ezek adják meg a rezgési (IR) spektrum maximumhelyeit. Másrészt a geometriai stacionárius pont minimum voltát validálhatjuk: a kérdéses stacionárius pont minimum, ha minden frekvencia pozitív. További jelentőségük általában az egy negatív sajátértékkel rendelkező stacionárius állapotoknak van, mivel ezek kémiai reakciók átmeneti állapotainak felelnek meg.

Ahhoz, hogy akár 0 K-en hiteles képet adjunk a molekula viselkedéséről, a magok rezgőmozgásából eredő energiát (E(ZPE) Zero Point (Vibrational) Energy) a teljes elektronenergiához hozzá kell adnunk. A ZPE a következőképp számítható a fentiekkel összhangban (atomi egységekben):

$$E(ZPE) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{3N-K} \nu_i , \qquad (4.12)$$

ahol K = 5 lineáris molekulák, illetve K = 6 nemlineáris molekulák esetében. Ezzel tulajdonképpen a magmozgást vettük figyelembe, és így kaptuk a Born–Oppenheimer-közelítés legegyszerűbb korrekcióját. Megjegyzendő, hogy már ez a viszonylag egyszerű közelítés is tekintélyes számítástechnikai követelményeket támaszt. Mindamellett nemcsak a harmonikus oszcillátor modellnek megfelelő parabolát illeszthetünk, hanem a valóságnak jobban megfelelő függvényt is. Az ún. anharmonikus frekvencia-analízisben a kötésszakadás jobb leírását adó anharmonikus (Morse-) potenciált illesztünk. Ekkor azonban szükségünk van az energia magasabb deriváltjaira is, így a pontosabb eredményért cserébe a gépidő jelentős növekedését várhatjuk.

A másik ok, hogyha el akarunk szakadni a 0 K hőmérséklettől, és az izolált molekulára vonatkozó eredményekből a statisztikus mechanika segítségével sokaságokra jellemző (termodinamikai) adatokat akarunk számolni, vagyis a tulajdonképpeni termokémiai függvényeket akarjuk meghatározni, akkor szükségünk van a frekvenciákra (a haladó és forgó mozgás egyéb leíró paramétereinek, valamint az ún. elektronikus tagnak ismerete mellett).

Végül meg kell említeni, hogy a viszonylag egyszerű modell hiányosságait pótlandó, a frekvenciákat gyakran empirikus skálafaktorral szorozzák be, amelyet – a legkisebb négyzetek elvét alkalmazva – a kísérleti adatokhoz való legjobb illeszkedés alapján határoznak meg külön a spektroszkópiai és külön a ZPE számításához.

Természetesen módunkban áll az izotópok megkülönböztetésére is, valamint az alapértelmezett nyomás (1 atm) és hőmérséklet (298 K) értékektől eltérő állapotokat vizsgálni. Mindezt ugyancsak a frekvencia-analízis során tudjuk megvalósítani.

Kisebb ΔE esetén a reakcióút iránya akár meg is fordulhat, vagyis az elektronenergiákból nem érdemes messzemenő következtetéseket levonni. Szintén gyakori "jelenség", hogy lapos PEH tartományban, amikor az minimumok és az elsőrendű nyeregpontok ΔE értékei kicsik, negatív aktiválási szabadentalpia értéket kapunk. Ez az átmeneti állapotot jellemző negatív frekvenciának a korrekciós tényezőre gyakorolt hatása (numerikus hibája) miatt lép fel.

4.2.4. 4.4.2.5. Spektrális sajátságok

A frekvencia-analízis, a rezgési modusok kiszámítása önmagában hordozza az infravörös (IR) spektrum szimulációját. A rezgésekhez köthető Raman spektrumok éppúgy kinyerhetők egy egyszerű frekvencia számítás során, azonban más, egyéb – az elektronok gerjesztésével, illetve az atomok mágneses sajátságaival összeköthető – spektroszkópiai szimulációkat is elvégezhetünk.

Az elektronok gerjesztési átmeneteinek leírásához az ún. időfüggő sűrűségfunkcionál elméletet (Time Dependent- / TD-DFT) kell alkalmaznunk. Ennek több ága is ismert, többek között a Kohn és Sham által kifejlesztett módszer. Minden esetben az egy-egy molekulapálya között meglévő energiakülönbségből, s az ahhoz tartozó átmenet intenzitásból (oszcillátorerősség) tudjuk származtatni az egyes gerjesztési átmeneteket. Ezek összegzésével pedig szimulálni tudjuk a molekula teljes, az elektronok gerjesztéséhez köthető (UV-VIS, VCD - Rezgési cirkuláris dikroizmus) spektrumokat a megfelelő matematikai formalizmus segítségével (függvény illesztésével).

NMR-spektrumok szimulációjára szintén számos eljárás ismert. Ekkor a magok kémiai eltolódását számítjuk ki a molekulában lévő kémiai környezet (atomkonfiguráció) függvényében. Lehetőségünk van továbbá spin–spin csatolások szimulációjára is.

4.3. 4.4.3. Oldószerhatás, kémiai környezet

Az eddigiekben mindvégig egy-egy szeparált molekuláról beszéltünk, melyet a kvantumkémiai számítások nyelvén *in vacuo* számításoknak nevezünk. Ez legtöbbször igen messze van a valóságtól, hiszen egy folyamatot, legyen az intra- vagy intermolekuláris átalakulás, nagyban befolyásol a környező atomok minősége, azok kölcsönhatása a vizsgált molekulával.

4.3.1. 4.4.3.1. Molekuláris modell: a gázfázis korlátai, a PCM-modell

Az oldószerhatás figyelembe vétele rendkívül fontos, ám egyben roppant nehézkes is. Az oldószer molekulái számos esetben közvetlenül részt vesznek a reakcióban, s ekkor azokat célszerű direkt módon bevenni a vizsgált rendszerbe, s a megfelelő elméleti szinten kezelni. Az oldószermolekulák közvetlen részvétele jelentheti pl. fémkomplexek esetén a fémhez történő koordinációt, egy-egy szubsztrátum, funkciós csoport helyettesítését. De éppúgy ide sorolandó a protikus oldószerek hidrogénkötéseinek stabilizáló hatása is.

A legegyszerűbb dolgunk aprotikus oldószer esetén van, hiszen ekkor a dipólus-dipólus kölcsönhatás mellett nincsenek jelen hidrogénkötések. A polarizált kontinuum modellben (PCM) a vizsgált molekulát körülvevő oldószermolekulákat homogén polarizálható közegként kezeljük. A számítási eljárás első lépése, hogy a gázfázisból származtatott (optimált) szerkezetet egy megfelelő méretű üregbe helyezzük, majd az üreg felületét adott méretű egységekre bontjuk fel. Ezek a felületrészek "tapogatják le" a molekula felületét. Az oldószernek megfelelő dielektromos állandójú egységek és a molekula különböző részei egymást kölcsönösen polarizálva eredményezik a szolvatációs energiát. Ehhez azonban még hozzájárul a molekulát körülölelő üreg kialakulásához szükséges munka is, illetve a diszperziós kölcsönhatás energiája is.

A leggyakoribb eljárás az, hogy a gázfázisban optimált szerkezetet ún. "single-point" számításnak vetjük alá, azaz a szerkezeti paramétereket elfogadottnak tekintjük. Természetesen PCM számítás során is lehetséges geometria-optimálást végezni, mely gyakran jelentős szerkezeti módosulásokat okoz.

4.3.2. 4.4.3.2. QM MD

A valóság közelítése protikus oldószerek esetén a legnehezebb az előző alpontban említett jelentős elhanyagolások miatt. Ahhoz, hogy az oldószer stabilizációját megfelelően leírjuk, nem elegendő néhány oldószermolekula. Ennek kezelésére a legcélszerűbb a kvantumkémiai molekuladinamikai számítás, azon belül is az *ab initio* molekuladinamika, ahol az általunk definiált teljes rendszert magas szintű számítással kezeljük. Ez utóbbi természetesen csak kisebb rendszerekre alkalmazható, s az oldószermolekulák száma (a kisméretű víz molekulát leszámítva) sem éri el a százas nagyságrendet.

4.3.3. 4.4.3.3. Csatolt módszerek: ONIOM eljárás

Nagy méretű rendszerek esetében számolnunk kell a gépidő-igény (gazdaságosság) tényezőjével. Magas elméleti szinten egy több száz atomos rendszert képtelenség ésszerű időn belül optimálni. Ennek kiküszöbölésére tökéletesen megfelel, ha a rendszerünket több szintre tagolva kezeljük.

Az ONIOM (our Own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics) módszerrel két vagy akár három szintre is tagolhatjuk a sokatomos rendszerünket. Ennek három típusa ismert: QM/QM, QM/MM és MM/MM. A QM a kvantummechanikát, a magasabb szintet, míg az MM a molekulamechanikát jelöli. Ez utóbbi a newtoni mechanikát, az erőállandókat használja, az atomokat tömegpontokként kezeli.

A QM/QM eljárás valamelyest hasonlít a QM MD módszerhez, ha a vizsgálni kívánt rendszer méretét vesszük figyelembe. Ez esetben a teljes rendszert QM szinten kezeljük, ám csupán a számunkra legfontosabb részeket írjuk le magas elméleti szinten, míg a többi atomot alacsonyabb szinten számítjuk.

A "legkifizetődőbb" ONIOM eljárás a QM/MM, mely alapvetően két eltérő elméleten alapuló módszer összekapcsolását jelenti. A "legkifizetődőbb" nem a leggyorsabbat jelenti, hanem azt, miként érhetünk célt a rendszer bővítését, illetve annak megfelelően pontos leírását illetően.

Biológiai rendszereket, talán a leggyakrabban enzimreakciókat tanulmányoznak ezzel az eljárással. Ekkor az aktív centrumot mindenképpen egy magas szintű QM módszerrel kell leírunk, ám a környezetet biztosító számos, kémiailag inaktív atom sztérikus hatását is figyelembe kell vennünk.

Mindkét esetben alkalmazhatunk két vagy három héjra tagolást. Így egy QM/MM számításnál a QM egységet néhány száz atomra is kiterjeszthetjük, amennyiben azt két részre tagoljuk, s a külső héjat szemiempirikus módszerrel kezeljük.

4.3.4. 4.4.3.4. A HCI – H₂O rendszer vizsgálata

Ebben az alpontban egy igen egyszerű példát vizsgálunk meg, nevezetesen a HCl egyetlen szerkezeti paraméterének, a H–Cl kötéstávolságnak a változását.

Mindössze néhány számítással igazolható a vízmolekulák jelentős hatása. Elsőként magára a HCl-molekulára, majd a HCl + H_2O és a HCl + $3H_2O$ rendszerekre végeztünk geometria-optimálást a DFT-módszerrel, azon belül is a B3LYP/6-31G* elméleti szinten.

Ez egyben egy jó példa arra is, milyen mértékű különbségek léphetnek fel különböző atomi konfigurációk esetén.

A 4.2. ábrán jól láthatóak a változások, melyek egyértelműen jelzik az oldószer szerepének jelentőségét. Egyetlen vízmolekula még nem okoz jelentős változást a H–Cl kötéstávolságban sem, ám egy három vízmolekulából álló mini-klaszterrel már képesek vagyunk visszaadni a HCl-molekula ionokra történő bomlását! Három vízmolekula esetén azonban már több konformert is azonosíthatunk (összesen négy lehetőség van az oxigénatomok nemkötő elektronpárjainak és hidrogénjeinek relatív helyzeteit figyelembe véve), melyek közül kettőt tüntettünk fel. Látható, hogy a szerkezeti paraméterekben nincs jelentős eltérés, viszont a jobb oldali forma mintegy 9,5 kJ/mol-lal mélyebb "relatív" szabadentalpiájú állapot. Ezt már nevezhetjük akár jelentős eltérésnek is, ami egyre több víz molekula figyelembe vételével szinte teljesen kiegyenlíthető. Nevezhetjük ezt amolyan "sta(tisz)tikus dinamikának" is, ahol a lehetséges elrendeződéseket vesszük figyelembe.



4.2. ábra A HCl-molekula kötésének változása a vízmolekulák figyelembe vételével; a zöld szín a klór-, a piros az oxigén-, míg a fehér a hidrogénatomokat jelöli

4.4. 4.4.4. Nehézatomok kezelése: relativisztikus effektusok

A korábban taglalt Gauss-bázisok korlátai itt meglehetősen hamar kiütköznek. Amint megjelennek a d pályák, majd az f pályák, számos relativisztikus effektussal is számolnunk kell, melyek elhanyagolása jelentős hibát eredményezne. Ezek közül talán a legjelentősebb a spin-pálya csatolás, mely az elektron spinmomentumának és a pályamenti mozgásából származó mágneses momentumának kölcsönhatásából ered.

A relativisztikus effektusokat legegyszerűbben az ún. effektív törzselektron potenciállal (ECP, Effective Core Potentials) tudjuk leírni, ahol az atomok belső héjain lévő elektronokat az atomaggal együtt kezeljük. Ekkor ugyanis azzal a feltételezéssel élünk, hogy a belső héjakon lévő elektronok változatlanul maradnak az atomok közti kötések kialakításakor, a molekula létrejöttekor. A befagyasztott mag (Frozen Core) közelítésnek nevezett eljárásnál az atomtörzsre illesztett empirikus potenciál és a vegyértékelektronok közti kölcsönhatást definiáljuk. A vegyértékelektronokat pedig ugyanúgy Gauss-függvényekből álló bázisokkal írjuk le.

4.5. 4.4.5. Biomolekulák konformációs problémái

A fehérjék vagy proteinek olyan, az élő szervezetekben nagy mennyiségben található (szerves, bioorganikus), nagy méretű és tömegű molekulákból vagy molekulakomplexekből felépülő anyagok, melyek alapvetően polimer aminosavláncokból és a hozzájuk kapcsolódó kisebb összetevőkből (fémionok, nukleotidok stb.) állnak össze [5]. A fehérjék biológiai szintézise során az aminosavláncba elsőként beépülő aminosav aminocsoportja szabad marad, ezt hívjuk a fehérje N-terminális végének. A fehérjeadatbázisokban az aminosavsorrend leírása ezen a végen kezdődik. A legutolsó aminosav pedig szabad karboxilcsoportot tartalmaz, ez a C-terminális vég.

A fehérjegeometriák több szerkezeti szinttel jellemezhetők. Az elsődleges szerkezetet az aminosavak sorrendje adja meg. A peptidkötés delokalizálódott elektronpárja miatt az O-C-N-H atomok egy síkban vannak. A delokalizáció miatt nagy a C-N kötés körüli forgás energiagátja, ezért szobahőmérsékleten csak egyféle, a transz konformer létezik (4.3. ábra) Kivételt képez a prolin, melynek gyűrűs szerkezete miatt lecsökken ez az energiagát, és a cisz konformer válik stabilabbá.

Az aminosavlánc gerincében aminosavegységenként két diéderes szög körül (φ és ψ) lehetséges szabad forgás, mivel a σ -kötések körüli forgás energiagátja viszonylag kicsi (lásd 4.3. ábra). A gerinc egymás utáni φ és ψ szögei határozzák meg együtt az ún. **másodlagos szerkezeti elemeket**. Ezek egymáshoz viszonyított térbeli elhelyezkedése határozza meg a **harmadlagos szerkezete**, ami a teljes polipeptidlánc térbeli struktúráját jelenti. A fehérjék végleges térszerkezetét nagymértékben meghatározza a víz, mint a fehérjéket körülvevő közeg. Vizes fázisban a fehérjék többsége globuláris (gombolyag alakú) formába tekeredik fel. Hosszabb fehérjéknél a teljes polipeptidláncon nagyon gyakran különböző globuláris régiók, domének különíthetőek el. Ezeknek a doméneknek gyakran más-más funkcionális szerepük van, és feltehetően fontos szerepet játszanak a fehérje feltekeredésében is. Vannak olyan fehérjék, amelyek nem egyetlen polipeptidláncból állnak, hanem az alegységek összekapcsolódva alkotják a natív, működőképes fehérjét. E fehérjék szerkezetét jellemezhetjük a **negyedleges szerkezettel**.



4.3. ábra A peptidlánc diéderes szögei

Leggyakoribb másodlagos szerkezetek

Három részre oszthatóak a fehérjékben előforduló másodlagos szerkezetek: periodikus szerkezetek (hélixek, βlemezek), aperiodikus konformációk (pl. β-kanyar) illetve szabálytalan szerkezetek ("random coil").

A hélixeket három nagy csoportba soroljuk: 3_{10} -hélix, α -hélix (4_{13} hélix) és π -hélix (5_{16} hélix). A másodlagos szerkezetek jelölésében az első szám a H-hidat kialakító aminosavak aminosav-egységben mért távolságát, az indexben lévő szám pedig a H-hidas gyűrűt alkotó atomok számát mutatja. A helikális szerkezeteket a hélix tengelyével közel párhuzamos hidrogénhíd-kötések stabilizálják (4.4. ábra).



4.4. ábraFehérjékben kialakuló tipikus másodlagos szerkezetek

Poliglicin és -alanin: helikális szerkezetek kialakulása

A glicin és az alanin oligopeptidjei méretének függvényében tanulmányoztuk a helikális szerkezet kialakulásával járó geometriai, energetikai, valamint rendezettségbeli változásokat.

A két legegyszerűbb α -aminosav, a glicin és az alanin polipeptidjei bizonyultak a legkönnyebben használható modellvegyületeknek a protein *foldinggal* foglalkozó kémikusok számára, ugyanis csak ezeknél a természetes aminosavaknál nem bonyolítja az oldallánc konformációs változása a molekulák 3D-szerkezetének leírását. E modellvegyületeket a *folding* kinetikájának és termodinamikájának, illetve különböző aminosavak másodlagos szerkezetalakító hajlamának vizsgálatára használták [6, 7, 8]. Polipeptidek elméleti vizsgálata esetén főleg molekulamechanikai és -dinamikai módszereket használtak, mivel a rendszerek vizsgálata *ab initio* (ill. DFT) kvantumkémiai módszerekkel a nagy méretük miatt nem volt lehetséges. Sikerrel alkalmazták viszont a sűrűségfunkcionál elmélet módosított változatát végtelen hosszú polipeptidláncok konformációs viszonyainak leírására, modellvegyületekként szintén poliglicint és -alanint, valamint poli- α -amino-izovajsavat (*poly-\alpha-amino-isobutyric acid, poly-Aib*), más nevén poli- α -metil-alanint használva [9,10]. Kisebb, 20-30-as tagszámú oligopeptidek ma már magasabb elméleti szinten is számolhatók, megfelelő számítási kapacitás mellett.

A glicin és alanin oligopeptidek esetében a leghosszabb molekula, amelynek optimált szerkezetein frekvenciaanalízist is tudtunk végezni, a HCO-(Gly)₁₀-NH₂ volt. A másodlagos szerkezetek optimálása, valamint a frekvenciaanalízis B3LYP elméleti szinten történt, 6-31G(d) bázison. A továbbiakban a védőcsoportok elhagyásával, **Gly**_n ill. **Ala**_n jelölésekkel hivatkozunk az egyes oligopeptidekre (*n* az aminosavak tagszáma).

310-helikális szerkezetek

A 3₁₀ helikális szerkezetek relatív stabilitásának meghatározásakor az adott oligopeptid nyújtott konformerét vettük alapul, ehhez viszonyítottuk a hélix termodinamikai tulajdonságait. A nyújtott szerkezetekben nincsen intramolekuláris hidrogénhíd-kötés, ami stabilizálná a molekulát, viszont az atomok közötti taszítás minimális.

A 4.5.ábrán a Gly₁₀ és Ala₁₀ 3₁₀-hélixeinek optimalizált szerkezetei láthatók, oldal- és felülnézetből. A hélixet stabilizáló hidrogénhíd-kötéseket szaggatott vonalak jelölik.



4.5. ábra A Gly₁₀ és Ala₁₀ oligopeptidek 3₁₀-hélixeinek szerkezetei. A belső hidrogénhidakat

szaggatott vonallal jelöltük

A kisebb tagszámú helikális szerkezeteket a Gly₁₀ ill Ala₁₀ molekulákból állítottuk elő, az N-terminális részről aminosavak eltávolításával, majd megoptimáltuk. Minden hélix közös tulajdonsága, hogy a C-terminális aminosav konformációja eltér a többi aminosavegység konformációjától.

A 4.6. ábra a Gly₁₀ és Ala₁₀ peptidek φ és ψ diéderes szögeit mutatja. Látható, hogy a két peptidgerinc megfelelő diéderes szögei között kicsi az eltérés (1-2°), ez az eltérés a C-terminális végen nagyobb (kb. 4°). Az alanin oldallánca tehát alig befolyásolja a hélix geometriáját.



4.6. ábra A Gly10 és Ala10 oligopeptidek diéderes szögei

Nyújtott szerkezetek

A 4.7.ábrán a 10 aminosavat tartalmazó poliglicin és -alanin molekulák nyújtott szerkezete látható, oldal- és felülnézetből. E szerkezet nem lineáris, hanem adott irányba görbül. Szembetűnő különbség a poliglicin és - alanin között, hogy a lánc görbülésének iránya ellentétes, a görbülés mértéke az alanin esetén valamivel nagyobb. Ha figyelembe vesszük a monoglicin potenciálenergia-felületének tulajdonságát (középpontosan szimmetrikus), egy másik nyújtott szerkezete is kell legyen a glicin oligopeptidjeinek, amelyik a 4.7. ábrán látható szerkezet tükörképe (enantiomerpárok). Természetesen a két struktúra energiája megegyezik.

A nyújtott szerkezetek másik jellemzője, hogy a molekulák potenciálenergia-hiperfelületeinek e része nagyon lapos, tehát ebben az állapotban az adott molekula flexibilis. A nyújtott szerkezetek optimalizálása sokkal több lépést igényelt, mint a helikális szerkezeteké, a lépések során az energia alig, míg a geometria relatíve sokat változott.



4.7. ábra A Gly₁₀ és Ala₁₀ oligopeptidek nyújtott szerkezetei

Hosszabb polialanin-struktúrák

A 3₁₀-hélixek és a nyújtott struktúrák jellegzetességei még jobban megfigyelhetőek hosszabb szerkezeteknél. Az alábbiakban az Ala₁₆ és Ala₃₄ helikális és nyújtott konformereit ábrázoljuk különböző nézetekből.

A 4.8.ábrán a két molekula nyújtott konformációban látható. Minél hosszabb a molekula, annál jelentősebb a meghajlás mértéke. Az Ala₃₄ nyújtott konformere esetén még megfigyelhető a peptidsíkoknak az óramutató járásával megegyező irányú, kismértékű elcsavarodása is (mintegy 10-20°).



4.8. ábra Ala₁₆ (a) és Ala₃₄ (b) oligopeptidek nyújtott szerkezetei

A 3₁₀-helikális szerkezetek (4.9. ábra) rendelkeznek egy szuprahelikális tulajdonsággal is: az óramutató járásával ellentétes irányú csavarodás kismértékű ugyan, de 34 aminosavnál ennek mértéke már 180 fok. Ezt az okozza,



hogy nem ideális a 3_{10} -hélix. Az ideális hélixben 3 egész aminosavegység alkotna egy teljes fordulatot, a reális hélixben pedig körülbelül 3,1.

4.9. ábra Ala₁₆ és Ala₃₄ oligopeptidek 3₁₀-helikális szerkezetei: felülnézet, oldalnézet, ill. az Ala₃₄ szuprahelikális szerkezete

A számolások eredményei azt mutatják, hogy minél hosszabb egy helikális struktúra, annál kompaktabb. A hélixeket stabilizáló hidrogénhíd-kötések hosszával jellemezhetjük a kompaktság mértékét: minél rövidebb a hidrogénhíd-kötés, annál kompaktabb a hélix.

A hidrogénhíd-kötések hosszának változását a 34-es alanin oligopeptid molekulában az N-terminális résztől a C-terminálisig a 4.10. ábra mutatja. A molekula középső részein a legerősebbek a hidrogénhidak.



4.10. ábra Az Ala₃₄ oligopeptid 310-helikális struktúrájában található H-hidak hossza az N-terminális végtől a Cterminálisig

A 4.11. ábra a különböző hosszúságú oligoalanin-molekulák legkisebb hidrogénhíd-távolságait mutatja, a lánchossz függvényében. A pontokra egy

$$y = y_0 + Ae^{-x/t}$$

alakú exponenciális egyenlet illeszthető. Az illesztés paraméterei leolvashatóak az ábráról.Eszerint végtelen hosszú lánchossz esetében 2,00 Å a polialanin molekulában kialakuló legrövidebb belső hidrogénhíd-kötés hossza. A periodikus határfeltételek alkalmazásával végrehajtott számolások azt mutatják [10], hogy végtelen hosszú polialanin-lánc esetében a kialakuló hidrogénhíd hossza még rövidebb érték, 1,92 Å. Az egyezés jónak mondható, figyelembe véve azt, hogy a számításokat szintén 6-31G(d) bázison végezték ugyan, viszont arra vonatkozóan nincs adatunk, hogy mennyire tér el az alkalmazott sűrűségfunkcionál (DFT/PBC) a B3LYP sűrűségfunkcionáltól.



4.11. ábra. Legkisebb hidrogénhíd-távolságok az oligoalanin lánchosszának függvényében, 310 helikális szerkezetben

Termodinamikai tulajdonságok

Ebben az alpontban megvizsgáljuk azt, hogy hogyan változnak a nyújtott szerkezetből 3₁₀-helikális struktúrába való átalakulás termodinamikai paraméterei az aminosavegységek számának (a lánc hosszának) függvényében oligoalanin, illetve oligoglicin molekulákra. A viszonyítási alap minden esetben a nyújtott szerkezet. Elsőként az oligoalanin molekulákat jellemeztük, majd a kapott eredményeket összehasonlítottuk az oligoglicin esetén számítottakkal.

Oligoalanin struktúrák folding-termodinamikája

A β extended konformerhez viszonyított elektronikus energia-, entalpia-, entrópia- és szabadentalpiaváltozásokat a 4.3. táblázat tartalmazza. Minél hosszabb a lánc, annál jelentősebb az energetikai változás. A *folding* szabadentalpia-változása egészen az Ala₆ molekuláig pozitív, tehát nem kedvezményezett termodinamikailag. Ez az entrópia hatásának tulajdonítható, amelynek csökkenését a rövidebb láncok becsavarodása esetén a stabilizáló erők nem tudnak kompenzálni. Hosszabb oligopeptid láncokban a helikális szerkezetek kialakulása során felszabaduló energia nagy része (70-80 %) a rendezettség növelésére fordítódik, ezért relatíve kicsi a *folding* szabadentalpia-változása.

n	ΔE / kcal mol ⁻¹	ΔH / kcal mol ⁻¹	ΔS _{tot} / cal (mol K) ⁻¹	ΔG / kcal mol ⁻¹
1	1,80	1,88	0,31	1,79
2	0,86	1,10	-3,08	2,02
3	0,20	0,49	-6,45	2,41
4	-1,40	-0,83	-12,08	2,77
5	-3,27	-2,60	-15,01	1,88
6	-5,38	-4,53	-19,57	1,31
7	-7,77	-6,86	-21,48	-0,45
8	-10,28	-9,20	-27,35	-1,05
9	-13,01	-11,72	-31,06	-2,46
10	-15,81	-14,38	-33,74	-4,32
16	-33,93	-		
34	-92,28		3.40	20

4.3. táblázat Oligoalanin molekulák 310-helikális szerkezeteinek kialakulásával járó termodinamikai változások

Az energia és az entalpia hasonlóan változik a mérettel (4.12. ábra). A mérettel növekvő, nyújtott és helikális struktúrák közti hőkapacitáskülönbség miatt a két görbe közti különbség egyre nagyobb (10 alanin-egységre már 1,43 kcal mol⁻¹). A görbék lefutása jól közelíthető egy harmadfokú egyenlettel, egészen n = 10-ig. Hosszabb lánc esetén úgy tűnik, hogy az entalpia változása egyre inkább lineáris jelleget mutat. Ez összhangban van a hidrogénhidak hosszának csökkenésével, amely exponenciális jellegű (lásd 4.11. ábra). A H-hidak hosszának csökkenése extra stabilizációt ad a molekulának, ezért illeszthető a pontokra harmadfokú egyenes. A lánchossz növekedésével azonban egyre kisebb az ebből eredő extra stabilizáció, mivel egyre kisebb mértékben változnak meg a hidrogénhidak. Ezért az energia csökkenése a hosszabb oligopeptidek esetén egy bizonyos hossz után gyakorlatilag csak az új hidrogénhidak kialakulásának tulajdonítható, ezek erősségét tekinthetjük állandónak a lánchossz növekedésével.

A 4.13. ábra a *folding* szabadentalpia két komponensét mutatja a lánchossz függvényében. A két görbe különbsége adja a ΔG lánchossz-függését (4.14. ábra). Látható, hogy a *folding* entrópia a lánchossz méretével lineárisan csökken. Az entalpiagörbére illeszthető harmadfokú függvénynek x = 0-ban maximuma van.



4.12. ábra. Oligoalanin molekulák 310-helikális szerkezetének kialakulásával járó energia- és entalpiaváltozások, a lánchossz függvényében, ill. a két görbe közti különbség



4.13. ábra Az entalpia és entrópia hozzájárulásai az oligoalaninok folding szabadentalpiájához; az illesztés a számítások pontosságát, és a polimerizáció során érvényesülő additivitási elvet demonstrálja

A 4.14. ábrán a *folding* szabadentalpia látható a lánchossz függvényében. A szabadentalpia-görbének maximuma van, n = 3 és 4 között. A pontok szórása az entrópiagörbe szórásának tudható be. E szórás azért jön létre, mert a frekvenciaszámolás eredménye érzékeny a geometriára, és ezért pontosabb lenne *tight*

konvergenciakritériumot alkalmazni, viszont ez elviselhetetlenül megnövelné az optimizálás idejét ilyen nagy rendszereknél.



4.14. ábra Az oligoalanin molekulák folding szabadentalpiája a lánchossz függvényében

Oligoglicin struktúrák folding-termodinamikája

Az oligoglicin molekulák *foldingjának* tanulmányozásakor hasonló lefutású görbéket kaptunk a termodinamikai függvények lánchossz-függésére, viszont az energiagörbék kritikus pontjai, az entrópiagörbékre illesztett egyenesek meredeksége jelentősen eltér az alanin esetében tapasztaltaktól. A β *extended* konformerhez viszonyított energia-, entalpia-, entrópia- és szabadentalpia-változásokat a 4.4. táblázatban foglaltuk össze.

ΔE / kcal mol ^{.1}	ΔH / kcal mol ^{.1}	ΔS _{tot} / cal (mol K)-1	ΔG / kcal mol ⁻¹
2,01	2,22	-2,80	3,05
1,29	1,80	-9,06	4,50
1,08	1,78	-14,21	6,02
-0,31	0,69	-21,35	7,05
-2,02	-0,77	-29,19	7,93
-14,25	-11,63	-57,73	5,58
	ΔE / kcal mol ⁻¹ 2,01 1,29 1,08 -0,31 -2,02 -14,25	ΔE / kcal mol ⁻¹ ΔH / kcal mol ⁻¹ 2,01 2,22 1,29 1,80 1,08 1,78 -0,31 0,69 -2,02 -0,77 -14,25 -11,63	$\Delta E / \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta H / \text{ kcal mol}^{-1}$ $\Delta S_{tot} / \text{ cal (mol K)}^{-1}$ 2,012,22-2,801,291,80-9,061,081,78-14,21-0,310,69-21,35-2,02-0,77-29,19-14,25-11,63-57,73

4.4. táblázat Oligoglicin szerkezetek foldingja során fellépő termodinamikai változások

A glicin esetében a lánchossz függvényében ábrázolt *folding* entrópiagörbe (amelyre egyenes illeszthető) meredekebb, mint az alanin megfelelő görbéje, a *folding* entalpiagörbe pedig kevésbé meredeken csökken (4.15. ábra). E két hatás együttesen azt eredményezi, hogy e két görbe nem keresztezi egymást még 10 aminosavegységnél sem, így ebben az esetben is pozitív a *folding* szabadentalpia (4.16. ábra). Kijelenthető tehát, hogy az oligoglicin 3_{10} -hélixbe való csavarodása még 10 aminosavegység esetén sem kedvezményezett termodinamikailag. E jelenségben az entrópia csökkenése meghatározó szerepet játszik. Az 5-9 glicin egységre vonatkozó *folding* szabadentalpia-számolások folyamatban vannak, a részeredmények azt mutatják, hogy a szabadentalpia-függvény ebben a tartományban is a 4.16. ábrán látható görbével közelíthető.



4.15. ábra Oligoglicin molekulák 310-helikális szerkezetbe való alakulásának energia-, entalpia- és entrópiagörbéi, a lánchossz függvényében



4.16. ábra Oligoglicin molekulák folding szabadentalpiája a lánchossz függvényében

Egy tipikus fehérje *folding* szabadentalpiája -5 és -15 kcal mol⁻¹ között van [11]. Ez nem több, mint 2-3 hidrogénhíd-kötés energiája. Az oligopeptidek *foldingjának* lánchossztól függő szabadentalpia-görbéin (4.13. ábra - 4.16. ábra) látható, hogy a stabilizációs energia meredekebben csökken, mint az entrópia. Minél hosszabb a lánc, annál nagyobb a felszabaduló energia ($\Delta G_{folding}$ nagyobb negatív érték). Lehetséges, hogy egy adott méret felett a hidrogénhíd-kötések kialakulásával felszabaduló energiát nem tudja a molekula elég gyorsan szétoszlatni a belső szabadsági fokain (ill. szétszórni a környezetbe), így a lokalizálódott energia konformációs változást

idézhet elő. Ez lehet a magyarázata annak, hogy miért nem fordul elő fehérjékben 26-30 aminosav-egységnél hosszabb hélix.

Fontos hangsúlyoznunk azt, hogy minden számolás *in vacuo*, azaz oldószerhatás figyelembevétele nélkül történt. Kielégítő pontosságú oldószermodellek alkalmazása a molekulák geometriai optimizálására ma még nem lehetséges. Ennek ellenére módszerünk így is jó kiindulópontja lehet a további, oldószerrel való kölcsönhatásokat figyelembe vevő vizsgálatoknak, amelyek során talán megtalálható az út a protein *folding* teljes megértése felé.

4.6. 4.4.6. Reakciómechanizmusok felderítése

4.6.1. 4.4.6.1. Gyökös reakciók az atmoszférában

A propén reakciója hidroxilgyökkel

A szénhidrogének oxidációs mechanizmusának ismerete fontos szerepet játszik mind az égési melléktermékek képződésének csökkentésében, mind az üzemanyagcellákban lejátszódó parciális oxidáció megértésében [12, 13]. Különböző szénhidrogének atmoszférába történő biogén és antropogén emissziója szintén ismert jelenség [14].

A propén a tökéletlen égés egyik legfontosabb köztiterméke így megtalálható az útszéli légrétegekben [15], a biomassza tökéletlen égése során is keletkezik [16], valamint az Antarktisz vidékén az óceán élővilága révén is nagy mennyiségben kerül a légkörbe [17]. A légköri szénhidrogének nappali körülmények közötti kémiai lebomlásának első lépése az •OH gyökkel történő reakció [14] (l. a 2.3.7.2. alpontot is).

A propén + •OH reakció hőmérsékletfüggését az elmúlt 50 évben különböző kísérleti technikák felhasználásával széles hőmérséklet és nyomástartományban vizsgálták [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25] (4.17. ábra).



4.17. ábra A propén + •OH reakciórendszer kísérleti pontjai, illetve a számított teljes sebességi állandó (zölddel jelölve)

A propén + •OH reakciórendszer kinetikai szempontból is érdekes, hiszen az alacsony hőmérséklettartományban (T < 500 K) negatív hőmérsékletfüggést mutat (a reakció sebessége csökken a hőmérséklet növelésével), viszont magas hőmérsékleten a reakció hőmérsékletfüggése pozitív. Ez a nem Arrheniusi viselkedés összetett, többlépéses reakciómechanizmusra utal. Ennek a viselkedésváltásnak csak kvalitatív tárgyalása található meg az irodalomban [26], illetve a teljes kielégítő pontosságú potenciális energiafelület sem ismert.



4.18. ábra A propén molekula atomjainak jelölésrendszere (C_3H_6)

A propén molekula (C_3H_6 , 4.18. ábra) és •OH gyök közötti reakciókat (4.19. ábra) alapvetően kétféleképpen csoportosíthatjuk: egyrészt a reakció típusa szerint lehet hidrogén absztrakció (A), terminális (T), illetve nemterminális (NT) addíció. Másrészt csoportosíthatjuk őket a reakció mechanizmusa szerint is. Így lehetnek direkt (egylépéses), illetve lehetnek indirekt (többlépéses) mechanizmusúak. Ez utóbbi jelen esetben a reakciók egy úgynevezett reakció előtti komplex (van der Waals komplex) képződésén keresztül játszódnak le [27].



4.19. ábra A vizsgált teljes propén + •OH reakciórendszer

A direkt hidrogénelvonási reakciók esetében a leszakadó hidrogén atom kapcsolódhat az olefin kötést alkotó szénatomokhoz (A1a vagy A1b), esetleg a középső szén hidrogénje (A2):

I

$$CH_{3}CH=CH_{2} + \bullet OH \rightarrow CH_{3}CH=CH \bullet + H_{2}O$$

$$(A1a vagy A1b)$$

$$CH_{3}CH=CH_{2} + \bullet OH \rightarrow CH_{3}C \bullet = CH_{2} + H_{2}O$$

$$(A2)$$

Az allilhelyzetű hidrogén absztrakciója is bekövetkezhet. Ahogy az a későbbiekben bemutatásra kerül, ezen hidrogén elvonása lejátszódhat direkt ($A_{Dir}0$), illetve indirekt reakcióúton (R) + ($A_{Ind}0$) is:

$$CH_3CH=CH_2 + \bullet OH \rightarrow \bullet CH_2CH=CH_2 + H_2O$$

 $(A_{Dir}0)$
1

$$C\mathbf{H}_{3}CH=CH_{2}+\bullet OH \rightarrow C\mathbf{H}_{3}CH=CH_{2}\times\bullet OH (R)$$

$$C\mathbf{H}_{3}CH=CH_{2}\times\bullet OH \rightarrow \bullet CH_{2}CH=CH_{2}+\mathbf{H}_{2}O \qquad (A_{Ind}0)$$

Az •OH-addíciós reakciókról szintén ismert [27], hogy első lépése szintén a van der Waals komplex képződése (R). Ezt a lépést •OH-addíció alacsony gátmagasságú átmeneti állapota (TS) követi [27]. Terminális addíció esetén a keletkező termék a 1-propanol-2-il (1-hidroxi-prop-2-il) gyök:

T

$$CH_{3}CH=CH_{2}\times\bullet OH \to CH_{3}C\bullet HCH_{2}OH$$
(T0)

Nemterminális addíció terméke a 2-propanol-1-il (2-hidroxi-prop-1-il) gyök:

$$CH_{3}CH=CH_{2}\times \bullet OH \to CH_{3}CH(OH)C \bullet H_{2}$$
(NT0)

A nemterminális addíciót mutatja be a kattintásra megnyíló propén és •OH addíciós reakciója animáció (ugrás a forgatókönyvre). Habár a propén + •OH reakciórendszerrel számos elméleti munka foglalkozott [27, 28,29,30], ezek a cikkek többnyire a terminális és a nemterminális addíciók termékarányára összpontosítottak. Általában a többi reakcióút jelentőségét elhanyagolhatónak tekintették. Cvetanovic azt találta, hogy az addíciós reakcióutak közül 65 %-ban a terminális addíció dominál [31]. A közölt elméleti munkákban mind a MP2/6-31+G(d) [30], mind a MP4(SDTQ)/6-31G(d,p)//MP2/6-311G(d,p) [27] szinten számított eredmények a nemterminális reakciócsatornát mutatták kedvezményezettnek. Habár mindkét esetben hangsúlyozták, hogy mind az energia, mind pedig az entrópia különbsége meglehetősen kicsi a két addíciós csatorna átmeneti állapota között. Díaz-Acosta és munkatársai végül [28] Cvetanovic mérési körülményei között előforduló molekuláris oxigén jelentétével magyarázták az eltérést.

A bevezetőben említetteknek megfelelően a propén + •OH reakciórendszer termokémiájára vonatkozó alábbi kérdések vethetőek fel:

- 1. Milyen kvantumkémiai modell alkalmas a propén + •OH reakció termokémiájának nagypontosságú leírására?
- 2. Mi a reakciómechanizmust követnek a bemutatott reakciócsatornák? (Helyes-e feltételezni a direkt, illetve az indirekt allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciót?)
- 3. Milyen esetleges további reakciótermékek lehetségesek a propén + •OH reakció primer termékein kívül?

A következőkben a fenti kérdésekre keressük a választ.

Allilhelyzetű hidrogénelvonási reakciók

Az allihelyzetű hidrogénelvonási reakció sajátságai nem voltak ismertek az irodalomban. Mindemellett, az általában jól teljesítő B3LYP funkcionál segítségével ezen reakció átmeneti állapotát nem sikerült megtalálni. Így ezen reakció bizonyult szűk keresztmetszetnek a kvantumkémiai modell választására, ezért ezt használtuk a szóba jöhető kvantumkémiai modellek tesztelésére.

A különböző szinten optimált szerkezetek validálásához referencia módszerként a CCSD/6-31G(d) számítási szintet választottuk. Ez azzal indokolható, hogy a CCSD módszer teljesítőképessége és robosztussága jól ismert az irodalomban [32]. Másrészt nagyobb bázisméret választását az átmeneti állapot ellenőrzésére végzett numerikus frekvenciaszámítás gépidő igénye korlátozta.

Az első lépésben a reaktánsok, illetve a belőlük képződő van der Waals komplex szerkezetét határoztuk meg (4.20. ábra). A van der Waals komplex geometriai paraméterei közel azonosak a kiindulási molekulákban mértekéhez. Csak a C=C kötés nyúlt meg 0,003 Å-mel. Az •OH gyök hidrogénje a központi széntől 2,470 Å-re helyezkedik el, míg ez a távolság a terminális széntől 2,580 Å-nek adódott. Érdekességként elmondható, hogy amíg az etén és az •OH van der Waals komplexében az •OH merőlegesen áll a kettős kötésre [33], addig a propén esetében (4.20. ábra) az oxigén az egyik allil hidrogén (H_{abs}) irányába mutat, bár a H_{abs}…O távolság viszonylag nagy: 2,910 Å.



4.20. ábra A reaktáns molekulák, illetve a képződő van der Waals komplex (R) geometriája CCSD/6-31G(d) szinten. (A dőlttel jelölt értékek a kísérletileg meghatározott geometriai paraméterek)



4.21. ábra Direkt (A_{Dir}0) és indirekt (A_{Ind}0) átmeneti állapot szerkezetek CCSD/6-31G(d) szinten optimálva

Következő lépésként, az allilhelyzetű absztrakció átmeneti állapotát próbáltuk meghatározni CCSD/6-31G(d) szinten. Az átmeneti állapot (TS) keresése során két ilyen szerkezetet is sikerült találnunk (4.21. ábra). Ezeket első látásra csak az •OH gyök hidrogénjének orientációja különbözteti meg. Alaposabban szemügyre véve, az O···H_{abs} távolságok is kis eltérést mutatnak (0,004 Å). Szintén érdemes megjegyezni, hogy az O···H_{abs} távolság körülbelül 0.090 Å-mel hosszabb a C···H_{abs}-hoz képest mindkét TS esetén. Ha összevetjük ez az O···H_{abs} távolságot az •OH gyökben mért 0,984 Å távolsággal, akkor könnyen belátható, hogy az allilhelyzetű átmeneti állapotok reaktáns típusúak. Ahogy az a későbbiekben igazolásra kerül a két átmeneti állapothoz két eltérő mechanizmus tartozik, így a megkülönböztetésükre a direkt (A_{Dir}0) és indirekt (A_{Ind}0) elnevezést használjuk a továbbiakban.



4.22. ábra Az allilhelyzetű hidrogénelvonási reakció utáni komplex (PC0), illetve a reakció végtermékei (PA0) CCSD/6-31G(d) szinten optimálva. (A dőlttel jelölt értékek a kísérletileg meghatározott geometriai paraméterek)

A 4.22. ábra az allilhelyzetű hidrogénelvonás termékkomplexét (PC0) és a végtermékeit (PA0), az allilgyököt és a vízmolekulát mutatja. A PC0-ban a víz körülbelül 3 Å távolságban található a központi széntől, ami a komplex kis stabilitására enged következtetni.

A 4.20. ábra és a 4.22. ábra alkalmas a kísérletileg ismert geometriai paraméterek és a számított értékek összevetésére is. Mint látható, hogy a CCSD/6-31G(d) szinten optimált szerkezetek kevesebb, mint 0,013 Å-mel térnek el a kísérleti értéktől, ami szintén igazolja, hogy a CCSD/6-31G(d) jó referencia módszer. Így feltételezzük, hogy az átmeneti állapotok szerkezetére is jó eredményt szolgáltat.

Geometria

A HF, MP2 és számos DFT módszert tesztelendő, megpróbáltuk ezekkel reprodukálni az allilhelyzetű absztrakció átmeneti állapotának CCSD/6-31G(d) szinten meghatározott geometriáját. Az e módszerekkel számított O…H_{abs} és H_{abs}…C kötéstávolságokat hasonlítottuk össze a CCSD/6-31G(d) eredménnyel (4.23. ábra). A vizsgált módszerek közül, B3PW91 szélsőségesen reaktánstípusú átmeneti állapotot mutat. Hasonló a helyzet

a B1B95, B1LYP, MPW1PW91 és a PBE1PBE funkcionálok esetén is. A BH&H esetében a hiba moderált, bár az LYP funkcionállal kombinálva (BH&HLYP) a teljesítménye jelentősen javul és szinte azonosnak tekinthető a CCSD/6-31G(d) geometriával.



4.23. ábra Különböző DFT eljárásokkal, illetve HF, MP2 és QCISD optimált átmeneti állapotban mért két jellemző kötéshossz eltérése a CCSD értékétől. Minden esetben a báziskészlet 6-31G(d) volt

A HF módszerrel számolt geometriai paraméterek szerint átmeneti állapot szerkezete lazább, mint a CCSD szerkezet. A MP2 optimált átmeneti állapot a vizsgált módszerek közül a legkompaktabb, míg a QCISD geometria közel megegyezik a CCSD-vel meghatározott átmeneti állapottal. Ezután könnyen belátható, hogy az optimálásnál a BH&HLYP funkcionál tűnik a legalkalmasabbnak a számításigényes CCSD geometriák kiváltására.

Most vizsgáljuk meg, hogy miben tér el a korábban bemutatott két (direkt, illetve indirekt) allilhelyzetű Habsztrakciós átmeneti állapot egymástól. Ehhez az indirekt átmeneti állapot szerkezetből kiindulva, a (C-C)-H_{abs}-O dihedrális szöget 5°-onként elforgatva, a BH&HLYP/6-31G(d) potenciálfelület merev egydimenziós potenciális energiagörbéjét kell kiszámolnunk (4.24. ábra).



4.24. ábra BH&HLYP/6-31G(d) szinten számított rotációs potenciális energiagörbe a (C-C)-H_{abs}-O torziós szög körül. A_{ind}0 az indirekt, míg az A_{Dir}0 az indirekt átmeneti állapotot jelöli

Amíg az indirekt átmeneti állapot (A_{Ind}) az energiagörbe jól lokalizálható minimuma addig a direkt TS (A_{Dir} 0) pedig egy platón található a "rigid scan" miatt. Látható, hogy a 300° torziósszögnél a görbének maximuma van.

A teljes potenciál-felület különböző módszerekkel történő optimalizációja után a végső potenciál felületet a 4.25. ábra mutatja.



4.25. ábra Az entalpiadiagram a propilén-OH reakció kezdeti lépéseire UCCSD(T)/CBS//[5,5]-CASPT2/cc-p VTZ szinten számítva

A mért sebességi állandókkal kiváló egyezést mutató elméleti potenciál-felület becsült hibája 1 kJ/mol-nak felel meg, ami lényegesen kisebb, a mint a kísérleti eredményekkel elérhető 4-6 kJ/mol kémiai pontosság.

4.7. 4.4.7. Kémiai pontosság és kompozit eljárások

Ha célunk a minél pontosabb számítások minél gazdaságosabb kivitelezése, akkor ez a legtöbb esetben kompromisszumokra késztet. A lehetséges áthidaló megoldás, hogy a nagyobb rendszerek is számíthatóakká váljanak a kisebbeknél elérhető pontossággal, az ún. extrapolációs sémák alkalmazása összetett elméleti kémiai modellekben. Ez azt jelenti, hogy egyetlen nagyon igényes számítás helyett kevésbé igényesek sorozatát hajtjuk végre, majd ezekből – additivitást feltételezve – a különböző tényezők hozzájárulásait számítjuk ki az energiához, így becsülve a célul kitűzött szintet.

Ezért is kell az összetett elméleti kémiai modellek megadásakor definiálnunk a közelítő számításokat, hogy mit közelítenek; definiálnunk kell az empirikus paramétereket, és végül tesztelni a modellt, és a megbízhatóságát, előrejelző képességét valamiképp jellemezni. A következőkben néhány ismertebb, és a jelen dolgozat szempontjából fontos modellt fogunk ismertetni.

4.7.1. 4.4.7.1. A Gaussian módszerek

Pople és munkatársai általánosan eljárás sorozatot dolgoztak ki molekulák teljes energiájának számítására, elsősorban az első két periódus elemeire. Módszerüket Gaussian módszerek néven ismerik, 3 fő séma létezik (G1, G2, G3), illetve ezeknek számtalan módosítása. A közelítés első tagja a G1 [34], amely a következőképp épül fel:

- 1. Előoptimalizálás HF/6-31G(d) szinten.
- 2. Frekvenciaszámítás, és ZPE korrekció HF/6-31G(d) szinten és geometrián. A frekvenciák a 0,8929 értékkel skálázódnak a számítás során.
- 3. Egyensúlyi geometriák számítása MP2(full)/6-31G(d) szinten. A full jelölés arra utal, hogy az összes elektronra kiterjed a perturbáció. Ezek után több egyszerű energiaszámítás következik ennek a geometriának

a használatával. Az összes energiaszámítás "frozen core" közelítésen belül történik, vagyis csak a vegyérték elektronokkal dolgozunk.

- 4. Referenciaként MP4SDTQ/6-311G(d,p) energiát használunk, majd ehhez számolunk különböző additívan kezelt korrekciót.
- 5. Diffúz függvények figyelembe vételére a korrekció: E(MP4/6-311+G(d,p)) E(MP4/6-311G(d,p)).
- 6. Polarizációs függvények korrekciója: E(MP4/6-311G(2df,p)) E(MP4/6-311G(d,p)).
- 7. A négyszeresnél magasabb rendű gerjesztések figyelembe vétele: E(QCISD(T)/6-311G(d,p)) E(MP4/6-311G(d,p)).
- 8. "Higher Level Correction" (HLC): Spin párosított és párosítatlan elektronokra vonatkozó korrekció, amit úgy definiálunk, hogy a párosított spinnek korrekciója a H₂, a párosítatlanoké a H energiát adja vissza: E(HLC) = -019nα-0,595nβ, ahol n megfelelő indexű verziói az α és β spinű elektronokat jelölik, azzal a feltevéssel, hogy az előbbiből a maximális számú fordul elő a rendszerben. A számértékek mHartree-ban értendők.

Ha ezek után a 3. referenciához hozzáadjuk a 4-8. korrekciókat, akkor kapjuk a G1 közelítésbeli teljes energiát. A módszer pontossága a tesztrendszerek esetén 2-3 kcal/mol körül van [26].

A sorozat következő tagja a G2 [35] a G1 hiányosságait igyekszik korrigálni úgy, hogy a G1 energiához további additív tagokat ad hozzá, ezek a következők:

- 1. Az első korrekció azt a feltevést küszöböli ki, hogy a diffúz és polarizációs függvények additívak volnának: $\Delta_1 = \Delta(+2df) - \Delta(+) - \Delta(2df)$. Itt a jobb oldali különbségek MP2 számításokból adódnak, mindegyik különbség a következő alakú: E(MP2/6-311X) – E(MP2/6-311G(d,p)), ahol X a Δ -k utáni zárójelben specifikált, tehát rendre: X = +G(2df,p), +G(d,p), illetve G(2df,p).
- 2. További polarizációs függvényeknek megfelelő korrekció, a nem hidrogén atomok esetén harmadik d, a hidrogéneken pedig második p pályák figyelembe vételével: $\Delta_2 = E(MP2/6-311+G(3df,2p))-E(MP2/6-311+(2df,p))$.
- 3. A HLC korrekció kiegészítése. Ezúttal a HLC-t nemcsak a hidrogén atomhoz és molekulához illesztik, hanem egy nagyobb molekula halmaz adataihoz. Ennek megfelelően ez azt jelenti, hogy további 1.14 mHartree-t kell elektronpáronként hozzáadni a G1 energiához.

Az energiaszámítások itt is "frozen core" közelítéssel történtek. Ha az 1-3. korrekciókat a G1 energiához hozzáadjuk, akkor kapjuk a G2 energiát. A módszer gépideje viszonylag nagy, pontossága 1-1,5 kcal/mol körüli.

A G3 [36] elmélet jelentősen módosítja, és gyorsítja a G2 eljárást, a kitűzött pontosság 1 kcal/mol. A G3 módszer és a G1 (G2) 1., 2. és 8. lépése közös. A 3-6. lépésekben a bázist lecseréljük 6-31G(d) bázisra, és az összes korrekciót úgy végezzük, hogy ehhez a függvényhez adjuk a diffúz és polarizációs függvényeket. A G2-vel bevezetett korrekciókhoz képest a nem additivitási korrekciónál az MP2 számítások mellett is a 6-31G alapú bázisokat használjuk. A második korrekciónál pedig nem egyszerűen extra d és p függvényt adunk a bázishoz, hanem külön a G3-hoz kidolgozott bázist használunk (G3large), amely több polarizációs függvényt tartalmaz az első periódus elemeire és kevesebbet az elsőre. Szintén különbség, hogy ennél a MP2/G3large számolásnál nem használjuk a "frozen core" közelítést, vagyis a törzselektron korrelációt is figyelembe vesszük, nem úgy, mint a G1 és G2-nél. A G1/G2-höz képest további módosítás, hogy párosított és párosítatlan elektronokhoz rendelt HLC tagot ezúttal külön illesztették molekulákhoz, és külön atomokhoz, ami nagyobb flexibilitást jelent. Végül a G3 módszerbe újdonságként bekerült a spin-pálya korrekció kizárólag atomi rendszerekre. Ez utóbbit kísérleti értékekből, illetve néha elméleti számításokból nyerik. A G3 energia végeredményben egy QCISD(T)/G3large szintű számítást közelít meg, és a fenti egyszerűsödések miatt (bázis) viszonylag gyors is.

4.7.2. 4.4.7.2. CBS módszerek

A CBS (Complete Basis Set) [37] módszer a bázisok növelésének hatását igyekszik minél jobban figyelembe venni. Abból indulhatunk ki, hogy megfigyelhető, hogy az MP2 energia a bázisok legnagyobb mellékkvantumszámú komponensével lassan konvergál. Ennek javítására több megközelítés létezik, például kételektronos bázisok használata, illetve különböző extrapolációs sémák. Ha természetes pályákat használunk, akkor ezekből a lokalizált pálya párokból unitér transzformációval jól használható kételektronos bázisokat kapunk (párosított természetes pályák, PNO).

Az MP2 energiákat párkölcsönhatási energiák összegeként írhatjuk fel. Ezután vizsgálhatjuk ezeknek a renddel, és a bázis méretével való változását. A végtelen rendre extrapolált párkölcsönhatás esetén a bázis csonkításának hatása csökkenthető, ha a másodrendű pár kölcsönhatását a felhasznált konfigurációk szerint faktorozzuk. PNOk esetén a CBS limitet a párenergiák aszimptotikusan közelítik meg, a felhasznált bázisok számával fordított arányban áll a számított és a CBS párenergia különbsége, az arányossági tényező pedig függ a pályák közötti átfedés négyzetétől. A két hatás együtteséből a végtelen rend esetén is aszimptotikus függés jön ki. Ezért a CBS eljárás lényege, hogy meghatározott tartományban változtatjuk a bázisok számát, és ebből extrapolációt végzünk, majd a legnegatívabb eredményt választjuk ki, mint a CBS becslését másodrendben. A magasabb rendű tagokat a konfigurációfüggő faktorral becsüljük meg. A CBS ezeken kívül empirikus tagokat is tartalmaz, így például a spin kontaminációs tagot, amely a szennyeződés mértékével egyenesen arányos korrekciót ad az energiához. Alkalmaznak továbbá az átfedési integrál négyzetével arányos korrekciót, például ezt a CBS/ANPO modellben atomizációs energiákra illesztették, hogy a számításokat méretkonzisztensé tegyék. A CBS-4 modell a CBS-2-n alapul, amely másodrendű korrekcióval dolgozik.

A CBS-4 felépítése a következő:

- 1. UHF/3-21G(*) geometriai optimalizálás.
- 2. UHF/3-21G(*) frekvenciaszámítás skálázva.
- 3. Single point számítások: UHF módszerrel az 1-3 periódusra a következő bázisokkal: 31+G(p), 6-311+G(2df), 6-311+G(3d2f).
- 4. CBS-2 MP2 korrekció a következő bázisokon (1-3. periódus): 31G[†], 6-31+G[†], 6-31G[†].
- 5. MP4(SDQ)/6-31G számítások a magasabb rendű korrekciók figyelembe vételére.
- 6. Empirikus korrekciók, pl. spin korrekció.

A **CBS-Q** modell ehhez képest QCI számításokkal növeli a magasabb rendű korrekciót, illetve nagyobb lépést használ:

- 1. MP2(FC)/ $6-31G^{\dagger}$ geometriai optimalizálás (FC = frozen core).
- 2. UHF/6-31G[†] frekvenciaszámítás skálázva.
- 3. Törzslektron korreláció figyelembe vétele a Mulliken töltésektől függően a Na atom esetén.
- 4. Energiaszámítások UHF-fel a következő bázisokkal (1-3 periódusra): 311+G(2p), 6-311+G(2df), 6-311+G(3d2f).
- 5. CBS-2 MP2 korrekció a következő bázisokon (1-3. periódus): 311+G(2p), 6-311+G(2df), 6-311+G(3d2f).
- 6. MP4(SDQ)/6-31G(d(f),d,p) számítások a magasabb rendű korrekciók figyelembe vételére.
- 7. $QCISD(T)/6-31+G^{\dagger}$ számítások az ötödrendűnél magasabb konfigurációk figyelembe vételére.
- 8. Empirikus korrekciók, pl. spin korrekció.

Mind a két módszer 1-2 kcal/mol pontossággal dolgozik, a CBS-4 módszer viszonylag gyors, míg a CBS-Q nagyobb pontossága miatt csak kisebb rendszerekre használható.

4.8. 4.4.8. Kvantumkémiai szoftverek, segédprogramok

A számítások elvégzésére, kiértékelésére számos szoftver áll rendelkezésünkre. Ezek közül kettőt emelünk ki, a GaussView és a Gaussian programokat.

A GaussView tulajdonképpen a Gaussian számára íródott segédprogram, mellyel könnyedén építhetjük meg kezdeti geometriánkat, sőt az input fájlokat is egyszerűen megadhatjuk.

A 4.26. és 4.27. ábrákon láthatók a szén tetraéderes és a vas oktaéderes kiindulási geometriái. Mivel a vegyértékeket, a koordinációs helyeket a program automatikusan hidrogénatomokkal adja meg, így az első

esetben máris megkaptuk a metán molekulát, míg a másik esetben egy fiktív "FeH₆" egységet hoz létre számunkra.



4.26. ábra A szén tetraéderes geometriája (a metánmolekula)

Ele Edit View	v Çalcul İ Xal gment	late 8	esults	- Wi - 4	ndov ↓ ≯	45 H	jelp								
Current Frag	gnert:								5 6	1 4	-	3	< 1	0.0-	× 5 0 5 4 7 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10
														iton Oc	ahadal
													5	-	ತ್ರ
Select Element		_	-	-			÷.			-	-	2	2		GIMIVI - New
H			x	Bq										He	
Li Be			Second 1						8	C	N	0	F	Ne	
Na Mg				_					Al	Si	Ρ	S	CI	Ar	
K Ca Sc	Ti V	Çr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb Sr Y	Zr Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	d.	Xe	
Cs Ba La	Hf Ta	W	Re	Os	łr.	Pt	Au	Hg	п	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr Ra Ac	Rf Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
Ce	Pr Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Th	PaU	Np	Pu	Am	Cm	Bk	CI	Es	Fm	Md	No	4			
Select Iron Fragme	ert					-			-	_			-	-	
Atom -F		Fe C			1	1100	1	Fr C		E.	-	1	11	15	Data Star Barrow

4.27. ábra A vas oktaéderes geometriája

A következőkben egy teljes geometria-optimálás menetét mutatjuk be a metanol példáján keresztül.

Először az oxigén négy vegyértékű formáját, azaz a vízmolekulát hozzuk létre (4.28. ábra), majd a víz egyik hidrogénjét egy szén tetraéderes formájára cseréljük, s máris kész a metanol kiindulási szerkezete (4.29. ábra és 4.30. ábra).



4.28. ábra Az oxigén négyvegyértékű formája, a víz molekula



4.29. ábra Az oxigén négy vegyértékű formája, a vízmolekula és a kiválasztott szubsztituens



4.30. ábra A szubsztitúciót követően kapott metanolmolekula

A 4.31. ábrán látható, hogyan olvasható le a kezdeti szerkezet OH-csoportjának kötéstávolsága.

[2])

4.31. ábra A metanolmolekula kezdeti O-H kötéstávolsága

A számításhoz szükséges input fájlt egyszerűen megszerkeszthetjük, amint az a 4.32. ábrán látható. A módszer (method) alatt szinte minden lényeges paramétert megadhatunk (elméleti szint, bázis, töltés, spinállapot), míg a számítás jellegét (geometriaoptimálás, energia-, frekvenciaszámítás) a "job type" alatt tudjuk bevinni.

ar CrussVew 109	
Ele [dt Yew Convert Prouts Windows Belp 10 (1) 24 [Convert Color	() 는 석 는 19 19 2 2 1 이 1 1 주 X 17 1 6 1
G1.M1.V1 - Gaussian Calculation Setup	1
Tile: metanol Keywork: If apt N/G-31g(d) geom-connectivity Danno (M-4: 0.1	1 G1M1V1 - D/wetanol /M11gp/g/
Job Type Method Title Link 0 General Guess NBO FECT Solution	
Mukleyer ONOM Model Method: Ground State w Hatee-Fock w Default Spn w Base Set: 6-315 w w (d w , w) Overge: 0 Spn: Singlet w	- And
Additional Keywords:	

4.32. ábra A metanol molekula geometriaoptimálásának input fájl előállítása

A 4.33. ábrán a már optimált szerkezetet láthatjuk, mely mindössze négy SCF ciklus után konvergált. Az ábrán jól láthatóak az OH-csoport atomi töltései, valamint a kötéstávolságok. A változás mindössze 1,5 %-os. Ebből is látható, hogy a programba bevitt kezdeti paraméterek kisebb molekulákra egészen jó értékek.



4.33. ábra A metanolmolekula geometria-

optimálásának output fájljából kinyerhető legfontosabb információk

A 4.34. ábrán a metanol szén-oxigén kötés menti rotáció energiaprofilja látható. A H–O–C–H diéderes szögek egyikét kiválasztva – jelen esetben 10°-os léptetésekkel – térképeztük fel a forgást. Természetesen a fedő állásban a legnagyobb az energia értéke, így ezt a szerkezetet kiválasztva keressük meg az átmeneti állapotot, melynek imaginárius frekvenciája a kattintással elindítható metanol1 és metanol2 animáción látható (ugrás a forgatókönyvre).



4.34. ábra A metanol szén-oxigén kötés menti rotáció energiaprofilja

Magát a számítást a Gaussian programmal végeztük. John Pople és mtsai 1970-ben mutatták be a kvantumkémiai számításokra kifejlesztett programot, melynek neve a számítás alapötletéből származik. A Gauss-függvényeken alapuló számítás rendkívül nagy előrelépés volt a Slater-függényekhez képest, az előbbiek matematikai "jó tulajdonságai" miatt.

A programcsomag szinte minden számítási típust tud kezelni: a molekulamechanikát, a szemiempirikus-, a HF-, a DFT-, a csatolt klaszter, a többtest perturbációs, vagy épp az ONIOM-módszereket.

Az eddig számításokkal (geometriaoptimálás, PEH (reakcióút) feltérképezése, átmeneti állapot keresése és a stacionárius pontok azonosítása) kapcsolatos parancsokról könnyen áttekinthető leírást találhatunk a Gaussian honlapján [38, 39].

A rotáció feltérképezésének inputja látható a 4.35. ábrán. A parancssort követően, melyben megadjuk az elméleti szintet, illetve a számítás jellegét, szükséges egy címet megadni, majd a töltést és a multiplicitást. Ezt követően jelen példában *Z-mátrix* koordinátákkal adtuk meg a kezdeti atom-konfigurációt. Ennek első részében a hat atom látható, majd a kötések, a szögek és a diéderes szögek, és azok előtt azon atomok számozása, melyekkel definiáljuk az adott paramétert. A második részben pedig a kezdeti értékek nagysága látható. A koordinátákat követően pedig azon diéderes szöget meghatározó atomok sorszáma, amit változtatunk (s - scan), a változtatások száma (12), illetve a lépésköz (10.0 - 10°)

Schk=metan	ol mod.chk					
%mem=500mb	-					
\$nproc=1						
<pre># opt=(mod)</pre>	redundant, maxcycle=5)	hf/6-31	.g (d)			
metanol						
0 1						
0						
н	1	B1				
C	1	B2	2	A1		
H	3	B3	1	A2	2	D1
H	3	B4	1	A3	2	D2
н	3	в5	1	A4	2	D3
B1	0.94632357					
B2	1.39927299					
B3	1.08103397					
B4	1.08741230					
B5	1.08741080					
Al	109.42858616					
A2	107.18287496					
A3	112.01610664					
A4	112.01717052					
D1	179.94847437					
D2	-61.26740984					
D3	61.16480499					

4.35. ábra Az etanol rotációjának feltérképezésére megírt input fájl

Természetesen ezen kívül is számos ismert és elismert kvantumkémiai programcsomag létezik, melyeket bizonyos (speciális) tulajdonságokra jobb eredményeket adhatnak [40].

Az interneten egyes részletesebb információ is hozzáférhető, néhány hivatkozást javaslunk, amelyekkel az elindulást segítjük [41, 42, 43, 44, 45]. A fejezetben előforduló fogalmak és levezetések részletesebb, pontosabb megértését magyar nyelvű szakkönyvek, disszertációk is segíthetik [46, 47, 48, 49].

5. 4.5. Az animációk és videók forgatókönyve

Propén és •OH addíciós reakciója - animáció

A hidroxilgyök a propén nem-terminális helyzetű C-atomjára addícionálódik egy erősen exoterm folyamat során. Az átmeneti állapot környékén jól látható, amint az sp² konfigurációjú középső C-atom sp³ konfigurációra vált át. Eközben a C=C kettőskötés megnyúlása mellett elveszíti π -kötés jellegét. Az animációhoz tartozó reakció energiaprofilját az alábbi diagram mutatja.



4.36. ábra Propén és OH addíciós reakciója – energiaprofil

A metanol szén-oxigén kötés menti rotációja - első animáció és második animáció

A metanol egyik H–O–C–H diéderes szögét kiválasztva térképeztük fel a rotációt, melynek során 10°-os lépésközt alkalmaztunk. Természetesen azt találtuk, hogy fedő állásban a legnagyobb az elektron-energia értéke, vagyis egy maximumot mutat az energiaprofil. A maximumhoz tartozó szerkezetből kiindulva kerestük meg az átmeneti állapotot, melynek azonosítása a frekvencia-analízissel történt. A rotáció átmeneti állapotához tartozó imaginárius frekvenciából származtatott animációkban a két szélső állapot a nyitott térállás (minimum), melyek a fedő térállású formán (átmeneti állapot) keresztül alakulnak egymásba.

Az első animáción a metanol molekuláját a "végéről", olyan szögből látjuk, ahonnan az oxigén- és a szénatom (rendre piros és nagy szürke gömb) egymással fedő állásban van. A második animáción az előzőhöz képest ~90°-kal eltérő irányból, "oldalról" látható a molekula. Az első animáción a nyitott és a fedő térállás egyaránt jól kivehető, a hidrogénatomok (kis szürke gömbök) helyzetváltozásai viszont mindkét animáción jól megfigyelhetőek.

6. 4.6. Feladatok

Kattintásra Moodle-környezetben tesztfeladatokat oldhatunk meg.

7. 4.7. Jelölések

Ĥ: Hamilton- (teljes energia) operátor

 \varPsi a rendszert leíró hullámfüggvény

E: a rendszer teljes mechanikai energiája

∇ : Nabla operátor

M: atommag tömege

Z: atommag töltése

r: az elektron magtól való távolsága

R: a mag-mag kötéstávolság

 \hat{T}_{e} : az elektron kinetikus energia operátora

 \hat{T}_n : az atommag kinetikus energia operátora

 \hat{V}_{en} : az elektron-mag potenciálisenergia operátora

 \hat{V}_{ee} : az elektron-elektron potenciálisenergia operátora

 \hat{V}_{nn} : a mag-mag potenciálisenergia operátora

V_{eff}: effektív egyelektronos potenciális energia

 Φ : próbafüggvény

 χ : egyelektronos hullámfüggvény

 \hat{f} : Fock-operátor

 η^{GTO} : Gauss típusú bázis

N: normalizáló faktor

x, y, z: térkoordináták

l, *m*, *n*: a pályák alakját és irányát megadó paraméterek

ζ: a bázis méretét meghatározó paraméter

r: a bázis sugara

λ: perturbációs paraméter

 ρ : elektronsűrűség

F: erő

- k: erőállandó
- v: frekvencia

 μ : redukált tömeg

8. 4.8. Irodalom

[1] P. W. Atkins, Fizikai kémia I-III, 6. kiadás, Budapest: NTK, 2002.

[2] K. Nagy: Kvantummechanika, Budapest: NTK, 2000.

[3] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, vol. 56, p. 2257, 1972., b) J. D. Dill and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, vol. 62, p. 2921, 1975., c) M. M. Francl, W. J. Petro, W. J. Hehre et al. *J. Chem. Phys.*, vol. 77, p. 3654, 1982., d) V. Rassolov, J. A. Pople, M. Ratner et al. *J. Chem. Phys.*, vol.109, p. 1223, 1998.

[4] a) T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys., vol. 90, p. 1007, 1989., b) D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys., vol. 100, p. 2975, 1994., c) T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys., vol. 90, p. 1007, 1989., d) D. E. Woon and T. H. Dunning, Jr. J. Chem. Phys., vol. 98, p. 1358, 1993.

[5] D. Voeth, J. G. Voeth, Biochemistry, Wiley, 1990.

[6] Y. Wang, K. Kuczera, "Multidimensional Conformational Free Energy Surface Exploration: Helical States of Alan and Aibn Peptides," *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, pp. 5205-5213, 1997.

[7] J. Tirado-Rives, D. S. Maxwell and W. L. Jorgensen, "Molecular dynamics and Monte Carlo simulations favor the .alpha.-helical form for alanine-based peptides in water," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, pp. 11590-11593, 1993.

[8] R. R. Hudgins and M. F. Jarrold, "Helix Formation in Unsolvated Alanine-Based Peptides: Helical Monomers and Helical Dimers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, pp. 3494-3501, 1999.

[9] R. Improta, V. Barone, K. N. Kudin et al. "The conformational behavior of polyglycine as predicted by a density functional model with periodic boundary conditions," *J. Chem. Phys.*, vol. 114, pp. 2541-2549, 2001.

[10] R. Improta, V. Barone, K. N. Kudin et al. "Structure and conformational behavior of biopolymers by density functional calculations employing periodic boundary conditions I. The case of polyglicine, polyalanine and poly- α -aminoisobutyric acid in vacuo," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 3311-3322, 2001.

[11] T. E. Creighton, "Proteins (2nd edition)", Freeman, 1992, pp. 309-325.

[12] C. A. Taatjes, N. Hansen, A. McIlroy et al. "Enols Are Common Intermediates in Hydrocarbon Oxidation," *Science*, vol. 308, 1887-1889, 2005.

[13] J. A. Miller, M. J. Pilling and J. Troe, "Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions," *Proc. Combust. Inst.*, vol. 30, pp. 43-88, 2005.

[14] D. Poppe, T. Brauers, H.-P. Dorn et al. "OH-initiated degradation of several hydrocarbons in the atmosphere simulation chamber SAPHIR," *J. Atmos. Chem.*, vol. 57, pp. 203-214, 2007.

[15] W. Y. Tsai, L. Y. Chan, D. R. Blake et al. "Vehicular fuel composition and atmospheric emissions in South China: Hong Kong, Macau, Guangzhou, and Zhuhai," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 6, pp. 3281-3288, 2006.

[16] D. R. Blake, T. W. Smith, T. Y. Chen et al. "Effects of biomass burning on summertime nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian wetlands,", *J. Geophys Res. Atmospheres*, vol. 99, pp. 1699-1719, 1994.

[17] K. A. Read, A. C. Lewis, R. A. Salmon et al. "OH and halogen atom influence on the variability of nonmethane hydrocarbons in the Antarctic Boundary Layer," *Tellus B*, vol. 59, pp. 22-38, 2007.

[18] R. Atkinson and J. N. Pitts Jr., "Rate constants for the reaction of OH radicals with propylene and the butenes over the temperature range 297–425 °K ," *J. Chem. Phys.*, vol. 63, pp. 3591-3595, 1975.

[19] H. W. Biermann, H. W. Harris and J. N. Pitts, "Photoionization mass spectrometer studies of the collisionally stabilized product distribution in the reaction of hydroxyl radicals with selected alkenes at 298 K," *J. Phys. Chem.*, vol. 86, pp. 2958-2964, 1982.

[20] R. H. Smith, "Rate constant for the gaseous reaction between hydroxyl and propene," J. Phys. Chem., vol. 87, pp. 1596-1600, 1983.

[21] G. P. Smith, P. W. Fairchild, J. B. Jeffries et al. "Laser pyrolysis/laser fluorescence studies of high-temperature reaction rates: description of the method and results for hydroxyl + methane, propane, and propylene," *J. Phys. Chem.*, vol. 89, pp. 1269-1278, 1985.

[22] F. P. Tully and J. E. M. Goldsmith, "Kinetic study of the hydroxyl radical-propene reaction," *Chem. Phys Lett.*, vol. 116, pp. 345-352, 1985.

[23] R. R. Baldwin, M. W. M. Hisham and R. W. Walker, "Elementary reactions involved in the oxidation of propene: Arrhenius parameters for the reaction HO2+C3H6=C3H6O+OH," 20th International Symposium on combustion 1984.; Proceedings of the Combustion Institute Pittsburg, vol. 20, pp. 743-750, 1985.

[24] T. Spangenberg, S. Kohler, B. Hansmann et al. "Low-Temperature Reactions of OH Radicals with Propene and Isoprene in Pulsed Laval Nozzle Expansions," *J. Phys. Chem. A.*, vol. 108, pp. 7527-7534, 2004.

[25] R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox et al. Summary of Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry Web Version February 2006. [Online]. Available: http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/

[26] R. Atkinson, "Gas-Phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds," J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph No. 2,1994.

[27] J. R. Alvarez-Idaboy, I. Diaz-Acosta and A. Vivier-Bunge, "Energetics of mechanism of OH-propene reaction at low pressures in inert atmosphere," *J. Comp. Chem.*, vol. 19, pp. 811-819, 1998.

[28] I. Diaz-Acosta, J. R. Alvarez-Idaboy and A. Vivier-Bunge, "Mechanism of the OH-propene-O2 reaction: An ab initio study," *Int. J. Chem. Kin.*, vol. 31, pp. 29-36, 1999.

[29] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, A. Vivier-Bunge, "A Quantum Chemical and Classical Transition State Theory Explanation of Negative Activation Energies in OH Addition To Substituted Ethenes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, pp. 3715-3720, 2000.

[30] C. Selcuki and V. Aviyente, "An ab initio study of the formation of alkoxy radicals by reactions of simple alkenes with the OH radical," *J. Mol. Model*, vol. 7, pp. 398-407, 2001.

[31] R. J. Cvetanovic, 12th International Symposium on Free Radicals Laguna Beach, CA, 1976.

[32] E. F. C. Byrd, C. D. Sherrill and M. Head-Gordon, "The Theoretical Prediction of Molecular Radical Species: a Systematic Study of Equilibrium Geometries and Harmonic Vibrational Frequencies," *J. Phys. Chem. A*, vol. 105, pp. 9736-9747, 2001.

[33] C. Sosa and H. B. Schlegel, "Calculated barrier heights for OH + C2H2 and OH + C2H4 using unrestricted Moeller-Plesset perturbation theory with spin annihilation," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 109, pp. 4193-4198, 1987.

[34] J. A. Pople, M. Head-Gordon and D. J. Fox, "Gaussian- 1 theory: A general procedure for prediction of molecular energies," *J. Chem Phys.*, vol. 90, pp. 5622-5629, 1989.

[35] L. A. Curtiss, K. Ragavachari, G. W. Trucks et al. "Gaussian- 2 theory for molecular energies of first- and second- row compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 94, pp. 7221-7230, 1991.

[36] L. A. Curtiss, K. Ragavachari, P. C. Redfern et al. "Gaussian-3 (G3) theory for molecules containing first and second-row atoms," *J. Chem. Phys.*, vol. 109, pp. 7764-7776, 1998.

[37] J. W. Ochtersky, G. A. Peterson and K. B. Wiberg, "A Comparison of Model Chemistries," J. Am. Chem. Soc., vol. 117, pp. 11299-11308, 1995.

[38] Gaussian 09 user's reference, Opt, The official Gaussian website. [Online]. Available: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_opt.htm

[39] Gaussian 09 user's reference, Freq, The official Gaussian website. [Online]. Available: http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/k_freq.htm

[40] *List of quantum chemistry and solid-state physics software*, Wikipedia. [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/List_of_quantum_chemistry_and_solid-state_physics_software

[41]R. F. W. Bader, *An Introduction to the Electronic Structure of Atoms and Molecules*, McMaster University, Department of Chemistry and Chemical Biology. [online]. Available: http://www.chemistry.mcmaster.ca/esam/Chapter_7/section_1.html

[42] *Hydrogen Schrodinger Equation*, Hyperphysics. [Online]. Available: http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/hydsch.html#c2

[43] Hydrogen-like atom, Citizendium. [Online]. Available: http://en.citizendium.org/wiki/Hydrogen-like_atom

[44] H. B. Schlegel, *Potential energy surfaces, Model chemistries, Asking the right questions*. Department of Chemistry, Wayne State University. [Online]. Available: http://www.chem.wayne.edu/~hbs/chm6440/PES.html

[45]T. Veszprémi and M. Fehér, A kvantumkémia alapjai és alkalmazása, Budapest: Műszaki Könyvkiadó, 2002.

[46] G. Kovács, "Vízoldható foszfint tartalmazó ródium- és ruténium-katalizátorok működési mechanizmusának vizsgálata", PhD dissertation, University of Debrecen, Debrecen, 2005.

[47] G. I. Csonka, "Az elektronkorreláció szerepe a kémiában. A sűrűségfunkcionál elmélet alkalmazásai," DSc dissertation, Budapest 1997. Available: http://web.inc.bme.hu/csonka/csg/mtadr/

[48] *Kémiai Nobel-díj, 1998. Kvantumkémia: Lombik helyett számítógép?* Sulinet. [Online]. Available: http://www.sulinet.hu/eletestudomany/archiv/1999/9902/kvantum/kvantum.htm

[49] G. Fogarasi Géza and P. Szalay, "Kémiai Nobel-díj, 1998. Számítógéppel a molekulák nyomában", *Természet Világa*, vol. 130, no. 3, March 1999, pp. 113-119. [Online]. Available: http://www.termeszetvilaga.hu/tv99/tv9903/nobel.html

5. fejezet - A felületi kémia elmélete és legújabb eredményei

Bányai István

DE TTK KI Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék

banyai.istvan@science.unideb.hu

Kiss Éva

ELTE Kémiai Intézet

kisseva@chem.elte.hu

A bevezető fizikai-kémiai kurzusokban a többfázisú rendszerek analízise a Gibbs-féle fázistörvényben csúcsosodik ki, amelynek levezetésében felhasználják a legalapvetőbb termodinamikai elveket és egy könnyen megérthető és alkalmazható tételhez jutnak. E tétel mindaddig érvényes, míg el nem gondolkodunk azon, hogy mi a helyzet a fázisok – eddig figyelembe nem vett – határfelületein.

Wolfgang Paulitól, a neves elméleti fizikustól (fizikai Nobel-díj, 1945) idézik sokat a következő kijelentést, illusztrálandó a felületi jelenségek bonyolultságát: "Az isten megteremtette a fázist, az ördög bevezette a fázishatárt" (God made the bulk; the surface was invented by the devil). Fejezetünk célja az, hogy megmutassa: a termodinamikai megfontolások továbbvihetők a határfelületek leírása érdekében, ám nem egyszerűen, így néhány újabb axióma kimondása is szükségessé válik.

Arra törekszünk tehát, hogy a mesterképzésben résztvevő hallgatóknak bemutassuk a határfelületek termodinamikai leírásának lehetőségeit, nehézségeit és szépségeit. A következőket nem tankönyvnek szántuk, hanem inkább gondolatébresztőnek. Ezért van az, hogy nem egyfajta látásmód szerint vezetjük végig az olvasót a tárgykör igen széles spektrumán, hanem néhány fontos jelenséget igyekszünk több szemszögből megvilágítani, biztatva a hallgatókat arra, hogy saját gondolataikat és látásmódjukat is tegyék próbára.

Nagyon fontosnak érezzük, hogy az olvasó lássa, hogy mint minden tudomány, a határfelületeké is igen fontos dolgok megismeréséhez vezetett, illetve egy teljesen új technológia kifejlődéséhez vezet. Az élő rendszerek létezésének alapja a határfelületek jelenléte. Meg kell ismerni a létező biológiai határfelületek tulajdonságait, amiből orvosi és gyógyszerészeti alkalmazások következnek. Az implantátumok sikeres beillesztése a testbe ezeknek az ismereteknek az egyenes következménye. A nanotechnológia térhódítása sem más, mint olyan új anyagok, szerkezetek létrehozása, amelyekben a határfelület döntő módon befolyásolja a viselkedést.

A fejezet megértéséhez szükség van a termodinamikai potenciálfüggvények ismeretére, átismétlésére. Ehhez a legkézenfekvőbb forrás a jegyzet 1. fejezete , illetve az alapozó fizikai-kémiai kurzus anyagának újraolvasása. Hasznos lehet az alapképzésben hallgatott kolloidika tananyag felfrissítése (amennyiben volt ilyen). A BSc-képzésből igényelt alapismereteket jórészt lefedik például a következő munkák is: [1], [2], [3], [4].

A fejezet végén néhány olyan forrást is megjelöltünk, amelyek hasonló módon vagy másképpen, de bővebben tartalmazzák az általunk leírtakat, megkönnyítve ezzel a megértést. A feladatokban igyekeztünk a mindennapi életünk, tevékenységünk során megfigyelhető jelenségeket megmutatni.

1. 5.1. A legfontosabb határfelületi jelenségek

1.1. 5.1.1. A határfelület fogalma

A határfelületek mindenhol jelen vannak. Elég, ha csak az emberi testre gondolunk, vagy éppen ételeinkre vagy a körülöttünk lévő mikro- és makrovilágra. A határfelület nem mindig befolyásolja döntően a rendszer tulajdonságait, de olykor hatással van az utóbbiakra, olykor pedig éppenséggel meghatározója a rendszer viselkedésének. Nagyon fontos ipari példa a kontaktkatalizátorok esete, vagy éppenséggel a tüdőben, az alveoliban levő "monomolekulás folyadékréteg" összetétele, ami élet és halál kérdése lehet. Mint arra az 5.4. szakaszban kitérünk, napjaink vezető technológiáinak az egyike, a nanotechnológia sok alkalmazása a megnövekedett fajlagos felület jelenlétének eredménye.

Mint a tudomány történetében sok más, a határfelületek jelentőségének felismerése sem új keletű. Benjamin Franklin híres kísérlete rá a bizonyíték, amely után leírta, hogy egy teáskanálnyi olaj, "talán 2000 m²-nyi" vízfelületen is szétterül [5].

Két homogén fázis találkozási síkjában létezik egy véges vastagságú réteg, ahol az intenzív sajátságok jelentősen változnak, ahogyan az egyik fázisból a másikba átlépünk. Ezt a réteget **felületnek** vagy **határfelületnek** nevezzük. Valójában a "határfázis" lenne a legjobb elnevezés, de a magyar szaknyelvben "határréteg" honosodott meg. A határfelületek lehetnek fluid (G-L, L-L) és nem fluid (G-S, L-S, S-S) határfelületek. A sűrűség változását a határfelületen az 5.1. ábra mutatja egy kétfázisú folyadék–gáz rendszerben. A határrétegben azonban nem mindig monoton az intenzív sajátságok változása, hanem szélsőértéket is mutathat, mint azt a felületaktív anyagoknál megtanultuk.



5.1 ábra A sűrűség változása egy pohár folyadékban az edény aljától mért távolság függvényében

1.2. 5.1.2. A felületi feszültség koncepciója

A tapasztalatok azt mutatják, hogy a határfelületeken lévő molekulák energiája nagyobb, mint a tömbfázisban, azaz amennyiben lehetséges (nincs kinetikai gát) egy rendszer határfelületének csökkenése a spontán folyamat. A határfelületek létrejötte és stabilitása a **felületi feszültség** fogalmának bevezetésével írható le. Ha egy rendszerben határfelület van, akkor ez a rendszer szabadentalpiájához minden bizonnyal hozzájárul, méghozzá a határfelület nagyságától függően:

$$G = \gamma A + \text{egyebek},$$
 (5.1)

ahol G a rendszer szabadentalpiája, γ a felületi feszültség és A a felület (határfelület). Stabilis határfelület kialakulásához a $\gamma > 0$ feltétel szükséges, hiszen a határfelület csökkenése a kedvezményezett folyamat állandó hőmérsékleten és nyomáson. Ha negatív volna, akkor a határfelület spontán növekedne és a végén az adott fázis feloldódna a másikban. A szételegyedő folyadékokban a határfelületi energia éppenséggel csökken, mert csökken a határfelület nagysága, azaz stabilis határfelület kialakulása akkor lehetséges, ha a felületi feszültség pozitív. Az is látható az (5.1) egyenletből, hogy a felületi energia csökkenése, mint termodinamikailag kedvező folyamat az adszorpció oka, amint azt később elemezzük. Az (5.1) egyenletből a felületi feszültség definíciója következik, mint egységnyi felület létrehozásához szükséges izoterm reverzíbilis munkavégzés, állandó nyomáson,

$$\left(\frac{\partial \gamma}{\partial A}\right)_{T,p,n} = \gamma.$$
 (5.2)

A jegyzetben külön törekedtünk arra, hogy az adott jelenséget leíró törvényeket a fizika legkülönbözőbb módszertanai szerint vezessük le, rámutatva egyrészt azok egyenértékűségére, másrészt pedig illusztráljuk a lehetséges különböző gondolkodásmódokat, a termodinamikai és mechanikai látásmódot.

1.3. 5.1.3. A felületi feszültség eredete

A felületi feszültség koncepció magyarázatot ad igen sok fontos jelenségre. Ilyen például az, hogy miért tapad össze a nedves haj a levegőn és miért terjed szét a víz alatt, de ezzel magyarázható, hogy miért lehetnek hosszú ideig állandóak a nagy fajlagos felületű kolloid diszperziók. Ugyancsak ezzel a koncepcióval lehet értelmezni a szilárd felületek nedvesíthetőségét, ami a festék- és mosószeriparban, illetve a mosás és tisztítás technológiájában játszik igen nagy szerepet.

A felületi feszültség molekuláris eredetét az 5.2. ábra mutatja be: a határfelületen nagyobb energiájú molekulák helyezkednek el, és a határfelület csökkenése e molekulák arányának csökkenését jelenti. Az ábra jobb oldalán pedig a mechanikai definíció vonalábrája látható, *a felületi feszültség a felületben, a felület egységnyi vonaldarabján ható, arra merőleges erő (F)*.



5.2. ábra A felületi feszültség molekuláris eredete és mechanikai vázlata

A felületi feszültséget, mint mechanikai erőt a Dupré-kísérlettel (5.3 ábra) szemléltethetjük, amely egyúttal megmutatja a kapcsolatot a munka és az erő segítségével megadott definíciók között. A kísérletben a megnyújtott folyadékhártyát (folyadékmembránt) elengedve az – a felületi feszültség keltette erő miatt – összehúzódik és befelé rántja a drótkeret mozgó szárát. Valójában két folyadékhártyáról van szó, amelyek körbefogják a keret álló és mozgó szárát (lásd 5.3 ábra).



5.3. ábra A Dupré-kísérlet elölnézetből és oldalnézetből továbbá gumihártya megnyújtása; 1: folyadékhártya;
2: drótkeret mozgatható szára; F: a felületi feszültségből származó összehúzó erő, független a hártya hosszától (x); F_g: gumihártya (szalag) megnyújtásakor ébredő összehúzó erő, függ a hártya (szalag) hosszától (x)

A kísérlet figyelmes tanulmányozása során rájöhetünk a gumihártya és a folyadékhártya viselkedése közötti különbségre. Vizsgáljuk a mozgatható keretre, mint *L* hosszúságú vonaldarabra ható erőt. Mivel a folyadékhártya két felülete (az alsó és a felső) szerkezete *nem* változik a nyújtás során, a visszahúzó erő mindig ugyanakkora, nem nő a mozgó keret kifelé mozdításával, azaz a folyadékhártya hosszával. A gumihártya esetében viszont a visszahúzó erő nő a mozgó keret kifelé mozdításával, azaz a gumihártya hosszával. A munkavégzés dW = Fds, a két folyadékhártya által kifejtett erő a mechanikai definíció szerint $F = 2\gamma L$, így a munkavégzés d $W = 2\gamma L ds$. A 2*L*ds nem más mint a d*A* felületnövekedés (a 2-es szorzó ezúttal is a két hártya miatt van), így d $W = \gamma dA$, és mivel a változás reverzíbilis és *T*, *p* és *n* állandó (W = dG) belőle az (5.1) egyenlet következik. A felületi feszültség molekuláris természetét is magyarázza a Dupré-kísérlet animációja (ugrás a forgatókönyvre).

1.4. 5.1.4. A Laplace-nyomás (kapilláris nyomás)

A felületi feszültség a környezetünkben sok esetben könnyen megfigyelhető, de akár rejtőzködhet is, azaz nem mindig egyszerű felfedezni, akár egyszerű jelenségekben sem. Ilyen jelenség a kapilláris nyomás, vagy Laplacenyomás, amit Young írt le kvalitatív formában 1804-ben és Laplace matematikai formában [6].

Amint az (5.1) egyenlet mutatja, a stabilis felület az adott körülmények között a lehető legkisebb. Kisméretű objektumok esetében a minimális felület kialakulása annak "görbülésével" képzelhető el. Ilyenek a folyadékcseppek, a buborékok folyadékban (a belső fázis gáz/gőz, a külső fázis folyadék ún. ab fázisszerkezet),

illetve a légbuborékok (belső fázis telített gőz, folyadék réteg, majd megint telített gőz, ún. aba fázisszerkezet). Az állítás az, hogy ha két fázis között a határfelület görbült, akkor annak két oldalán a nyomás különböző, a homorú oldalon (r > 0) nagyobb, és a

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \tag{5.3}$$

egyenlettel írható le a nyomáskülönbség. Ennek egyszerű kísérleti igazolása például az, hogy ha egy levegőbuborékot fenn akarunk tartani egy folyadékban, akkor nagyobb nyomást kell alkalmazni, mint a külső légnyomás (fújni kell a buborékot). Az ok az, hogy a külső légnyomás és a hidrosztatikai nyomás egyensúlya mellett a gőz-folyadék határfelület csökkenése (a buborék összeesése) irányába hat a felületi feszültség. Az ebből eredő befelé irányuló erőt *is* kell ellensúlyoznunk a levegő befújásával.



5.4. ábra Tájékoztató vázlat a Laplace-nyomás levezetéséhez

A Laplace-nyomás levezetéséhez vegyünk egy folyadékcseppet egy szilárd felületen, (5.4. ábra) amely legyen gömbsüveg alakú, és gondoljuk azt, hogy ez legyen mechanikai egyensúlyban, ami azt jelenti, hogy minden pontjában a ható erők egymással egyenlők[7]. Ez ebben az esetben két erőt jelent. Az egyik az α és β fázisban lévő nyomás (p_{α} és p_{β}) különbségéből adódik (Δp) és a gömbsüveg minden pontján a felületre merőleges $F(\Delta p)$. A másik erő a felületi feszültség. Ez definíciószerűen a felület egységnyi vonaldarabjára arra merőlegesen a felületben ható erő. A gömbsüveg bármely pontján ez zérus (egyensúly!), kivéve azt a körvonalat, ahol a szilárd felületet eléri azaz, a gömbsüveg kerületén $F(\gamma)$. Az előbbi erő a *z* tengely mentén felfelé "húzza" a vízcseppet, az utóbbi pedig ennek hatását az egyensúlyban éppen kiegyenlíti.

Számítsuk ki először a "felfelé húzó" erőt! Egy adott dA felületen az erő ΔpdA , és ennek a z tengely irányú komponense pedig $\Delta pdA\cos\Phi$ ahol Φ a felület normálisának a z tengellyel bezárt szöge (5.4. ábra, B rész). Azonban az 5.4. ábra B részéből az is kiderül, hogy $dA\cos\Phi$ egyúttal a dA gömbfelületdarabnak a szilárd felületre eső projekciója. Így a z tengely irányába ható összes erő:

$$F_z^{\Delta p} = \Delta p \sum dA = \Delta p r_c^2 \pi.$$
(5.4)

A felületi feszültségből származó ellenerő kiszámítása a következő módon történhet. Ez az erő egy dl vonaldarabon γdl , és iránya érintőleges a gömbsüveg felületére a kerület vonalában (5.4. ábra, A rész). A *z*-irányú komponense $\gamma dl \cos\theta$. A θ a gömbsüveg szilárd felülettel érintkező körfelületének sugara (r_c) és a teljes gömb sugara (r) által bezárt szög. Ennek magyarázata az, hogy az 5.4. ábra jobb oldalán az r_c szakasz és r szakasz által bezárt szög merőleges szárú szöge az $F(\gamma)$ irányának és a z tengelynek, $\cos q = r_c/r$. Így a "lefelé húzó" $F(\gamma)$ *z*-irányú komponense:

$$F_{\gamma}^{z} = -\gamma \sum \left(\delta l\right) \frac{r_{c}}{r} = -\gamma \left(2r_{c}\pi\right) \frac{r_{c}}{r} = -\frac{2\gamma r_{c}^{2}\pi}{r}.$$
(5.5)

A negatív előjel azt illusztrálja, hogy ellentétes a Laplace-nyomásból adódó erővel. Egyensúly esetén a két erő összege éppen zérus, azaz:

$$\frac{2\gamma r_c^2 \pi}{r} = \Delta p r_c^2 \pi$$

(5.6)

amiből éppen az (5.3) egyenlet következik.

1.5. 5.1.5. A buboréknyomás

A Laplace-nyomás akár könnyen észrevehető formában, akár rejtetten minden olyan jelenségben megtalálható, amely a görbült felületekkel kapcsolatos. A buboréknyomás esetére az 5.5. ábra segítségével alkalmazható a termodinamikai levezetés[8].



5.5. ábra A buboréknyomás értelmezése

Egyensúlyi folyamatban történt térfogatváltozás során, ha a szabadentalpia változik az egyfelől a Laplacenyomásból származó $-\Delta p dV$ térfogati munkából adódik és a felület megnövekedéséből származik: γdA . A térfogatváltozás $dV=4r^2\pi dr$ a felület növekedése $dA=4r^2\pi-4(r-dr)^2\pi$. A szabadentalpia megváltozása:

$$\mathrm{d}G = -\gamma [4r^2\pi - 4(r-\mathrm{d}r)^2\pi] + \Delta p4 \qquad (5.7)$$

amiből egyszerű átrendezéssel az (5.3) egyenlet következik.

1.6. 5.1.6. A kapillárisemelkedés

A kapillárisemelkedés talán a legismertebb jelenség, ami mögött a Laplace-nyomás felfedezhető. Az 5.6. ábra szemügyre vételével alkalmazzunk a szokásostól egy kissé különböző megfontolást a jelenség magyarázatára. A levegő/üveg határfelületi feszültség jóval nagyobb, mint a poláros víz és az üveg közötti határfelületi feszültség. Ennek következtében a levegő/üveg határfelület csökken, aminek következtében víz/üveg határfelület növekszik. Ez úgy következik be, hogy a víz felkúszik az üvegre, és víz/levegő határfelület pedig görbült lesz. Hogy milyen magasra, az attól függ, hogy az üveghez legközelebb eső első vízmolekula réteg mennyi további vizet tud megtartani. Az ehhez szükséges erő a felületi feszültség. A kapilláris külső oldalán is észlelhető a jelenség, azonban ez magasság kicsi, mert nagy tömegű vizet kell megtartani. A belső részen azonban h igen nagy is lehet, mert csak kapilláris belsejében lévő vizet kell tartani, és ugyanolyan tömeghez ill. térfogathoz nagyobb magasság tartozik.



5.6. ábra A kapillárisemelkedés jelensége

A kapilláris kerülete mentén ható z-irányú erő: $2r\pi\gamma\cos\theta$, ahol θ a meniszkusz és a kapilláris fala között bezárt szög (piros színű vonal, és a szög szokás szerint a folyadékban mérendő) és r a kapilláris sugara. A felemelt folyadék tömege $r^2\pi\hbar\Delta r\gamma$, ahol Δr afolyadék levegőhöz viszonyított sűrűsége és g a nehézségi gyorsulás. A kapilláris emelkedés kiszámítása:

$$\gamma 2r\pi\cos\theta = \Delta\rho ghr^2\pi, \ h = \frac{2\gamma}{r}\frac{\cos\theta}{\Delta\rho g}.$$
 (5.8)

Látható, hogy minél nagyobb a Laplace-nyomás, annál magasabbra emelkedik a folyadék a kapillárisban. Ha a meniszkusz domború, akkor *r* negatív, tehát lesüllyed a folyadék.

Az (5.8) egyenletben észrevehető a Laplace-nyomás, az 5.7. ábra pedig mutatja, hogyan lehet észrevenni a kapillárisban [9]. A víz felkúszása egy görbült felületet hozott létre. E felület alatti pontban (B) a nyomás kisebb, mint felette (A) ahol a légnyomás hat (*p*), éppen a Laplace nyomással. A kapilláris vízbemerülési pontján (C) a nyomás megegyezik a légnyomással, de az éppen $p-2\gamma/r + \Delta r\gamma h$. Azaz ebből $2\gamma/r = \Delta r\gamma h$, amiből (5.8) következik.

Természetesen termodinamikai úton is levezethető a kapillárisemelkedés, ha a következő meggondolások szerint elvégezzük a szabadentalpia-analízist [8]. Az alapvető oka a kapillárisemelkedésnek az, hogy $\gamma_{sG} > \gamma_{sL}$, ahol SG a szilárd/gáz(gőz), míg az SL index a szilárd/folyadék határfelületet jelenti. Amint a rendszer egyensúlyba kerül, a szabadentalpia változása (egyensúlyi, ideális folyamatokban) a magasság változásával zérus, azaz d*G*/d*h* = 0 ahol a *G* a rendszer teljes szabadentalpiája. A rendszer szabadentalpiájának megváltozása, ha *egyensúlyi folyamatban* d*h* magasságváltozás történik:

$$\frac{\mathrm{d}G}{\mathrm{d}h} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}h} \left(\pi r^2 h \rho g_{2}^{h} - 2r \pi h \left(\gamma_{SG} - \gamma_{SL} \right) \right) = 0.$$
(5.9)



5.7. ábra A kapilláris emelkedés értelmezése a nyomásokkal

Az (5.9) egyenlet jobb oldalán a zárójel első tagja a helyzeti energia (mgh/2), és azért szerepel benne a h magasság fele, mert a h (egyensúlyi) magasságú folyadékoszlopnak itt van a tömegközéppontja. A zárójel második tagja az üveg/víz és levegő/víz határfelületek megváltozásából adódó munkavégzés. Az (5.9) egyenletből a magasságra a következő egyenlet adódik:

$$h = \frac{2(\gamma_{SG} - \gamma_{SL})}{\Delta \rho g r} = \frac{2\gamma_{LG}}{r} \frac{\cos \theta}{\Delta \rho g},$$
(5.10)

ami azonos az (5.8) egyenlettel, ha figyelembe vettük az alapozó fizikai kémiában megismert Young-egyenletet ($\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}\cos\theta$). Fontos megjegyezni azt, hogy a Laplace-nyomást és a görbült felületek gőznyomását ne keverjük, de azt is, hogy a gyökere az utóbbinak is a Laplace-nyomás.

1.7. 5.1.7. A görbült felületek gőznyomása

A görbült felületek gőznyomásának kiszámításához is több kiindulási lehetőségünk van, de most induljunk ki a fizikai kémiából megtanult tételből, amely gőznyomás nyomásfüggését írja le. Ismeretes, hogy kémiai potenciál nyomással való változásából a moláris térfogat kiszámítható:



5.8. ábra A görbült felületek p_{g} gőznyomásának kiszámításhoz; r a görbületi sugár, p_{g} és p_{g}^{*} a gőznyomások, p a külső nyomás

Amennyiben az 5.8. ábra szerinti két edényben lévő folyadékok egyensúlyban vannak, akkor igaz rájuk, hogy a két fázis kémiai potenciálja azonos, illetve a megváltozásuk is, ha valamely külső változó megváltozik, de a rendszer egyensúlya megmarad (pl. az 5.8. ábra vázolta bal oldali helyzetből reverzíbilisen a jobb oldaliba jutunk):

$$\mu(g) = \mu(l); \quad d\mu(g) = d\mu(l) = d\mu$$
(5.12)

Az (5.11) egyenletből következik, hogy

$$d\mu(l) = V_M(l)dp, \quad d\mu(g) = V_M(g)dp =$$
(5.13)

feltételezve, hogy a gőz tökéletes gázként viselkedik. A sík felületen igaz az, hogy $p = p_g^*$ hiszen egyensúlyban van a folyadék és a gőz. Alkalmazzunk Δp nyomáskülönbséget, azaz a nyomás változzék $p + \Delta p = p_g^* + \Delta p$ -re. Mekkora lesz vajon a gőznyomás? Ennek kiszámításához használjuk fel az (5.12) és (5.13) egyenlőségeket:

$$\frac{RT}{p} \mathrm{d}p = V_M(l) \mathrm{d}p.$$
(5.14)

Az új egyensúlyi állapot elérése az (5.14) egyenlet bal oldalán a p_g új gőznyomás elérését jelenti a p_g^* kezdeti állapotból, a jobboldalon pedig p_g^* kezdeti állapotból a $p_g^*+\Delta p$ új külső nyomás elérését. Azaz integrálnunk kell a két állapot között, amelyet a megfelelő nyomásokkal jellemzünk, mindkét oldalon:

$$\int_{p_{g}^{*}}^{p} \frac{p_{g}^{*} + \Delta p}{P} \int_{p_{g}^{*}}^{p} \frac{dp}{RT} \int_{p_{g}^{*}}^{p} dp \Rightarrow \ln \frac{p}{p_{g}^{*}} = \frac{V_{M}^{(1)}}{RT} \Delta p.$$
(5.15)

Ha a Δp nyomáskülönbség abból adódik, hogy a felület görbületi sugara A-ről *r*-re változott, akkor $\Delta p = 2\gamma/r$ (azaz a Laplace-nyomás), míg a gőznyomás pedig p_{ε}^{r} -re változik:

$$\ln \frac{p_g^r}{p_g^*} = \frac{V_M 0}{RT} \frac{2\gamma}{r}.$$
 (5.16)

Ez pedig nem más, mint a nevezetes Kelvin-egyenlet a görbült felületek tenziójára, amit az alapozó fizikaikémiai kurzusokon már megtanultunk [7].

1.8. 5.1.8. A görbült felületek jelentősége

A görbült felületek szerepe igen nagy a mindennapi életünkben. A következő fejezetekben, a biológiai határfelületek és a nanotechnológia kapcsán, utalunk is rá, most csak felsorolásszerűen idézünk fel néhányat. A növények táplálkozása, a táplálék a talajból való felszívódása a hajszálcsövesség jelenségén alapszik. A verejtékezés testünket hűtő hatásában is van szerepe a görbült felületeknek. A forrkő hatása, az egyenletes forrás elérése is igen fontos a mindennapi analitikai kémiai gyakorlatban, de az energetikai iparban is. A kisbabák "hasfájóssága" a rossz szopási technika miatt a hasukban keletkező levegőbuborékok Laplace-nyomásából adódik, és ennek ismeretében szüntethető meg (*infacol*). A tüdő tenzidek és hatásmechanizmusuk felismerése is a fizika jelentős közreműködése volt a koraszülöttek fulladásos halának lecsökkentésében (Infant respiratory distress syndrome, IRDS).

Az adszorpció során nagy szerepe van a kapilláris kondenzációnak, az ipari szárítási folyamatokra gondolhatunk ebben az esetben. A nanotechnológia is alkalmazza a görbült felületek különleges sajátságait. A görbült felületek gőznyomásának ismeretében az izoterm átkristályosodás (nagyobb kristályok kialakulása idővel) jelensége is érhetővé válik, mert a görbült felületeken az oldékonyság is nagyobb.

2. 5.2. Az adszorpció

2.1. 5.2.1. A határfelületek termodinamikai mennyiségei

Az I. főtétel, munka, belső energia, entalpia

A határfelületek kialakulásának feltétele legalább két fázis jelenléte, amelyek általában α és β jelűek. Általános esetben a munkavégzés egy kétfázisú rendszerben a térfogatok, a határfelület és az anyagmennyiség változásából adódhat (a rendszer nincsen külső tér hatása alatt, a szimbólumok pedig a fizikai kémiában szokásos jelentéssel bírnak):

$$\mathbf{d}w = -p^{\alpha}\mathbf{d}V - p^{\beta}\mathbf{d}V + \gamma \mathbf{d}A + \sum_{i} \mu_{i}\mathbf{d}n_{i}$$
(5.17)

A rendszer belső energiájára (U) az I. főtétel alapján, reverzíbilis változás során:

$$dU = dq + dw = TdS - p^{\alpha}dV - p^{\beta}dV + \gamma dA + \sum_{\alpha}$$
(5.18)

Az entalpia (*H*) definíció egyenlete a két fázisra $H = U + p^{\alpha} V^{\alpha} + p^{\beta} V^{\beta}$, amiből

$$dH = T dS + V^{\alpha} dp^{\alpha} + V^{\beta} dp^{\beta} + \gamma dA + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}$$
(5.19)

azaz az I. főtétel entalpiával kifejezett formájához jutunk.

A II. főtétel

Állandó hőmérsékleten és nyomáson a második főtétel szerint a G szabadentalpia változása fejezi ki az egyensúly feltételét, amely szerint az "egyensúlyi (reverzíbilis) folyamatokra" dG = 0. A szabadentalpia változása bekövetkezhet a hőmérséklet, a nyomás (bármely *a* és*b* vagy egyéb fázisban) a felület és az anyagmennyiség változásával, azaz:

$$\mathbf{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n,A} \mathbf{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n,A} \mathbf{d}p + \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)_{p,T,n} \mathbf{d}A$$
(5.20)

és a fizikai kémiából ismert parciális deriváltak segítségével:

$$\mathbf{d}G = -S\mathbf{d}T + V^{\alpha}\mathbf{d}p^{\alpha} + V^{\beta}\mathbf{d}p^{\beta} + \gamma\mathbf{d}A + \sum_{i}\mu_{i}\mathbf{d}r$$
(5.21)

Felmerülhet a kérdés, hogy miért emeljük ki az α és β fázisra a pV szorzatot, hiszen az anyagmennyiségek is különbözők a két fázisban, tehát az (5.17) egyenlet negyedik tagját is kettéválaszthattuk volna. Ennek praktikus oka van, mert mint az előző fejezetből kiderült, egyensúlyi rendszerekben *a két fázis nyomása különböző lehet* (Laplace-nyomás), ami a felületek görbülésének, és a felületi feszültségnek tudható be. Az adszorpció tárgyalásánál majd negyedik tagot is két tagra bontjuk, sőt egy harmadik tagot is bevezetünk ebbe az összegbe.

2.2. 5.2.2. Az adszorpciós réteg modelljei

Az adszorpció meghatározható úgy, hogy valamely *anyagféleség koncentrációja nagyobb vagy kisebb lesz az egyensúlyban határfelületen, mint a tömbfázisban.* Más szavakkal azt is lehet mondani, hogy bekövetkezte során csökken az adszorbens felülete, így a felületi energia is. Egy határfelületet tartalmazó kétfázisú rendszer három részre osztható, és a rendszer bármely extenzív tulajdonsága (*B*), így három részből tehető össze

$$B = B^{\alpha} + B^{\beta} + B^{\sigma}, \tag{5.22}$$

ahol σ a határfelületet (határréteget) jelenti [7].

Két modellt szoktak tárgyalni az alapozó könyvek. Az egyik az ún. *felületi fázis modell*. Ebben az esetben két matematikai felületet rajzolnak. Az egyik felület az a fázis felől van, és oda kerül, ahol az intenzív sajátságok

éppen elkezdenek változni, a másik ugyanígy, csak a β fázis felől. A két matematikai felület között egy meghatározott vastagságú határfelületi fázis van, a σ , és minden zavaró hatás ide van "begyűjtve". A másik megközelítés a felületi feszültséghez hasonlít és *felületi többlet modellnek nevezzük*. Egyetlen matematikai határfelületet gondolunk el a két fázis között, aminek a vastagsága zérus. Az intenzív sajátságokat eddig a felületig mind az α , mind a β fázisban azonosnak tekintjük a tömbfáziséval. Ezt nevezzük **modell felületnek** ami különbözik a **valós felülettől.** Az extenzív sajátságokban (*B*, amelynek intenzív párja legyen például *b=B/V*) fellépő különbséget többletmennyiségnek nevezzük a következők szerint:

$$B_{\rm t\,\ddot{o}bblet} = B^{\sigma} = B_{\rm val\,\acute{o}di} - B_{\rm m\,o\,dell}.$$
(5.23)

Egyetlen extenzív sajátság, a térfogat *természetesen kivétel*, mert a határfelület térfogata zérus, így $V = V^{\alpha} + V^{\beta}$ ill. $V^{\sigma} = 0$.

Egy példán mutatjuk be a modellt, az extenzív mennyiség legyen az n anyagmennyiség, amelynek a megfelelő intenzívje a c = n/V koncentráció. A modellrendszerben az anyagmennyiség, és egy általános extenzív mennyiség (a jobb oldali egyenletek mindig a *B* általános extenzívre vonatkoznak) így írható:

$$n_{i\text{modell}} = c_i^{\alpha} V^{\alpha} + c_i^{\beta} V^{\beta}, \qquad B_{\text{modell}} = b^{\alpha} V^{\alpha} + b^{\beta}$$
(5.24)

A megfelelő többletmennyiségek (5.23) szerint:

$$\boldsymbol{n}_{i}^{\sigma} = \boldsymbol{n}_{i,\text{valódi}} - \left(\boldsymbol{c}_{i}^{\alpha}\boldsymbol{V}^{\alpha} + \boldsymbol{c}_{i}^{\beta}\boldsymbol{V}^{\beta}\right); \qquad \boldsymbol{B}^{\sigma} = \boldsymbol{B}_{\text{valódi}} -$$
(5.25)

Azaz, összemérjük a rendszert és benne ismerjük az *i*-edik anyag valós n_i mennyiségét, majd meghatározzuk ezt (pl. fotometriásan) mind a két fázisban, és ami "hiányzik" arról azt mondjuk, hogy az adszorpciós rétegben van.

2.3. 5.2.3. A határfelület kijelölése

Definiáljuk a felületi többletkoncentrációt a következő módon:



5.9. ábra A koncentráció változása a z koordináta függvényében. A folytonos görbe alatti terület a valós anyagmennyiséget jelenti; két modell van feltüntetve a kék (BD) vonal és a piros (JH) vonalakkal határolva; ha

a határfelület BD akkor a határfelületi többlet anyagmennyiség a *P* terület (függőleges csíkozás) és az *N* terület (vízszintes csíkozás) különbsége

Az 5.9. ábra mutatja, annak jelentőségét, hogy hol jelöljük ki a határfelületet. Ha a kék BD vonalat választjuk, akkor az a-fázisban n_i értéke az ABDC területtel, míg a b-fázisban a DEFG területtel adható meg. Lényegesen különböznek ezek az anyagmennyiségek a valós mennyiségektől, amely a folytonos vonal alatti területtel arányos a BD vonaltól balra és jobbra. A felületi többletmennyiség $n_i = P - N$, azaz pozitív adszorpció van. Ha a piros szaggatott vonalra (JH) tolnánk el a határfelületet, akkor negatív adszorpció lenne. *Azaz nagyon fontos, hogy hol jelöljük ki a határfelületet, és ebben meg kell állapodnunk*. Vegyük például az etanol-víz elegy és a levegő határfelületét, ahol tudjuk, hogy az etanol felületi koncentrációja nagyobb, mint a tömbfázisból következne. De e tényt kétféle módon fogalmazhatjuk meg: az etanol adszorpciója pozitív, vagy úgy, hogy a vízé negatív.

Gibbs javasolt egy kényelmes és jól használható konvenciót. Jelöljünk ki egy komponenst fő komponensnek (legyen ez A), és határfelületet ott állapítsuk meg, ahol ennek a felületi többletkoncentrációja éppen zérus, $\Gamma_A = 0$. *Ezt nevezzük a Gibbs-féle megosztó felületnek*. (A magyar név forrása: [10]. Az 5.9. ábra értelmében ilyen határfelület mindig található, jelentősége az, hogy modellfüggő mennyiségekből modellválasztástól független termodinamikai mennyiséget definiáltunk. A Gibbs-féle megosztó felület az 5.9. ábra BD és HJ vonalai közé esik, arra a helyre, ahol a görbe alatti területek megegyeznek.

A másik konvenció ennél kissé bonyolultabb, jelentősége abban van, hogy a Gibbs-konvenció hasznosságát igen jól illusztrálja. Itt is válasszuk A-t fő komponensnek. A-nak és bármely *i*-edik komponensnek az adszorpció miatti felületi többletmennyiségét a következő egyenlet adja meg (5.25) szerint:

$$n_{A}^{\sigma} = n_{A \text{val} \acute{\text{od}}i} - c_{A}^{\alpha} V + \left(c_{A}^{\alpha} - c_{A}^{\beta} \right) V^{\beta};$$

$$n_{i}^{\sigma} = n_{i,\text{val} \acute{\text{od}}i} - c_{i}^{\alpha} V + \left(c_{i}^{\alpha} - c_{i}^{\beta} \right) V^{\beta}.$$
(5.27)

Fejezzük ki, és elimináljuk a jobb oldalról a megosztó felülettől egyedül függő V^{β} -t, és így már csak a két felületi anyagmennyiség ($n_{A^{\sigma}}$, n_{i}^{σ}) függ a megosztó felület pozíciójától, de a kapott (5.28) egyenletnek a bal oldala is összességében független:

$$n_{i}^{\sigma} - n_{A\left(c_{A}^{\sigma} - c_{A}^{\sigma}\right)}^{\sigma} = n_{i,\text{val}\,\text{ódi}}^{\sigma} - c_{i}^{\alpha}V - \left(n_{A\text{val}\,\text{ódi}} - c_{A}^{\alpha}V\right)$$
(5.28)

A bal oldalt elosztva a felület *A* nagyságával egy ugyancsak a megosztó felülettől független mennyiséget kapunk amit nevezzünk el Γ_i^{A} -nak, az *i*-edik komponens relatív adszorpciójának *A*-hoz képest. Rendezzük át az (5.28) egyenletet beleírva az (5.26) szerinti definíciót:

$$\frac{n_i^{\sigma}}{A} - \frac{n_A^{\sigma}}{A} \frac{(c_i^{\alpha} - c_i^{\beta})}{(c_A^{\alpha} - c_A^{\beta})} = \frac{n_{ivsl6di}^{\sigma} - c_i^{\alpha} V}{A} - \frac{(n_{A,vsl6di} - c_A^{\alpha} V)}{A} \frac{(c_i^{\alpha} - c_i^{\beta})}{(c_A^{\alpha} - c_A^{\beta})},$$

$$\Gamma_i^{A} = \frac{n_i^{\sigma}}{A} - \frac{n_A^{\sigma}}{A} \frac{(c_i^{\alpha} - c_i^{\beta})}{(c_A^{\alpha} - c_A^{\beta})},$$

$$\Gamma_i = \frac{n_{ivsl6di}^{\sigma} - c_i^{\alpha} V}{A},$$

$$\Gamma_A = \frac{n_{A,vsl6di}^{\sigma} - c_A^{\alpha} V}{A}.$$
(5.29)

Majd az (5.29) egyenletfüzért összevonva kapjuk, hogy:

$$\Gamma_i^A = \Gamma_i - \Gamma_A \frac{\langle c_i^a - c_i^\beta \rangle}{\langle c_A^a - c_A^\beta \rangle}.$$
(5.30)

A $\Gamma_A = 0$ Gibbs-koncepciót felhasználva azt láthatjuk, hogy az *i*-edik komponens relatív adszorpciója éppen annak felületi többlet koncentrációjával egyezik meg:

$$\Gamma_i(Gibbs) = \Gamma_i^A.$$
(5.31)

Így az adszorpció leírásakor csak az *i*-edik komponens felületi többletkoncentrációjával kell számolnunk, azaz Gibbs konvenciója rendkívül hasznos [7].

2.4. 5.2.4. Az adszorpciós izoterma

Az adszorpció jelenségét rendszerint úgy tanulmányozzák, hogy az egyensúlyi aktivitást mérik, és a bemért teljes anyagmennyiség felhasználásával számítják ki a megkötött anyagmennyiséget. Ha a felületet ismerjük, akkor ebből a felületi többletkoncentráció is kiszámítható. A méréseket adszorpciós izotermák formájában reprezentálják, a felületi többletmennyiséget (koncentrációt) az egyensúlyi koncentráció függvényében ábrázolva. Az adszorpciós izotermák leírására többféle közelítés létezik, ami annak tudható be, hogy a Gibbstől származó termodinamikai leírásból kapott izoterma egyenletben egy nem ismert függvénykapcsolat van.

Az adszorpciós izoterma levezetésekor induljunk ki abból, hogy egy kétfázisú rendszer belső energiája:

$$U = U^{\alpha} + U^{\beta} + U^{\sigma}. \tag{5.32}$$

A felületi belső energiára természetesen ugyanazok az összefüggések érvényesek, mint általában, azaz (5.18) szerint

$$\mathrm{d}U^{\sigma} = T\mathrm{d}S^{\sigma} + \gamma\mathrm{d}A + \sum_{i}\mu_{i}\mathrm{d}n_{i}^{\sigma}. \tag{5.33}$$

Természetesen a pdV tagok kimaradnak, hiszen, mint azt kifejtettük, a térfogatokat az α és a β fázishoz rendeltük. Mivel a belső energia állapotfüggvény, azaz teljes differenciál

$$dU^{\sigma} = TdS^{\sigma} + S^{\sigma}dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_{i} \mu_{i} dn_{i}^{\sigma} + 2$$
(5.34)

Az (5.33) és (5.34) egyenlet összevetése a fizikai kémiában tanult

$$S^{\sigma}dT + Ad\gamma + \sum_{i} n_{i}^{\sigma}d\mu_{i} = 0$$
(5.35)

Gibbs-Duhem-egyenlethez vezet, amelyet átrendezhetünk:

$$d\gamma = -\left(\frac{S'}{A}\right) dT - \sum_{i} \Gamma_{i} d\mu_{i}$$
(5.36)

A hőmérséklet állandóságát figyelembe véve (dT = 0), a jól ismert d $\mu_i = RTd(\ln a_i)$ összefüggést felhasználva, kétkomponensű (A és B) rendszerre átírva, a felületi többletkoncentrációt kifejezve, és a Gibbs-konvenciót ($\Gamma_A = 0$) alkalmazva jutunk el a Gibbs-féle izotermaegyenlet korábbi tanulmányainkban felírt formájához:

$$\Gamma_B = -\frac{1}{RT} \frac{\mathrm{d}\gamma}{\mathrm{d}lna_b}.$$
(5.37)

Ebből az egyenletből kiolvasható a felületaktív anyagokról tanult megfigyelés: a felületen felhalmozódó anyag ($\Gamma_{\rm B} > 0$, pozitív adszorpció) a felületi feszültséget csökkenti, azaz a jobb oldali differenciálhányados negatív. Természetesen híg oldat esetén a koncentrációt írhatjuk az egyenletben az aktivitás helyére [7].

2.5. 5.2.5. Az adszorpciós izoterma alkalmazása, egyéb izotermák

A Gibbs-féle adszorpciós izoterma hátránya, hogy a gyakorlatban csak a folyadék gáz határfelületen történő adszorpcióra alkalmazható. Ennek az a magyarázata, hogy a szilárd felületek felületi feszültsége nem mérhető

az adszorbeálandó anyag koncentrációjának függvényében, hiszen közvetlenül csak a folyadékok felületi feszültsége határozható meg.



5.10. ábra A felületi feszültség változása a propanol koncentráció függvényében (baloldali kép) és a propanol koncentrációjának logaritmusa függvényében. A görbére egy parabolát illesztettünk, amelynek fizikai tartalma nincsen, de a deriválást megkönnyíti

Amikor azonban alkalmazható a Gibbs-izoterma, az eredmények nagyon szemléletesek és tanulságosak. A következőkben példaként propanol adszorpciójának vizsgálatát mutatjuk be víz és levegő határfelületén. A kísérlet során különböző koncentrációjú propanol-víz oldatok felületi feszültségét mértük, és ábrázoltuk a koncentráció függvényében (lásd 5.10. ábra, bal oldali görbe). A *yvs.* ln*c* függvénynek (5.10. ábra, jobb oldali görbe) a mért pontokban történő numerikus differenciálásával a dln*y*/d*c* értékek kiszámíthatók a koncentráció függvényében, ebből pedig (5.37) szerint a felületi koncentráció meghatározható. Ez utóbbit ábrázolva az oldatbeli egyensúlyi koncentráció függvényében az 5.11. ábra szerinti adszorpciós izotermát kapjuk.

Az 5.11. ábra görbéi a következő típusú egyenletek illesztésével jöttek létre:



5.11. ábra Az izoterma paramétereinek meghatározása, a linearizált formából (bal oldali ábra) és a számított és mért eredmények egyezése az adszorpciós izotermán

Az (5.38) egyenletek formailag hasonlítanak a jól ismert Langmuir-izotermához, vagy éppenséggel az 1:1 komplexképződés komplex-koncentráció *vs.* ligandum koncentráció függvény matematikai alakjához, eredetük azonban más. Kétkomponensű rendszerek (A + B) esetében sok esetben megadható a felületi feszültség koncentrációfüggése a következő formában, *a*és *b* állandókkal:

$$\gamma = \gamma_A - b\gamma_A ln(1 + \frac{c_B}{a}).$$
(5.39)

Ez az egyenlet differenciálás után behelyettesíthető az (5.37) egyenletbe; végeredményként az (5.38) egyenletet kapjuk, ahol az állandók jelentése:

$$\alpha = \frac{1}{a}; \qquad \Gamma_B^{\infty} = \frac{b\gamma_B}{RT}.$$
(5.40)

A gyakorlatban még négy izotermatípust használunk. A már tanult Langmuir-izoterma, vagy kinetikai izoterma a heterogén katalitikus reakciók vizsgálatánál játszik szerepet, de alkalmazzák oldatbeli adszorpcióra is, kihasználva, hogy a Langmuir-féle feltételek (dinamikus egyensúly, független aktív helyek, azaz az adszorpciós entalpia függetlensége a borítottságtól és egyrétegű borítottság) gyakran teljesülnek. Több rétegű adszorpció esetén a Brunauer–Emmett–Teller-izotermát (BET) szokták alkalmazni, a benne lévő állandókat a kísérleti pontokra történő illesztéssel határozzák meg. Ez az izoterma az alapja a manapság leggyakrabban alkalmazott fajlagos felület meghatározási módszernek a gázok/gőzök adszorpciója révén. A Freundlich-féle (klasszikus) izoterma, ami elméletileg is levezethető az adszorpciós entalpia exponenciális borítottság-függése alapján esetenként igen hasznos, a Tyomkin-izoterma pedig a felületen kötött részecskék kölcsönhatását veszi figyelembe több-kevesebb sikerrel.

3. 5.3. Nanotudomány, nanotechnológia

3.1. 5.3.1. Részecskeméret

A kolloid vagy nanorendszerek meghatározó tulajdonságai a mérettel vannak összefüggésben. Ezért alapvető fontosságú az átlagos részecskeméret, továbbá a részecskeméret és alak eloszlása valamint a fajlagos felületet ismerete. A méreteloszlást általában hisztogramon jelenítjük meg, mely meghatározott mérettartományokba eső részecskék relatív mennyiségét tünteti fel (5.12. ábra) [11].



5.12. ábra Differenciális és integrális részecskeméret eloszlás

Az átlagos részecskeméret:

$$\bar{D}_n = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} = \sum f_i D_i$$
(5.41)

ahol n_i a D_i mérettartományba eső részecskék száma, míg f_i a relatív mennyisége. Kísérletileg a mérettartomány gyakorlatilag megfelel a mérési módszer felbontása többszörösének. Az eloszlás különböző M_j momentumait az alábbi egyenlettel számolhatjuk:

$$M_j = \sum f_i D_i^j. \tag{5.42}$$

Így az első momentum a számátlag, a tömegátlag pedig a negyedik és harmadik momentum hányadosa:

$$\frac{M_4}{M_3} = \frac{\sum D_i f_i D_i^3}{\sum f_i D_i^3},\tag{5.43}$$

ahol a D_i átmérőjű ρ sűrűségű részecske tömege $w_i = \rho f_i D_i^3$.

A részecskeméret-meghatározások, melyek a részecskék más-más fizikai tulajdonságán alapulnak, különböző értékű átlagokat szolgáltatnak, különösen, ha az eloszlás széles, vagyis a minta polidiszperz. Az eloszlási görbe alakja utal az előállítás módjára is. A nukleációval és részecske növekedéssel képződő diszperziók méreteloszlása a kisebb méretek felé van eltolódva, míg az aprítással előállított diszperziók aszimmetrikus méreteloszlása a nagyobb méretű részecskék jelenlétét mutatja [12].

A kolloid, nanométeres tartományban a szórási módszerek (fény-, neutron- és röntgensugár), az ülepítési és hidrodinamikus módszerek (ultracentrifuga, frakcionálás áramlási térben) valamint a mikroszkópos technikák (elektronmikroszkóp, pásztázó tűszondás mikroszkópia) illetve az NMR alkalmasak a részecskeméret meghatározására.

A kolloidok részecske-természetének igazolásához – a valódi oldatoktól és a szuszpenzióktól való elhatároláshoz – fontos kísérleti bizonyítékot szolgáltatott a Zsigmondy és Siedentopf által kifejlesztett résultramikroszkóp (5.13. ábra). Zsigmondy munkásságát 1925-ben kémiai Nobel díjjal ismerték el.



5.13. ábra A Zsigmondy–Siedentopf-féle rés-ultramikroszkóp (Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet, Budapest)

A szubmikroszkópos részecskéket tartalmazó diszperziót a megvilágításra merőleges irányból, mikroszkóppal megfigyelve az intenzív fényszórás következtében, sötét háttérben fénypontokat észleltek. Ezzel a módszerrel pontos méretet ugyan nem tudtak meghatározni, de egyértelműen igazolódott, hogy a rendszerben (optikai mikroszkóppal nem látható, tehát kb. 1 µm-nél kisebb) részecskék vannak jelen. Ugyanezt az elvet alkalmazza a mai mikroszkópok sötét látóterű, pl. kardioid kondenzoros megvilágítása. A kattintásra elinduló videón oldószercserével előállított kénszol részecskéinek fényszórása látható sötét látóterű mikroszkóppal megfigyelve (ugrás a forgatókönyvre). Az ultramikroszkópban látható fémszol minimális mérete 5-10 nm, míg kisebb törésmutatójú anyag esetén a még észlelhető részecske mérete kb. 50 nm.

A következőkben a fényszórást, valamint a képalkotó módszereket ismertetjük röviden.

3.2. 5.3.2. Fényszórás

A részecskék által szórt fény intenzitása függ a részecskék térfogatától, a relatív törésmutatótól, a fény hullámhosszától és a megfigyelés irányától. A kolloid méretű részecskék intenzív fényszórást mutatnak, a részecskék mérete és alakja számítható a szóró térfogat körül mért szórt fény intenzitásának elemzéséből. A fényszórás statikus és dinamikus módja is alkalmazható a részecskeméret meghatározására. A statikus módszerben, amikor a rugalmas szóródás eredményeképpen szórt fény intenzitását idő-átlagban mérjük, több tartományt különböztetünk meg attól függően, mekkora a részecskeméret a fény hullámhosszához (λ) képest. A Rayleigh-szórás néhány nanométeres részecskék fényszórását írja le, amikor a részecskék átmérőjére teljesül: d< $\lambda/20$. Ebben a tartományban a szórt fény I_{θ} intenzitása a Rayleigh-egyenlet szerint arányos a vrészecsketérfogattal:

$$\frac{I_{\theta}}{I_{0,a}} = \frac{9\pi^2 (r_1^2 - r_0^2)^2}{2\lambda^4 r^2 (r_1^2 - 2r_0^2)^2} \nu^2 N_p (1 + \cos^2 \theta),$$
(5.44)

ahol $I_{0,u}$ a λ hullámhosszú, nem polarizált beeső fény intenzitása, n_1 és n_0 a részecske és a közeg törésmutatója, r a szórócentrum távolsága a detektortól, θ pedig a beesési iránytól mért szög a beesés síkjában.

Ahogy a méret növekszik (10-100 nm), a szórás aszimmetrikussá válik, az "előre szórt" fényintenzitás nagyobb lesz. A részecskék alakjától függő szórófaktor, $P(\theta)$ foglalja magába a részecske különböző részéről szóródó fény interferenciájának hatását. A szórási kép kb. 1000 nm-es méretnél igen bonyolulttá válik (Mie-tartomány). Az erre kidolgozott elmélet lehetővé teszi – gömb alakot feltételezve – a részecskeméret eloszlásának becslését is.

Az 1000 nm alatti tartományban a dinamikus fényszórást is használhatjuk, ami a részecskék Brown-mozgásán alapul. A dinamikus fényszórás mérés során azt használjuk ki, hogy a részecske mozgása miatt a részecske által szórt fény frekvenciája némiképp eltérő lehet a beeső fény frekvenciájától. Ebből a Doppler-hatásból meghatározható a diffúziós együttható, amiből pedig a részecske mérete becsülhető. A foton-korrelációs spektroszkópia olyan mérési technika, amikor azt határozzuk meg, milyen mértékű részecskemozgás történik, mérve a szórt fény intenzitását különböző időintervallumokban. A diffúziós együtthatóból – gömb alakú részecskét feltételezve - a Stokes–Einstein-összefüggés segítségével becsülhető a méret:

$$a_{\rm H} = \frac{k_{\rm B}T}{6\pi\eta_0 D},\tag{5.45}$$

ahol η_0 a közeg viszkozitása, $a_{\rm H}$ a részecske hidrodinamikai sugara, D a részecske diffúziós koefficiense, $k_{\rm B}$ a Boltzmann-állandó, T a hőmérséklet. Ha a rendszer nem monodiszperz, a korrelációs függvény több exponenciálisan lecsengő tag összege, súlyozva az előfordulás valószínűségével. Ebből a méreteloszlás meghatározása nem egyértelmű, de monodiszperz rendszerek keverékével végzett kalibrálás alapján kidolgozott modellek használatával értékelhető eredményt kaphatunk.

Az NMR-spektroszkópia szintén a diffúziós együttható meghatározása útján, (5.45) felhasználásával képes hidrodinamikai sugarat számolni. A módszer feltétele, hogy a részecske NMR-aktív magot tartalmazzon, illetve ne legyen benne paramágneses részecske. A mérés egyszerűen kivitelezhető, ma már a nagyméretű biomolekulák vizsgálatának rutinszerű eleme. Az elterjedésének akadálya az NMR-készülékek drágasága és a viszonylag nagy üzemeltetési költsége. Erre kínálnak megoldást a piacon nemrégen megjelent ún. "desktop" készülékek.

3.3. 5.3.3. Elektronmikroszkópia

Az elektronmikroszkópia a részecskeméret meghatározásának fontos eszköze, mellyel pontos eredményt kaphatunk a méretről továbbá képi információt az alakról is. A transzmissziós elektronmikroszkópiában (TEM) a diszperziómintát a mintatartó szűrőre (gridre) visszük fel és rászárítjuk. A minta közvetlenül is vizsgálható, de gyakran a jobb képalkotás érdekében és a minta érzékenysége miatt vékony, elektromosan vezető fém vagy szén bevonatot kap. Más esetben polimer film és további lenyomatkészítési műveletekkel replika készíthető.

A mikroszkóposzlopba helyezett minta vákuumba kerül, az elektronsugár alkotja a képet a fluoreszcens ernyőn. Az elv analóg a fénymikroszkópéval, a lencsék elektromágnesek, az elektronsugár hullámhossza a gyorsító feszültséggel szabályozható; 10-20 kV szokásos értékkel 1 nm körüli felbontás érhető el. Ezt a határt leginkább a minta elektronsűrűsége és hőstabilitása határozza meg. A nagy rendszámú atomokat tartalmazó minták jobban szórják az elektronokat, mint a kisebb rendszámú elemek. A sugárzás hőhatása különösen a fókuszált sugár

esetében, nagy nagyításnál jelentős. A megbízható részecskeméret-analízis tartománya 10 nm és 10 μm között van.

A pásztázó elektronmikroszkópiában (SEM) a sugarat kb. 5 nm-es foltra főkuszálják, és ezzel pásztázzák a mintát. Az alumínium vagy réz tartóra rögzített mintát általában vékony, vezető, leggyakrabban arany réteggel vonják be. Ez megakadályozza a minta feltöltődését, ami rontaná a kép élességét. A pásztázó sugár hatására a mintából kis energiájú elektronok lépnek ki, amelyek a minta háromdimenziós megjelenítését adják. A felvétel ezüst nanorészecskéket mutat igen nagy nagyításban (5.14. ábra).



5.14. ábra Ezüst nanorészecskék pásztázó elektronmikroszkópos képe (preparáció: BME Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék, felvétel: ELTE Műszerközpont)

Az elektronmikroszkópiával általában száraz minták vizsgálhatók, mivel nagy vákuum szükséges, hogy elkerüljük az elektronsugár szóródását a gázmolekulákon. Az utóbbi években kifejlesztettek olyan elektronmikroszkópokat is, amelyek kis vákuumban, közel környezeti körülmények között működnek a felbontás lényeges romlása nélkül. Ez jó lehetőség a biológiai minták tanulmányozása mellett a kolloid rendszerek, folyadék tartalmú nanoszerkezetek vizsgálatára is.

3.4. 5.3.4. Atomierő-mikroszkópia

Az atomierő-mikroszkópia (AFM) is pásztázó technika. Ebben a módszerben egy érzékeny laprugóra rögzített apró tűhegy pásztázza a szilárd minta felületét, oly módon, hogy a mintatartó asztalt *x-y* irányban kis lépésekben elmozdítjuk. A tű és a felület között van der

Waals kölcsönhatás van, amelynek erőssége (energiája) a távolságtól függ. Azonban ha a tűhegy magassági pozícióját állandóan tartjuk, akkor a rugó lehajlik és a lehajlás mértékét detektáljuk a rugó hátlapjáról visszaverődő lézersugár segítségével. Ezek az adatok a felület háromdimenziós domborzati képét rajzolják meg (5.15. ábra). A tű pozicionálását és a mintatartó asztal finom mozgatását egyaránt piezoelektromos kristályok segítségével oldják meg. A tű alakja (hegyessége), a mozgatás, valamint a rugó jellemzői határozzák meg a felbontást, ami vízszintesen nm-es, míg a függőleges irányban 0,1 nm nagyságrendű. A jó felbontás mellett az is értéke a módszernek, hogy nem igényel nagy vákuumot, mi több, vizes közegben is vizsgálhatóak a minták. Az egyedi részecskékről készült felvételeken a keresztmetszeti profil segítségével olvasható le a részecskeméret. Erre mutat példát az 5.16. ábra.



5.15. ábra Polimer nanorészecskék atomi erő mikroszkópos képe két és három dimenziós megjelenítésben (preparáció és felvétel: ELTE Kémiai Intézet, Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratórium)



5.16. ábra Egyetlen polimer nanorészecske atomi erő mikroszkópos képe három dimenziós megjelenítésben és a méret meghatározás a keresztmetszeti profil alapján (preparáció és felvétel: ELTE Kémiai Intézet, Határfelületi- és Nanoszerkezetek Laboratórium)

A nanorészecskék saját közegükben való megjelenítése mellett az AFM fontos alkalmazása ezen a területen a részecskék közötti kölcsönhatás meghatározása. A tűszondára kolloid méretű gyöngyöt rögzítenek, majd ezt közelítik a vizsgálandó részecskéhez. A két részecske között ébredő vonzó, illetve taszító kölcsönhatás a rugó lehajlásából érzékelhető. A rugóállandó és az elmozdulás ismeretében az erő-távolság görbe megszerkeszthető.

3.5. 5.3.5. Nanoanyagok

A nanoanyagok egy, két vagy három dimenzióban nanoméretű fázisok alkotta rendszerek, tehát vékony rétegek, szálak, illetve részecskék. A nanoszerkezetű anyagok nanoméretű inhomogenitást tartalmazó anyagi rendszerek. Ezeket különböző halmazállapotú, rendezettségű vagy összetételű fázisok alkotják [13]. A XX. sz. első felében kialakult kolloidika tudománya [14], [15] ilyen rendszerekkel foglalkozik, amelyeket olyan különleges

tulajdonságok tüntetnek ki, mint az intenzív fényszórás, speciális reológiai viselkedés, illetve a néhány nanométeres tartományban jelentkező kvantumbezárás.

A változatos előállítási módszerek két fő csoportba oszthatók aszerint, hogy tömbanyagokból vagy molekulárisan diszpergált rendszerből, pl. oldatból indulunk ki, vagyis a "felülről vagy alulról építkezés" módszerét követjük. Az első módszer valamiféle aprítást, diszpergálást vagy litográfiai, marási eljárást jelent. Az alulról való építkezés ezzel szemben atomok, molekulák szabályozott halmozódása, kondenzálódás. Mivel a "nanojelleg" nincs anyagi minőséghez kötve, gyakorlatilag bármilyen összetételű nanorendszer előállítható. A következőkben csupán néhány, különleges tulajdonságával kitűnő nanoanyagot említünk meg a fő alkalmazási lehetőségekkel együtt.

3.6. 5.3.6. Nanorészecskék, kvantumpötty

A nanoméretű részecskék között különleges tulajdonságaik miatt kiemelkedőek a 2-10 nm átmérőjű, félvezető nanorészecskék, melyeket röviden kvantumpöttynek neveznek. Az új elektromos és optikai tulajdonságok a méret csökkenésével jelennek meg, és az un. kvantumbezárás jelenségével kapcsolatosak. Ha a részecskék mérete összemérhetővé válik az elektron hullámhosszával, a félvezetők tiltott sávja kiszélesedik, aminek következménye a jellemző optikai tulajdonság, az intenzív lumineszcencia. Az éles emisszió és nagy kvantumhatékonyság (45-50%) miatt a kvantumpöttyök előnyösen használhatóak különböző, pl. biológiai rendszerekben végzett nyomjelzésre.

Az emissziós hullámhossz erősen függ a részecske méretétől, ami lehetővé teszi a fotolumineszcencia hullámhosszának hangolását a mérettel. Ezért a méret és a szűk méreteloszlás meghatározó tulajdonsága a kvantumpöttyöknek, ami a gyártás elé is szigorú követelményt állít.

A kvantumpöttyök jellemzően 50-100 atomból épülnek fel, általában mag-héj szerkezetű részecskék, felületükön stabilizáló réteggel. Az anyagi minőség és méret mellett a felületi réteg is befolyásolja az optikai tulajdonságokat. A kvantumpöttyök anyaga általában CdSe/ZnS. Előállításuk a klasszikus kolloid eljárással, (ami kémiai reakció, lecsapás gyors gócképződéssel és stabilizálással) nagyméretű gyártásban nem volt eredményes, a minta polidiszperz lett. Az az eljárás, ami megfelelően monodiszperz nanorészecskéket eredményez "molekulacsíra-módszer" néven ismert. Az egyik változatban Cd és Se tartalmú prekurzorok (kadmium-acetát, tri-n-oktilfoszfinszelenid) reakciójával egy molekulaklaszterre épül a kristály, kationos felületaktív anyag stabilizátor (hexadecil-amin) jelenlétében. Kidolgoztak még olyan módszereket is, amelyekben a kémiai reakció térben korlátozott, a nanokristály képződése mikroemulzióban, rétegszilikát rétegközti terében vagy határfelületi rétegben megy végbe, ami biztosítja a kívánt méret elérését.

A kvantumpöttyöknél nagyobb, kb. 20-500 nm-es tartományba eső nanorészecskék fontos alkalmazási területe a gyógyászat. A diagnosztikai, terápiás célra vagy gyógyszertranszport megvalósítására tervezett nanorészecskék anyaga lehet fém, fémoxid, polimer vagy kerámia. Segítségükkel lehetővé válik a hatóanyagok, programozott felszabadulása, eloszlatása, célbajuttatása a szervezetben, vagy fokozhatják a gyógykezelés hatékonyságát.

3.7. 5.3.7. Nanoszálak

A nanoszálak olyan nanoszerkezetek, amelyeknek az átmérője a nanométeres tartományba esik, míg hosszuk ennél jóval nagyobb, általában mikrométer körüli, de akár 1 mm is lehet. A nanoszálak fontos alkalmazási területe a mikro- és nanoelektronika. Az egyre kisebb elektronikus eszközök előállításának igénye szükségessé teszi a mikro- vagy nanoméretű áramköri elemekből való építkezést, ezen elemek kapcsolása speciális méretű nanoszálakkal lehetséges. A nanoszálakat növekvő vezetőképesség szerint osztályozhatjuk: szigetelők (SiO₂, TiO₂), félvezetők (Si, GaN, InP), fémek (Au, Ag, Pt, Ni). Speciális nanoszálaka tekinthető a szén nanocső, melynek vezetőképessége a szerkezettől, vagyis a hatszögbe rendeződött szénatomok tengelyhez viszonyított elhelyezkedésétől is függ. Az egyfalú szén nanocső kb. 1 nm átmérőjű, míg léteznek többfalú szén nanocsövek is, melyek átmérője nagyobb, hiszen több egymásba csúsztatott csőként írható le a szerkezetük. Különleges tulajdonságai közé tartozik a rendkívüli erősség, nagy rugalmassági modulusz. Szerkezetéől függően elektromos vezető vagy félvezető. Hővezetőképessége a gyémántéhoz hasonló, és 100 K-en maximumot mutat. Előállítható ívkisülés, lézerabláció vagy kémiai gőzfázisú leválasztás módszerével. A termék tisztításával, szeparációjával nyerhető a szén nanocső.

Nanoszálak előállítása többek között megvalósítható az elektrosztatikus fonás módszerével, melynek során nagy feszültségkülönbséget alkalmazva egy kis nyílású fonófejből préselik ki az anyagot. Ilyen módon 50-500 nm átmérőjű szál képezhető polimerekből, fémekből, kerámiából. Vékonyabb szálak állíthatók elő olyan

eljárásokkal, amelyekben vagy nanopórusos rendszer képezi a mintaformát, vagy kopolimerek vékony rétegében bekövetkező fázisszeparáció irányítja fémek szelektív lerakódását. Alkalmaznak ezen kívül szuszpenzió alapú és oldatos technikákat is, melyekben a megfelelő méretű szál képződését ionbesugárzás, maratás, kémiai reakció mellett a folyamatos nyújtás segíti elő.

3.8. 5.3.8. Nanoszerkezetű anyagok

A szabályos pórusszerkezetű anyagok előállítására igen alkalmasak a felületaktív anyagok asszociációjával, vagy kopolimerek fázisszeparációjával képződő mintaformák (templátok). Ezekben a szerves molekulákból álló rendszerekben a szerkezeti inhomogenitás alakja és mérete előre meghatározott, így irányítható a segítségükkel előállított szervetlen vagy fém nanopórusos rendszer szerkezete. A rendezett, nanométeres pórusokat tartalmazó anyagok több területen hasznosíthatóak, melyek között szerepel az elválasztástechnika, a nanoszálak preparációja, valamint a nagy teherbírású szerkezeti anyagokként, nanoreaktorként, adszorbensként, katalizátor hordozóként vagy speciális optikai tulajdonságú, fotonikus anyagként való alkalmazás [16].

4. 5.4. Biológiai határfelületek

A szervezetben előforduló felületek, határfelületek funkciója és így felépítése igen változatos. A szöveteket elválasztó-összekötő határfelületek, határrétegek mechanikai szempontból is fontosak lehetnek, erősen egymáshoz kapcsolják a különböző anyagokat, pl. az inakat a csonthoz, vagy lehetővé teszik a deformációt, a mozgást, a növekedést. Ezen kapcsolatok részletes tanulmányozása értékes hozzájárulást, ösztönzést jelent a korszerű, speciális tulajdonságú kompozit anyagok fejlesztéséhez. A biológiai határfelület egy másik fontos példája a tüdő, ahol a légzést, a gázcserét kell biztosítani nagy felületen. Ez a folyamat a tüdő hólyagocskáinak felületén megy végbe, amely felület egy légzési ciklus során nagy területváltozáson megy át. Az ehhez szükséges munka a határfelületen elhelyezkedő ún. tüdő felületaktív anyagok felületi feszültség csökkentő hatása által mérsékelhető. Koraszülött csecsemőkben ennek az anyagnak a hiánya súlyos légzési nehézséget okozhat, ami ilyen, mesterséges tüdő felületaktív anyag adagolásával gyógyítható [17].

A biológiai határfelületek legfontosabb képviselői a szervezet legkisebb működési egységét, a sejtet határoló rétegek. Állati és emberi szervezetekben ez a sejtmembrán, növények, vagy például baktériumok esetében az ennél jóval összetettebb sejtfal [18].

A biológiai határfelületek között a sejtmembránokkal, illetve ezek modellezésével a 3. Bio-fizikai kémia fejezet is foglalkozik.

4.1. 5.4.1. Sejtmembránok

A biológiai membránok az élő rendszerek alapvető elemei, melyek a sejteket, illetve sejtalkotó szervecskéket határolják. A sejtmembránnak két fontos funkciója van: az egyik, hogy tartalmazza a sejt működéséhez szükséges komponenseket, a másik, hogy lehetővé teszi a környezettel való kölcsönhatást, vagyis elősegíti a szükséges anyagok felvételét, és a nem kívánatosak távoltartását vagy kiürítését. Ebből következik, hogy az áteresztőképessége alapvető fontosságú tulajdonság. Sok biológiai folyamatot is a sejtmembrán szabályoz.

A biológiai membránok általánosan elfogadott alapszerkezete fluid lipid kettősréteg, ebben diszpergált fehérjemolekulákkal. Összetételére jellemző, hogy kb. 50%-a fehérje, a maradék nagy része lipid és glikoprotein. A jelentős mennyiségű foszfolipid főleg foszfatidil-kolin és -etanolamin, a koleszterin mennyisége változó, de elérheti a foszfolipid mennyiség felét. A lipid kettősréteg, ami tartályt képez a sejten belüli komponenseknek, elegendően rugalmas és fluid ahhoz, hogy más funkcionális elemeket hordozzon, és a sejt alakváltozását is lehetővé tegye. A sejtmembránban elhelyezkedő, ahhoz kapcsolódó fehérjék alakja és funkciója igen sokféle, olyan specifikus feladatokban vesznek részt, mint az enzimkatalízis, specifikus receptorok, ionok és más molekulák csatornái.

A biológiai membrán szelektív permeábilitása révén tudja teljesíteni feladatát. A membránon keresztüli anyagtranszport sajátos formái: a *szolubilizációs és diffúziós* mechanizmus, valamint a *segített* transzport, melyben a membrán bizonyos régiói vesznek részt.

A *szolubilizációs és diffúziós* mozgás hajtóereje a membrán két oldalán mutatkozó kémiai potenciál különbség. Érdemes megjegyezni, hogy a víz, bár koncentrációja a két oldalon azonos, szintén átjár a membránon. Ezt a cserét radioaktív jelzéssel ellátott vízmolekulákkal bizonyították. További kérdés, hogy nem elektrolitok
szénhidrogén oldószerben mutatkozó oldhatósága és diffúziója lényegesen eltérő lehet a biomembrán viszonylag rendezett szénhidrogén tartományában való oldhatóságtól és diffúzióképességtől.

A *segített* transzport sebessége, mivel a membrán kitüntetett helyein megy végbe, az aktív helyek számával arányos, ha ezeket a helyeket inhibitor-molekulák blokkolják, csökken a sebesség. A transzportmechanizmus kétféle lehet: "szállító" vagy "csatorna" típusú. A szállító mechanizmus azt jelenti, hogy az átjuttatandó anyag a membrán egy helyéhez kötődik, ami ezután átfordul a membrán belseje felé, és ott elengedi az anyagot. A csatorna vagy pórus mechanizmus során egy többé-kevésbé átjárható nyílás alakul ki a membránban. A szállító mechanizmus specifikus jellegű, míg a csatorna vagy pórus mechanizmus kevésbé.

4.2. 5.4.2. Membrán: anyagok és modellek

Mivel a sejtmembrán felépítésének meghatározó eleme a lipid kettősréteg, ezt a szerkezetalkotó funkciót olyan egyszerű modellen is tanulmányozhatjuk, mint a rendezett monomolekulás réteg, vagy rendezett lipid molekulákból álló kettősréteg, amely lehet folyadékfázisokat elválasztó ún. szabad film, vagy szilárd hordozón elhelyezkedő kettősréteg. A vezikulák, liposzómák szintén lipid kettősréteg alkotta képződmények, de zárt, tartályszerű alakjuk miatt méginkább emlékeztetnek a sejtmembránra. Ezek a vizsgálati rendszerek a valódi sejtmembrán egyszerűsített modelljei, így csak bizonyos tulajdonságait tudják megjeleníteni, de segítségükkel, jól definiált körülmények között fontos alapfolyamatok tanulmányozhatóak (5.17. ábra).



5.17. ábra Egyszerű, lipid molekulákból álló sejtmembrán modellek

A foszfolipidek két szénláncot tartalmazó felületaktív molekulák, melyek amellett, hogy a legtöbb állati sejtmembrán fő alkotói, fontos komponensei a tüdő felületaktív anyagnak is. A foszfolipid molekulák központi része a glicerin. Ez két hosszú zsírsavlánccal alkot észtert, és egy olyan foszforsavval, ami nitrogéntartalmú molekulához kapcsolódik. A természetes foszfolipidek zsírsavláncai általában 16 és 18 szénatomosak, és az egyik lánc gyakran telítetlen, mert ez biztosítja a testhőmérsékletnél alacsonyabb "láncolvadási" hőmérsékletet.

A lipidek által alkotott rendezett, egymolekulás rétegek tulajdonságait Langmuir-mérlegben vizsgáljuk. A lipid monoréteg jellemzése és a gyógyszer hatóanyaggal való kölcsönhatás vizsgálata a kattintással letölthető Langmuir-mérleg animáción követhető (ugrás a forgatókönyvre). Az oldalnyomás-terület izoterma alakja függ az alkillánc hosszától, telítetlenségétől, a fejcsoport felépítésétől, az alsó fázis pH-jától és hőmérsékletétől, összetételétől. Az 5.18. ábra a dipalmitoil-foszfatidil-kolin (DPPC) oldalnyomás-terület izotermáját tünteti fel, melynek jellegzetessége az expandált-kondenzált folyadék analóg átmenet, a plató tartomány. Az alkillánc hosszának hatása leginkább a fázisátmenetnél érvényesül, a rövidebb lánc növeli az átmeneti nyomást. A lánc telítetlensége, elágazása és a magasabb hőmérséklet hasonlóan nagyobb átmeneti nyomáshoz vagy nagyobb molekuláris helyigényhez vezet, ami nyilvánvalóan a molekulák kevésbé szoros illeszkedésének a következménye.



5.18. ábra DPPC oldalnyomás-terület izotermája

A szteránvázas vegyületek családjának leginkább elterjedt tagja a koleszterin. Ennek oldalnyomás-terület izotermája azt mutatja, hogy a közel sík, gyűrűs szerkezetű molekulák szorosan illeszkedve egymáshoz, a vízfelszínre merőleges orientációjúak. A foszfolipid és koleszterin keverék izotermákból meghatározott területek általában kisebbek, mint a komponensek egyedi területigényének összege. Ez a megfigyelés arra vezet, hogy erős vonzó kölcsönhatásokat, illetve kedvező illeszkedést tételezzünk fel a foszfolipid és a koleszterin molekulák között.

A lipidekből fluid határfelületen kialakított monomolekulás filmek a Langmuir–Blodgett-módszer segítségével szilárd felületre is átvihetők oly módon, hogy a molekulák rendezettsége megmarad (lásd az [19] munkát és ezt a webhelyet is). Így a sejtmembránra emlékeztető lipid kettősréteget kapunk. A foszfolipid monoréteghez hasonlóan a kettősrétegek is mutatják a fázisátmenetet, vagyis a "láncok olvadását". A gél-folyadékkristály átmeneti hőmérséklet felett a láncok rendezetlenek, és az alacsonyabb hőmérsékleten csaknem kizárólag jellemző transz konformáció a gél fázisban számos helyen gauche konformációjú kötéssé alakul. Ekkor a kettősréteg középső részén a molekulák elhelyezkedése folyadék állapotú szénhidrogénre emlékeztet. Ez a fő fázisátmenet együtt jár a kettősréteg szerkezet hidratációjának növekedésével. Élő szervezetekben általában van elegendő víz a teljes hidratációhoz, de ha kiszáradás vagy fagyás következtében dehidratáció következik be, az súlyosan károsítja a sejtmembránt. Az alkillánc telítettsége vagy telítetlensége jelentősen befolyásolja a fázisátmeneti hőmérsékletet. A DPPC fázisátmeneti hőmérséklete 41 °C, de ha telítetlen lánc van jelen ez 0°C alá csökken.

A koleszterin jelenlétének erőteljes hatása van a foszfolipid kettősréteg tulajdonságaira. A hatás abban nyilvánul meg, hogy folyadékkristály állapotban a szénláncok fluiditását csökkenti, míg gél állapotban növeli. Így a monorétegeken végzett megfigyelésekkel összhangban a lánc olvadási átmenet kevésbé jelentkezik, vagy teljesen el is marad. A foszfolipid kettősréteg kölcsönhatása természetes fehérjékkel általában a réteg expanziójához vezet, mivel a fehérje részben vagy jelentősen a kettősréteg hidrofób régiójában helyezkedik el. Az inkább hidrofil fehérjék elektrosztatikus és hidrofób kölcsönhatás következtében részben a kettősréteg hidrofób részében helyezkednek el, és csökkentik a fázisátmeneti hőmérsékletet. A hidrofób fehérjék mélyen behatolnak a kettősréteg hidrofób régiójába, és alig befolyásolják a fázisátmeneti hőmérsékletet. Amikor a kettősréteg foszfolipid-molekulák keverékéből áll, az erősebben hidrofób komponensek a hidrofób fehérje köré csoportosulnak.

Az amfifil molekulák kettősrétegéből képződő zárt, zsákszerű asszociátum általános neve a vezikula. Amikor ez az amfifil molekula lipid, akkor liposzómáról, ha blokk-kopolimer, poliszómáról beszélünk. A foszfolipid kettősrétegből előállított vezikulákat a méretükkel és a kettősrétegek számával szokták jellemezni. Így vannak kicsi és nagy unilamelláris, egy kettősrétegből álló vezikulák (ULV), valamint multilamelláris, vagyis "hagyma szerkezetű", több egymásba zárt kettősrétegből felépülő vezikulák (MLV) (5.17. ábra). A nagy vezikulák optikai mikroszkóppal is láthatóak, míg a kicsik 100 nm-nél kisebb átmérőjűek is lehetnek. A liposzómák a foszfolipid fázisátmeneti hőmérséklete feletti hőmérsékleten keletkeznek, száraz foszfolipidet vízbe helyezve spontán képződnek. Az ilyen liposzómákba koleszterin is könnyen beépül. Az egyrétegű liposzóma képződését

ultrahangos kezeléssel lehet elősegíteni, "kipukkasztva" a többrétegű szerkezetet. Szűk méreteloszlást és kis méretet akkor kapunk, ha egyenletes pórusméretű membránon többször átpréseljük a liposzómákat.

A liposzómák anyaguk és felépítésük miatt hasznos modelljei a sejtmembránoknak, ugyanakkor szerkezetük lehetővé teszi, hogy vízoldható vagy lipidoldható anyagokat juttassunk beléjük. Ezáltal gyógyszer hatóanyagok és kozmetikumok szállító eszközeként szolgálnak.

A hatóanyag szállítása során a gyógyszermolekulákat a liposzóma magába foglalja és a véráramba fecskendezve eljuttatja a célba, vagyis a hatás helyére, miközben elkerüli azt, hogy túlságosan hamar felszabaduljon belőle a hatóanyag. Mindez a felületi tulajdonságokat módosító molekulák beépítésével érhető el. A liposzómák a sejtfalhoz tapadnak, így tartalmuk közvetlenül a sejt belsejébe jut. E rendszerek szelektivitását javítandó a liposzómákat olyan fehérjék hozzáadásával módosítják, amelyek antitestként a célsejthez kötődnek, és így a liposzóma felnyílásával a hatóanyag a kívánt helyen szabadul fel. Ha a cél egy gyulladásban lévő terület, lehet olyan lipidet választani, ami normál, fiziológiai hőmérsékleten stabil, de a gyulladás helyén, a magasabb hőmérsékleten felnyílik. Célbajuttatásra pH-ra érzékeny vezikulákat is alkalmaznak.

4.3. 5.4.3. Bioanyagok felületi biokompatibilitása

A biológiai határfelületek között különleges helyet foglal el a biológiai rendszer/mesterséges anyag határfelület. Az orvosi gyakorlatban már sok éve alkalmaznak különböző céllal "idegen anyagokat" ún. bioanyagokat, melyek feladatuknak megfelelően hosszabb, rövidebb ideig érintkeznek magával az élő szervezettel [20]. Ilyen a fogpótlás, kontaktlencse, mesterséges szívbillentyű, ízületi protézisek, érpótlás, katéterek, stb. A funkcionális feladatok mellett elengedhetetlen, hogy a bioanyag kedvező bioválaszt váltson ki, vagyis ne legyen toxikus, allergén, ne induljanak be a szervezetben olyan nem kívánt folyamatok, amelyek klinikai tüneteket, gyulladást, trombózist okozhatnak. Ezt a biológiai rendszerrel való összeférhetőséget nevezzük biokompatibilitásnak. Mivel a bioanyagokra is igaz, hogy felületük közvetítésével állnak kapcsolatban környezetükkel, a biokompatibilitásban fontos kölcsönhatási folyamatok a határfelülethez kötődnek. A bioanyagok kutatása és fejlesztése során arra törekednek, hogy megismerjék, és kedvező irányba módosítsák a bioanyag felülete és a biológiai rendszer komponensei, a sejten kívüli folyadék, sejtes elemek közötti kapcsolatot, adszorpciós és adhéziós folyamatokat. A bioanyag alkalmazási területétől és idejétől függően lehet cél az integritásának megőrzése, beépülése, összeépülése az élő szövettel, vagy éppen fokozatos felszívódása.

A megfelelő felületi tulajdonság tervezésének első lépése a feladat felületkémiai megfogalmazása. Az egyik elfogadott hipotézis szerint az idegen bioanyag legyen inert és észrevételen a szervezet számára. Ilyen tulajdonságúak, ismert kémiai inertségük miatt a nemesfémek, kerámiák, illetve bizonyos polimerek, mint a polietilén, politetrafluoretilén, szilikongumi. A bioanyagoknak, felhasználások során vizes közegben kell a környezetükbe illeszkedően viselkedni, így a nagy víztartalmú hidrogélek is potenciális bioanyagnak tekinthetőek. A biológiai inertség szükséges feltételeként széles körben elfogadott tulajdonság, hogy a felületen fehérjék ne adszorbeálódjanak. Ezért a kémiai felületmódosítások nagy része "fehérjetaszító" bevonat kialakítását célozza, különféle oxidációs, kémiai kapcsolásos, plazmakémiai eljárások segítségével. A jó hidrofilitást mutató, de töltéssel nem rendelkező polimermolekulák, ezek közül is különösen a poli(etilén-oxid) (PEO), vagy polietilén-glikol bevált felületmódosító.

A másik elképzelés ezen túlmutató követelményt fogalmaz meg azzal, hogy a bioanyagtól bioaktív vagy biomimetikus viselkedést vár el. Eszerint a bioanyag felületének minél inkább utánozni kell a szervezetben előforduló felületeket, anyagokat, amihez kapcsolódni fog, mint pl. érfal, csontok, lágy szövetek. Bioaktív felületek kialakításakor a specifikus, biofunkcióval rendelkező komponensek felületi rögzítése nagyban hozzájárul a felületi biokompatibilitás javításához. A határfelületen a kémiai összetétel folytonos átmenete valósítható meg érpótló polimer foszfolipid bevonatával, vagy aktív véralvadás gátló hatás a felületére rögzített heparinmolekulákkal. A csontosodást a fém implantátum felületére leválasztott hidroxiapatit réteggel lehet elősegíteni, ami fogbeültetésnél lényegesen lerövidíti a beépülési időt. Amint az előbbi példák is mutatják, ezek a megoldások specifikusak, az adott alkalmazáshoz kell azokat megtervezni és kifejleszteni.

A hordozó felületének borítása mellett egyre inkább felismerik a geometriai tényezők, a felületi textúra, morfológia szerepét is az élő szervezet elemeivel való kapcsolódásban. A felület mechanikai jellemzői, érdessége, kristályossági foka, mikro- és nanoszerkezete olyan tulajdonságok, amelyek alkalmas kialakításával irányítható a szervezet reakciója, pl. biomolekulák adszorpciója, vagy a szelektív sejtadhézió, ami meghatározó abban, hogy az illető anyag beépül-e a szervezetbe vagy betokozódás, kilökődés következik be.

A modern biokompatibilitási kutatások egyfelől azt mutatják, hogy a fizikai, kémiai és biológiai ismeretek együttes alkalmazása vezet sikeres megoldásokhoz, másfelől azt, hogy a fejlesztés a specifikus rendszerek, és a személyre szabott orvoslás irányába tolódik el [20].

5. 5.5. Feladatok és megoldások

Kattintásra Moodle-környezetben tesztfeladatokat oldhat meg.

A következő, hagyományos formájú feladatokat azoknak ajánljuk, akik az átlagot meghaladóan érdeklődnek a fejezet anyaga iránt.

1. Ismert, hogy ha valaki tartósan feszített tempójú munkát végez, akkor a testén "gyöngyözik" az izzadság. Az izzadás szerepe testünk hűtése. A verejtékmirigyek 40-60 mmol dm⁻³ NaCl-oldatot termelnek. Miért "gyöngyözik" az izzadtság és mi a hatása ennek a test hűtésének sebességére?

2. Erle Stanley Gardner legendás ügyvédje, Perry Mason egy régi gyilkosságot annak alapján oldott meg, hogy egy kacsa, a helyszíni szemle alapján, fuldokolni látszott az akváriumban. Miért tud a kacsa a vízen fennmaradni? Hogyan fuldokolhatott a kacsa a regényben?

3. Látott már varrótűt "úszni" a víz felszínén? Számítsa ki, hogy tud-e "úszni" a varrótű, ha átmérője 1 mm és hossza 3 cm. Tegyük fel, hogy a víz tökéletesen nedvesíti a tűt (mennyi a kontaktszög?). A sűrűségek táblázatokból kikereshetők.

4. Két félig telt lezárt üvegünk van. Az egyik szénsavmentes ásványvizet, a másik 40 %-os pálinkát tartalmaz. Hogyan állapítaná meg az üvegek kinyitása, eltörése nélkül melyikben van a pálinka? Az üvegeket csak kézbe fogni szabad és csak saját érzékszerveinket használhatjuk.

5. Az 5.19. ábra szerinti egyszerű gépet készítettük el. Egy kapillárisban kúszik fel a víz, amely a lehajlított végen ki tud csepegni. A kicsepegő víz megforgatja az alá helyezett kis lapátkereket mielőtt a pohárba visszaesne. Magyarázza el a gép működési elvét és számítsa ki a hatásfokát, ha a hőmérséklet a rendszer minden pontjában azonos. Miért nem használjuk ezt az egyszerű munkaforrást?



5.19. ábra Kapilláris-emelkedésen alapuló egyszerű gép terve

6. Végezze el a következő kísérletet. Üvegpohárba töltsön vizet színültig. Óvatosan helyezzen rá egy papírt, amely minden oldalon túlér a poháron. Óvatosan, de gyors mozdulattal fordítsa a poharat fejjel lefelé. A papír a helyén marad, és a víz nem folyik ki. Mi a jelenség magyarázata, és mi a szerepe a papírnak? Sikerül-e a kísérlet műanyag pohárral?

7. A mérőlombikunk nyakát nem mostuk ki rendesen, zsíros maradt. Mikor jelig töltöttük két kis csepp a lombik nyakán maradt. Megkíséreltük bemosni a lombikban lévő folyadékkal, máshol keletkeztek újabb cseppek. Egyik társunk javasolta, hogy ne törődjünk vele, hanem tegyük el a lezárt lombikba a holnapi gyakorlatra. Mit tapasztalunk másnap és miért? Jó tanácsot kaptunk-e?

8. Az 5.20. ábra a narancslésűrítmény elkészítésének egy módját mutatja be, amely szobahőmérsékleten működik. Így azon túl, hogy energiatakarékos, meg is óvja a narancs értékes beltartalmát. Magyarázza el, hogyan működik. Miért megy át a víz a sóoldatba, és miért nem folyik át a sós víz, hogy tönkretegye a narancslevet [8]?



5.20. ábra A narancslé sűrítése

9. A borminőség egyik jellemzőjének vélik a bor könnyét. Magyarázzuk meg a jelenséget, és értékeljük, melyik minőségi mutatóját jellemzi a bornak?

10. Az ún. kolloid szűrők kis pórusméretű csövecskékből állnak. Nem mindegy, hogy hidrofób vagy hidrofil anyagból (polimerek) készülnek. Számítsa ki, mekkora nyomással kell átnyomni a vizet egy Teflon szűrőn, amelynek pórusmérete 500 nm. (A kontaktszög 110°, a víz felületi feszültsége 73 mN/m). Hogyan csökkenthetnénk a szükséges nyomást?

11. Hány fokkal lehet túlhevíteni a vizet, ha a forrás megindulása előtt 10⁻⁷ cm átmérőjű gőzgömbök képződnek benne? A víz felületi feszültsége 100 °C-on 59 mN/m a párolgáshője pedig 2,25 kJ/g.

12. Milyen magasra emelkedik a víz 1 mm átmérőjű üvegkapillárisban? Tételezzük fel, hogy a víz tökéletesen nedvesíti az üveget. Mekkora a nyomás a vízben, a kapilláris homorú meniszkuszának a középpontján (az "alján") a légnyomáshoz képest?

13. Számítsa ki a forráspontját a 20 nm átmérőjű, gömb alakú vízcseppnek. A víz párolgáshője 2,25 kJ/g.

14. Számítsa ki a víz kontakszögét abban a nem tiszta kapillárisban, amelynek átmérője 0,3 mm és benne a víz 7 cm-re emelkedik fel. A víz felületi feszültsége 72 mN/m. Mi lehet a szennyeződés kémiai természete?

Megoldások:

1. A gyöngyözés annak a következménye, hogy a nagy sókoncentráció miatt a bőrfelületet a verejték nem nedvesíti, azaz a kontaktszög nagyobb mint 90°. Az így keletkezett izzadságcseppeknek a görbült felület miatt nagyobb a gőznyomásuk, így ha testünket légmozgás éri, akkor gyorsabban párolognak ezek a cseppecskék és jobb a hűtő hatás.

2. A kacsa azért tud a víz felszínén maradni, mert faggyúmirigyei segítségével a tollazatát "vízhatlanná" teszi. A faggyú hidrofób karakterű, így a víz nem tudja a tollat nedvesíteni. Ha a kacsa tollazata elázna, akkor lesüllyedne a víz alá. A regényben kulcsszerepe volt egy bizonyos mosószernek, amit az elkövető a kacsa akváriumába töltött bele. Ez kioldotta a faggyúréteget és az elázott tollú kacsa fuldokolni kezdett. Ebből a detektív utólag fel tudta deríteni a történteket.

3. A feladatunk az, hogy kiszámítsuk a varrótű tömegéből és a víz felhajtó erejének különbségéből adódó csökkentett súlyt. Ezt követően a felületi feszültségből adódó erőt, amely nem engedi, hogy a tű áthatoljon a felületi rétegen. Ebben segít az 5.21. ábra. A felületi feszültségből adódó erő: $F_1 = gL\cos q$. Ha ennek kétszerese nagyobb, mint a csökkentett súly akkor a tű fennmarad a víz felszínén. Természetesen nem "úszik" e szó fizikai értelmében.



5.21. ábra Varrótű a vízen

4. Az üvegeket jól összerázzuk, és amelyikben stabilis hab képződik, abban van a pálinka. A magyarázat az, hogy a 40-50 %-os alkohololdat felületi feszültsége jóval kisebb, és így stabilisabb hab képződik. A pálinka felületén az etanol molekulái feldúsulnak. Amikor légbuborékot "rázunk" bele akkor annak felületén alkohol adszorbeálódik – az etilcsoporttal befelé és az OH-csoporttal a víz felé. Amikor a buborék a felszínre ér, akkor pedig egy újabb etanolréteg adszorbeálódik rá, de most már az etilcsoport lesz kívül. Azaz stabilis hab képződik.

5. Ha ez a rejtélyes gép valamiféle hőerőgépként működne, akkor a hatásfoka ideális esetben zérus lenne, hiszen izoterm körfolyamatokkal munkát nem nyerhetünk. Tehát nem hőerőgép. A gép vízierőműként sem nem működhet, mert az 5.19. ábra szerint nem folyhat ki a kapillárisból a víz. A vízzel telt rész minden olyan pontjában ugyanis, amely a sík víz felett van, kisebb a nyomás mint a külső légnyomás.

6. Sok tankönyv a felületi feszültséget okolja azért, hogy a víz nem ömlik ki. Ha azonban végiggondoljuk, rájöhetünk, hogy a papírlapot a légnyomás tartja a helyén, amelynek nyomása mintegy 10 m magas vízoszlop nyomásának felel meg (lásda régi légnyomás egységet: "vízoszlop-milliméter"). Ekkor már csak azt a kérdést kell megválaszolni, hogy miért folyik ki a víz, ha nincs ott a papír. Valójában a felületi feszültség szerepe ott van, hogy nem engedi a vizet áthatolni a papírt alkotó kapillárisrendszerén, amihez a Laplace-nyomás szükséges: $2\gamma/r$, ahol *r* a kapilláris sugara, γ a felületi feszültség. Szükség van még a kontaktszögre, amelyet pl.zérusnak vehetünk.

7. A mérőlombikunk nyakán szennyeződés maradt. A fizikai kémiában szennyeződésnek tekintjük azt a felületet, amelyet a víz nem old, és nem nedvesít, azaz a kontaktszög nagyobb mint 90°. Ezen is hatnak a vonzóerők, csak kisebbek, tehát egy kis domború csepp marad a lombik nyakán. Másnapra azonban "eltűnik", mert a domború felületének, gőznyomása a Kelvin-egyenlet szerint nagyobb, mint a meniszkusz homorú felületénél lévő, és így izotermikus desztillációval a cseppecske a tömbfázisba kerül. Természetesen nem jó tanácsot kaptunk, hiszen a meniszkusz szintje megemelkedik, és így a hígítás lesz hibás.

8. A narancslé és a sós víz akkor keveredne, ha a nyomások amivel a membrán oldalán áramolnak nagyobbak lennének, mint a (a membránkapilláris belseje felől szemlélve, ahol a levegő van) két kis homorú meniszkusznál lévő Laplace-nyomás. Ez kiszámítható a felületi feszültségek és a kapilláris sugara ismeretében. Azonban a narancslé felett egyensúlyi gőznyomása nagyobb, mint a koncentrált sóoldat felett, a Raoult-törvény értelmében $(p = p_0c)$, így vízgőz megy át a pórusokon, a sóoldat irányába és ott lecsapódik. (Megj.: irodalmi ismereteim szerint a gyakorlatban még nem használják az eljárást).

9. A magyarázat az, hogy az alkohol-víz elegy felett az alkohol parciális nyomásából számolható koncentrációja nagyobb, mint a folyadékfázisban (lásd desztilláció), így a pohár falára kerülő borból az párolog el, és a visszamaradó oldat felületi feszültsége nagyobb lesz. A folyadék így összehúzódik, és könnycsepp alakot vesz fel. Az hogy hol történik meg ez az elszegényedés, a pohár felületének egyenetlenségétől függ. Ahol hamarabb, oda a vízréteg áramlik és kialakítja ezt a formát. Tehát első közelítésben az alkoholtartalomra és a pohár minőségére utal a jelenség.

10. A teflon kapilláris falát a víz nem nedvesíti, azaz a kapilláris nyomás kiszorítja a vizet a pórusokból, ahhoz hasonlóan, ahogyan a nagy felületi feszültségű higany sem nedvesíti az üveg kapillárist. Azaz a kapilláris sugarából adódó Laplace-nyomást kell kiegyenlíteni a külső nyomással. A kiszámítása $\Delta p = 2\gamma \cos\theta / r$. Célszerű hidrofil karakterű membránt alkalmazni, például policellulóz-alapúakat.

11. A forrás során a gőz nyomása megegyezik a külső nyomással. A kis gömböcskében ez a Laplace-nyomással ($\Delta p=2\gamma/r$) nagyobb, mint a sík felület felett. Azért, hogy ezt nagyobb nyomást elérjük, a vizet magasabb hőmérsékletre kell hevíteni. Ezt a magasabb hőmérsékletet pedig a jól ismert Clausius–Clapeyron-egyenletből számíthatjuk ki.

12. A számítás elvégzéséhez a jegyzet 5.1.6. pontját alkalmazhatjuk.

13. A számításhoz a jegyzet (5.16) egyenletét alkalmazhatjuk.

14. A számításhoz a jegyzet (5.8) egyenletét alkalmazhatjuk, amelyből a $\cos\theta$ -t és abból a peremszöget határozhatjuk meg. Ha a peremszög kisebb, mint 90°, akkor a felület hidrofób jellegű lett, azaz "bezsírosodott".

6. 5.6. Animációk és videók forgatókönyve

Dupré-kísérlet – animáció

Gyakran használjuk szemléltetésre a Dupré-kísérlet rajzát, de kétséges, hogy valóban megcsinálható-e a kísérlet. Mégis népszerű, mert rögtön kvantitatív eredményt szolgáltathat. Egy lefelé fordított u-alakú fémkeret alsó részére egy csúsztatható fém rudacskát teszünk. Az így kialakított, téglalap alakú keretet (mosószeres) vízbe mártjuk. Azt tapasztaljuk, hogy a kialakuló folyadékhártya a rudat felhúzza egy adott állásba. Ha lehúzzuk és elengedjük, akkor visszaugrik. A felületi feszültségből származó erő húzza vissza a fémrudacskát.

Az animáció induló állapotában olyan erőt fejtünk ki a mozgatható rudacskára, hogy éppen kiegyenlítsük (a rudacska súlyával együtt) a felületi feszültségből származó visszahúzó erőt. Rövid indítási szakasz után az előbbi erőt alkalmazva a mozgatható fémrudacska állandó sebességgel húzható kifelé. A felületi feszültségből származó erő nem függ a hártya hosszától.

A kép jobb oldalán láthatjuk, hogy a folyadékot alkotó molekulákkal mi történik. A kék színű belső molekulák (tömbfázis) a keret kifelé húzásakor elindulnak a határfelület felé, és határfelületi piros színű molekulákká alakulnak. Azon a helyen, ahol megállítottuk a kísérletet, láthatjuk, hogy a felület szerkezete változatlan marad, bár a hártya felszíne duplájára nőtt, ugyanúgy felületi és tömbfázisbeli molekulák alkotják. Ha tovább húzzuk, akkor eltűnnek a tömbfázisbeli molekulák és csak piros színű felületi molekulák lesznek. Ekkor a membrán elszakad, amint tovább növeljük a nagyságát.

A tapasztalatok szerint a kísérletre visszaemlékezőkben a "szappanos" vagy "mosószeres" víz marad meg a kísérlet lényeges elemeként. Mi a szerepe a mosószernek? Milyen lenne az alakja a hártyának, ha nem lenne ott a mozgatható fémrudacska?

Langmuir animáció

Az animáció a Langmuir-film kialakításának főbb lépéseit mutatja be, valamint azt az elrendezést, amelynek segítségével modellezni lehet egy molekulárisan oldott anyag kölcsönhatását a Langmuir-filmként jelenlévő lipidréteggel. Ez utóbbi gyógyszer-hatóanyagok sejtmembránhoz való affinitásának jellemzésére szolgál.

1.

Vízben nem oldódó amfipatikus molekulákból, így lipidekből is rendezett molekularéteg hozható létre a Langmuir-mérleg nevű berendezésben. Ez egy sekély, hidrofób felületű edényből és a hozzá csatlakozó gátmozgató és erőmérő egységből áll. A lipidfilm kialakításához a kádat meg kell tölteni vízzel, majd az illékony szerves oldószerben oldott filmképző anyagot a vízfelszínre kell juttatni. Az oldószer elpárolgása után a lipidmolekulák a vízfelszínen maradnak, és a gát elmozdításával rendezett, tömör, egy molekula vastagságú réteggé alakíthatóak. A terület változása közben folyamatosan mérjük az oldalnyomást, ezen értékpárok alkotják az izotermát, amelynek alakja tükrözi a filmbeli kölcsönhatásokat.

2.

Adott tömörségű Langmuir-film kialakítása után az alsó, vizes fázisba juttatjuk annak az anyagnak a vizes oldatát, amellyel való kölcsönhatásra kíváncsiak vagyunk. Ha ez az anyag adszorbeálódik a lipidrétegen vagy molekulái abba be is hatolnak, ez az oldalnyomás növekedésében nyilvánul meg, amit az erőmérő segítségével detektálunk. Az oldalnyomás így meghatározott növekedése az adott anyag membránaffinitásának mértékére utal.

Kénszol mikroszkópban – videó

A videó azt a folyamatot mutatja, amelynek során nukleációval és gócnövekedéssel kolloid részecskék képződnek oldatból. Homogén rendszerből heterogén rendszerhez jutunk (angol kifejezéssel "bottom-up" módszer). A részecskék megfigyelését a sötét látóterű mikroszkóp alkalmazása teszi lehetővé. A megvilágítás és

a megfigyelés iránya egymásra merőleges, így csak a részecskékről szórt fény jut a kamerába, ez mutatja a részecskék megjelenését a homogén oldatban (ami a sötét hátteret adja).

Az észlelés elve azonos a Zsigmondy által kifejlesztett rés-ultramikroszkópéhoz.

A kísérlet kezdetén a sötét látótér a tiszta vízről készült felvétel. Ebbe a tiszta vízbe cseppentünk néhány cseppet a telített alkoholos kénoldatból. A víz és az alkohol elegyedik, ez az elegy azonban már nem oldószere a kénnek, így az apró részecskék formájában kiválik. A kivált kénszemcsék fényszórást mutatnak, ami fénypontként jelentkezik a felvételen. A keletkező kénszemcsék mérete az anyagmennyiségek megválasztásával szabályozható.

7. 5.7. Köszönetnyilvánítás

Kiss Éva köszöni Pénzes Csanád Botond és Gyulai Gergő segítségét a Langmuir-film animáció és a kénszol video felvétel elkészítésében. Bányai István köszöni Kovácsné Kozma Csillának a Dupré-kísérlet videó elkészítését.

8. 5.8. Jelölések

G, L, S: rendre gáz, folyadék, szilárd

α, β: fázisok

y: felületi feszültség

A: felület

F: erő

p, V, T: rendre nyomás, térfogat, hőmérséklet

Δ: különbség, változás

U, H, G: rendre belső energia, entalpia, szabadentalpia

 θ : kontaktszög

- r, h: rendre sugár, magasság
- g: nehézségi gyorsulás

ρ: sűrűség

σ: határfelület

Γ:felületi többletkoncentráció

9. 5.9. Irodalom

[1] P. W. Atkins, Fizikai kémia I–III, 6. kiadás, Budapest: NTK, 2002.

[2] S. Rohrsetzer, Kolloidika, Budapest: TK, 1989.

[3] F. Szántó: A kolloidkémia alapjai, Budapest: Gondolat, 1987.

[4] Á. Patzkó: A kolloidika alapjai, Szeged: Szegedi Egyetemi Kiadó, 1998.

[5] B. Franklin, "Of the stilling of waves by means of oil," *Philosophical Transactions*, vol. 64, pp. 445-460, 1774.

[6] P. S. Laplace, Mécanique Céleste, Boston: Hillard, Gray, Little, and Wilkins, 1829.

[7] G. T. Barnes and I. Gentle, Interfacial Science. An Introduction, Oxford University Press, 2005.

[8] R. M. Pashley and M. E. Karaman, Applied Colloid and Surface Chemistry, Wiley, 2007.

[9] P. Atkins and J. De Paula, Physical Chemistry, 9th ed., Oxford: Oxford University Press, 2010.

[10] T. Gilányi. *Kolloidkémia: Nanorendszerek és határfelületek (ELTE, Egyetemi jegyzet)* [Online]. Available: http://www.chem.elte.hu/departments/kolloid/KolloidJegyzet_Ver1.0.pdf

[11] R. J. Hunter, Introduction to Modern Colloid Science. Oxford: Oxford Sci. Publ., 1995.

[12] J. W. Goodwin, Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – Introduction, Chichester: Wiley, 2004.

[13] J. S. Malkiat, Understanding nanomaterials. Boca Raton: CRC Press, 2011.

[14] A.von Buzágh, Colloid Systems – A Survey of the Phenomena of Modern Colloid Physics and Chemistry, London: The Technical Press Ltd., 1937.

[15] E. A. Hauser, "The History of Colloid Science," J. Chem. Educ., pp. 1-9, 1955.

[16] C. Brechignac, P. Houdy and M. Lahmani, Nanomaterials and Nanochemistry, Berlin: Springer, 2007.

[17] F. McRitchie, Chemistry at Interfaces, San Diego: Academic Press, 1990.

[18] J. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, London: Academic Press, 1991.

[19] É. Kiss, Langmuir-Blodgett-filmek, A Kémia újabb eredményei 95, Budapest: Akadémiai Kiadó, 2006.

[20] É. Kiss. Alkímia ma.Idegen anyagok az élő szervezetben (előadási fóliák)[Online]. Available: http://nepszerukemia.elte.hu/alkimia_Kiss.pdf

6. fejezet - Radiokémia

Nagy Noémi

DE TTK KI Kolloid- és Környezetkémiai Tanszék

nagy.noemi@science.unideb.hu

Ebben a fejezetben a magkémia, ill. radiokémia olyan témaköreiből válogattunk, amelyeknek közvetlen fizikai kémiai vonatkozásai vannak és napjaink aktuális tudományos, környezeti, energetikai problémáihoz kapcsolódnak. Ezek a szemelvények az alapozó (BSc) magkémia, radiokémia kurzus tananyagának [1], [2], [3], [4], [5] ismeretét feltételezik, és azt egészítik ki. Az adott témakörökből bővebb információ ugyancsak az idézett irodalmakban található.

1. 6.1. Izotópok

Mint ismeretes, izotópoknak nevezzük az egyes elemeket felépítő, tehát azonos protonszámú, de különböző neutronszámú atommagokat. Mivel az izotópok tömegszáma, így tömege eltérő, a különböző izotópok egyes, a tömeggel összefüggő tulajdonságai eltéréseket mutatnak.

Az egyes izotópok ritkán fordulnak elő szabad atomos állapotban, hanem általában valamilyen molekulában, kristályrácsban foglalnak helyet. Így a különböző izotópokat tartalmazó molekulák, az ún. izotópmolekulák tulajdonságaiban mutatkozó különbségekkel találkozunk. Például az egyik legegyszerűbb molekulának, a hidrogén három különböző tömegszámú izotópjából (¹H, ²H=D, ³H=T, a tömegszámok a vegyjel bal felső sarkában jelölendők) adódóan hat változata van: H₂, HD, HT

D₂, DT, T₂. Ezek arányát a természetes izotóp-összetétel határozza meg. Hasonlóképpen, a három izotóppal rendelkező oxigén (¹⁶O, ¹⁷O, ¹⁸O) is hatféle oxigénmolekulát alkot. Könnyen kiszámolható, hogy a víz 18-féle izotópmolekulát tartalmaz.

1.1. 6.1.1. lzotópeffektusok

A különböző tömegszámú izotópok, ill. izotópmolekulák eltérő tulajdonságait összefoglalóan izotópeffektusoknak nevezzük. Ezek létrejöttét a termodinamikai állapotösszeg segítségével érthetjük meg. A termodinamikai állapotösszeg a vizsgált részecske transzlációs, rotációs, vibrációs és elektronállapotait összegzi. Ezek közül a transzlációs állapot energiája független az izotópatom vagy -molekula tömegétől, azonban, mint később látni fogjuk, ez is okoz bizonyos fizikai izotópeffektust (6.1.1.1. Fizikai izotópeffektusok c. alpont). A termodinamikai állapotösszeg többi tagja azonban közvetlenül is tartalmaz az izotópmolekulák eltérő tömegével összefüggő paramétereket.

A rotációs energiát (E_r) kétatomos molekulára a merev rotorra vagy rotátorra) érvényes hullámegyenlettel írhatjuk fel:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 \mu}{h^2} E_r \psi = \mathbf{0}, \tag{6.1}$$

melynek megoldása:

1

$$E_r = J(J+1) \frac{h^3}{8\pi^2 c(I_x I_y I_z)},$$
(6.2)

ahol Ψ a hullámfüggvény, J=0,1,2,...a forgási kvantumszám, h a Planck-állandó, c a fény sebessége vákuumban, I_x , I_y és I_z a tehetetlenségi nyomaték. Egy kétatomos molekula tehetetlenségi nyomatéka:

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2 = \mu r_0^2 \tag{6.3}$$

ahol r_1 és r_2 a tömegközéppont távolsága az m_1 és m_2 tömegű atomtól, m pedig a redukált tömeg, azaz

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.\tag{6.4}$$

A redukált tömegjelentősen eltérhet, ha a molekulában egy atomot más tömegszámú izotópjára cserélünk ki. A TH és D_2 molekula tömegre nézve közel azonosnak tekinthető (izobár molekulák), a redukált tömege a két molekulának mégis jelentősen eltér, ³/₄ illetve 1.

Egy kétatomos molekula rezgési energiáját (E_v) a harmonikus oszcillátorra érvényes hullámegyenlet írja le:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2} \left(E_{\nu} - \frac{1}{2}kx^2 \right) \psi = 0, \tag{6.5}$$

$$E_{\nu} = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) hc\omega, \tag{6.6}$$

aholn =0,1,2,.... a rezgési kvantumszám, w pedig :

$$\omega = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}},\tag{6.7}$$

ahol k a két atom közötti kölcsönhatást kifejező együttható (erőállandó), az $x=r-r_e$, ahol r a két atom középpontja közötti távolságot, r_e az egyensúlyi kötéstávolságot jelenti.

Ha két izotópmolekulát hasonlítunk össze, akkor a rezgési energia aránya:

$$\frac{E_{\nu 1}}{E_{\nu 2}} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}}.$$
(6.8)

Az elektronenergia megváltozására jellemző a színképvonalak hullámszáma (n^*) . Pl: hidrogénatomra:

$$\nu^* = \frac{2\pi^2 e^4}{h^3 c} \frac{M_a m_e}{M_a + m_e} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right),\tag{6.9}$$

ahol M_a az atommag tömege, n_1 és n_2 pedig az adott átmenetet előidéző elektronenergia különbség alsó, ill. felső szintjét jellemző főkvantumszám. Ismét megjelenik a redukált tömeg, amely itt az atomra vonatkozik.

Látjuk tehát, hogy a rotációs, a vibrációs és az elektronenergiák értéke az izotópmolekulák, illetve atomok redukált tömegében mutatkozó különbségek miatt eltér, ami eltérő tulajdonságokban, vagyis izotópeffektusokban nyilvánul meg.

Ismert, hogy az ideális gázok részecskéinek mozgási energiája adott hőmérsékleten független az anyagi minőségtől. Ez a tény természetesen érvényes az izotópmolekulákra is. A hidrogén különböző izotópmolekuláinak (H₂,D₂,T₂) kinetikus energiája a következő:

$$E_{kin} = \frac{3}{2}RT = \frac{1}{2}m_H v_H^2 = \frac{1}{2}m_D v_D^2 = \frac{1}{2}m_T v_T^2.$$
(6.10)

Mivel az izotópok, így az izotópmolekulák tömegének aránya $m_H:m_D:m_T=1:2:3$,

$$\nu_H: \nu_D: \nu_T = 1: \frac{1}{\sqrt{2}}: \frac{1}{\sqrt{3}}.$$
(6.11)

A kinetikus energia azonosságából tehát az következik, hogy az izotópmolekulák sebessége eltér. Ez a tényhatással van mindazon jelenségekre, amelyekben a gázrészecskék mozgásának jelentősége van. Ilyenek például a gázok diffúziója és viszkozitása.

Az izotópok eltérő tömege hozza létre azt a jelenséget, hogy gázoszlopokban, pl. a légkörben, az izotópok tömegük szerinti elkülönülnek. A jelenség leírására a barometrikus magasságformulát használhatjuk:

$$p_h = p_0 e^{\frac{Mgh}{RT}},\tag{6.12}$$

ahol p_0 ill. p_h a nyomás a vonatkoztatási szinten, ill. h magasságban, M a móltömeg, g a gravitációs gyorsulás, h a magasság, R a gázállandó, T pedig a termodinamikai hőmérséklet (K).

Két különböző tömegű izotópra (M_1 és M_2):

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_{10}}{p_{20}} e^{\frac{(M_2 - M_1)gh}{RT}}$$
(6.13)

A parciális nyomások természetesen arányosak az izotóp koncentrációjával.

Hasonló összefüggést érvényes az izotópok centrifugálására is. Eltérés, hogy itt a *gh* helyett $(\omega r)^2$ szerepel, ahol ω a szögsebesség, *r* pedig a forgástengelytől mért távolság:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_{10}}{p_{20}} e^{\frac{(M_z \cdot M_1 / \omega r)^2}{KT}}.$$
(6.14)

A fenti példákban az izotópeffektus nagysága az izotópok tömegkülönbségétől függ, vagyis ezek az izotópeffektusok a nehéz elemek izotópjainál is észlelhetők. Ezt a jelenséget az izotópok elválasztásánál alkalmazzák, pl. az ²³⁵U és ²³⁸U esetén.

Elektromos és mágneses térben mozgó töltött részecskék görbült pályán mozognak. A görbület mértéke arányos a részecske fajlagos töltésével. Az eltérülés mértéke elektromos térben (*X*) ill. mágneses térben (*Y*):

$$X = k_{\nu^2 m}^{\underline{Ee}},$$

$$Y = K_m \frac{He}{\nu m},$$
(6.15)
(6.16)

ahol k és K_m állandók, E az elektromos térerősség, H a mágneses térerősség, v a töltött részecske sebessége, e a töltése, m pedig a tömege. Mindkét egyenletben szerepel a fajlagos töltés (e/m), ami azzal jár, hogy azonos töltésű, de különböző tömegszámú izotópok esetén a fajlagos töltése eltér, tehát az izotópok azonos elektromos vagy mágneses térben eltérő görbületű pályán haladnak. Ez az alapja a tömegspektrométerek működésének, de alkalmazható izotópok elválasztására is.

1.1.1. 6.1.1.2. Spektroszkópiai izotópeffektusok

A spektroszkópiában a molekulák vagy atomok rotációs, vibrációs és elektron-energiaszintjei közötti átmeneteket vizsgáljuk. A 6.1.1. Izotópeffektusok c. pontban láttuk, hogy a rotációs, vibrációs és elektronenergiák egyaránt függnek az izotópmolekulák redukált tömegétől, ami eltéréseket okozhat az izotópmolekulák spektrumában, az atom- és a molekulaszínképekben egyaránt.

Emissziós spektroszkópiában a gerjesztett atom vagy molekula magasabb energiaszintről (E') alacsonyabb energiaszintre (E'') kerül, amit elektromágneses sugárzás kibocsátása kísér. Az abszorpciós spektroszkópiában a fordított folyamat játszódik le. Mivel az elektron-energiaállapotok közötti energiaváltozások általában nagyobbak, mint a molekulák rezgési vagy rotációs állapotában történő energiaváltozások, az atomi színképekben a kibocsátott sugárzás a látható vagy ultraibolya, a molekulaszínképeknél az infravörös tartományba esik. A molekulaszínképeknél általában a rotációs és vibrációs állapotváltozást együttesen észleljük az infravörös tartományban.

Az izotópmolekulák vibrációs energiájának aránya a redukált tömegekből a (6.8) egyenlet alapján kiszámítható. Például a H³⁵Cl molekula redukált tömege μ =0,9722, míg a H³⁷Cl molekuláé μ =0,9737. A két molekula vibrációs energiájának aránya 1,00076. Ez az érték nagyon közel van 1-hez, a különbség csak nagy felbontású spektrométerrel észlelhető.

Izotópeffektus egyes atomszínképekben is megfigyelhető, bár nem annyira feltűnő, mint a molekulaszínképekben. Az atomszínképekben olyankor várhatunk vonaleltolódást, ha az elektronenergiák értékét az atommag tömegének változása, azaz az atom redukált tömege jelentősen befolyásolja. Ez legnagyobb mértékű a hidrogén és a deutérium esetén. A hidrogén atomszínképekben levő vonalak hullámszámát a Bohr-Balmer-formula ((6.9) egyenlet) alapján számíthatjuk ki. A H_a vonal hullámszáma 15233 cm⁻¹, míg D_a esetén ez az érték 15237,1 cm⁻¹. Az eltolódás 4,1 cm⁻¹, ami már elég jelentős a spektrométerek felbontásához viszonyítva. Amint ez a (6.9) egyenletből látható, ekkor is a redukált tömeg változik meg, ennek következtében pedig a Rydberg-állandó (R_y) értéke:

$$R_{\mathcal{Y}} = \frac{2\pi^2 e^4}{h^3 c} \frac{M_a m_e}{M_a + m_e}.$$
(6.17)

Az optikai spektroszkópiai módszerek az izotópkutatásban igen hasznosak, ritka, és másként csak nehezen észlelhető izotópok felismerését tették lehetővé, bár pontosságuk alatta marad a tömegspektrometriáénak.

1.1.2. 6.1.1.3. Fázisegyensúlyi izotópeffektusok

Az izotópmolekulák megoszlása egymással termodinamikai egyensúlyban levő fázisok között eltérő lehet. Ez a hatás a folyadék és gőz, a folyadék és szilárd, valamint a szilárd és gáz fázisok között egyaránt fellép, de az izotópmolekulák oldékonysága között is van eltérés. Legjobban a folyadék és gőze közötti izotópeffektust ismerjük. A hatás mértékét a telített gőznyomások közötti különbség segítségével adhatjuk meg:

$$\frac{p'-p}{p} = \frac{p'}{p} - 1 \sim \ln \frac{p'}{p} = \varepsilon, \tag{6.18}$$

ahol p a nehezebb, p' a könnyebb izotópot tartalmazó molekula gőznyomása. Általában az izotópeffektus mértéke kicsi, azaz $e \ll 1$. Az eltérő telített gőznyomás természetesen eltérő forráspontot is eredményez. Általában a kisebb tömegű izotópot tartalmazó molekulák gőznyomása nagyobb. Fordított esetben inverz izotópeffektusról beszélünk. Ez például a metánnál fordul elő: a könnyebb izotópot tartalmazó molekula forráspontja nagyobb.

A szilárd-folyadék fázisegyensúlyi izotópeffektusra ismert példa a jég-víz rendszer. A deutériumot és csak ¹Hizotópot tartalmazó víz fagyáspontja eltér, ezért a jeges vizű tengerek deutérium-tartalma nagyobb az átlagosnál.

Az izotópmolekulák adszorpciója is eltérő lehet. Ezt használják ki az izotópok adszorpciós kromatográfiával történő elválasztásánál. Kisebb nyomáson és hőmérsékleten az izotópeffektusok általában nagyobb mértékűek, nagyobb elválasztási tényező érhető el.

Az oldékonysági eltéréseket izotópmolekulák esetén főleg a könnyű és a nehézvíz szerves oldószerekben történő oldásánál vizsgálták, de jelentős különbség van a szervetlen sók és egyes szerves vegyületek vízben és nehézvízben mutatott oldékonysága között is.

1.1.3. 6.1.1.4. Izotópeffektusok a reakciókinetikában

Az izotópmolekulák eltérő sebességgel reagálhatnak. Az eltérés mértékét a reakció mechanizmusa befolyásolja, tehát a kinetikai izotópeffektusok mechanizmusok vizsgálatára használhatók.

A kinetikai izotópeffektusok a könnyű elemeknél jelentkeznek nagyobb mértékben, mivel itt nagyobb a különböző izotópok tömegének, illetve az izotópmolekulák redukált tömegének eltérése, ami a molekulák rotációs, vibrációs és elektronenergiájában jelentkezik (lásd 6.1.1. Izotópeffektusok). Különösen jelentős ez az eltérés a H, C, N, O és S különböző izotópjai esetében.

A kinetikai izotópeffektusoknak különböző változatai lehetségesek. Ha valamely molekula izotópváltozatai ugyanazon reakcióban vesznek részt úgy, hogy a reakció során a sebesség-meghatározó tényező az izotópatomok kötésének megváltozása, akkor elsődleges, azaz primer izotópeffektusról beszélünk. A primer effektusok ugyancsak kétfélék lehetnek: az intermolekuláris izotópeffektus egymástól izotóp-összetételben különböző két molekula reakciósebességének különbsége, az intramolekuláris izotópeffektus pedig ugyanazon molekula két egyforma, egymástól csak izotóp-összetételben különböző csoportjának egymástól eltérő reakciósebessége.

Elsőrendű intermolekuláris izotópeffektus a következő:

$$AX + BY \xrightarrow{k_1} BX + AY,$$

$$AX' + BY \xrightarrow{k_2} BX' + AY.$$
(6.19)
(6.20)

A reakcióban két kémiailag azonos, csak az X esetében izotóp-összetételben különböző anyag reakciójáról van szó. Amennyiben a két reakció sebességi állandója nem egyenlő (k_1qk_2) , izotópeffektusról beszélünk.

Elsőrendű intramolekuláris izotópeffektus:

$$AXX' + 2BY \rightarrow \frac{BX'}{k_3} + \frac{BX}{k_4} + AYY, \tag{6.21}$$

ahol egy jelzett (BX') és egy nem jelzett (BX) termék is képződik, különböző sebességgel és k_3 BX', k_4 pedig a BX képződésének sebessége. Izotópeffektus lép fel, ha $k_3 \neq k_4$.

Ha a reagáló molekulák a reakcióban közvetlenül nem érintett atomjainak izotópos szubsztitúciója idézi elő az izotópeffektust, akkor másodlagos effektusról beszélünk:

$$AXX + BY \xrightarrow{k_5} BX + AXY,$$
(6.22)
$$AXX' + BY \xrightarrow{k_6} BX + AX'Y$$
(6.23)

és $k_5 \neq k_6$.

A reakciókinetikai izotópeffektusok lehetséges maximális értékeit a termodinamikai állapotösszegek alapján számolhatjuk ki. A primer izotópeffektus maximális értéke H-D és H-T helyettesítés esetén rendre akár 18szoros, illetve 60-szoros is lehet. A nehezebb elemeknél ez az érték kisebb, maximum 1,3-szoros lehet. A szekunder izotópeffektusok értéke jóval kisebb, a hidrogén izotópjai esetén maximum 3-szoros, a nehezebb elemek izotópjainál az eltérés pedig mindössze néhány százalék.

1.1.4. 6.1.1.5. Kémiai egyensúlyi izotópeffektusok

Az izotópmolekulák részvételével lejátszódó reakciók egyensúlyi állandója eltérő lehet. Tekintsünk egy tetszőleges egyensúlyi reakciót:

i.

$$AX + BY = AY + BX,$$

$$AX' + BY = AY + BX',$$
(6.24)
(6.25)

X és X' jelentik az izotópatomokat. A folyamatokra jellemző egyensúlyi állandók értéke:

$$K = \frac{[AY]EX]}{[AX]EY]},$$
(6.26)
$$K' = \frac{[AY]EX]}{[AX]EY]}.$$
(6.27)

Ha képezzük a két egyensúlyi állandó hányadosát

$$\frac{K}{K'} = \bar{K} = \frac{[\text{EX}[\text{AX}]]}{[\text{EX}][\text{AX}]},\tag{6.28}$$

akkor tulajdonképpen az alábbi izotópcsere reakció egyensúlyi állandóját kapjuk meg:

$$AX + BX' \rightleftharpoons AX' + BX. \tag{6.29}$$

Ha az izotópcsere egyensúlyi állandója 1, akkor izotópeffektus nem lép fel, az izotópok eloszlása mindkét vegyületben azonos. Ha az izotópcsere egyensúlyi állandója 1-től eltér, akkor egyensúlyi izotópeffektus áll fenn. Az izotópcserék egyensúlyi állandói általában kevéssé térnek el az egységtől,elméleti és gyakorlati jelentőségük azonban mégis nagy, mivel lehetőséget adnak az izotópok elválasztására és számos természeti (geológiai, biológiai) jelenség értelmezésére.

1

1.2. 6.1.2. Izotópok elválasztása izotópeffektusok alapján

Izotópok elválasztására minden olyan jelenség felhasználható, ahol izotópeffektust tapasztalunk. A gyakorlatban ezek közül a desztillációt, gázdiffúziót, centrifugálást, elektromágneses szeparációt, elektrolízist és a kémiai izotópcseréket (lásd 6.1.1.5. Kémiai egyensúlyi izotópeffektusok) alkalmazzák.

Az elválasztást a dúsítási tényezővel jellemezzük. Ha az elválasztást kétkomponensű rendszerből végezzük, ahol a kiinduláskor az egyik izotóp móltörtje X_0 , az elválasztás után pedig X_1 , akkor a dúsítási tényező (*a*):

$$\alpha = \frac{R_1}{R_0} = \frac{X_1(1-X_0)}{(1-X_1)X_0},\tag{6.30}$$

ahol

$$R_i = \frac{X_i}{1 - X_i}; i = 0, 1.$$
(6.31)

Mivel az izotópeffektusok általában kicsik, egyetlen elválasztás során nem érhető el kellő mértékű dúsítás. Ilyenkor több lépcsős dúsítókat, ún. kaszkádokat alkalmaznak. A dúsítási tényező (A) ilyenkor a lépcsők számával arányos:

$$A = \alpha^n = \left(\frac{R_1}{R_0}\right)^n,\tag{6.32}$$

ahol n a dúsítási lépések száma, melynek növelésével tetszőleges dúsítás érhető el.

A dúsított izotópokat például atomreaktorok fűtőelemeinek (²³⁵U), moderátor (²H) és neutronelnyelő anyagainak (¹⁰B) előállítására, nukleáris fegyverek készítésére (⁶Li), analitikai célokra (pl. NMR (¹³C), Mössbauerspektroszkópia (⁵⁷Fe)), valamint radioaktív izotópokat előállító besugárzások célanyagaiként (¹⁸O, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ¹¹²Cd, ¹²⁴Xe) használják.

1.3. 6.1.3. Az izotóp-összetétel változása a természetben

Az izotópeffektusok eredményeként az izotópok a természetben is elválnak valamennyire egymástól. Ennek mértéke azonban kisebb annál, mint amit az izotópeffektusok nagysága alapján várni lehet. A magyarázat az, hogy a természetben általában körfolyamatok mennek végbe, amelyek az izotóp-összetételt kiegyenlíteni igyekeznek. Az izotópok elkülönülése a kisebb rendszámú elemek esetén figyelhető meg, a legnagyobb rendszámú elem, ahol izotópeffektust figyeltek meg, a germánium.

Noha az izotópeffektusok a természetben kicsinyek, bizonyos stabilis izotópok aránya felvilágosítással szolgálhat a földkéreg összetételének változásairól, a klímaváltozásokról, a föbb kihalási eseményekről, hidrológiai folyamatokról, stb. Ezen túlmenően információt nyerhetünk a földtani képződményekhez kapcsolódó egyéb tudományágak (régészet, kriminológia, környezettudomány, stb.) számára is. Ezekhez a vizsgálatokhoz hagyományosan öt elem, a hidrogén, a szén, a nitrogén, az oxigén és a kén izotóparányát használjuk. A stabilis izotópok koncentrációját a nehéz és könnyű izotópok arányával fejezzük ki. Mivel ez az arány kicsi, az izotópok gyakoriságát valamilyen nemzetközi standard-hez viszonyítva fejezzük ki:

$$\delta = \left(\frac{R_{\text{minta}}}{R_{\text{standard}}} - 1\right) \cdot 1000, \tag{6.33}$$

ahol δ -t ezrelékben adjuk meg, R_{minta} és $R_{standard}$ pedig a könnyű és a nehéz izotóp aránya a mintában és a standardben. A standard anyagok például a Nemzetközi Atomenergia Ügynökségtől szerezhetők be.

Az izotóparányok elemzése a tudomány sok területén nyújt információt, pl. kőzetek, élelmiszer-alapanyagok, környezetszennyező anyagok származási helyének azonosításában.

2. 6.2. Az alfa-sugárzás és az anyag közötti kölcsönhatás

A nehéz töltött részecskék fontos képviselője az alfa-részecske, a szokásos görög betűs jelöléssel *a*-részecske. Amint azt Rutherford kísérletileg is kimutatta, az alfa-részecske elektronjaitól megfosztott He-atom. A magbomlásnál keletkezett alfa-részecskék energiája kb. 4-10 MeV között van.

Megállapítható, hogy az alfa-részecske kölcsönhatásba lép:

- a héjelektronokkal és az anyagot ionizálja;
- a mag erőterével és onnan szóródik;
- az atommaggal, ami magreakciót eredményez.

Ebben a szakaszban az alfa-részecskék energiaátadásával és szóródásával foglalkozunk. Felhívjuk a figyelmet, hogy az alfa-részecske energiaátadása csak egy példa a töltött részecskék közötti kölcsönhatásra, az itteni megfontolások minden olyan rendszerben érvényesek, ahol töltött részecske halad el másik töltött részecske mellett és annak energiát ad át (pl. béta-részecskék energiaátadása, kölcsönhatások elektrolit-olvadékokban, gáz halmazállapotú ionok, stb.).

2.1. 6.2.1. Az alfa-részecskék energiavesztése

Az alfa-részecskék a különböző közegeken való áthaladás közben energiájuk egy részét a környezetükben lévő elektronoknak adják át. Ez nyilvánvalóan azt eredményezi, hogy sebességük csökken, azaz fékeződnek. Az átadott energiát a következő gondolatmenet alapján számíthatjuk ki. Vegyünk egy olyan koordinátarendszert, melynek vízszintes (*x*) tengelye az alfa-részecske pályanyoma, függőleges (*y*) tengelye pedig a vizsgált elektron helyéről a vízszintes tengelyre bocsátott merőleges.



6.1. ábra Az alfa-részecske haladása az elektron környezetében

Az alfa-részecske a - ∞ felől halad + ∞ felé, az általa megtett út a sebesség (v) és az idő (t) szorzataként adható meg. Eközben a pályája vonalától b távolságra lévő elektronnak p impulzust (lendületet) ad át. Tekintsük meg ezt a kattintásra megnyíló animáción is (ugrás az animáció forgatókönyvéhez). Az impulzus felbontható egy x és egy y irányú komponensre:

$$p_{\chi} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\chi} dt, \qquad (6.34)$$

$$p_{\chi} = \int_{-\infty}^{+\infty} F_{\chi} dt, \qquad (6.35)$$

ahol F a kölcsönhatásban résztvevő részecskék közötti erő az indexben megjelölt irányban, t pedig a kölcsönhatás időtartama. A két töltött részecske közötti erőt a Coulomb-törvénnyel fejezhetjük ki:

$$F = k \frac{Ze^2}{r^2},\tag{6.36}$$

ahol k a Coulomb-féle arányossági tényező (8,988 \cdot 10° Nm²C²), e az elemi töltés, r a töltések távolsága, Z pedig az alfa-részecske töltése, vagyis +2. Az erő x és y irányú komponense:

$$F_{\chi} = k \frac{Z e^2}{r^2} \cos \Theta, \qquad (6.37)$$

$$F_{\chi} = k \frac{Z e^2}{r^2} \sin \Theta. \qquad (6.38)$$

A 6.1 ábra alapján

$$r = \frac{b}{\sin\Theta}.$$
(6.39)

A (6.39) egyenletet behelyettesítve a (6.37) és (6.38) egyenletbe:

$$F_{\chi} = k \frac{Ze^2}{b^2} \sin^2 \Theta \cos \Theta, \tag{6.40}$$

$$F_{\gamma} = k \frac{Z e^2}{b^2} \sin^3 \Theta. \tag{6.41}$$

A (6.34) és (6.35) egyenlet t változóját fejezzük ki a Θ szög változásával (6.1 ábra):

$$tg\Theta = -\frac{b}{v_{\alpha}t},$$

$$t = -\frac{b}{v_{\alpha}}ctg\Theta,$$

$$dt = \frac{b}{v_{\alpha}}\frac{1}{\sin^{2}\Theta}d\Theta,$$
(6.42)
(6.43)

ahol v_{α} az alfa-részecske sebessége. A (6.44) egyenletet behelyettesítve a (6.34) és (6.35) egyenletekbe kapjuk, hogy:

(6.44)

$$p_{\chi} = \int_{0}^{\pi} \frac{kZe^{2}}{bv_{\alpha}} \cos\Theta d\Theta = \frac{kZe^{2}}{bv_{\alpha}} \left[-\sin\Theta \right]_{0}^{\pi} = 0,$$

$$p_{\chi} = \int_{0}^{\pi} \frac{kZe^{2}}{bv_{\alpha}} \sin\Theta d\Theta = \frac{kZe^{2}}{bv_{\alpha}} \left[\cos\Theta \right]_{0}^{\pi} = \frac{kZe^{2}}{bv_{\alpha}} \left(-1 \right)$$

$$(6.46)$$

A (6.45) és (6.46) egyenletek azt fejezik ki, hogy az alfa-részecske az elektronnak csak az y irányban ad át impulzust, tehát az az y-tengely irányába mozdul el. Az elektronnak átadott kinetikus energia (E_e):

$$E_e = \frac{p_y^2}{2m_e} = \frac{2k^2 Z^2 e^4}{m_e b^2 v_a^2},\tag{6.47}$$

ahol *m_e* az elektron tömege.

Az alfa-részecske pályája során azonban nem csak egy, hanem sok elektronnal lép kölcsönhatásba, energiát adva át azoknak. A teljes átadott energiát a következő módon vehetjük figyelembe. Az alfa-részecskét a dx úton előrehaladva a térben hengeres héj veszi körül, melynek térfogata 2pbdbdx (6.2. ábra). Ha egységnyi térfogatban n számú Z' rendszámú atom található, akkor az átadott energia:

$$-dE = E_e nZ' 2\pi b db dx = \frac{4\pi k^2 Z^2 e^4}{m_e v_a^2} nZ' \frac{1}{b} db dx,$$

$$-\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi k^2 Z^2 e^4}{m_e v_a^2} nZ' \int_{b_{min}}^{b_{max}} \frac{db}{b}.$$
(6.48)
(6.49)

A b_{min} és b_{max} az a legkisebb és legnagyobb hengersugár, amelynél a mozgó alfa-részecske kölcsönhatásba léphet a legközelebbi és legtávolabbi elektronnal.

$$-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{4\pi k^2 Z^2 e^4}{m_e v_a^2} n Z' \ln \frac{b_{max}}{b_{min}}.$$
(6.50)



6.2. ábra Az alfa-részecske haladási pályáját körülvevő hengerhéj

A b_{min} értékének számításánál azt vesszük figyelembe, hogy az alfa-részecske mennyi energiát adhat át maximálisan az elektronnak. Ezt az impulzus- ((6.51) egyenlet) és az energia-megmaradás ((6.52) egyenlet) törvényei alapján számíthatjuk ki:

$$m_{\alpha} v_{\alpha} = m_{\alpha} v_{\alpha}' + m_{e} v_{e}$$

$$\frac{m_{\alpha} v_{\alpha}^{2}}{2} = \frac{m_{\alpha} v_{\alpha}'^{2}}{2} + \frac{m_{e} v_{e}^{2}}{2},$$
(6.51)
(6.52)

ahol m_a , m_e , v_a és v_e rendre az alfa-részecske és az elektron tömeg illetve sebessége. A (6.51) és (6.52) egyenletek bal oldala az energiaátadás előtti, jobb oldala pedig a kölcsönhatás utáni impulzust és energiát fejezi ki. Az (6.51) és (6.52) egyenletekből kifejezhető az elektron sebessége (v_e):

$$\nu_e = \frac{2\nu_a}{1 + \frac{m_e}{m_a}} \approx 2\nu_a. \tag{6.53}$$

Mivel az elektron sokkal kisebb tömegű, mint az alfa-részecske, a (6.53) egyenlet nevezője közel van az egyhez. Az elektronnak átadható maximális energia:

$$E_{max} = 2m_e v_{\bar{\alpha}}^2. \tag{6.54}$$

A (6.54) egyenletet behelyettesítve a (6.47) egyenletbe, kapjuk:

$$b_{min} = \frac{Ze^2}{m_e v_a^2}.$$
(6.55)

A b_{max} meghatározásánál pedig azt a távolságot vesszük figyelembe, amikor az elektrosztatikus potenciál éppen egyenlő lesz az ionizációs és gerjesztési potenciál (*I*) *a*-szorosával.

$$b_{max} = \frac{Ze^2}{al}.$$
(6.56)

A (6.55) és (6.56) egyenletet behelyettesítve a (6.50) egyenletbe, az egységnyi úton átadott energiára kapjuk:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = \frac{4\pi k^2 Z^2 e^4}{m_e v_a^2} n Z' \ln \frac{m_e v_a^2}{aI}.$$
(6.57)

Ha az elektron nagy sebessége miatt figyelembe vesszük a relativisztikus tömegnövekedést is, Bethe és Bloch szerint (Bethe-Bloch-formula) a következő egyenlethez jutunk:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{4\pi k^2 Z^2 e^4}{m_e v_a^2} n Z' \left[\ln \frac{m_e v_a^2}{aI} - \ln \left(1 - \frac{v^2}{c^2} \right) - \frac{v^2}{c^2} \right].$$
(6.58)

A (6.57) és (6.58) egyenletekből látható, hogy az elektronnak átadott energia fordítva arányos az alfa-részecske sebessége négyzetével (vagyis a részecske kinetikus energiájával). Ez nagyon jól megfigyelhető az α -sugarak ködkamrás felvételénél, ahol a pályanyomok kiszélesednek, mivel az α -részecske a pályája későbbi részein a sebesség csökkenése miatt egyre több energiát ad át. Az energiaátadás addig folytatódik, míg az α -részecske végül átadja teljes energiáját, és He-atommá alakul. Megfigyelhető az is, hogy az átadott energia egyenesen arányos annak az anyagnak a rendszámával, amelyen az alfa-részecskék áthaladnak.

Az előbbiekből következik, hogy az alfa-sugárzás az energiájától és a környezet összetételétől függően különböző mélységben hatol be az egyes anyagokba. A behatolás mértékét hatótávolságnak (R) nevezzük. A normál hatótávolságot (R_0) 1 bar nyomású 15 °C száraz levegőre adjuk meg. A normál hatótávolság értéke néhány centiméter az alfa-részecskék energiájától függően. A különböző anyagokban mérhető hatótávolság a normál hatótávolság ismeretében számítható ki:

$$R = \frac{\rho_{lev}}{\rho} \sqrt{\frac{A}{A_{lev}}} R_0$$
(6.59)

ahol ρ_{lev} , ρ , A_{lev} és A a levegő ill. az adott anyag sűrűsége és tömegszáma.

A hatótávolság helyett gyakran használják a relatív fékezőképesség fogalmát (S):

$$S = \frac{R_0}{R}.$$
(6.60)

2.2. 6.2.2. Az alfa-részecskék szóródása

Rutherford, Marsden és Geiger az a-sugárzás abszorpcióját tanulmányozták néhány tízezred milliméter vastagságú aranylemezen (Geiger-Marsden-kísérlet). Kísérleteikből kiderült, hogy az alfa-sugarak egy kis hányada az aranyon való áthaladás közben igen nagy szög alatt is eltérül az eredeti irányától vagyis

visszaszóródik. Mivel az alfa-részecskék aránylag nagy tömegűek, e nagyszögű szóródások csak úgy érthetők meg, ha az atomok lényeges tömegét igen kis térfogatú, pozitív elektromos töltésű magban összesűrítve képzeljük el, mert csak ilyen, súlyos tömegpontot közelíthet meg az alfa-részecske olyan kicsi távolságra, hogy a fellépő Coulomb-féle taszítóerők még a hatalmas energiával bíró alfa-részecskét is eltérítsék eredeti pályairányuktól.



6.3. ábra Az alfa-részecske szóródása az atommagon

A matematikai részletek mellőzésével a φ szög alatt szóródó alfa-részecskék száma (N_{φ}) és energiája (E_{φ}) a (6.61) és a (6.62) egyenletekkel adható meg:

$$N_{\varphi} = \frac{N n dZ^{2} e^{4}}{m_{a}^{2} v_{0}^{4}} \frac{1}{\sin^{4} \frac{\varphi}{2}},$$

$$E_{\varphi} = E_{\alpha} \left(\frac{\frac{4}{A} \cos\varphi + \sqrt{1 - (\frac{4}{A})^{2} \sin^{2} \varphi}}{1 + \frac{4}{A}} \right)^{2},$$
(6.61)
(6.62)

ahol N a beeső alfa-részecskék száma, n a visszaszóró közeg egységnyi térfogatában levő részecskék száma, d a visszaszóró közeg vastagsága, Z és A a közegben levő atommagok rendszáma, ill. tömegszáma, e az elemi töltés, r a visszaszóró közegtől való távolság, m_a az alfa-részecske tömege, v_o az alfa-részecske kezdeti sebessége, E_a az alfa-részecskék kezdeti energiája. A (6.61) egyenletből látható, hogy adott N mellett adott szögben visszaszóródó alfa-részecskék száma (N_{φ}) a szóró atomok rendszámától és a közegben levő atomok számától függ.

Az alfa-sugarak szóródására vonatkozó kísérletek egyik legfőbb eredménye az volt, hogy igazolni lehetett azt, hogy a kémiai elemek rendszáma valóban a magban levő protonok számával egyezik meg. A hidrogénnek, mint egyes rendszámú elemnek, az atommagja tehát egy töltésegységet tartalmaz. Ezt a hidrogén-atommagot protonnak nevezzük. Ugyancsak ki kell emelnünk a kettes rendszámú hélium-atommag jelentőségét is: ezekből a kétszeres pozitív töltésű hélium-atommagokból áll az alfa-sugárzás. Másik lényeges tanulság az, hogy az alfarészecske a szóró atom középpontját 10⁻¹⁴ m nagyságrendű távolságig is megközelítheti anélkül, hogy közte és az atommag közt a Coulomb-féle taszítóerőn kívül más erők is fellépnének. Pl. a polónium alfa-sugarai esetében $\varphi = 150^{\circ}$ eltérítésnél az aranyra, vagyis Z = 79-re számítva a megközelítés távolsága 5,79·10⁻¹⁴ cm. Ez azt jelenti, hogy az atommag sugara legfeljebb ekkora értékeket vehet fel, vagyis az egész atom sugarának (~10⁻¹⁰ m) mintegy tízezred részét. (A proton sugara ~1,3·10⁻¹⁵ m). Az atomok tehát nem tömörek, csak igen kis töredéküket tölti ki az atommag tömegének nagy része, amelyet az elektronhéjak vesznek körül. Ezt a Rutherford-féle atommodellt fogadta el a XX. század természettudományos szemlélete.

Az alfa-szórásnak analitikai alkalmazása is van. A (6.61) és a (6.62) egyenletekből láttuk, hogy egy adott szög alatt szóródott alfa-részecskék száma és energiája a rendszámtól (Z), a tömegszámtól (A) és az adott elem mennyiségétől függ (n). Ez kvalitatív és kvantitatív elemzésre egyaránt lehetőséget ad. Mivel az alfa-részecskék hatótávolsága kicsi, felületi rétegek vizsgálhatók.

3. 6.3. Magreakciók

A magreakciók az anyag és a sugárzás közötti kölcsönhatások közé tartoznak. Magreakciónak nevezzük az olyan folyamatot, amikor egy anyagot (target) besugárzunk valamilyen részecskével vagy nagy energiájú elektromágneses sugárzással, az reakcióba lép az anyag atommagjaival, melynek eredményeképpen egy másik atommag keletkezik és kilép egy (esetleg több) másik részecske (ennek típusa megegyezhet a belépő részecske típusával) vagy elektronmágneses foton. Az első mesterséges magreakció végrehajtása Rutherford nevéhez fűződik, aki 1919-ben nitrogént bombázott a-részecskékkel. A lejátszódó magreakcióban ¹⁷O-izotóp és proton keletkezett:

$${}^{14}_{7}\text{N} + \alpha = {}^{17}_{8}\text{O} + p.$$
(6.63)

A (6.63) magreakciót így is felírhatjuk:

$$^{14}_{7}$$
N(α, p) $^{17}_{8}$ O. (6.64)

Ebben a reakcióban a nitrogén a target, az alfa- a belépő, a proton a kilépő részecske, a termékmag pedig az ¹⁷O. A reakcióban résztvevő partnerek (¹⁴N és ¹⁷O magok) egyike sem radioaktív, így csak az α -részecske és a kilépő proton észlelése volt lehetséges (6.4. ábra).

Az első mesterséges radioaktív magot Frederic Joliot-Curie és Irene Curie állították elő 1932-ben. Alumíniumot sugároztak be α -részecskékkel, majd nátrium-hidroxid oldatban feloldották. Az elegyet desztillálták, a keletkező terméket az edényhez csatlakozó cső hideg falán fogták fel. Megállapították, hogy a termékmag β^+ -sugárzó, felezési ideje14 nap. A magreakció a következő volt:

$${}^{27}_{13}\text{Al}(\alpha, n){}^{30}_{15}\text{P}.$$
(6.65)

A kémiai reakciókhoz hasonlóan, a magreakciókra is érvényes néhány megmaradási törvény: a nukleonszám, a töltés, a magspin, a paritás, az impulzus és az energia megmaradása. Ez utóbbit úgy kell értenünk, hogy a kinetikus energián kívül a magreakció során megfigyelhető tömegváltozásból származó energiát is számításba kell venni.



6.4. ábra A Rutherford-féle magreakció (6.63) ködkamrás felvétele felvétele (W. Gentner and H. Maier-Leibnitz, *Atlas of Typical Expansion Chamber Photographs*, 1954)

Ugyancsak hasonlóan a kémiai reakciókhoz, a magreakciókat energetikai szempontból két csoportra oszthatjuk: energiatermelő (exoterm vagy exoerg) és energiaelnyelő (endoterm vagy endoerg) reakciókra. Az exoerg vagy endoerg kifejezés használatát az indokolja, hogy a kémiai reakcióktól eltérően itt az energia a részecskék kinetikus energiájaként jelenik meg. A folyamat energiaváltozását (ΔE) a termékek (termékmag+kilépő részecske) és a kiindulási anyagok (target mag+besugárzó részecske) tömegének különbségéből (Δm) számíthatjuk ki a tömeg-energia ekvivalenciát kifejező egyenlet szerint:

$$\Delta E = \Delta m c^2, \tag{6.66}$$

ahol *c* a fény sebessége vákuumban. Ha a tömegkülönbséget atomi tömegegységben fejezzük ki, és ezt megszorozzuk az egy atomi tömegegységre eső energiával (931 MeV (millió elektronvolt)), akkor a folyamat energiaváltozását is MeV-ben kapjuk. Ha a kiindulási anyagok tömege nagyobb, mint a termékeké, akkor a magreakció exoerg, fordított esetben endoerg. A magreakcióhoz szükséges aktiválási energiát mindkét esetben a besugárzó részecske biztosítja, amelyet exoerg reakció esetén visszanyerünk. Endoerg reakciónál a besugárzó részecske energiájának kell fedezni a reakció lejátszódásához szükséges energiát, a kémiában szokásos elnevezéssel reakcióhőt is. Ebben az esetben a reakcióhő (plusz a mag visszalökődésekor elvesztett energia) adja azt a küszöbenergiát, amit a besugárzó részecskének el kell érni az eredményes magreakció érdekében. Töltéssel rendelkező besugárzó részecske esetén ehhez adódik még a Coulomb-gát legyőzéséhez szükséges energia is (E_c) :

$$E_{C} = \frac{kZZ'e^{2}}{r_{1}+r_{2}},\tag{6.67}$$

ahol k a Coulomb-féle arányossági tényező, Z a targetmag rendszáma, Z' a besugárzó részecske töltésszáma, e az elemi töltés, r_1 és r_2 a targetmag ill. a besugárzó részecske sugara.

3.1. 6.3.1. A magreakciók kinetikája

A magreakciók kinetikáját másodrendű sebességi egyenlettel írhatjuk le. Ez azt jelenti, hogy a keletkező részecskék mennyiségének (N^*) változása a két reakciópartnertől, azaz a targetmagok számától (N) és a besugárzó részecske fluxusától (F) függ. Amennyiben a keletkező mag radioaktív, úgy annak bomlását is figyelembe kell venni:

$$\frac{dN^{*}}{dt} = \sigma \Phi N - \lambda N^{*} \tag{6.68}$$

ahol σ a magreakció hatáskeresztmetszete, azaz "sebességi együtthatója", *l* pedig a termékmag bomlási állandója. A hatáskeresztmetszet értékét a gyakorlatban barn egységekben fejezzük ki, 1 barn=10⁻²⁸ m². Ez az érték nagyjából megfelel az atommag keresztmetszetének. Ez azt jelenti, hogy ha minden, az atommagot eltaláló részecske sikeres magreakciót hoz létre, akkora hatáskeresztmetszet 1 barn. Ezek szerint ez lenne a hatáskeresztmetszet maximális értéke. A tapasztalatok szerint azonban sokkal nagyobb hatáskeresztmetszetű magreakciók is vannak. A kadmium (n, γ) magreakciójának hatáskeresztmetszete pl. \approx 10000. Ennek magyarázatát a neutron hullámtermészetének figyelembevételével adhatjuk meg. A neutron de Brogliehullámhossza kb. 10⁻¹⁰ m, ami az atomsugarak nagyságrendjébe esik. Ha tehát a neutron ilyen távolságra megközelíti az atommagot, akkor kiválthat magreakciót. Az atommag és a neutron hullámhosszának összehasonlításából kapható hatáskeresztmetszet kb. 10000 barn, ami megfelel az előbb említett magreakciónak.

A (6.68) egyenlet megoldása állandó N mellett a következő:

$$N^* = \frac{\sigma \Phi N}{\lambda} \left(1 - e^{-\lambda t_{besug}} \right) = N_{\infty}^* \left(1 - e^{-\lambda t_{besug}} \right), \tag{6.69}$$

ahol t_{besug} a besugárzás ideje. Az egyenletben szereplő N, vagyis a targetmagok száma a magreakció miatt valójában nem állandó, hanem folyamatosan csökken, de a gyakorlatban $s\Phi << \lambda$ miatt általában teljesül, hogy N csökkenése a besugárzás ideje alatt elhanyagolható.

A (6.69) egyenlet jobb oldalán a zárójel előtt levő szorzat egy adott magreakcióra, ill. besugárzásra állandó értékeket tartalmaz, vagyis egy közös állandóba (N_A) összevonható. N_A jelenti a termékmagnak azt a maximális mennyiségét, amely "végtelen ideig tartó", a gyakorlatban kb. tíz felezési időnek megfelelő besugárzás esetén

előállítható. Ha a besugárzást megszüntetjük, a keletkezett radioaktív magok a bomlástörvénynek megfelelő módon bomlanak:

$$N^{*} = N_{\infty}^{*} (1 - e^{-\lambda t_{besug}}) e^{-\lambda t},$$
(6.70)

ahol *t* a besugárzást követően eltelt idő. A termékmag aktivitását (6.2. ábra) a szokásos módon, a magok számának a bomlási állandóval való szorzataként számíthatjuk ki:



6.5. ábra Magreakcióban keletkező radioaktív mag aktivitásának változása a besugárzás alatt és után

3.2. 6.3.2. Magreakciók csoportosítása, jellemzése, alkalmazása

Egy besugárzó részecske (a) és egy targetmag (A) ütközése során új, gerjesztett állapotú átmeneti mag jön létre, amelyből kiléphet valamilyen részecske (b) és keletkezik egy új mag, a termékmag (B). Közben az átmeneti mag elvesztheti gerjesztési energiáját, vagy annak egy részét. Mivel a magreakciók erős kölcsönhatás révén mennek végbe, a gerjesztett mag élettartama rövid. A termékmag megjelenése a gerjesztett magtól függ, ami azt jelenti, hogy különböző targetmag és besugárzó részecske együtteséből ugyanolyan gerjesztett mag is keletkezhet. Ugyanez igaz a gerjesztett mag és a termékek viszonylatában is, vagyis egyféle gerjesztett magból többféle termékmag és kilépő részecske keletkezhet (6.6. ábra).



6.6. ábra Magreakciók mechanizmusa: az átmeneti gerjesztett mag a zárójelben van

	Belépő részecske	Magreakciók
Töltés nélküli részecske	neutron	n,γ; n,p; n,α; n,2n; n,f (hasadás)
	gamma-foton	γ,n; γ,p
Töltött részecske	proton	p,γ; p,n; p,α
	deuteron	d,p; d,n; d,2n; d,α
	alfa	a,n; a,p
	nehezebb magok	

A magreakciókat a belépő és a kilépő részecskék szerint csoportosíthatjuk (6.7. ábra).

6.7. ábra A magreakciók csoportosítása

3.3. 6.3.3. Magreakciók neutronokkal

A neutronokkal végrehajtott magreakciók egyik legfontosabb tulajdonsága, hogy a magba való belépésnél a Coulomb-gáttal nem kell számolni, mivel a neutronnak nincsen elektromos töltése. Ezért már a kis energiájú, azaz termikus neutronokkal is lehetséges magreakció. A 6.8. ábra neutronnal végbemenő magreakciók hatáskeresztmetszetét mutatja be az energia függvényében. A hatáskeresztmetszet-energia függvény két általános tendenciával jellemezhető. Látható egyrészt, hogy a hatáskeresztmetszet a neutron energiájának növekedésével fordítva arányos. Mivel az energia a kinetikus energia, tehát a neutron sebességét is kifejezi, a fordított arányosság azt jelzi, hogy minél hosszabb ideig tartózkodik a neutron a mag közelében, annál nagyobb a magreakció valószínűsége.



Neutronenergia logaritmusa

6.8. ábra Neutronnal végbemenő magreakciók hatáskeresztmetszete az energia függvényében (a vízszintes tengely osztóvonala a rezonanciacsúcsok kezdeti energiáját jelenti)

Megfigyelhető az is, hogy bizonyos energiaértékeknél a hatáskeresztmetszet kiugró értékeket, azaz rezonanciacsúcsokat mutat. A rezonanciacsúcsok azoknál az energiáknál jelentkeznek, amelyek éppen megfelelnek az átmeneti mag valamely gerjesztési energiájának. A két hatás, vagyis a hatáskeresztmetszet és az energia fordított arányossága és a rezonanciacsúcsok hatása összegződik.

A neutronnal végbemenő magreakciók közül leggyakoribban a (n,γ) magreakciók, mivel ilyenkor a kilépő részecske (gamma-foton) szintén semleges, tehát Coulomb-gát sem a belépő, sem a kilépő részecske esetén nem lép fel:

$${}^{A}_{Z} \mathbf{A}(\boldsymbol{n}, \boldsymbol{\gamma})^{A+1}_{Z} \mathbf{A}.$$
(6.72)

A (n, γ) reakciók igen gyakoriak, a hélium kivételével minden elemnek van egy vagy több olyan izotópja, amellyel ez a folyamat lejátszódik. Ezek a reakciók mindig exoergek, a neutron kötési energiájának megfelelő energia (kb. 8 MeV) szabadul fel. Amint a (6.72) egyenletből látható, ugyanannak az elemnek 1-gyel nagyobb tömegszámú izotópja keletkezik, tehát a keletkező termékmag mellett mindig jelen van az azonos rendszámú targetmag is. Ez azt jelenti, hogy nem kapunk ún. hordozómentes izotópot, hanem a termékmagot annak inaktív izotópja (targetmag) hígítja. Mivel a keletkezett mag neutronban gazdag, általában negatív β -sugárzó. Pl. ²⁴Naizotópot (n, γ) reakcióval állíthatunk elő:

²³Na(*n*,
$$\gamma$$
)²⁴Na. (6.73)

Mivel a (n, γ) magreakció a hélium kivételével minden elemre lejátszódhat, kiváló analitikai lehetőséget jelent, amelyet a neutronaktivációs analízis különböző fajtáiban alkalmazunk.

Másik fontos reakciótípus a (n,p) magreakció, amely a (n, γ) magreakcióval versengve játszódhat le:

$$^{A}_{Z}A(n, p)^{A}_{Z-1}A.$$
 (6.74)

Energetikai szempontból a nagyobb részecske, azaz a proton kilépésének nagyobb a valószínűsége lenne, mint a gamma-foton kilépésének. A proton kilépését azonban a Coulomb-gát akadályozza, ami a gamma-foton esetén nem jön számításba. Ezért az alacsonyabb rendszámú magoknál a (n,p), nagyobb rendszámoknál a (n, γ) magreakciók gyakoribbak. A (n,p) reakciók is exotermek, eggyel kisebb rendszámú, változatlan tömegszámú, szintén neutronban gazdag, tehát negatív β -sugárzó magok keletkeznek. A rendszámváltozás miatt a target és a termékmag kémiailag eltér. Így ezek kémiai eljárással elválaszthatók, azaz hordozómentes izotóp állítható elő, például:

64
Zn(*n*, *p*)⁶⁴Cu. (6.75)

A neutronnal lejátszódó magreakciók másik típusa az alfa-részecske kilépésével járó, azaz (n.a) magreakció:

$${}^{A}_{Z} \mathbf{A}(\boldsymbol{n}, \boldsymbol{\alpha}) {}^{A-3}_{Z-2} \mathbf{A}$$
(6.76)

A (n,α) magreakciók endotermek, a kilépő alfa-részecskére ható Coulomb-gát miatt a kis rendszámok esetén játszódnak le. Például:

⁶Li(
$$n, \alpha$$
)³H. (6.77)

Ha a reakciót deutérium jelenlétében, pl. nehézvízben (D₂O) hajtjuk végre, akkor a (6.77) reakcióban keletkező tríciummal az alábbi reakció is lejátszódik:

³H(*d*, *n*)⁴He =
$$\alpha$$
. (6.78)

Visszakapjuk tehát a neutront, mégpedig jól meghatározott, 14 MeV energiájú neutront nyerünk, azaz a különböző energiájú termikus neutronokból gyors neutronokat kapunk. Ez a reakció a hidrogénbombában is végbemegy.

A (n,2n) (6.79 egyenlet) reakciók ugyancsak endotermek, mivel a magból való kilépéskor a neutron tömege megnő (a szabad neutron tömege nagyobb, mint a kötött neutroné), az ehhez szükséges energiát be kell fektetni:

$${}^{A}_{Z} \mathbf{A}(n, 2n)^{A-1}_{Z} \mathbf{A}$$
(6.79)

Példa (n,2n) reakcióra:

A neutronnal lejátszódó reakciók nagyon fontos csoportja néhány magnak lassú neutronok hatására történő hasadása, az ún. (n,f) reakció (f=fission, hasadás). A természetben előforduló magok közül egyedül a ²³⁵U képes nagy hatáskeresztmetszettel erre a reakcióra. A hasadás során két kisebb mag és több újabb neutron keletkezik:

²³⁵U +
$$n = {}^{A_1}_{Z_1}A + {}^{A_2}_{Z_2}A + (2,4-2,8)n.$$
 (6.81)

A keletkezett két mag kötési energiája kisebb, mint a kiindulási magé, a folyamatban kb. 200 MeV energia szabadul fel. A hasadás általában nem szimmetrikusan történik, a termékmagok nagyságának aránya kb. 2:3. Ez a reakció játszódik le az atomreaktorokban. Mivel a keletkező hasadványok egy része hosszú felezési idejű radioaktív izotóp, ezért a radioaktív hulladékok kezelése az atomnenergetika egyik fontos környezetvédelmi és biztonságtechnikai problémája. Erre a magreakcióra a 6.4. A nukleáris energiatermelés környezetvédelmi problémái című szakaszban még visszatérünk.

3.4. 6.3.4. Magreakciók gamma-fotonokkal

Gamma-fotonok akkor válthatnak ki magreakciót, ha energiájuk meghaladja a targetmag kötési energiáját. Ezért a gamma-fotonokkal lejátszódó magreakciók viszonylag ritkák. Ilyen reakció például:

$${}^{2}\mathbf{H} + \gamma = n + H^{+}. \tag{6.82}$$

A ²⁴Na-izotóp elegendően nagy energiájú fotonokat bocsát ki ahhoz, hogy ezt a reakciót lehetővé tegye. Ezért ha nehézvízben ²⁴Na-izotópot tartalmazó sót oldunk, akkor hordozható neutronforrást készíthetünk.

3.5. 6.3.5. Magreakciók töltött részecskékkel

Töltött részecskék esetén a belépő részecske pozitív töltésű, ezért annak mindig le kell győznie a pozitív töltésű mag Coulomb-gátját, ezért még az exoterm reakciók esetén is szükség van egy küszöbenergia elérésére. Ezt az energiát a belépő részecskének kell biztosítani. A radioaktív bomlások során keletkező pozitív töltésű alfa-részecskék legnagyobb energiája kb. 9 MeV. Ez csak könnyű magok esetén lehet elegendő a Coulomb-gát legyőzésére, a részecskék energiáját általában növelni kell. Ehhez a részecskéket lineáris gyorsítóban vagy ciklotronban gyorsítják.

A legkisebb pozitív töltésű részecske, amivel magreakció végezhető a proton. A protonnal lejátszódó magreakciók közül a (p,n) magreakció viszonylag könnyen lejátszódik, mivel itt a kilépő részecske semleges. A (p,n) magreakciókat erős kölcsönhatások irányítják, így lejátszódásuk elvileg gyors, a Coulomb-gát azonban a sebességet csökkenti. Mivel a reakcióban a protonok száma nő, a neutronok száma csökken, a keletkező magban viszonylag sok proton található, tehát β^+ -sugárzó, vagy elektronbefogó magok keletkeznek. Ezzel a reakciótípussal a rendszám-változás miatt hordozómentes izotópok állíthatók elő:

$${}^{A}_{Z}A(p, n)^{A}_{Z+1}A.$$
 (6.83)

Ilyen reakció például a

A (p,n)magreakcióhoz hasonlóan a (p,γ) magreakcióban a kilépő részecskére szintén nem lép fel Coulomb-gát, ami energetikailag kedvező:

$${}^{A}_{Z} A(p, \gamma)^{A+1}_{Z+1} A.$$
(6.85)

Ennek ellenére kevés ilyen magreakcióval találkozunk, pl.:

⁶Li(
$$p, \gamma$$
)⁷Be (6.86)

A (6.86) magreakcióban rendkívül nagy, 17 MeV energiájú foton lép ki. Fontos még a

$$^{12}C(p, \gamma)^{13}N$$
 (6.87)

reakció, mivel a termékmag, a ¹³N pozitív béta-sugárzó és orvosi alkalmazásai vannak.

A (p,α) magreakció

$${}^{A}_{Z} \mathcal{A}(p, \alpha)^{4-3}_{Z-1} \mathcal{A}$$
(6.88)

szintén kis jelentőségű. A Coulomb-gát nem csak a belépő protonra, hanem a kilépő alfa-részecskére is hat. A reakció mindig endoterm, a képződött magban megnő a neutronok aránya. Ezért negatív β -sugárzó magok képződnek. Hordozómentes izotópok előállíthatók, pl.

¹⁴N(
$$p, \alpha$$
)¹¹C. (6.89)

A töltött részecskékkel végrehajtott magreakciók közül kiemelkedő szerepe van a deuteronnal lejátszódó magreakcióknak. Ennek oka egyrészt az, hogy a deuteron könnyen gyorsítható, másrészt pedig az, hogy a deuteron a neutron felőli részével kisebb Coulomb-taszítás mellett léphet be a magba. Ha ilyenkor a proton kilép, akkor (d,p) magreakció, ún. Philips–Oppenheimer-reakció történik:

$${}^{A}_{Z}A(d, p)^{A+1}_{Z}A.$$
 (6.90)

Például

A (d,p) magreakció tulajdonságait és termékeit tekintve hasonló a (n,γ) magreakciókhoz, vagyis hordozómentes izotóp nem állítható elő. Neutronfelesleggel bíró, azaz negatív béta-bomló izotópok keletkeznek.

A (d,n) reakciók egyenértékűek a (p, γ) folyamatokkal, vagyis eggyel nagyobb rendszámú, pozitív béta-sugárzó vagy elektronbefogó magok keletkeznek hordozómentes állapotban:

$$_{Z}^{A}A(d, n)_{Z+1}^{A+1}A.$$

(6.92)

Például:

56
Fe(*d*, *n*)⁵⁷Co. (6.93)

A (d,2n) reakciók erősen endotermek, a (p,n) reakcióval ekvivalensek:

$${}^{A}_{Z}A(d, 2n)^{A}_{Z+1}A$$
 (6.94)

A termékmagban a protonok száma viszonylag nagy, tehát pozitív béta-sugárzó vagy elektronbefogó magok képződnek. Izotóptermelésre használják, például:

A (d,a) magreakcióknál az átmeneti mag energiatartalma olyan nagy, hogy a kilépő alfa-részecske a Coulombgátat le tudja győzni:

$${}^{A}_{Z}A(d, \alpha)^{A-2}_{Z-1}A.$$
 (6.96)

Eggyel kisebb rendszámú mag keletkezik, amely általában pozitív béta-sugárzó vagy elektronbefogó. Itt is előállíthatunk hordozómentes izotópokat. pl.

⁵⁶Fe(*d*,
$$\alpha$$
)⁵⁴Mn. (6.97)

Az (α ,n) és az (α ,p) magreakciókra az első mesterséges magátalakításoknál mutattunk be példát (6.63), (6.64) és (6.65) egyenletek).

A 6.9. ábra összefoglalja azokat a lehetőségeket, melyek segítségével egy Z rendszámú, A tömegszámú mag magreakciókkal és/vagy radioaktív bomlással előállítható.



6.9. ábra Z rendszámú, A tömegszámú mag keletkezése magreakciókban és radioaktív bomlás révén (nyilak) (G. R. Choppin and J. Rydberg, *Nuclear Chemistry, Theory and Applications*, Oxford: Pergamon Press, 1980)

3.6. 6.3.6. Termonukleáris reakciók

Ha a tömegszám függvényében megvizsgáljuk a magok egy nukleonra eső kötési energiájának értékét, akkor szélsőértékkel rendelkező görbéhez jutunk . Ez azt jelenti, hogy a nagy rendszámú elemek hasításával ((6.81) egyenlet), vagy a kisebb rendszámú elemek egyesülésével, fúziójával egyaránt nyerhetünk energiát.

i.

A fúziós reakcióknál a következő exoterm átalakulások lehetségesek:

$${}^{1}H^{+}H^{+}H^{+}H^{+}H^{+} + \mu \quad \Delta E = -0,44 \text{MeV}, \qquad (6.98)$$

$${}^{2}H^{+}H^{+}H^{-}H^{+}H^{+} + \mu \quad \Delta E = -5,49 \text{MeV}, \qquad (6.99)$$

$${}^{3}H^{+}H^{+}H^{-}H^{+}H^{+} + \mu \quad \Delta E = -19,8 \text{MeV}, \qquad (6.100)$$

$${}^{2}H^{+}H^{+}H^{-}H^{+}H^{+} + \mu \quad \Delta E = -3,27 \text{MeV}, \qquad (6.101)$$

$${}^{2}H^{+}H^{+}H^{-}H^{+}H^{-} + \Delta E = -23,8 \text{MeV}, \qquad (6.102)$$

$${}^{2}H^{+}H^{+}H^{-}H^{-}H^{+} + \mu \quad \Delta E = -4,03 \text{MeV}, \qquad (6.103)$$

²
$$H^{3}H^{=}^{4}He + n$$
 $\Delta E = -17,6MeV,$ (6.104)
³ $H^{+}^{3}H^{=}^{4}He + 2n$ $\Delta E = -11,3MeV.$ (6.105)

A folyamatok aktiválási energiája azonban rendkívül nagy, a reakciók 10⁷ K hőmérséklet körül indulhatnak be (6.10. ábra). Ezek a folyamatok játszódnak le a Napban és biztosítják a Föld energiaellátását. Mivel radioaktív termékük nincs, igen alkalmasak lennének energiatermelésre. Nagy problémát okoz azonban a magas hőmérséklet biztosítása, ill. a reakció térbeli korlátozása, hiszen jelenlegi ismereteink szerint nincs olyan anyag, amelyik képes elviselni ilyen a magas hőmérsékletet. A reakció szabályozása szintén nem megoldott.

A termonukleáris reakciók szabályozatlanul mennek végbe a hidrogénbombában.



6.10. ábra A D-Ttermonukleáris reakció hatáskeresztmetszete a hőmérséklet függvényében

4. 6.4. A nukleáris energiatermelés környezetvédelmi problémái

4.1. 6.4.1. Radioaktív hulladékok keletkezése reaktorokban

A nukleáris energiatermelés egyik legfontosabb környezetvédelmi problémája a radioaktív hulladék biztonságos kezelés és tárolása. A radioaktív hulladék a forrásai a következők:

- az ²³⁵U hasadásának ((n,f) magreakciójának)termékei

- az urán (n,γ) reakciójában keletkezett transzurán elemek

- az atomreaktorok szerkezeti anyagainak és környezetének (n,γ) reakciói.

Az ²³⁵U hasadása során ((6.81) egyenlet) kb. 300-féle termék keletkezik, melyek között sok radioaktív izotópot találunk. Mivel a hasadványokban a neutronok száma túl sok a protonok számához képest, ezek az izotópok negatív béta-bomlással bomlanak, amelyet gyakran gamma-sugárzás kibocsátása kísér. Az ²³⁵U hasadása során ((6.81) egyenlet) felszabaduló 200 MeV energiából kb. 14 MeV, azaz a teljes felszabaduló energia mintegy 7 %a ezeknek a béta- ill. gamma-sugárzó izotópoknak az energiájaként jelenik meg, és csak időben elhúzódva, a radioaktív bomlások során jelenik meg. A hasadási termékek hozamát és a radioaktivitás időbeli változását a 6.11. ábra mutatja be.



6.11. ábra A hasadási termékek hozama és a radioaktivitás időbeli változása (1 Ci=3,7*10¹⁰Bq) (J. Prawitz and J. Rydberg, "Composition of products formed by thermal neutron fission of ²³⁵U", *Acta Chimica Scandinavica* vol. 12, pp. 369-377, 1958)

A hasadványok radioaktivitásának időbeli változását a hasadási hozam és az illető izotóp felezési ideje együttesen határozzák meg. A 6.11. ábra szerint hosszabb idő (20 évnél több) elteltével a legnagyobb aktivitású hasadványok a¹³⁷Cs és a vele szekuláris egyensúlyban levő leányeleme, a ^{137m}Ba, valamint a ⁹⁰Sr és leányeleme, az ⁹⁰Y. Ez a két anya-leányelem pár teszi ki a hasadási termékek aktivitásának kb. 60, ill. 40 %-át. A cézium és a stroncium kémiai tulajdonságai a káliumhoz, ill. a kalciumhoz hasonlóak, azokat helyettesíthetik az élő szervezetekben. Ezért ezt a két izotópot tekinthetjük a legveszélyesebb hasadványoknak.

A transzurán elemek az atomreaktorok fűtőelemeiben nagy mennyiségben (legalább 95 %-ban) jelenlevő 238 U-izotóp (n, γ) reakcióiban keletkeznek:

$${}^{238}\text{U}\left(n,\gamma\right)^{239}\text{U}\xrightarrow{\beta}{}^{239}\text{Np}\xrightarrow{\beta}{}^{239}\text{Pu}\left(n,\gamma\right)^{240}\text{Pu}\left(n,\gamma\right)$$
(6.106)

Hasonló reakciókban további transzurán elemek más izotópjai is képződnek egészen a ²⁴⁶Pu-ig és az ²⁴⁴Am, valamint néhány kűriumizotóp.

Az atomreaktorok szerkezeti anyagaival és a környezetben (pl. a hűtővízben, levegőben) levő elemekkel (n, γ) magreakciók játszódnak le. Ezek, valamint egyéb magreakciók szintén termelhetnek radioaktív izotópokat. Például ¹⁴C- izotóp keletkezik a levegő nitrogénjéből (n,p) magreakcióban:

A nitrogénből trícium is képződik a következő reakciókban:

A szerkezeti anyagokból és a környezetből keletkezett legfontosabb radioaktív izotópok a következők: T, ¹⁴C, ¹⁵N, ¹⁶N, ¹⁹O, ¹⁸F, ⁴¹Ar, ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁵Fe, ⁵⁹Fe, ⁵⁸Co, ⁶⁰Co, ⁶³Ni, ⁶⁵Zn, ¹¹⁰Ag.

Nukleáris hulladék az uránbányászatban és a kiégett fűtőelemek feldolgozásánál (reprocesszálás, lásd később) is keletkezik. Ezen kívül az ipari, orvosi, kutató, stb. izotóplaboratóriumok is termelnek nukleáris hulladékot.

A nukleáris hulladékokat halmazállapotuk szerint is megkülönböztetjük. A fűtőelemekben levő urán-dioxidot az atomreaktorokban tokozott formában helyezik el, amely elvileg hermetikusan zár. A valóságban azonban a burkolat mindig tartalmaz mikro- és makro-repedéseket, amelyeken keresztül a gáz halmazállapotú hasadási termékek kiszökhetnek. A gáz halmazállapotú hasadványok egy része (⁸⁵Kr-, ¹³³Xe-, ¹³⁵Xe-izotópok) az atmoszférába kerül. A gáz halmazállapotú jódot illetve jódvegyületeket a légkörbe történő kibocsátás előtt aktív szénnel szűrik. A különböző felezési idejű jódizotópok relatív aktivitása felvilágosítással szolgál a burkolat mikro- és makro-repedéseiről. A gáz halmazállapotú hasadványokon kívül a szerkezeti anyagok és a környezet magreakcióival keletkező trícium és ¹⁴C szintén kikerül az atmoszférába. A kikerülő radioaktivitást késleltetett kibocsátással, égetéssel, ill. kondenzációval csökkentik.

Ha az atomreaktorok moderátora és/vagy hűtőközege víz vagy nehézvíz, akkor abba a fűtőelemek burkolatának repedésein keresztül vízben oldódó hasadási termékek (pl.¹³⁷Cs-, ¹³⁴Cs-, stroncium- és jódizotópok ionjai) kerülnek. Ezért a vizet ioncserével folyamatosan tisztítják.

A radioaktív hulladékokat aktivitásuk alapján osztályozzák országonként némileg eltérő módon. Az alapvető csoportok a következők:

- Kis aktivitású hulladékok: ide tartoznak például a radioaktív munkahelyeken keletkezett hulladékok (szennyezett eszközök, munkaruhák, laboratóriumi edények, stb.)

- Közepes aktivitású hulladékok, amelyeknél nagyobb aktivitásuk miatt gondoskodni kell a sugárzás elleni védelemről. Az atomreaktorokban víztisztításra használt ioncserélő gyanták, szűrők, iszapok, egyébtechnológiai hulladékok sorolhatók ide. Normális működési körülmények között ezek a hulladékok hasadványokat, a szerkezeti anyagokból és a környezetből keletkező radioaktív izotópokat tartalmaznak. A transzurán elemek koncentrációja kicsi.

A kis és közepes aktivitású hulladékokat gyakran együtt kezelik.

- Nagy aktivitású hulladékok: az atomreaktorok belsejében keletkeznek, ami gyakorlatilag a kiégett fűtőelemeket jelenti. Ezen kívül a reprocesszáló üzemek szintén termelnek nagy aktivitású hulladékot. E hulladékok radioaktivitása és hőtermelése nagy, sugárzás elleni védelmet és hűtést igényelnek. A hűtést levegővel vagy vízzel telt medencékben való tárolással érik el. A nagy aktivitású hulladékokat kb. 50 évig ilyen körülmények között tárolják. Az Amerikai Egyesült Államokban a transzurán-tartalmú hulladékokat külön csoportba sorolják és elkülönítve kezelik, függetlenül azok aktivitásától.

4.2. 6.4.2. Hulladékok kezelése, elhelyezése

4.2.1. 6.4.2.1. Kis és közepes aktivitású hulladékok kezelése és tárolása

A kis és közepes aktivitású hulladékokat föld alatti tárolókban helyezik el. Ezeknek a tárolóknak biztosítaniuk kell, hogy a radioaktív hulladék kb. százezer éven keresztül ne érintkezhessen a bioszférával. Ekkorra már a radioaktivitás mértéke oly mértékben csökken, hogy ez nem jelent számottevő terhelést a környezet számára. A tároláshoz olyan geológiai képződményeket választanak, melyekben a vízben jól oldódó anyagok millió éveken keresztül akkumulálódtak. Ilyenek a sóbányák, az agyagkőzetek, a gránit, a tufa. A földtani képződmények belsejében mesterséges mérnöki gátakat is kialakítanak. A nukleáris hulladékot rozsdamentes acél vagy vasbeton konténerekbe teszik, amelyeket a mérnöki gátrendszer belsejében helyeznek el. Csak szilárd hulladékot tárolnak, a folyékony hulladékokat cementtel vagy bitumennel szilárdítják. A konténerek közötti réseket szintén cementtel töltik ki.

A hulladéklerakók helyének kiválasztásánál sok szempontot figyelembe kell venni. Ezek például a földtani környezet hidrológiai tulajdonságai, a mérnöki gátrendszer korróziója és eróziója, a radionuklidok kimosódása és migrációja a földtani környezetben. Ezen túlmenően a mikrobiológiai aktivitást, a radiolízis hatásait szintén számításba kell venni.

A kis és közepes aktivitású radioaktív hulladékok főleg a nukleáris energiatermelés, kisebb mennyiségben az izotóplaboratóriumok technológiai hulladékait (ruházat, papír, fa, ioncserélő gyanták, műanyagok, szennyezett eszközök, berendezések, stb.) tartalmazzák. Ezeknek az anyagoknak a korróziója és mikrobiológiai degradációja során gáz halmazállapotú anyagok szabadulnak fel. A korrózió hidrogéngázt termel, a mikrobiológiai tevékenység pedig a redoxi-viszonyoktól függően szén-dioxiddá vagy metánná alakítja át a hulladékban levő szerves anyagokat (ruházat, papír, fa, ioncserélő gyanták, műanyagok, stb.). A szén-dioxid képződése kisebb jelentőségű, mivel a föld alatti tárolókban az anaerob körülmények dominálnak. A gázfejlődésnek kedvezőtlen hatásai lehetnek a tárolás során. A növekvő nyomás a környezetbe nyomhatja a radioaktív gázokat és felszín alatti vizeket. A cementezett környezetben azonban az oldatok pH-ja 12 fölött van, ami egyaránt gátolja a konténerek korrózióját és a mikrobiológiai aktivitást, ezzel csökkentve a gázfejlődés ütemét.

A víz radiolízise szintén gáztermeléssel jár, ennek mértéke azonban a kis és közepes aktivitású hulladékok esetén elhanyagolható.

4.2.2. 6.4.2.2. Nagy aktivitású hulladékokkezelése és tárolása

Amint azt a 6.4.1. Radioaktív hulladékok keletkezése reaktorokban c. pontban említettük, a nagy aktivitású radioaktív hulladékot, nevezetesen a kiégett fűtőelemeket sugárvédelem és hűtés mellett 50 évig átmeneti tárolókban helyezik el, majd ezután kerülhetnek végleges föld alatti tárolóhelyre. A kiégett fűtőelemek hasadványokat és transzurán elemeket tartalmaznak. A végleges tárolás előtt a fűtőelemeket különböző módon kezelhetik. Ezeknek a kezeléseknek a célja

- a béta- és gamma-sugárzás energiájának hasznosítása, tehát további energia termelése

- újabb hasadóanyag (pl. plutónium) kinyerése
- a nagy aktivitású hulladékok tárolásával összefüggő veszélyforrások és a költségek csökkentése
- a nukleáris energiatermelés teljes fűtőanyagciklusának költségcsökkentése

- értékes melléktermékek (pl. hasadványok) kinyerése, amelyeket egyéb területeken (pl. a nukleáris medicinában) használhatunk fel.

A nagy aktivitású nukleáris hulladékok kezelésének egyik lehetősége a reprocesszálás. Ez olyan kémiai eljárás, melynek során a kiégett fűtőelemeket feloldják, majd a hasadványokat, az uránt és a transzurán elemeket elkülönítik. Ilyen módon a nagy aktivitású hulladék kb. 97 %-a újra felhasználható. A reprocesszálás lépései a következők:

- A kiégett fűtőelemeket feldarabolják és 6-11 mol/dm³ HNO₃-ban oldják. Ha a fűtőelemek burkolata cirkónium vagy cirkónium-ötvözet, az oldathoz fluoridot is adagolnak. A nukleáris láncreakció elkerülése érdekében az oldást neutronelnyelő anyagok (Cd, Gd) jelenlétében végzik.

- Az oldás során felszabaduló gázokat (Kr, Xe, I, ³H-vegyületek, CO₂, stb.) ugyanúgy kezelik, mint az atomerőművekben (lásd 6.4.1. Radioaktív hulladékok keletkezése reaktorokban c. pontot).

- Oxigéngáz áramoltatásával a 6-nál kisebb oxidációs állapotban levő uránvegyületeket uranil-kationná (UO_2^{2+}) oxidálják. A salétromsavas oldás következtében valamennyi kation vizes oldatban nitrátként van jelen. Az urán, ill. a plutónium oxidációs száma +6 illetve +4.

- Az uránt és a plutóniumot tri-butil-foszfát kerozinos oldatával extrahálják. Az eljárást PUREX módszernek nevezik. A hasadványok a vizes fázisban maradnak.

- Az uránt és a plutóniumot egymástól a plutónium redukcióját kihasználva választják el. Ehhez a kerozinos oldathoz vas(II)-szulfamátot vagy U(IV)-vegyületet adagolnak. A plutónium Pu(III)-má redukálódik, amely vízzel extrahálható. Az urán a szerves (kerozinos) fázisban marad. Ha szükséges, a további tisztítás a folyamat ismétlésével megoldható.

- A hasadási termékeket tartalmazó vizes oldatból történhet meg a hasadványok kinyerése, tisztítása. Ehhez több módszert (csapadékképződés, extrakció, ioncsere, stb.) alkalmaznak. Először a kémiailag hasonló hasadványokat együtt különítik el (csoportelválasztások), majd ezekből nyerik az egyes egyedi izotópokat. Hasadvány izotópok kinyerésére példaként a ¹⁴⁰Ba-izotóp előállításának egy módszerét mutatjuk be. A hasadványok elegyét tartalmazó oldathoz makromennyiségű ólom-nitrát-oldatot adunk, majd ebből kénsavval a ¹⁴⁰Ba-izotópot is tartalmazó ólom-bárium-szulfát elegykristályt csapunk le:

$$^{140}\text{Ba} + Pb(\text{NO}_3)_2 + H_2\text{SO}_4 \rightarrow (^{140}\text{Ba}Pb)(\text{SO}_4) + I$$
(6.110)

A csapadékot, melyet kevés ⁹⁰Sr szennyez, Na₂CO₃-tal feltárjuk, majd salétromsavban oldjuk fel. Ezután ammónium-karbonáttal ismét lecsapjuk, salétromsavban újra feloldjuk. Ezt addig ismételjük, amíg a csapadék radiokémiailag kellően tiszta lesz. Ekkor hűtés közben (0 °C) tömény sósavat adunk az oldathoz, amely az ólom-ionokat klorid formájában csapadékba viszi, a ¹⁴⁰Ba-ionok pedig az oldatban maradnak. Az ólomionok maradékát elektrolízissel távolítjuk el az oldatból. Így hordozómentes ¹⁴⁰Ba-preparátumot kapunk.

- A hasznosítható komponensek kinyerése után megmaradt folyadékot szilárd állapotba hozzák, Al(NO₃)₃és SiO₂ adagolásával kerámiává, vagy Al(NO₃)₃, SiO₂, bórax, vagy foszfátok hozzáadásával üveges állapotúvá alakítják.

Az újrahasznosítás mellett a reprocesszálás során lehetőség van arra is, hogy a rövidebb és a hosszabb felezési idejű izotópokat elkülönítsék. Ezzel a nagy aktivitású hulladék mennyisége és aktivitása egyaránt jelentősen csökkenthető, ami kevesebb tárolókapacitás létrehozását teszi szükségessé.

A nagy aktivitású hulladék kezelésének másik lehetősége lehet a kiégett fűtőelemekben levő hasadványok átalakítása rövidebb felezési idejű izotópokká. Az eljárást transzmutációnak nevezik. Ehhez a hasadványokat sóolvadékban oldják, majd nagy neutronfluxussal bombázzák. A neutronokat spallációs reakcióval, azaz nehéz elemek (Pb, Bi, Hg) nagy energiájú protonokkal (legalább 800MeV) történő bombázásával állítják elő. A nagy energiájú protonokat lineáris gyorsítókban termelik. A neutronok reagálnak a hasadványok atommagjával; hasadási, neutronbefogási magreakciók történnek, amelyeket béta-bomlások követnek. Végeredményben rövidebb felezési idejű, esetleg stabilis izotópok keletkeznek. A folyamat energia felszabadulásával jár; a termelődő energiának kb. 20 % szükséges a protonokat előállító lineáris gyorsító működtetéséhez, a többi egyéb célokra hasznosítható, így a nukleáris energiatermelés gazdaságosabbá tehető. A kiégett fűtőelemek transzmutációja azonban még csak kísérleti stádiumban van, valószínűleg még hosszú időt kell várnunk a megvalósításra.

A nukleáris energiatermelés során a kiégett fűtőelemek kezelésétől függetlenül, több-kevesebb nagy aktivitású nukleáris hulladék mindig keletkezik, amelyet végleges tárolóban kell elhelyezni. Egyetlen reális lehetőségnek a föld alatti tárolás tűnik, jelenleg (2012) azonban még egyetlen olyan föld alatti tároló sem üzemel, amelyben nagy aktivitású radioaktív hulladékot helyeztek volna el. Több országban folynak kutatások ilyen tároló építése céljából. Az első tárolók üzembe helyezése 2040 körül várható. Az elképzelések szerint a nagy aktivitású hulladékot rozsdamentes acél konténerekben helyeznék el, amelyet bentonit agyagkőzet (mérnöki gát) és alkalmas természetes földtani közeg venne körül.

4.2.3. 6.4.2.3. A földtani képződmények és a radioaktív izotópok kölcsönhatásai

A nukleáris hulladék föld alatti tárolása esetén mindig figyelembe veszik annak lehetőségét, hogy az izotópok a földtani környezetbe kerülhetnek és ott migrálhatnak. A migrációt alapvetően befolyásolják a hidrológiai folyamatok: a víz mozgási sebességét tekintik a vízoldható radionuklidok maximális migráció sebességének. Ez a sebesség azonban jelentősen csökken, ha a radionuklid szorbeálódhat a földtani képződmények, kőzetek és talajok felületén. A szorpciót a nuklidok kémiai formái, főként azok töltése befolyásolja. A földtani képződményekre jellemző körülmények között mutatott kémiai formáik alapján a radionuklidokat a következőképpen csoportosíthatjuk:

- Kationok (pl. ${}^{134,137}Cs^+$, ${}^{41}Ca^{2+}$, ${}^{90}Sr^{2+}$, ${}^{54}Mn^{2+}$, ${}^{55}Fe^{3+}$, ${}^{58,60}Co^{2+}$, ${}^{59,63}Ni^{2+}$)
- urán és transzurán elemek (U-, Np-, Pu-, Am-izotópok), alapvetően (komplex) kationok
- anionok (pl. 99mTc-izotópok, mint pertechnetátionok (TcO4), 14C-izotóp mint karbonát, 36Cl, 129I)
- semleges atomok, molekulák (pl. ³H-izotóp mint víz, fém ^{110m}Ag).

A migráció a tároló kőzetben történik: agyagkőzetben (főleg bentonitban), gránitban, oxidokban és egyéb ásványokban (karbonátokban, szulfátokban, stb.). Mivel ezeknek a kőzeteknek és a talajoknak a felületi töltése földtani körülmények között (pH, redoxi-viszonyok) jellemzően negatív, a kationok általában megkötődnek azokon, az anionok viszont nem. A céziumion ezen kívül beépülhet a kristályrácsban levő üregekben, tehát megkötődése irreverzibilis. A többi kation reverzibilisen kötődik meg. Az átmenetifémek és a transzurán elemek kationjainak szorpcióját hidrolízisük befolyásolja. A transzurán elemek gyakran képeznek kolloidokat. A kationok, a cézium kivételével, komplexeket is képezhetnek, ami növeli a migráció sebességét. Ezen kívül a kicsapódási, a redoxfolyamatok, valamint a mikrobiológiai aktivitás is befolyásolja a kémiai formákat, következésképpen a szorpció mértékét és a migráció sebességét.

A semleges specieszek migrációja azok kémiai tulajdonságaitól. A semleges, tríciumot tartalmazó vízmolekula nyilvánvalóan együtt mozog a közegben levő vízzel (az izotópeffektus elhanyagolható). A fémes állapotúvá redukálódott ^{110m}Ag migrációjának sebessége pedig gyakorlatilag nulla.

5. 6.5. Feladatok

Kattintásra gyakorló feladatokat oldhatunk meg Moodle-környezetben.

6. 6.6. Animációk és videók forgatókönyve

Elektron és alfa-részecske ütközése – animáció

Leírás: Vegyünk egy olyan koordinátarendszert, melynek vízszintes tengelye az a-részecske pályanyoma, függőleges tengelye pedig a vizsgált elektron helyéről a vízszintes tengelyre bocsátott merőleges. Az alfarészecske a $-\infty$ felől halad $+\infty$ felé, eközben a pályája vonalától *b* távolságra lévő elektronnak impulzust ad át. Mivel az impulzus átadása csak az *y* irányban történik, az elektron az *y* tengely irányába mozdul el az alfarészecske felé az ellentétes töltések vonzása miatt. Az energiaátadás következtében az alfa-részecske sebessége csökken. Mivel az alfa-részecske He-atommag, az elektront felveszi, így első lépésben He⁺-ionná alakul. Az animáción már nem látható, de a második elektron felvétele ugyanilyen módon történik, közben héliumatomok keletkeznek, amelyek sebessége a hőmozgás energiájának megfelelő értékre csökken. A jobb láthatóság érdekében az ábrán levő részecskék méretaránya eltér a ténylegestől.

7. 6.7. Jelölések

A: aktivitás, tömegszám

A: mag (pl. C, O, N stb.) általános jelölése

- d: deuteron
- d: vastagság

E: elektromos térerősség
e: elemi töltés
E_e :az elektronnak átadott kinetikus energia
E_{kin} : kinetikus energia
E .: forgási (rotációs) energia
E_{ν} : rezgési (vibrációs) energia
F: erő
g: gravitációs gyorsulás
H: mágneses térerősség
h: magasság
I: tehetetlenségi nyomaték, gejesztési potenciál
I: gerjesztési potenciál
J: forgási kvantumszám
k: a Coulomb-féle arányossági tényező (8,988·109 Nm ² C ⁻²),
K: egyensúlyi állandó
k: sebességi együttható
L: impulzusmomentum (perdület)
<i>M</i> :móltömeg
<i>m</i> :tömeg
M_a : atommag tömege
<i>m</i> _e : elektron tömege
m_{α} : alfa-részecske tömege
n:főkvantumszám
n: neutron
<i>p</i> : impulzus (lendület), nyomás
p: proton
R:egyetemesgázállandó, hatótávolság
r:távolság
S: relatív fékezőképesség
T:hőmérséklet
t: idő

v: sebesség
v_e : az elektron sebessége v_{α} : alfa-részecske sebessége X:eltérülés mértéke elektromos térben X:móltört Y:eltérülés mértéke mágneses térben Z: rendszám a:izotópdúsítási tényező α-részecske: alfa-részecske β-részecske: béta-részecske γ-foton: gamma-foton δ :a stabilis izotópok relatív koncentrációja nemzetközi standard-hez viszonyítva e:izotópeffektus mértéke l:bomlási állandója m:redukált tömeg, n:rezgési kvantumszám n*:színképvonal hullámszáma w:szögsebesség *ρ*:sűrűség s:hatáskeresztmetszet F: részecskefluxus *Ψ*:hullámfüggvény 8. 6.8. Irodalom

[1] J. Kónya és N. M. Nagy, Izotópia I., Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó, 2007.

[2] J. Kónya és N. M. Nagy, Izotópia II., Debrecen: Kossuth Egyetemi Kiadó, 2008.

[3] J. Kónya és N. M. Nagy, Nuclear and Radiochemistry, Oxford: Elsevier, 2012.

[4] L. G. Nagy és K. Nagyné László, Radiokémia és izotóptechnika, Budapest: Műegyetemi Kiadó, 1997.

[5] I. Kiss és A. Vértes, Magkémia, Budapest: Akadémiai Kiadó, 1979.