

Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben

Csörgeiné Kurin, Krisztina

Gáspár, Vilmos

Horváth, Dezső

Orbán, Miklós

Szalai, István

Tóth, Ágota

Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben

Csörgeiné Kurin, Krisztina

Gáspár, Vilmos

Horváth, Dezső

Orbán, Miklós

Szalai, István

Tóth, Ágota

Publication date 2013.03.01.

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

Interdiszciplináris és komplex megközelítésű digitális tananyagfejlesztés a természettudományi képzési terület mesterszakjaihoz

Tartalom

Előszó	vii
1. Bevezetés	1
1. Közös tulajdonságok	2
2. Alkalmazott kísérleti eszközök	3
3. Összefoglalás	3
4. Ellenőrző kérdések	4
5. Irodalomjegyzék	4
2. Matematikai alapismeretek és módszerek	5
1. A rendszerek matematikai leírása	5
2. A differenciálegyenletek megoldásai	5
2.1. Helytől független megoldások	5
2.2. Helytől függő megoldások	7
3. Alkalmazott matematikai eszközök	7
4. Stacionárius pont stabilitásának meghatározása	8
4.1. Egyváltozós rendszerben	8
4.2. Kétfváltozós rendszerben	9
5. Összefoglalás	13
6. Ellenőrző kérdések	13
7. Irodalomjegyzék	13
3. Bistabilitás és hiszterézis autokatalitikus rendszerekben	14
1. Jodát- arzénessav (IAA) reakció jól kevert zárt rendszerben	14
1.1. A reakció mechanizmusa és a reakciómodell felállítása	14
2. Jodát- arzénessav (IAA) reakció folytonosan kevert tankreaktorban	15
3. NADH enzim- katalizált oxidációja	18
4. Égések/robbanások	19
5. Összefoglalás	21
6. Ellenőrző kérdések	21
7. Irodalomjegyzék	22
4. A kémiai oszcilláció. Oszcilláló kémiai rendszerek tervezése és osztályozása	23
1. Bevezetés	23
1.1. Az oszcillációs viselkedés	23
1.2. A kémiai oszcilláció kialakulásának feltételei	24
1.3. A kémiai oszcillációval rokon jelenségek	24
1.4. A kémiai oszcillátorok komponensei	25
2. A kémiai oszcilláló reakciók rendszerezése	25
2.1. Bromát oszcillátorok	25
2.2. Klorit oszcillátorok	27
2.3. H ₂ O ₂ oszcillátorok	29
2.4. Oxigén oszcillátorok	30
2.5. Mangán- kémián alapuló oszcillátorok	31
2.6. Cu(II)- katalizált oszcilláló kémiai rendszerek	31
2.7. pH oszcillátorok	32
2.8. "Nem-redox" ionok indukált oszcillációja	34
3. Kémiai oszcilláló rendszerek előállítása	35
4. Ellenőrző kérdések	36
5. Irodalomjegyzék	36
5. A Beluszov-Zsabotyinszkij reakció (BZ reakció)	37
1. Bevezetés	37
1.1. A BZ reakció felfedezésének története	37
1.2. A BZ típusú rendszerek összetétele	39
1.3. A bromátoszcillátorok további szubsztrátjai	40
1.4. BZ típusú oszcillációk követésére alkalmas mérési lehetőségek	40
1.5. Térben periodikus kémiai hullámok a BZ típusú rendszerekben	41
1.6. A BZ reakció FKN mechanizmusa	42
1.7. A BZ reakciók leírására szolgáló legfontosabb modellek	44
2. Ellenőrző kérdések	45

Nemlineáris dinamika:
Önszerveződés kémiai és biológiai
rendszerekben

3. Irodalomjegyzék	45
6. Elektrokémiai oszcillátorok	47
1. Bevezető	47
2. Elektrokémiai mérés és oszcilláció	47
3. N-NDR rendszerek	48
4. S-NDR rendszerek	49
5. Ellenőrző kérdések	49
6. Irodalomjegyzék	50
7. Oszcilláció és gerjeszthetőség biológiai rendszerekben	51
1. Bevezetés	51
2. Biokémiai oszcillátorok	51
2.1. Enzimkinetika és génszabályozás	52
2.2. A biokémiai oszcillátorok működésének alapelvei	55
2.3. In vivo biokémiai oszcillátorok	57
2.3.1. Glikolitikus oszcilláció	57
2.3.2. <i>Dictyostelium discoideum</i> periodikus cAMP szintézise	60
2.3.3. Intracelluláris Ca ²⁺ oszcilláció	62
2.3.4. Az eukarióta sejtciklus dinamikája (mitotikus oszcillátor)	63
2.4. In vitro biokémiai oszcillátorok	65
2.4.1. A peroxidáz-oxidáz oszcillátor	65
2.5. Transzkripciós kapcsolók és oszcillátorok	68
2.5.1. Transzkripciós kapcsolók	68
2.5.2. Transzkripciós oszcillátorok	69
3. Idegi oszcillációk	70
4. Populációdinamika	74
5. Összefoglalás	79
6. Ellenőrző kérdések	79
7. Irodalomjegyzék	80
8. Káosz kialakulása és jellemzése kémiai rendszerekben	82
1. Ellenőrző kérdések	86
2. Irodalomjegyzék	86
9. Káosz szabályozása	88
1. Bevezetés	88
2. A káoszszabályozás módszerei	88
3. Példák káosz szabályozásra kémiai és elektrokémiai rendszerekben	91
4. Káosz szabályozása elektrokémiai rendszerekben	92
5. Ellenőrző kérdések	93
6. Irodalomjegyzék	93
10. Térbeli mintázatok: frontok és hullámok	94
1. Frontok	94
1.1. Négyzetes autokatalitikus frontok	94
1.2. Köbös autokatalitikus frontok	97
1.3. Laterális instabilitás	100
1.4. Példák reakciófrontokra	100
2. Hullámok	101
2.1. Mintázatok, spirálok, példák hullámokra	102
3. Összefoglalás	105
4. Ellenőrző kérdések	105
5. Irodalomjegyzék	105
A. A koncentráció profil monotonitásának bizonyítása	108
11. Csapadékképződéssel járó mintázatok	109
1. Áramlásmentes rendszerek	109
2. Áramlásos rendszerek	111
3. Összefoglalás	113
4. Ellenőrző kérdések	114
5. Irodalomjegyzék	114
12. Turing szerkezetek kialakulása és jellemzése	116
1. Bevezetés	116
2. Turing instabilitás	117
3. Az aktivátor-inhibitor rendszerek dinamikája	121

Nemlineáris dinamika:
Önszerveződés kémiai és biológiai
rendszerekben

4. Reakció-diffúzió mintázatok kémiai rendszerekben	123
4.1. Reakció-diffúzió rendszerek tanulmányozására alkalmas reaktorok	124
4.2. Az aktivátor és az inhibitor távolságskáláinak szétválasztása	125
4.3. Támpontok és kísérleti terv reakció-diffúzió mintázatok előállításához	126
4.4. Mintázatok a kloritium-jód-malonsav illetve a klórdioxid-jodidion-malonsav rendszerekben	128
4.5. Mintázatok hidrogénionra autokatalitikus rendszerekben	129
4.6. Mintázatképződés a BZ-AOT rendszerben	130
5. Összefoglalás	130
6. Ellenőrző kérdések	130
7. Irodalomjegyzék	131
13. Hidrodinamikai instabilitás a mintázatokban	133
1. Bevezetés	133
2. A konvektív instabilitás kialakulásának lehetőségei	133
2.1. Sűrűségkülönbség változása	133
2.2. Felületi feszültség változása	134
2.3. Viskozitás változása	135
3. Áramlás indukált instabilitás	136
4. Összefoglalás	138
5. Ellenőrző kérdések	139
6. Irodalomjegyzék	139

A táblázatok listája

4.1. Oszcillátor családok	25
4.2. Klorit oszcillátorok	28
4.3. Hidrogénperoxid oszcillátorok	29
4.4. Oxigén oszcillátorok	30
4.5. Cu ²⁺ -katalizált oszcillátorok	32
4.6. "Egy-szubsztrátos" pH-oszcillátorok	33
4.7. "Két-szubsztrátos" pH-oszcillátorok	34
5.1. BZ típusú szubsztrátok csoportosítása	39
5.2. Bromátoszccillátorok csoportosítása	40
5.3. BZ reakció mechanizmusának egyenletei	42
12.1. Aktivátor-inhibitor modellek	122

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.



A **Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben** című digitális tananyag a **TÁMOP-4.1.2.A/1-11/1-2011-0025** számú pályázat támogatásával jött létre. A tananyag fejlesztésében a Debreceni Egyetem, az Eötvös Loránd Tudományegyetem, és a Szegedi Tudományegyetem oktatói vettek részt.

A tanuláshoz Bazsa György szerkesztésével 1992-ben készült *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben* című egyetemi jegyzet áll rendelkezésre. A tématerületen bekövetkezett nagymértékű fejlődés azonban szükségessé teszi egy modern oktatási anyag összeállítását, melyet a hallgatói igényeknek megfelelően biológiai példákkal is kibővítettünk.

A **Nemlineáris dinamika: Önszerveződés kémiai és biológiai rendszerekben** című digitális tananyag nemcsak a vegyész mesterszakos hallgatók számára, hanem a többi természettudományos és műszaki (biológus, fizikus, anyagmérnök, környezetmérnök, biomérnök, molekuláris bionikus) mesterszakos hallgatók számára is szükséges ismereteket tartalmaz. Az egyes képzésekhez más és más fejezeteket lehet kiválasztani.

A tananyag tizenhárom fejezetből áll, melyek végén ellenőrző kérdések találhatók. Az anyagot egy fogalomtár és egy kérdésbank egészíti ki.

Végezetül szeretnénk köszönetet mondani a Szegedi Tudományegyetemről Dr. Pópity-Tóth Évának, Bohner Bíborkának, Tóth-Szeles Eszternek és Herczegh Tündének, akik a jegyzet harmadik, tizedik, tizenegyedik és tizenharmadik fejezetének írásában részt vettek. Külön köszönet illeti Dr. Kutsán Györgyöt, aki a különböző formátumokban kapott anyag teljes konvertálását végezte el.

Copyright @ 2013

utolsó módosítás: 2013.3.01.



Nemzeti Fejlesztési Ügynökség
www.ujszechenyiterv.gov.hu
06 40 638 638



A projekt az EU
Szociális Alap



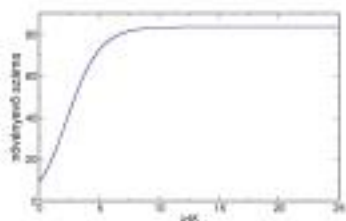
1. fejezet - Bevezetés

Jelenségek, kísérleti eszközök

A jegyzetben a nemlineáris dinamika alapjelenségei [1] kerülnek részletezésre. Nemlineárisnak nevezünk egy rendszert, ha valamilyen tulajdonsága nem egyenes arányosság szerint változik egy vizsgált paraméter értékének változtatására. A dinamika pedig az időben változó rendszerek mozgástörvényeinek elemzését jelenti. A tudományterület interdiszciplináris, hiszen a jelenségek nemcsak a kémia, a biológia és a fizika területén, hanem a társadalomtudományokban is megfigyelhetők. Ebben a fejezetben megemlítjük a legfontosabb jelenségeket és ezek kémiai reakciókban való megvalósításához szükséges eszközeit. A második fejezetben pedig a megértéshez nélkülözhetetlen matematikai fogalmakat és módszereket ismertetjük

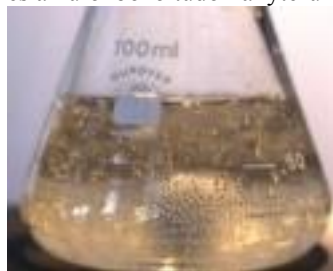
A jelenségek közül legelőször az időben állandó, úgynevezett **stacionárius állapotok**at tárgyaljuk. Szemléltetésként egy egyszerű populációdinamikai példát veszünk: egy adott füves területen csak növényevő állatok élnek, akik táplálkoznak, szaporodnak, bizonyos idő után elpusztulnak, illetve vándorolhatnak szomszédos területre és onnan is érkezhettek jövevények. Ha figyelembe vesszük, hogy a fű mennyisége véges, akkor az *1.1 ábrán* látható módon a kezdeti növényevő (például nyúl) populáció száma addig változik, míg ki nem alakul egy, a környezet eltartóképességétől függő számú állatállomány, mely a továbbiakban már nem változik (lásd *1.1. ábrát*). Ezt az időtől független állapotot nevezzük egyensúlyi állapotnak zárt rendszerben, illetve stacionárius állapotnak nyílt rendszerben.

A jegyzet harmadik fejezetében különböző kémiai példákon mutatjuk be ezen stacionárius állapotokhoz kapcsolódó jelenségeket, mint a **bistabilitást** és a **hiszterézist**.



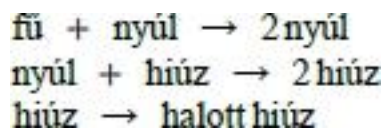
1.1. ábra. A stacionárius állapot kialakulásának szemléltetése.

A másik, mindennapjainkban előforduló érdekesség az oszcilláció, ami egy mennyiség időben periodikus változása (lásd *1.2. ábrát*). A jelenség fontosságát jelzi, hogy a jegyzetben öt fejezetet szenteltünk a leírásra és a különböző tudományterületekből származó alkalmazásokra.

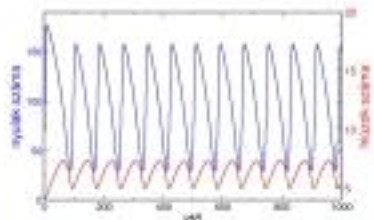


1.2. ábra. Az oszcilláció szemléltetése a Briggs-Rauscher reakcióban.

Legegyszerűbben szintén populációdinamikai példán szemléltethető. Ismét vegyünk egy területet, amin most a növényevő mellett egyféle, a növényevővel táplálkozó ragadozó él. Tételezzük fel, hogy a területen levő fű mennyisége akkora, hogy az állandónak tekinthető. A területen növényevő állatok, például nyulak élnek, amelyek táplálkoznak, szaporodnak és elpusztulnak. A növényevők mellett még bizonyos számú ragadozó, például hiúz is él és nyulakat eszik. A hiúzok az adott terület csúcsragadozójaként szaporodnak és bizonyos kor után elhullanak. Ezen viselkedés első leírása Lotka és Volterra nevéhez fűződik, akik az alábbi ragadozó-zsákmány (predator-prey) modellt állították fel:



Adott szaporodási és halálzási ráta mellett a területen élő állatok kezdeti számát változtatva azt tapasztaljuk, hogy mind a ragadozó, mind a zsákmány száma periodikusan változik, ahogy az *1.3. ábrán* is látható.



1.3. ábra. Az oszcilláció kialakulásának szemléltetése egy ragadozó-zsákmány modellen.

A nyulak száma a hiúzok számának jelentős növekedésével csökken, ami a hiúzok táplálékforrásának drasztikus csökkenését és a hiúzok elpusztulásának növekedését eredményezi. A lecsökkent létszámú ragadozó kevesebb zsákmányt fogyaszt, így azok száma újból növekedhet. A nagyobb számú nyúlpopuláció több hiúzt tud eltartani, így a ragadozók száma ismét növekedni kezd. A megnövekedett hiúzállomány egyre több zsákmányt fogyaszt, ami a zsákmány számának jelentős csökkenését eredményezi. A ciklus bezárul és újra kezdődik a folyamat.

Az oszcilláció kémiai rendszerekben bizonyos komponensek koncentrációjának periodikus változását jelenti, melyekről a negyedik fejezetben számolunk be. A legfontosabb és a leggyakrabban tanulmányozott reakció a **Beluszov-Zsabotyinszkij reakció**, melyben szinte minden nemlineáris dinamikában előforduló nem mindennapi jelenség előállítható, ezért külön kiemelésre kerül az ötödik fejezetben. A különböző tudományterületek közül az elektronikai és elektrokémiai területeken megfigyelt **elektrokémiai példák** a hatodik, a **biológiai példák** pedig a hetedik fejezetben részletezzük.

Az oszcillátorok vizsgálata már továbbvisz a **káosz** fogalmához. A jegyzetben a determinisztikus káoszról esik szó, ami egy dinamikai rendszer kiszámíthatatlan (szabálytalan, aperiodikus) viselkedése, amely a rendszer determinisztikus természetéből fakad. Erre mindennapi életünkben a járványos megbetegedéseket (kanyaró, influenza, ...) említhetjük. A nyolcadik és a kilencedik fejezetben a **káosz kialakulását** és annak **szabályozását** foglaljuk össze nemcsak kémiai, hanem viszonylag gyorsan változó és így „könnyebben” tanulmányozható elektrokémiai rendszerekben is.

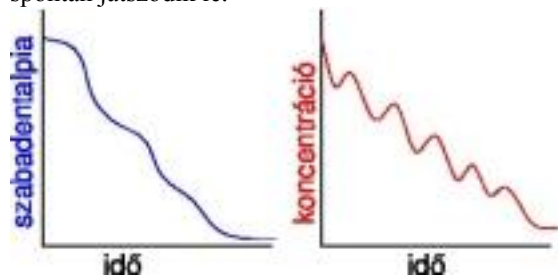
A valóságban azonban nem lehetséges mindig a megfelelő kevertetés és bizonyos mennyiségek (például a koncentráció, a hőmérséklet) térben nem lesznek homogén eloszlásúak. A térbeli gradienseket módosító transzportfolyamatokat figyelembe véve a kezdetben homogén kémiai rendszerben különböző geometriai alakzatokhoz (mintázatokhoz) hasonlító térbeli eloszlás jön létre. A legegyszerűbb és leggyakoribb transzportfolyamat az anyagtranszport, melyek közül a diffúzió révén kialakuló mintázatokról három fejezetben esik szó. A tizedikben az egyszerű autokatalitikus és gerjeszthető reakciókban megfigyelhető **frontokat** és **hullámokat** jellemezzük, a tizenegyedik és tizenkettedikben az időben állandó reakció-diffúzió mintázatok közül a **Turing-** és a **Liesegang-szerkezeteket** mutatjuk be.

Világunkra a diffúzió mellett egyéb anyagtranszport folyamatok, köztük leggyakrabban a közegmozgás is nagy befolyással van, gondoljunk csak a 2010. októberi ajkai vörösiszapkatasztrófára, vagy éppen a 2011 márciusában Japán északkeleti partvidéke mellett bekövetkező földrengésre és az utána fellépő pusztító szökőárra. Az utolsó két fejezetben ezért a **közegmozgás hatására létrejövő alakzatokat** is tárgyaljuk autokatalitikus és csapadékképződéssel járó reakciókban

1. Közös tulajdonságok

A fenti jelenségek mindegyikére jellemző, hogy az adott rendszer dinamikáját vezérlő matematikai egyenletek nemlineárisak. Továbbá egy adott változó (pl. a kémiai anyag mennyisége, a hőmérséklet) befolyásolja (segíti vagy gátolja) saját változásának növekedését, azaz a rendszerben biztos hogy van pozitív visszacsatolás.

Mindaz zárt rendszerben, ahol a környezettel csak energiaátmenet révén van kapcsolat, a fenti viselkedések az 1.4. ábrán szemléltetett, időleges (tranzien) felléptét teszi lehetővé, ugyanis minden rendszer előbb vagy utóbb eléri az egyensúlyt. Nyílt rendszerben azonban az anyagtranszport révén egyensúlytól távoli állapot is előállítható és a fenti viselkedések tetszőleges ideig fenntarthatóak. Ezen jelenségek megléte tehát nem mond ellent a termodinamika második főtételének [2], mely szerint elszigetelt rendszerben önként lejátszódó folyamatokban az entrópia nő. Zárt rendszerekben pedig a szabadentalpia csökkenése jelzi, hogy a folyamat spontán játszódik le.



1.4. ábra. A tranzien koncentrációoszcilláció lehetőségének szemléltetése.

Az egyensúlytól távoli rendszerek termodinamikájának leírása túlmutat a jegyzet keretein, de mindenképpen említendő Ilya Prigogine (1955) és Gyarmati István (1968) neve, akik neve összeforrt a nemegyensúlyi rendszerek termodinamikájával. Kutatásaiért 1977-ben Prigogine-nak ítelték a Kémiai Nobel-díjat „for his contribution to non-equilibrium thermodynamics, particularly the theory of dissipative structures”.

2. Alkalmazott kísérleti eszközök

A zárt rendszerben végzett kísérleteket jól kevert üstreaktorokban (különböző térfogatú termosztálható edényekben vagy egyszerű főzőpoharakban) játszhatjuk le. A szilárd fázisúakat (többnyire hidrogéleket) megfelelő formájú tároló edényekben készítjük elő a reaktánsoldatokat elegyítve a polimerképző anyagokkal, vagy a kész polimert áztatjuk be a kívánt reaktánselvénybe.

A nyílt rendszerek tanulmányozása folytonos betáplálású reaktorokban történik. Időbeli változások vizsgálata folytonosan kevert tankreaktorban (CSTR) lehetséges megfelelő kevertetés mellett. A térbeli gradiensek hatására létrejövő térbeli alakzatokat egy vagy két oldalról folytonosan táplált nemkevert reaktorban (CFUR) állíthatunk elő, melyet a tizenegyedik fejezetben részletesen tárgyalunk. Az anyag áramoltatása perisztaltikus vagy fecskendő pumpák segítségével történik. A folyamatok időbeli lefolyását követhetjük a színváltozás vagy az oxidációs állapot változásának spektroszkópikus, illetve potenciometrikus követésével. Utóbbira leggyakrabban redoxi vagy ionszelektív elektródokat használunk. Az 1.5. ábrán egy nyílt rendszert szemléltetünk, melyben a reakció időbeli változását a hidrogénion koncentrációjának mérésével tanulmányozzuk. Az ábra jobb oldalán látható főzőpoharakban tárolt reaktánsoldatok áramlanak a perisztaltikus pumpán keresztül a tankreaktorba. A reaktor tartalmát mágneses keverővel kevertetjük és a kiáramló oldatot egy gyűjtőedényben fogjuk fel.



1.5. ábra. Egy folytonosan kevert tankreaktorból és perisztaltikus pumpából álló nyílt rendszer, amelyben a pH követésével vizsgáljuk a reakció lejátszódását.

A térbeli jelenségek detektálása általában színváltozás nyomon követésére képes számítógépezérelt képfeldolgozó rendszer segítségével történik.

3. Összefoglalás

Ebben a fejezetben a nemlineáris dinamika alapjelenségeit említettük meg és vázoltuk a jegyzet menetét. Majd a jelenségek közös tulajdonságainak ismertetése után összefoglaltuk az idő- és térbeli változások követésére alkalmazott kísérleti eszközöket.

4. Ellenőrző kérdések

1. Milyen közös tulajdonságai vannak a nemlineáris dinamikai rendszereknek?
2. Miért nem mond ellen a termodinamika második főtételének az anyagok koncentrációjának oszcillációja?
3. Milyen reaktorokat használhatunk a jelenségek követésére?

5. Irodalomjegyzék

1. Bazsa György szerkesztésében Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben, jegyzet, Debrecen-Budapest-Gödöllő (1992).
2. P. W. Atkins, Fizikai kémia III: Változás, Tankönyvkiadó, Budapest (1992).

2. fejezet - Matematikai alapismeretek és módszerek

A fejezet célja egy térben és időben változó rendszer matematikai leírása, melyhez a komponensmérlegen túl az entalpiamérleget is figyelembe vesszük. A legegyszerűbb egyváltozós nyílt rendszerben létrejövő időtől független megoldást adjuk meg, majd a többváltozónál fellépő időben periodikus és aperiodikus jelenségek matematikai hátterét tárgyaljuk.

A fejezet elsajátításához szükséges egyszerű differenciálegyenletek analitikai megoldása.

1. A rendszerek matematikai leírása

Ahhoz, hogy a rendszerünk pontos viselkedését megértsük, matematikai leírásra van szükségünk. Erre az eszközeink a differenciális mérlegegyenletek, amelyek közül a leggyakrabban a differenciális komponensmérleget alkalmazzuk. Ha a közeg u sebességgel mozog, miközben R számú reakció játszódik le, az egyes komponensekre vonatkozó differenciális komponensmérleg [1] az alábbi:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \sum_{j=1}^R v_{i,j} r_j - \nabla \cdot (\mathbf{u} c_i - D_i \nabla c_i)$$

ahol c_i az i -dik komponens koncentrációja, \mathbf{u} a közeg sebessége, D_i az i -dik komponens diffúzióegyütthatója, v_j a j -dik reakcióban az i -dik komponens sztöchiometriai együtthatója, r_j a j -dik reakció térfogattal osztott sebessége, míg R a rendszerben levő reakciók száma. A közeg mozgásának leírásához az impulzusmérleget is figyelembe kell vennünk, melynek részletezésétől eltekintünk.

Ha a reakció során a hőmérséklet is változik, akkor az entalpia változását is figyelembe kell venni, melyre a differenciális entalpiamérleg az alábbi egyenlettel adható meg:

$$\frac{\partial (\rho c_p T)}{\partial t} = \sum_{j=1}^R \Delta H_j r_j - \nabla \cdot (\mathbf{u} \rho c_p T - \lambda \nabla T)$$

ahol T a hőmérséklet, ρ a sűrűség, c_p a fajhő, λ a hővezetőképesség, ΔH_j pedig a j -dik reakció reakcióentalpiája.

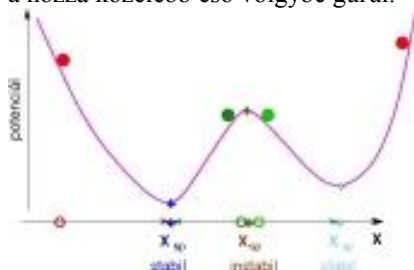
2. A differenciálegyenletek megoldásai

Az egyenletek megoldásait helytől független és attól függő tényezőkre oszthatjuk. Először a homogén, jól kevert rendszerekben kialakuló megoldásokat tárgyaljuk.

2.1. Helytől független megoldások

A legegyszerűbb esetben egy független változó, pl. egy anyag koncentrációja, rendszer hőmérséklete, cellapotenciálja, stb. írja le a rendszer viselkedését.

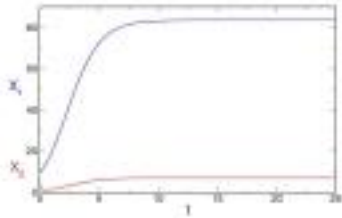
Az időben állandó megoldás, azaz egy változónál a $dX/dt = 0$ egyenlet megoldása zárt rendszerben az egyensúlyi állapot, míg nyílt rendszerben egy stacionárius állapot. A 2.1 ábra szemlélteti egy "völgybe guruló labda"-ként a pont stabilitását. A hegy két széléről és a nyereg két oldaláról induló labdák mindegyike egy-egy, a hozzá közelebb eső völgybe gurul.



2.1. ábra. A stacionárius pont szemléltetése egy völgybe guruló labdával.

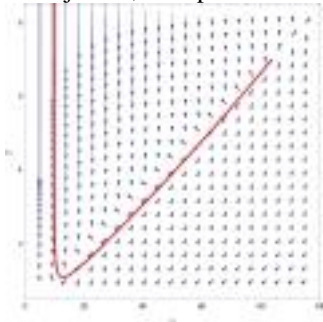
Stabil a stacionárius pont akkor, ha kismértékű elmozdításra visszatér a pontba, míg ha nem tér vissza, akkor pedig instabil. Adott paraméternél több stabil stacionárius pont is létezhet, például bistabilitásról beszélünk, ha a stabil stacionárius pontok száma kettő.

Kétféle változós rendszerben is létezhet stacionárius pont. A 2.2 ábrán mind a késsel jelölt X_1 , mind a pirossal jelzett X_2 változó értéke egy transziens után állandósul.



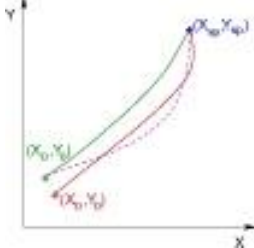
2.2. ábra. A stabil stacionárius pont szemléltetése kétféle változós rendszerben.

A megoldások szemléltetése a változókkal előállított fázistérben is történhet. Egy megoldás a fázistérben egy trajektóriát ad meg. A 2.3 ábrán a példában szereplő két változó segítségével létrejövő fázisdiagramot mutatjuk be, ahol piros vonallal a 2.2 ábrához tartozó megoldást jelöljük.



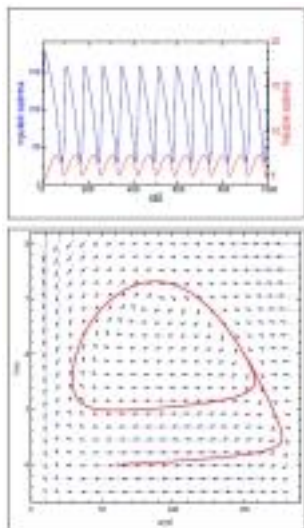
2.3. ábra. A stabil stacionárius pont szemléltetése fázisdiagramon.

Mivel $d\mathbf{X}/dt = f(\mathbf{X})$, a megoldások egyértelműek és az egyes, az 2.4 ábrán folytonos vonallal jelölt trajektóriák nem metszhetik egymást, illetve az önmagát metsző trajektória csak zárt lehet. Ebből következik, hogy legalább kétféle változós rendszerben kaphatunk csak időben periodikus megoldást, azaz oszcillációt. A trajektóriákat követve a változók szélső értékeiből az oszcilláció amplitúdója, míg a közben eltelt időből a periódus ideje is meghatározható.



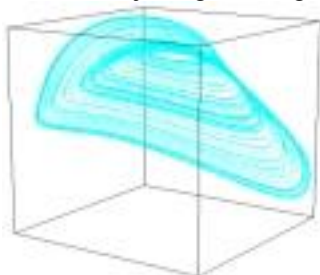
2.4. ábra. A stabil stacionárius pont szemléltetése fázisdiagramon. A folytonos vonal lehetséges, míg a szaggatott vonal lehetetlen trajektóriákat jelöl

Az első fejezetben említett ragadozó-zsákmány modellben fellépő oszcillációt szemléltethetjük az egyes állatok, ragadozó hiúzok és zsákmány nyulak számának időbeli változásával, illetve a két változó alapján fázisdiagrammal.



2.5. ábra. Az oszcilláció szemléltetése a Lotka-Volterra modellben.

Háromváltozós rendszerben szintén találhatunk stacionárius pontokat és különböző bonyolultságú oszcillációt. Azonban megjelenhet egy újabb, végtelen hosszúságú zárt trajektória is, mely az időben aperiodikus megoldást - a káoszt - adja meg, azaz a görbe soha nem tér vissza önmagába (lásd a 2.6. ábrát).



2.6. ábra. Egy időben kaotikus viselkedés szemléltetése fázisdiagramon.

2.2. Helytől függő megoldások

Ha a megoldás mégis függ a helytől is, akkor kapunk tér- és időbeli mintázatokat, melyeket időtől független és időtől függő tényezőkre oszthatunk. Ha időtől független a megoldás, akkor azt állandó sebességgel haladó frontnak vagy hullámnak, illetve bizonyos esetekben Turing szerkezeteknek nevezzük. A helytől és az időtől is függő megoldások a tér- és időbeli káoszt, illetve mintázatokat adják meg.

3. Alkalmazott matematikai eszközök

A fenti közönséges differenciálegyenletek (KDE) analitikus, illetve numerikus megoldására, illetve azok gyors vizuális reprezentációjára különböző programokat vagy programcsomagokat használhatunk, mint a Mathematica, Maple, vagy a Matlab. Ingyenesen elérhető az XPPAUT program, illetve a GEAR[2] vagy CVODE[3] csomagok, melyekből Fortan vagy C nyelven írt programok segítségével oldhatjuk meg a kívánt differenciálegyenlet-rendszert.

A parciális differenciálegyenletek (PDE) numerikus megoldására az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer, hogy az egyik, általában a térbeli változó eliminálásával, közönséges differenciálegyenletekké (KDE) alakítjuk az egyes PDE-eket, majd a kapott KDE-eket a fenti módszerek segítségével oldjuk meg. A módszer során igaz, hogy egyszerűsödik a megoldandó differenciálegyenlet-rendszer, de annyi KDE keletkezik, ahány pontra osztottuk fel az eliminált változót (teret).

Ha nem szükséges a pontos időbeli változás, csak az időtől független megoldásra és azok stabilitására vagyunk kíváncsiak, akkor elegendő lineáris stabilitásvizsgálatot végeznünk, melynek során a stacionárius állapotot megadó változók kismértékű perturbációjának az időbeli változását vizsgáljuk meg analitikusan vagy grafikusán.

4. Stacionárius pont stabilitásának meghatározása

4.1. Egyváltozós rendszerben

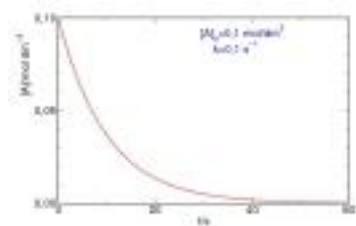
Az alábbi egyszerű elsőrendű kémiai reakción, ahol A reaktáns alakul át B terméké, mutatom be a stacionárius pont és stabilitásának meghatározását:



Ha a reakciót egy egyszerű, jól kevertetett főzőpohárban játszatom le, akkor az elsőrendű differenciálegyenlet és annak analitikus megoldása az alábbi egyenlettel adható meg:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad [A] = [A]_0 e^{-kt}$$

A reaktáns koncentrációja a 2.7. ábra szerint változik és a reakció végén mindig azt kapjuk, hogy $[A]=0$, azaz a megoldás stabil



2.7. ábra. A reaktánskoncentráció időbeli változása elsőrendű folyamatban.

A reakciót egy, a 2.8. *sematikus ábrán* szemléltetett, folytonosan kevert tankreaktorban (CSTRben) is lejátszathatjuk:



2.8. ábra. A folytonosan kevert tankreaktor sematikus rajza.

Nyílt rendszerben kissé módosul az egyenletünk és a reaktáns betáplálásának és a termékoldat eltávolításának a figyelembe vétele az alábbi differenciálegyenletet eredményezi:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k_0[A]_0 - k_0[A] = k_0[A]_0 - (k_0 + k)[A] \equiv a - b[A]$$

ahol $k_0 = w/V$ a térfogattal osztott áramlási sebesség. Mivel $k_0[A]_0$ és k_0+k konstans, egy szeparábilis differenciálegyenletet kapunk:

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{a - b[A]} = \int_0^t dt$$

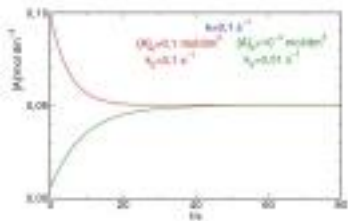
melynek analitikus megoldása

$$\frac{1}{b} \ln \frac{a - b[A]}{a - b[A]_0} = t \quad \rightarrow \quad [A] = \frac{a}{b} - \left(\frac{a}{b} - [A]_0 \right) e^{-bt}$$

Mindkét konstans értéke pozitív, azaz $a > 0$ és $b > 0$, ezért a reakció végén

$$t \rightarrow \infty \quad \text{esetén} \quad e^{-bt} \rightarrow 0 \quad \text{és így} \quad [A] \rightarrow \frac{a}{b}$$

A stacionárius pont stabil, mert bármilyen $[A]_0$ értékről is indulunk, a stacionárius pont értéke mindig a/b lesz, ahogy az a 2.9 ábrán is látható:



2.9. ábra. A stabil stacionárius pont szemléltetése folytonosan kevert tankreaktorban.

Bonyolultabb esetekben nem mindig lehet az egyenleteket analitikusan megoldani, ezért első lépésben célszerű a stacionárius pontot meghatározni, azaz

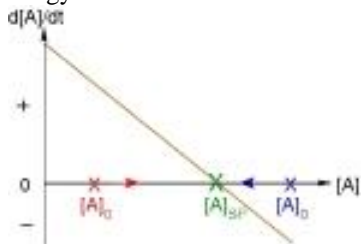
$$\frac{d[A]}{dt} = 0 \rightarrow [A]_{sp} = \frac{a}{b}$$

Grafikusan is meghatározható a stacionárius pont stabilitása, ha a reaktánskoncentráció időbeli változására felírt egyenletet ábrázoljuk a reaktánskoncentráció függvényében, ugyanis

$$\frac{d[A]}{dt} > 0 \rightarrow [A] \text{ időben nő}$$

$$\frac{d[A]}{dt} < 0 \rightarrow [A] \text{ időben csökken}$$

ahogy a 2.10. ábrán is látható:



2.10. ábra. A stacionárius pont stabilitásának grafikus meghatározása.

Ezek alapján megfogalmazhatjuk, hogy ha a stacionárius pontban reaktánskoncentráció időbeli változására felírt egyenlet értéke, azaz a görbe meredeksége negatív, akkor a stacionárius pont stabil, míg ha a görbe meredeksége pozitív, akkor instabil.

4.2. Kétváltozós rendszerben

Ha a rendszer viselkedését leíró két változót X -szel és Y -nal jelöljük és az időbeli változásukat

$$\frac{dX}{dt} = f(X, Y) \quad \frac{dY}{dt} = g(X, Y)$$

egyenletekkel írjuk le, akkor a stacionárius pontok (X_{sp}, Y_{sp}) helye az $f(X, Y) = 0$ és $g(X, Y) = 0$ egyenletekből kifejezhető. A pont stabilitásának meghatározásához lineáris stabilitásvizsgálatot végzünk, amelyhez a stacionárius pontból történő kis perturbációt (x, y) -nal jelöljük, azaz felírhatjuk, hogy:

$$X = X_{sp} + x \text{ és } Y = Y_{sp} + y$$

A perturbáció időbeli változását megadó egyenleteken

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dX}{dt} = f(X, Y) \quad \text{és} \quad \frac{dy}{dt} = \frac{dY}{dt} = g(X, Y)$$

a Taylor-sorkifejtés alkalmazható mindkét perturbációra, mivel azok értéke igen kicsiny.

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} = f(X_{sp} + x, Y_{sp} + y) = f(X_{sp}, Y_{sp}) + x \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} + \frac{1}{2} x^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X^2} \right)_{sp} + \dots \\ + y \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} + \frac{1}{2} y^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial Y^2} \right)_{sp} + \dots + 2 \frac{1}{2} xy \left(\frac{\partial^2 f}{\partial X \partial Y} \right)_{sp} + \dots \end{aligned}$$

A kapott egyenletrendszer tovább egyszerűsíthető, mert a perturbációk kis értékei miatt elegendő csak a lineáris tagok figyelembevétele:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} x + \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} y \\ \frac{dy}{dt} &= \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{sp} x + \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp} y \end{aligned}$$

Az egyenletekből látható, hogy a perturbációk arányosak az idő szerinti deriváltjukkal, ezért a perturbációk exponenciálisan függenek az időtől, azaz:

$$x = x_0 e^{\lambda t}, \text{ valamint } y = y_0 e^{\lambda t}$$

Ezt visszahelyettesítve az alábbi sajátérték-sajátvektor egyenletet kapjuk

$$\lambda \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} & \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{sp} & \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \mathfrak{J} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$$

ahol \mathfrak{J} a Jacobi-mátrix, λ a sajátérték és $\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}$ a hozzá tartozó sajátvektor.

Triviális megoldás, ha mindkét perturbáció értéke nulla, azaz a rendszer a stacionárius pontban van. Számunkra a nemtriviális megoldás az érdekes, amikor a Jacobi mátrix determinánsa a nulla, azaz

$$\begin{vmatrix} \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} - \lambda & \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} \\ \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{sp} & \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp} - \lambda \end{vmatrix} = 0,$$

melyből

$$\left[\left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} - \lambda \right] \left[\left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp} - \lambda \right] - \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{sp} = 0,$$

Ha figyelembe vesszük, hogy egy mátrix spurja a mátrix főátlóbeli elemeinek összege, azaz

$$\text{Tr}(\mathfrak{J}) = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} + \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp},$$

továbbá, hogy egy 2×2 mátrix determinánsa $a_{11} \cdot a_{22} - a_{12} \cdot a_{21}$, akkor

$$\text{Det}(\mathfrak{J}) = \left(\frac{\partial f}{\partial X} \right)_{sp} \left(\frac{\partial g}{\partial Y} \right)_{sp} - \left(\frac{\partial f}{\partial Y} \right)_{sp} \left(\frac{\partial g}{\partial X} \right)_{sp},$$

melyekből a sajátértékek az alábbi másodfokú egyenlet

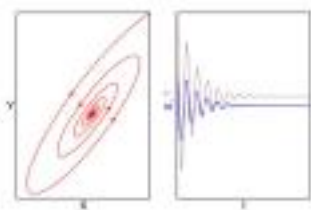
$$\lambda_{1,2} = \frac{\text{Tr}(\mathfrak{J}) \pm \sqrt{\text{Tr}(\mathfrak{J})^2 - 4 \text{Det}(\mathfrak{J})}}{2}$$

megoldásából számíthatók és a hozzá tartozó sajátvektorok

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = c_1 \mathbf{v}_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 \mathbf{v}_2 e^{\lambda_2 t}$$

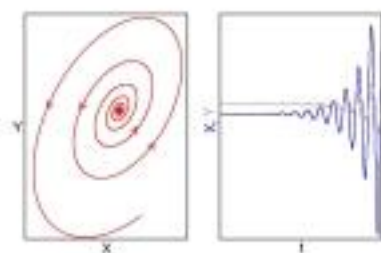
vektorral adhatók meg. A sajátértékek valós részének az előjele adja meg a perturbációk időbeli változását és így a stacionárius pontok stabilitását. Ha ez az előjel negatív, akkor a perturbációk időben csökkennek, azaz a stacionárius pont stabil. Pozitív előjel esetén az időben növekvő perturbációk a stacionárius pont instabilitását jelzik.

A sajátértékek komplex vagy valós volta a stacionárius pont megközelítésének módját adja meg. Ha mindkét sajátérték komplex, akkor a stacionárius pontot *bf* fókuszpontnak nevezzük. A fókuszpont stabil, ha a sajátérték valós része negatív, azaz a stacionárius pont egyre kisebb amplitúdójú oszcillációval közelíthető meg.



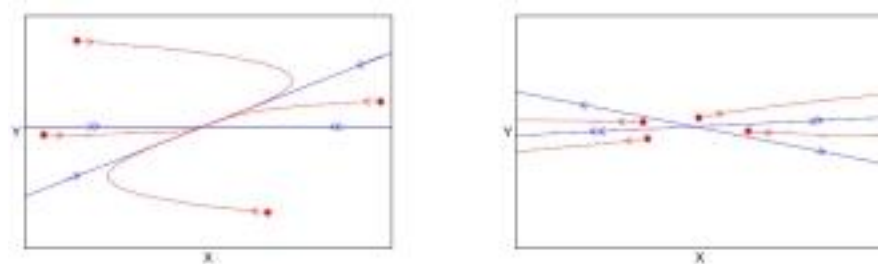
2.11. ábra. A stabil fókuszpont szemléltetése.

Pozitív előjel esetén az időbeli változást megadó trajektóriák egyre növekvő amplitúdójú oszcillációval távolodnak a fókuszponttól.



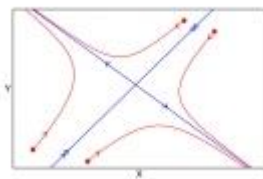
2.12. ábra. Az instabil fókuszpont szemléltetése.

Ha mindkét sajátérték valós és azonos előjelű, akkor a stacionárius pontot **csomópont**nak nevezzük, mely stabilitását az előjel határozza meg.



2.13. ábra. A stabil és az instabil csomópont szemléltetése.

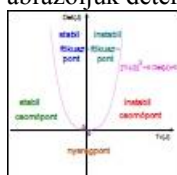
Végezetül, a valós és ellenkező előjelű sajátértékekkel bíró stacionárius pont a **nyeregpont**, mely mindig instabillnak tekinthető, ugyanis van egy sajátvektor, ami mentén egyre távolodik a megoldás a stacionárius ponttól.



2.14. ábra. A nyeregpont (instabil fókuszpont) szemléltetése.

Ha a Jacobi-mátrix spúrja és a determinánsa is nulla, akkor a stacionárius pont stabilitásának meghatározásához szükséges a nemlineáris tagok figyelembe vétele is.

A fenti lehetőségeket egy grafikonon (lásd a 2.15. ábrát) is illusztrálhatjuk, ha a Jacobi-mátrix spúrját ábrázoljuk determinánsának függvényében.



2.15. ábra. A különféle stacionárius pontok szemléltetése.

A 2.15. ábra még két nevezetes vonalat tartalmaz. Az egyikben a Jacobi-mátrix determinánsa vált előjelet, melynek következtében a csomópontból nyeregpont lesz, vagy fordítva. Azt a változást, ami egy rendszer viselkedésében minőségi változást hoz létre, bifurkációnak nevezzük. Ebben az esetben **nyeregsomó-bifurkáció** ról beszélünk, hiszen a stacionárius pont minősége változott meg. Egy másik nevezetes bifurkáció az úgynevezett **Hopf-bifurkáció**, mely akkor lép fel, ha pozitív determinánsú Jacobi-mátrixnál a mátrix spúrja nulla lesz. A bifurkáció során egy határciklus jelenik meg, melyhez

$$\lambda_{1,2} = \pm \frac{\sqrt{-4 \text{Det}(\mathfrak{J})}}{2} = \pm \sqrt{-\text{Det}(\mathfrak{J})}$$

sajátérték tartozik. Az oszcilláció periódusideje az alábbi egyenlettel adható meg:

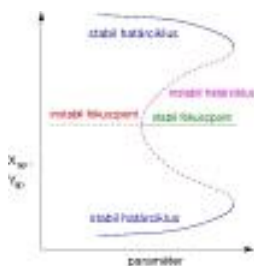
$$T = \frac{2\pi}{\omega} = \frac{2\pi}{\sqrt{-\text{Det}(\mathfrak{J})}}$$

A határciklus megjelenése alapján a bifurkáció két csoportra osztható: a 2.16. ábrán illusztrált **szuperkritikus Hopf-bifurkációra**, ahol az instabil stacionárius pont mellé egy stabil határciklus jelenik meg, melynek amplitúdója a változtatott paraméterrel (pl. áramlási sebesség, kezdeti koncentráció) négyzetgyökösen nő. .



2.16. ábra. A szuperkritikus Hopf-bifurkáció szemléltetése.

A másik csoportba a stabil fókuszpont instabil fókuszpont szubkritikus **Hopf-bifurkáció** (lásd a 2.17. ábrát) tartozik, melynek során egy instabil stacionárius pont stabillá válik és a stabil stacionárius pont mellett megjelenik egy instabil határciklus, melynek amplitúdója a változtatott paraméterrel (pl. áramlási sebesség, kezdeti koncentráció) négyzetgyökösen nő. .



2.17. ábra. A subkritikus Hopf-bifurkáció szemléltetése.

Továbbá a **Poincaré-Bendixson elmélet** szerint, ha a rendszerben csak instabil stacionárius pont van (legalább egy), akkor létezik egy stabil zárt trajektória, azaz stabil határciklus, ahová a megoldás tart. A subkritikus Hopf-bifurkációnál ez is megfigyelhető, ugyanis az instabil fókuszpont mellett létezik egy stabil határciklus is, mely az instabil határciklushoz egy, a nyeregsomó bifurkáció analógjának tekinthető tangenciális bifurkáción keresztül kapcsolódik.

5. Összefoglalás

A fejezetben áttekintettük a rendszerek tér- és időbeli viselkedését megadó differenciális mérlegegyenleteket. A megoldásokat térbeli változásuk mellett a változók száma szerint csoportosítottuk. Megadtuk, hogy az időben állandó állapot mellett mikor lehet oszcillációt vagy káoszt várnunk. A használható matematikai eszközök említése után egy egyszerű példán részleteztük a stacionárius állapot stabilitásának meghatározási módszereit. Végezetül kétváltozós rendszerben előforduló időbeli viselkedéseket és azok stabilitását összegeztük.

6. Ellenőrző kérdések

1. Írja fel a differenciális komponensmérleget és entalpiamérleget!
2. Hány változós rendszerben várhatjuk az oszcillációt, illetve a káosz felléptét? Indokolja válaszát!
3. Milyen eszközökkel lehet egy rendszer tér- és időbeli viselkedését leíró differenciálegyenlet-rendszert megoldani?
4. Hogyan lehet egy egyváltozós rendszerben meghatározni a stacionárius pont stabilitását?
5. Hogyan lehet egy kétváltozós rendszerben meghatározni a stacionárius pont stabilitását?
6. Definiálja a csomó-, fókusz- és nyeregpontot!
7. Milyen bifurkációkat ismer?
8. Mit mond ki a Poincaré-Bendixson elmélet?

7. Irodalomjegyzék

1. P. W. Atkins, Fizikai kémia III: Változás, Tankönyvkiadó, Budapest (1992).
2. C. W. Gear, Simultaneous Numerical Solution of Differential-Algebraic Equations, IEEE Transactions on Circuit Theory, 18, 89-95 (1971).
3. S. D. Cohen and A. C. Hindmarsh, CVODE, A Stiff/Nonstiff ODE Solver in C, Computers in Physics, 10, 138-143 (1996). 13

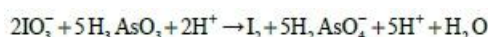
3. fejezet - Bistabilitás és hiszterézis autokatalitikus rendszerekben

A fejezet célja, hogy definiálja a bistabilitás és a hiszterézis fogalmát jól kevert autokatalitikus rendszerekben. A jelenségeket három példán mutatja be: az arzénessav jodáttal történő oxidációján, a NADH enzimkatalizált reakcióján, valamint a porrobbanások modellreakcióján.

A fejezet elsajátításához szükséges az egyszerű reakcióegyenletek, illetve az anyag- és az entalpiamérlegek felírásának ismerete.

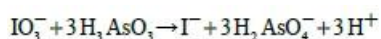
1. Jodát-arzénessav (IAA) reakció jól kevert zárt rendszerben

Egy jól kevert, jodáttal és arzénessavat tartalmazó főzőpohárban más színváltozást tapasztalhatunk attól függően, hogy milyen a két reaktáns egymáshoz viszonyított aránya. Ha az arzénessav és a jodátion kezdeti koncentrációinak hányadosa 2,5-nél kevesebb, akkor a kezdetben színtelen oldat sárga színűvé válik (lásd az alábbi képet és a hozzá tartozó rövidfilmet), mely az idő múlásával egyre sötétedik a képződő jód molekula egyre növekvő mennyiségének megfelelően az alábbi bruttó reakció szerint:



3.1. ábra. A Jodátion feleslegében látható színváltozások. (A filmen a 10. másodperctől változik a szín)

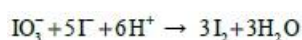
Ha az arány háromnál nagyobb, akkor a színtelen oldat egy rövid pillanatra sárga színű lesz, majd újból elszíntelenedik. A folyamat az alábbi bruttó reakcióval adható meg:



3.2. ábra. Arzénessav feleslegében látható színváltozások. (A filmen a 20. másodperctől várható változás)

1.1. A reakció mechanizmusa és a reakciómodell felállítása

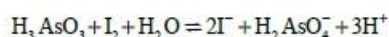
A kísérleti tapasztalatok egyszerűen leírhatók két reakció - a Dushman és a Roebuck reakciók - figyelembe vételével. Dushman 1904-ben megadta a jodát- és a jodidionok egymással való reakciójának sebességi egyenletét savas közegben 0 Celsius fokon. A



reakció sebességi egyenlete Dushman[1] szerint

$$\frac{-d[\text{IO}_3^-]}{dt} = \left(\frac{4500}{\text{M}^3\text{s}^{-1}} + \frac{10^8}{\text{M}^4\text{s}^{-1}} [\text{I}^-] \right) [\text{I}^-] [\text{IO}_3^-] [\text{H}^+]^2 = (k_1 + k_2 [\text{I}^-]) [\text{I}^-] [\text{IO}_3^-] [\text{H}^+]^2$$

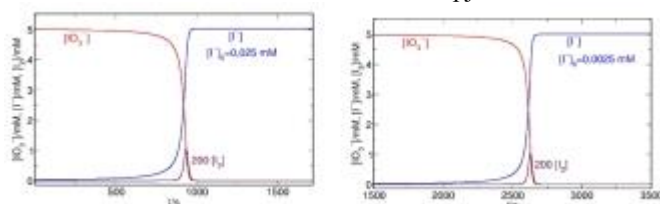
Roebuck pedig az arzénessav jódmolekulával történő oxidációjának



sebességi egyenletét határozta meg.[2, 3] A fenti reakció volt az első egyensúlyra vezető nem elemi reakció, melyen bemutatták, hogy az egyensúlyi állandó a vissza- és az odairányba felírható sebességi együtthatók hányadosaként adható meg. A jód bomlását megadó sebességi egyenlet:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = 3,2 \cdot 10^{-2} \frac{\text{M}}{\text{s}^1} \frac{[\text{I}_2][\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{I}^-][\text{H}^+]} = k_3 \frac{[\text{I}_2][\text{H}_3\text{AsO}_3]}{[\text{I}^-][\text{H}^+]}$$

A két reakciólépés közül az első a sebességhatározó lépés. A négy komponensre felírt mérlegegyenleteket az arzénessav sztöchiometriai feleslegében, különböző kiindulási koncentrációknál megoldva a következő 3.3 ábrán látható koncentrációeloszlásokat kapjuk.



3.3. ábra. A IAA-reakció időbeli koncentrációeloszlása különböző ([0,025 mM], [0,0025 mM]) kezdeti jodidion koncentrációknál.

A profilok különböző kezdeti koncentrációknál is nagyon hasonlóak. Kezdetben minden komponens koncentrációja közel állandó, majd egy időponttól a reakció hirtelen nagy sebességgel játszódik le és keletkeznek a termékek. Azt a kezdeti időtartamot, amíg a reakció sebessége nagyon kicsi, indukciós periódusnak nevezzük. A szigmoid (S)-alakú görbe az autokatalitikus reakciók időbeli lefutására utal. Az autokatalizátor koncentrációjának növelése gyorsabb reakciót és így rövidebb indukciós periódust eredményez. A reakció sztöchiometriáját és kinetikáját figyelembe véve megállapíthatjuk, hogy a reakció két autokatalizátort tartalmaz: a jodid-, illetve a hidrogéniont.

A rendszer egyváltozós mérlegegyenlettel is leírható, ha a reakció lejátszatásakor megfelelő puffert alkalmazunk és a jódmérleg felírásakor a jódmolekula valóban kis mennyiségét elhanyagoljuk. Az egyenlet továbbegyszerűsíthető, ha a Dushman reakció sebességi egyenletében a sebességi együtthatók nagyságát összehasonlítjuk és az első tagot elhanyagoljuk. A kapott egyenlet szerint a rendszer csak a jodidiont tartalmazza, mint autokatalizátort, hiszen a puffer alkalmazásával a hidrogénion koncentrációját állandónak állítjuk be.

A jodátion koncentrációjának időbeli változását megadó differenciálegyenlet:

$$-\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k_2 [\text{H}^+]_0^2 [\text{IO}_3^-] \left([\text{IO}_3^-]_0 + [\text{I}^-]_0 - [\text{IO}_3^-] \right)^2 = -k_2' [\text{IO}_3^-] \left(s_0 - [\text{IO}_3^-] \right)^2$$

Megjegyzendő, hogy a jódra érvényes anyagmérleg alapján a jódtartalmú ionok koncentrációjának összege állandó bármelyik időpillanatban, azaz felírható, hogy

$$[\text{IO}_3^-] + [\text{I}^-] = [\text{IO}_3^-]_0 + [\text{I}^-]_0 = s_0$$

mely alapján az aktuális jodid- vagy jodátion koncentráció közül az egyik a másikból kifejezhető és a rendszer időbeli viselkedése egy változóval megadható.

2. Jodát-arzénessav (IAA) reakció folytonosan kevert tankreaktorban

Ha a reakciót az előző alfejezetben leírtak szerint, de folytonosan kevert tankreaktorban játszátjuk le, akkor bizonyos idő után a specieszek, köztük a jodidion koncentrációja állandó lesz. Ugyanazon kísérleti körülmények

között a reaktorba kis mennyiségű jodidiont adagolva a jodidion koncentrációja nagyságrendileg eltér az előzőekben kapott értéktől. A jelenséget bistabilitásnak nevezzük, hiszen két stabil stacionárius állapot létezik adott összetételnél és áramlási sebességnél. A jelenséget kísérletileg először 1981-ben mutatták be Showalterék és De Kepperék egymástól függetlenül.[5, 6] De Kepper és munkatársai az áramlási sebességet is változtatták és feltérképezték a rendszer viselkedését. Alacsony áramlási sebesség mellett a reaktorban van ideje a reakciónak lejátszódnia, azaz a stacionárius pontban a reaktáns jodátion koncentrációja alacsony, míg az autokatalizátor jodidioné magas. Ezen áramlási sebességhez tartozó pontokat a termodinamikai állapothoz közelinek, azaz termodinamikai ágnak nevezzük. Magas áramlási sebességnél a reaktánsok rövid ideig tartózkodnak a reaktorban és a kialakuló stacionárius ponthoz alacsony konverzió, tehát magasabb jodátion és alacsonyabb jodidion koncentráció tartozik. Ezen pontokat az úgynevezett áramlási ághoz tartozóknak nevezzük. De Kepperék azt is tapasztalták, hogy az áramlási sebességet növelve vagy csökkentve a kapott stacionárius állapot más lesz. Ez a jelenség a hiszterézis, ami a rendszer viselkedésének függése egy adott paraméter változtatásának irányától.

A kísérleti eredmények a fenti egyváltozós modell nyílt rendszerre való bővítésének elemzésével leírhatóak:

$$\frac{d[\text{IO}_3^-]}{dt} = k_0([\text{IO}_3^-]_0 - [\text{IO}_3^-]) - k_2'[\text{IO}_3^-](s_0 - [\text{IO}_3^-])^2 \quad \text{ahol:} \quad s_0 = [\text{IO}_3^-]_0 + [\Gamma]_0$$

ahol k_0 az áramlási sebességet, k_2' a sebességi együtthatót, míg $[\text{IO}_3^-]_0$ és $[\Gamma]_0$ a kezdeti jodátion-, illetve jodidion-koncentrációt jelöli. Egy-egy paraméter változtatása több nagyságrenddel változtathatja meg a koncentrációkat és nem láthatóak egyszerűen az egyes paraméterek változásának hatásai. A differenciálegyenlet ezért dimenziómentesítéssel továbbegyszerűsíthető. Ha bevezetjük a dimenziómentes koncentrációkat úgy, hogy a jodátion kezdeti koncentrációjához viszonyítunk, azaz

$$\alpha = [\text{IO}_3^-] / [\text{IO}_3^-]_0, \quad \beta = [\Gamma] / [\text{IO}_3^-]_0$$

akkor a dimenziómentes jodátion koncentrációja 0 és 1 között lehet és a differenciálegyenlet az alábbi alakra módosul:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_0(1-\alpha) - k_2'[\text{IO}_3^-]_0^2 \alpha(1+\beta_0-\alpha)^2$$

Az egyenletet átrendezve, hogy a legnagyobb hatványkitevőt tartalmazó tag előtti kitevő egy legyen, kapjuk, hogy

$$\frac{1}{k_2'[\text{IO}_3^-]_0^2} \frac{d\alpha}{dt} = \frac{k_0}{k_2'[\text{IO}_3^-]_0^2} (1-\alpha) - \alpha(1+\beta_0-\alpha)^2$$

A dimenziómentes időt és egy dimenziómentes áramlási sebességet

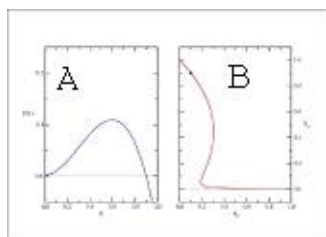
$$\tau = k_2'[\text{IO}_3^-]_0^2 t, \quad \kappa = k_0 / (k_2'[\text{IO}_3^-]_0^2)$$

bevezetve kapjuk, hogy

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = \alpha(1+\beta_0-\alpha)^2 - \kappa(1-\alpha)$$

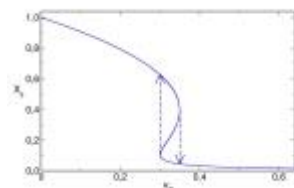
$$\frac{d(1-\alpha)}{d\tau} \equiv \frac{dX}{d\tau} = (1-X)(\beta_0+X)^2 - \kappa X = f - g$$

Mivel a stacionárius pontot megadó egyenlet harmadfokú, a megoldások száma lehet 1, 2 vagy 3. Az áramlási sebesség változtatásakor kapott megoldások:



3.4. ábra. Stacionárius pontok meghatározása. A és B

Az áramlási sebesség változtatásával a rendszer viselkedésében minőségi változás jön létre, ugyanis bizonyos körülmények között egy vagy két stabil stacionárius pont lehet, amit bifurkációnak nevezünk.



3.5. ábra. Stacionárius pontok meghatározása.

Ha alacsony sebességen áramoltatjuk az anyagot a reaktorban, akkor a reakciónak van ideje teljesen lejátszódnia, tehát a stacionárius pontban a jodátion, vagyis a reaktáns koncentrációja alacsony, míg a jodidioné, ami az autokatalizátor, magas. Ezek az alacsonyabb sebességekhez tartozó pontok adják ki a felső, úgynevezett termoágot vagy termodinamikai ágat, mert a termodinamikaihoz közeli állapotban vannak ezek a pontok. Amennyiben folyamatosan növeljük az áramlási sebességet, akkor egészen addig a termoágon maradunk, ameddig az ábra szerint "véget nem ér", ekkor a bejelölt függőleges vonal szerint "ugrás" történik, átkerül a rendszer az alsó, úgynevezett áramlási ágra; innen ha tovább emeljük a sebességet, akkor ezen az alsó görbén haladunk tovább. Ennél a magas sebességnél a reaktánsok csak rövid ideig tartózkodnak a reaktorban, így a kialakuló stacionárius pontban alacsonyabb lesz az autokatalizátor (jodidion), és magasabb a reaktáns (jodátion) koncentrációja. Most kezdjük el csökkenteni az áramlási sebességet. Azt tapasztaljuk, hogy amikor visszaérkezünk ahhoz a sebességhez, ahol eredetileg "leugrottunk" a felső, termodinamikai ágról az áramlási ágra, nem ugrik vissza a rendszer az előző állapotba, hanem a sebesség további csökkentésével az áramlási ágon halad visszafelé. Mikor elér ennek a görbének a végére, csak akkor kerül vissza a termodinamikai ágra a rendszer, egyfajta hurok alakul ki. Ezt nevezzük hiszterézis-huroknak, a jelenség maga pedig, a hiszterézis, nem más, mint a rendszer viselkedésének függése egy adott paraméter változtatásának irányától.

A bifurkációs pontok meghatározásakor fennáll, hogy

$$f \Big|_{kr} = g \Big|_{kr} \quad \text{valamint} \quad \frac{df}{dX} \Big|_{kr} = \frac{dg}{dX} \Big|_{kr}$$

A két egyenlet hányadosából átrendezés után megkaphatjuk a bifurkációs (kritikus) pontokat:

$$X_{kr} = \frac{(1 - X_{kr})(\beta_0 + X_{kr})}{2 - \beta_0 - 3X_{kr}}$$

Az egyenletet átrendezve egy másodfokú egyenletet kapunk:

$$2X_{kr}^2 - X_{kr} + \beta_0 = 0$$

melynek megoldása

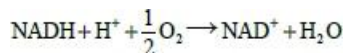
$$X_{kr,1,2} = (1 \pm \sqrt{1 - 8\beta_0}) / 4.$$

A megoldás alapján elmondható, hogy ha a jodidion kezdeti koncentrációjának aránya a jodátionéhoz nagyobb, mint 0,125, akkor a gyök alatti érték negatív, tehát nincs megoldás a pozitív valós számok körében. Ezen körülmények között nincs bifurkációs pont, míg ha kisebb, akkor a két megoldás két bifurkációs pont létezését

jelenti. Ezen két pont jelzi, hogy ugyanolyan körülmény között két stabil stacionárius pont is létezik, azaz a rendszer bistabilitást mutat.

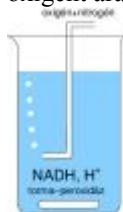
3. NADH enzim-katalizált oxidációja

A NADH torna-peroxidáz enzimmel katalizált oxidációja[4]



az első bistabilitást mutató biokémiai reakció. Degn kísérlete során a NADH és a torna-peroxidáz enzim savas közegben reagál egymással úgy, hogy közben a szükséges oxigéngázt beáramoltatjuk a rendszerbe. A beáramoltatott gáz azonban nem csupán oxigén, hanem oxigén és nitrogén változtatható arányú keveréke.

Az oldatban a NADH koncentrációja nagyságrendekkel nagyobb, mint az enzimé, ezért a NADH koncentrációja állandónak tekinthető. Az enzimkatalízisre érvényes a Michaelis-Menten kinetika, mely kismértékben módosításra került, mivel a reaktáns oxigén a reakciót inhibálja miközben inaktív színes – 418 nm-en elnyelő – részecske keletkezik. A kísérletek során a 3.6 ábrán látható módon nitrogénnel különböző arányban kevert oxigént áramoltattak.



3.6. ábra. A kísérleti elrendezés sematikus rajza.

Degn azt tapasztalta, hogy ha a beáramló oxigén mennyiségét változtatta, akkor a folyadékban oldott oxigén mennyisége vagy az inaktív színes részecske koncentrációja kétféle lehet, egy kisebb és egy nagyobb értékű, ugyanazon kísérleti körülmények között. A reakció ezen körülmények között tehát bistabilitást mutat.

A jelenség az alábbi egyenletek révén magyarázható

$\text{E} + \text{S} \rightarrow$	ES	$r_1 =$	$k_1[\text{E}][\text{S}]$
$\text{ES} \rightarrow$	$\text{E} + \text{P}$	$r_2 =$	$k_2[\text{ES}]$
$\text{S} + \text{ES} \rightleftharpoons$	ES_2	$r_3 =$	$k_3[\text{S}][\text{ES}] - k_{-3}[\text{ES}_2]$

ahol E az enzim, S az oxigén, ES2 pedig az inaktív színes anyag. Az oxigénkoncentráció időbeli változására felírható, hogy

$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = -r_1 - r_3 + r_{-3} + k_0(S_x - [\text{S}])$$

ahol S_x a beáramló oxigén koncentrációja és k_0 az áramlási sebesség. A kvázistacionárius közelítést alkalmazva ES és az inaktív ES2 anyagokra, valamint az $[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{ES}_2]$ anyagmérleget az enzimekre felírva kapjuk, hogy

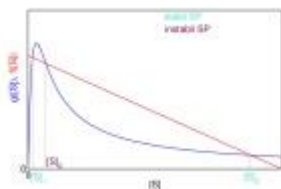
$$\frac{d[\text{S}]}{dt} = \frac{-k_1[\text{E}]_0[\text{S}]}{1 + \frac{k_1[\text{S}]}{k_2} + \frac{k_1 k_3[\text{S}]^2}{k_2 k_{-3}}} + k_0(S_x - [\text{S}]) = -g([\text{S}]) + f([\text{S}])$$

A szubsztrátkoncentráció időbeli változását vizsgálva megállapíthatjuk, hogy a stacionárius pontban f és g értéke egyenlő, illetve ha

$$\frac{d[S]}{dt} = f[S] - g[S] > 0 \rightarrow [S] \text{ időben nő}$$

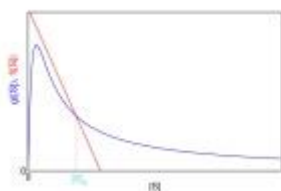
$$\frac{d[S]}{dt} = f[S] - g[S] < 0 \rightarrow [S] \text{ időben csökken}$$

Az egyenletek megoldása bizonyos körülmények között három stacionárius pontot eredményez. A három stacionárius pont közül a legkisebb és a legnagyobb szubsztrátkoncentrációhoz tartozó pont stabil, míg a középső instabil.



3.7. ábra. Grafikus stabilitásvizsgálat a három stacionárius ponttal rendelkező enzimkatalizált oxidációs rendszerben.

A beáramló oxigén mennyiségét és sebességét változtatva lehetséges, hogy mindössze egy stacionárius pont létezik, mely stabil.



3.8. ábra. Grafikus stabilitásvizsgálat az egy stacionárius ponttal rendelkező enzimkatalizált oxidációs rendszerben.

4. Égések/robbanások

Harmadik, egyben a fejezet utolsó példája mind közül a leggyakoribb és így talán a legfontosabb, ha a gyakorlati és a hétköznapi alkalmazásokat tekintjük. Napjainkban is többször olvashatunk porrobbanásról vagy a szénakazal meleg napon való öngyulladásáról. A legfrissebb példák közül a nyíracsádi asztalosüzemet említjük, ahol alig pár éve, 2011. június 24-én a fűrészpör robbant be. Sajnos több száz millió forintos kár keletkezett 2004-ben egy pirotechnikai cég készáru raktárában bekövetkezett robbanáskor is.

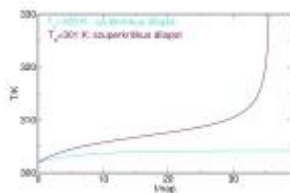
Valamennyi égés exoterm reakció, melyben a hőmérséklet autokatalizátornak tekinthető. A rendszer egyszerű képpel írható le, ha a szénakazal környezeténél magasabb hőmérsékletét T -vel, míg a környezetét T_a -val jelöljük. A viselkedés jellemzésére felírjuk a differenciális mérlegegyenletet az entalpiára úgy, hogy a környezetnek történő hőátadást a newtoni hűlés szerint közelítjük

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = -\Delta_r H r - \chi \frac{S}{V} (T - T_a)$$

A differenciálegyenlet továbbegyszerűsíthető, ha feltételezzük, hogy az exoterm égési reakcióban a reaktáns olyan feleslegben van, hogy koncentrációja állandónak tekinthető (c_0). Továbbá az elsőrendű reakció sebességi együtthatójának hőmérsékletfüggését $k = A \exp(-E_a/(RT))$ az Arrhenius egyenlettel adjuk meg. Az entalpia mérlegegyenlet így az alábbi alakra egyszerűsödik:

$$C_p \rho \frac{dT}{dt} = -A c_0 \Delta_r H \exp \frac{-E_a}{RT} \chi \frac{S}{V} (T - T_a) = f(T) - g(T)$$

Az egyenlet megoldása adott paramétereknél a 3.9 ábrán látható állandó hőmérsékletet (304 K) eredményezi, ha a környezet hőmérséklete 300 K, míg 301 K esetén a kazal kb. 40 nap után magától meggyullad.



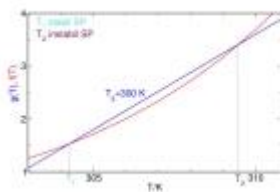
3.9. ábra. A hőmérséklet időbeli változása..

A hőmérséklet időbeli változását vizsgálva megállapíthatjuk, hogy

$$\frac{d[T]}{dt} = f[T] - g[T] > 0 \rightarrow [T] \text{ időben nő}$$

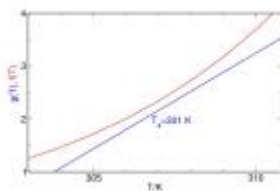
$$\frac{d[T]}{dt} = f[T] - g[T] < 0 \rightarrow [T] \text{ időben csökken}$$

továbbá a stacionáriuspontban a hőmérséklet időbeli változása nulla. Lehetséges, hogy f és g két pontban metszi egymást, azaz két stacionárius állapot van 320 K hőmérséklet alatt. Van egy harmadik stacionárius állapot is több ezer K hőmérséklet körül, ami körülményeink között nem értelmezhető. A kisebb hőmérsékletre tartozó metszéspontban a meredekség negatív, azaz a stacionárius pont stabil, míg a magasabbhoz tartozó pontban a meredekség pozitív, tehát a stacionárius pont instabil.



3.10. ábra. Grafikus stabilitásvizsgálat, ha a környezet hőmérséklete 300 K.

Ha mindössze egy kelvinnel emeljük a környezet hőmérsékletét, akkor a két görbe nem metszi egymást a 320 K körüli tartományban, csak olyan magas hőmérsékleten, amikor már a szénakazal elégne.



3.11. ábra. Grafikus stabilitásvizsgálat, ha a környezet hőmérséklete 301 K.

Célunk tehát olyan rendszer (kazal, malom) létrehozása, amely biztonságosan működtethető, azaz mindig érvényes, hogy $f(T) - g(T) < 0$. Azt az állapotot, ahol a két görbe egy pontban metszi egymást **kritikus állapot**nak nevezzük, ahol nemcsak a két görbe egyenlő egymással, hanem a hőmérséklet szerinti deriváltjuk is, azaz

$$f(T_{kr}) = g(T_{kr}) \quad \text{és} \quad \left. \frac{df}{dT} \right|_{kr} = \left. \frac{dg}{dT} \right|_{kr}$$

A két egyenlet hányadosából a kritikus hőmérséklet kifejezhető, mint a kisebb gyök:

$$T_{kr} = \frac{E_A}{2R} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E_A}} \right)$$

A kifejezés egyszerűsíthető, ha a négyzetgyököt tartalmazó tagot a Taylor-polinommal egyszerűsítjük, ugyanis a gyök alatti tört értéke jóval kisebb egynél

$$\sqrt{1-x} = 1 - \frac{1}{2}x - \frac{1}{8}x^2 \dots$$

Mindezt az 3.24 egyenletbe helyettesítve és átrendezve kapjuk a kritikus hőmérsékletet

$$T_{kr} = T_a + \frac{RT_a^2}{E_A}$$

Biztonságos rendszernél tehát $f(T_{kr}) < g(T_{kr})$ azaz

$$Qc_0A \exp\left(\frac{-E_A}{RT_{kr}}\right) < \chi \frac{S}{V}(T_{kr} - T_a)$$

Az exponenciális tag Taylor-polinommal

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + \dots, \text{ ahol } x = RT_a/E_A.$$

történo egyszerűsítése után átrendezéssel kapjuk, hogy

$$Qc_0A \exp\left(\frac{-E_A}{RT_a}\right) e < \chi \frac{S}{V} \frac{RT_a^2}{E_A}$$

Bármely ismeretlen paraméter a többi ismeretében a fenti egyenlet alapján becsülhető. Különösen fontos a biztonságos méret (V/S) meghatározása, mely a fentiek alapján minden ismert paraméternél számítható:

$$\frac{V}{S} < \frac{\chi}{e Qc_0A} \exp\left(\frac{E_A}{RT_a}\right) \frac{RT_a^2}{E_A}$$

Ha bármelyik, vagy akár több paraméter ismeretlen, akkor mikroméretben lehetséges kísérleti meghatározás, mivel

$$\ln \frac{V/S}{T_a^2} = \frac{E_A}{R} \frac{1}{T_a} - 1 - \ln\left(\frac{QAc_0}{\chi R/E_A}\right)$$

Ha különböző külső hőmérsékletnél végzünk kísérleteket, és megállapítjuk, hogy milyen méretnél (V/S) biztonságos még a rendszer, akkor a fenti egyenlet meredekségéből és tengelymetszetéből a kívánt paraméterek meghatározhatóak.

5. Összefoglalás

A fejezetben három példán keresztül mutattuk be a bistabilitás és a hiszterézis jelenségét. Először a jodát-
arzenessav reakcióban vizsgáltuk, hogy arzénessav-felesleg esetén folytonosan kevert tankreaktorban
lejátszott reakció viselkedése egy változóval, a reakcióban képződő jodidion mennyiségével leírható.
Bemutattuk, hogy az áramlás sebessége és a jodation jodidionhoz viszonyított kezdeti mennyisége hogyan
befolyásolja a kapott viselkedést. Majd a NADH enzimkatalizált oxidációjában vizsgáltuk a bistabilitás
jelenségét. A rendszer viselkedése szintén leírható a szubsztrát koncentrációjára felírt anyagmérleg segítségével.
A harmadik példában a hétköznapokban is fontos szerepet játszó égési folyamatokat tanulmányoztuk, ahol a
hőmérséklet játszotta az autokatalizátor szerepét. Bemutattuk, hogy az entalpiamérleg egyszerűsítésével hogyan
lehet egy-egy éghető rendszert biztonságossá tenni a megfelelő méret megválasztásával.

6. Ellenőrző kérdések

1. Mi a bistabilitás?
2. Mi a hiszterézis?

3. Mi a stacionárius pont?
4. Hogyan lehet megállapítani egy stacionárius pont stabilitását grafikusán?
5. Hogyan lehet megállapítani egy stacionárius pont stabilitását a rendszer mérlegegyenletének?
6. Írja fel a jodát arzénessav bruttó reakcióegyenletét arzénessav feleslegben!
7. Írja fel a jodát arzénessav bruttó reakcióegyenletét jodátion feleslegben!
8. Írja fel a Dushman reakciót és sebességi egyenletét!
9. Írja fel a Roebuck reakciót és sebességi egyenletét!
10. Írja fel a Michaelis-Menten reakciót és sebességi egyenletét!
11. Hogyan lehet egy éghető rendszer méretét úgy megválasztani, hogy az biztonságos legyen?

7. Irodalomjegyzék

1. S. Dushman, J. Phys. Chem. 8, 453 (1904)
2. J. R. Roebuck, J. Phys. Chem. 6, 365 (1902)
3. J. R. Roebuck J. Phys. Chem. 9, 727 (1905)
4. H. Degn, Nature, 217, 1047 (1968)
5. P. De Kepper, I.R. Epstein, K. Kustin, J. Amer. Chem. Soc., 103, 6121 (1981)
6. G.A. Papsin, A. Hanna, K. Showalter, J. Phys. Chem., 85, 2575 (1981)

4. fejezet - A kémiai oszcilláció.

Oszcilláló kémiai rendszerek tervezése és osztályozása

Célkitűzés

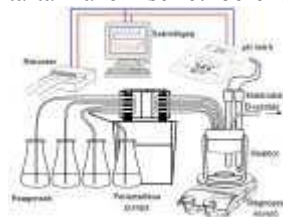
A periodikus kémiai rendszerek széleskörű tanulmányozását célzó eredményes törekvések következtében már nagyszámú és változatos összetételű oszcilláló kémiai reakciót ismerünk. Megfogalmazódtak a kémiai oszcilláció kialakulásának kinetikai és termodinamikai feltételei, ezek alapján tisztázódtak a periodikus kémiai rendszerek előállításának elvi és gyakorlati lehetőségei. A fejezet első témája a kémiai rendszerekben lejátszódó periodikus viselkedés bemutatása. Fő témája a kb. 150 oszcilláló kémiai rendszer kategorizálása, amely többféle szempont szerint megtehető. Például az alkalmazott reaktor típust alapul véve megkülönböztethetünk zárt, félig-zárt és nyitott rendszerben lejátszódó oszcilláló reakciókat, de rendezési elv lehet az oszcilláló rendszerekben kulcsszerepet játszó oxidálószer minősége szerinti osztályozás, vagy az egyes oszcillátorokban érvényesülő oszcillációs ciklusok hasonlósága is. A jelen összefoglalás záró részében az oszcilláló kémiai rendszerek előállításának eddig alkalmazott módszereit ismertetjük.

1. Bevezetés

1.1. Az oszcillációs viselkedés

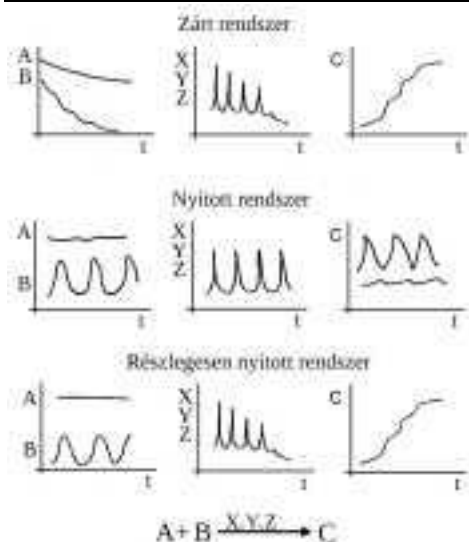
A legtöbb kémiai reakcióban a kiindulási anyagok koncentrációja monoton csökken, a termékek koncentrációja monoton növekszik, a köztitermékek koncentrációja pedig egyetlen szélsőértéken keresztül változik, amint a rendszer az egyensúlyi állapothoz közelít. Az oszcillációs kinetikával lejátszódó kémiai reakciókban viszont a reagensek végtermékké történő átalakulása során a köztitermékek koncentrációja ismétlődő maximum és minimum értéket vesz fel, azaz *oszcillál*. Értelemszerűen, a rendszer összes olyan jellemzője és tulajdonsága, amely a köztitermékek koncentrációjával kapcsolatos (pl. fényabszorpció, redoxipotenciál, ISE jel,...) periodikusan változik az idő függvényében.

Függően attól, hogy történik-e anyagtranszport a reakcióelegy és a környezete között, megkülönböztetünk *zárt rendszerű*, *félig-zárt rendszerű* és *nyitott rendszerben* működő oszcilláló reakciókat. Zárt és félig-zárt reaktorként keverővel, különböző szenzorokkal felszerelt termosztálható edény szolgál. Nyitott reaktort tartalmazó kísérleti berendezés (továbbiakban CSTR: continuous stirred tank reactor) látható a 4.1. ábrán.



4.1. ábra. Nyitott reaktort (CSTR) tartalmazó kísérleti berendezés.

Az $A + B \rightarrow C$ oszcilláló kémiai reakcióban (amelyben A és B a reakció kiindulási komponensei, X , Y és Z köztitermékek, C a végtermék) a három reaktor típusban kialakuló koncentráció változások láthatók a 4.2. ábrán. Ha az oszcilláló kémiai rendszer anyagtranszport szempontjából zárt, a kiindulási anyagok koncentrációja lépcsőzetesen csökken, a végterméké lépcsőzetesen nő, a köztitermékek koncentrációjához rendelhető oszcillációk mindig *csillapítottak*. Zárt rendszerben az oszcillációk tisztán kémiai eredetűek. A félig-zárt rendszerben a B komponens folyamatosan adagoljuk az A komponens tartalmazó reakcióterbe. A reaktorban lévő A koncentrációja a hígulás és a reakció miatt lépcsőzetesen csökken (vagy alig változik), az oszcillációs ciklus alatt elfogyó B koncentrációja a pótlás következtében oszcillál, a termék koncentrációja lépcsőzetesen nő. Nyitott rendszerben a kiindulási komponenseknek állandó sebességgel történő betáplálását és a termékek elvezetését valósítjuk meg, így a reakcióelegy térfogata állandó marad és a köztitermékek mellett a kiindulási anyagok és a végtermékek koncentrációja is periodikusan változik a reaktorban. Az oszcillációk a betáplálás idejéig *csillapítatlanul* fenntarthatók. A részlegesen és teljesen nyitott rendszerekben az oszcillációs ciklus kialakulásában kémiai reakciók mellett fizikai folyamat (anyagtranszport) is fontos szerepet kap.



4.2. ábra. Koncentráció vs idő görbék oszcilláló kémiai reakcióban, zárt, nyitott és részlegesen nyitott reaktorban. A és B kiindulási anyagok, C végtermék, X, Y, Z köztitermékek.

Oszcillációs reakciók homogén közegben (gázreakciókban, oldatfázisban) és heterogén rendszerekben (gáz-szilárd, folyadék-szilárd felületeken) egyaránt előfordulnak. A jelen fejezet az oldatfázisban lejátszódó oszcilláló reakciókat tárgyalja.

1.2. A kémiai oszcilláció kialakulásának feltételei

A kémiai oszcilláció kialakulásához *kinetikai* és *termodinamikai* feltételek teljesülése szükséges.

Kinetikai feltételek a következők:

- *Nemlineáris lépés a kinetikában*, azaz egynél magasabb rendű tagok szerepelnek valamelyik részreakció sebességét leíró differenciálegyenletben.
- *Visszacsatolások a mechanizmusban*, azaz egy későbbi lépés terméke befolyásolja egy korábbi lépés sebességét. Ez által a bruttó reakció sebességét a (+)-visszacsatolás növeli, a (-)-visszacsatolás csökkenti. Az oldatfázisban megjelenő oszcillációk a (+)-visszacsatolás (pl. autokatalízis) és egy késleltetett (-)-visszacsatolás (pl. termékkihibíció) együttes hatásának eredménye.
- *Parametrikus feltétel*, mert a rendszer csak a kísérleti paraméterek (pl. kezdeti koncentrációk, áramlási sebesség, hőmérséklet,...) és a sebességi együtthatók szűk tartományában mutat oszcillációs viselkedést.

A kémiai rendszer csak az *egyensúlytól távoli* állapotban képes oszcillációra. Ez a termodinamikai feltétel könnyen biztosítható mind zárt, mind nyitott rendszerben. Zárt rendszerben a reakció korai szakasza tekinthető az egyensúlytól távoli állapotnak. Nyitott rendszerben (CSTR) a folyamatos anyagtranszport következtében a nem-egyensúlyi állapot mindig fennáll. Függetlenül a bruttó reakció sebességétől és az anyagáramlás sebességétől, a rendszer korlátlan ideig tetszőleges távolságban tartható az egyensúlyi állapottól.

1.3. A kémiai oszcillációval rokon jelenségek

A minőségi összetétel szempontjából oszcillációra képes kémiai rendszer alapja és forrása lehet többféle viselkedési formának. Függetlenül a kísérleti paraméterek értékeitől és a reakció kivitelezésének módjától, a rendszerben többféle jelenség alakulhat ki. Zárt és jól kevert rendszerben egyszerű, csillapított oszcillációkkal találkozunk. Áramlásos reaktorban azonban időben csillapítatlan, azonos amplitúdójú és periódus idejű oszcillációk mellett összetett periodikus és szabálytalan (aperiodikus vagy kaotikus) oszcillációk is megjelenhetnek. Más paraméter tartományban felléphet multistabilitás, azaz két vagy több stabil stacionárius állapot kialakulása azonos kísérleti körülmények mellett, biritmiticitás, gerjeszthetőség, vagy fázisszinkronizáció. Nem-kevert oldatrétegekben és gélekben a periodikus koncentráció eloszlás térben jelentkezhet, amely mozgó

kémiai hullámok, vagy stacionárius mintázatok megjelenését eredményezi. A fent említett viselkedési formákat a kémiai irodalom "nemlineáris kémiai dinamikai jelenségek" néven tartja számon.

1.4. A kémiai oszcillátorok komponensei

A ma ismert, oldatfázisban lejátszódó oszcilláló kémiai rendszerek fő komponensként egy *oxidálószer* és egy vagy két *redukálószer* tartalmaznak. Az oszcillációs viselkedés kialakulásához a már tárgyalt kinetikai és termodinamikai feltételek teljesülése mellett sok esetben *katalizátor* jelenléte és *sav* vagy *bázis* rendszerbe juttatása is szükséges. Az oszcilláló kémiai reakciók bruttó sztöchiometriája az oxidálószer és a redukálószer minőségének és mennyiségi arányának függvénye. Az oxidálószerben legalább három vagy több oxidációs állapot felvételére képes elem (például halogén, kén, átmeneti fémion,...) található. Végtermékké történő redukációjában autokatalízist eredményező elemi lépések is vannak. A leggyakrabban alkalmazott oxidálószerek a BrO_3^- , BrO_2^- , IO_4^- , IO_3^- , ClO_2^- , O_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ és MnO_4^- . A redukálószer (vagy szubsztrát) a (–)-visszacsatolás biztosításában játszik szerepet. Szubsztrátként számos szerves (alifás és aromás) és szervetlen vegyület (halogénid, nitrogén, kén, foszfor speciestek) használhatók. A katalizátor – ha jelenléte szükséges – a (+)-visszacsatolásban (autokatalízisben) vesz részt. Leggyakoribb képviselőik: Ce^{3+} , Mn^{2+} , $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, $\text{Ru}(\text{phen})_3^{2+}$, Co^{2+} , Cu^{2+} . A sav vagy a bázis komponens protonálja vagy deprotonálja a fő reaktánsokat, jelentősen befolyásolva azok reaktivitását. Alkalmazásuk az oszcillációk kialakulásához szükséges parametrikus feltételek teljesülésében segít.

A felsorolt komponensek kombinációjában eddig kb. 150 homogén közegű, vizes fázisban működő oszcilláló kémiai reakciót állítottak elő. A zárt rendszerben (is) oszcilláló reakciók száma lényegesen kisebb, mint a CSTR oszcillátoroké. Ez azzal magyarázható, hogy áramlásos reaktorban a kémiai oszcilláció kialakulásához egyszerűbb mechanizmus is elegendő, mint zárt körülmények között. Zárt rendszerben a visszacsatolásokért felelős köztitermékeknek kémiai reakciókban, megfelelő sebességgel kell termelődni. Áramlásos reaktorban az ilyen speciestek (vagy prekursorok) közvetlen betáplálással, tetszés szerinti sebességgel és koncentrációban adagolhatók.

2. A kémiai oszcilláló reakciók rendszerezése

Az oszcilláló kémiai reakciókat – a könnyebb áttekinthetőség érdekében – célszerű rendszerbe (csoportokba, családokba) foglalni. A rendszerbe sorolás alapjául szolgálhat az oszcillációs ciklus kémijának hasonlósága. Azokat az oszcillátorokat soroljuk egy-egy családba, amelyeknek oszcillációs mechanizmusában jelentős az átfedés. A jelenleg ismert kémiai oszcilláló reakciók a 4.1. táblázatban összegzett 8 csoportba rendezhetők.

4.1. táblázat - Oszcillátor családok

Csoport neve	Variánsok száma	Példák
BrO_3^- oszcillátorok	~70	BZ, UBO, "minimál"
ClO_2^- oszcillátorok	~25	$\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$
H_2O_2 oszcillátorok	4	$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{IO}_3^-$
O_2 oszcillátorok	5	$\text{O}_2 - \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} - \text{Co}^{2+} - \text{Br}^-$
Mn^{2+} oszcillátorok	~30	$\text{MnO}_4^- - \text{Mn}^{2+} - \text{stabilizátor}$
$\text{Cu}(\text{II}) - \text{katalizált oszcillátorok}$	4	$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}^{2+}$
pH oszcillátorok	~25	$\text{BrO}_3^- - \text{HSO}_3^-$
indukált oszcillátorok	10	$\text{CaEDTE} - \text{BrO}_3^- - \text{HSO}_3^-$

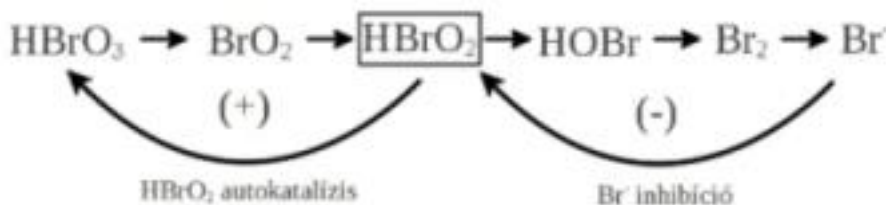
2.1. Bromát oszcillátorok

Az oldatfázisban lejátszódó oszcilláló kémiai reakciók között a bromát oszcillátor család képviseli a legnépesebb számú, a mechanizmus és a dinamikai viselkedés szempontjából is legrészletesebben tanulmányozott csoportot. A család prototípusa, egyben a legjelentősebb tagja a Belousov-Zhabotinsky reakció (BZ), [1] amelynek összetétele: BrO_3^- -malonsav - katalizátor - sav. Eddig 70-nél több olyan oszcilláló kémiai rendszert írtak le, amelynek közös komponense a bromátion, változtatható komponensek a redukálószer (vagy szubsztrát), a katalizátor és a sav minősége. A BrO_3^- erős oxidálószer, de csak a protonált formája (HBrO_3) képes megfelelő sebességgel oxidálni, ezért a bromát oszcillátorok csak $\text{pH} < 1$ -nél működnek. Redukáló

szubsztrátként alkalmazhatók alifás karbonsavak (pl. citromsav, almasav, piroszőlősav,...), ciklikus ketonok (pl. ciklohexándion), olyan keverékpárok, amelyekben az egyik tag bromáttal oxidálható, a másik bromozható (pl. aminosavak/ szacharidok és acetone, hipofoszfát és acetone), számos aromás vegyület (pl. fenol, anilin és származékaik), de bromát oszcillátorok szerves redukálószerrel (pl. Br^- , I^- , SO_3^{2-} , N_2H_4 , AsO_3^{3-} , Sn^{2+} , H_2PO_2^- , ...) is előállíthatók. A szerves szubsztrátot tartalmazó rendszerek zárt és nyitott reaktorban egyaránt működnek, a szerves komponenseik mindegyike CSTR oszcillátor.

A szubsztrátok egy része (pl. fenol- és anilinszármazékok, jodidion,...) katalizátor bevitel nélkül is oszcilláló kinetikával reagál savas bromáttal. A katalizátort tartalmazók a *BZ-típusú*, a katalizátor nélküliek az *UBO-típusú* ("uncatalyzed bromate oscillators") oszcillátorok alcsoportját képezik. A BZ-típusú rendszerek leggyakrabban használt katalizátorai a $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, ferriin/ferroin, $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}/\text{Ru}(\text{bpy})_2^{2+}$ és $\text{ClO}_2/\text{ClO}_2^-$ redoxpárok (feltételezhető, hogy az UBO-rendszerekben valamelyik köztitermék, pl. szemikinnon vagy I^+ "belső" katalizátorként funkcionál).

Annak ellenére, hogy a bromát oszcillátorok összetételüket tekintve nagy változatosságban előállíthatók és formálisan *alrendszerbe* (pl. BZ és UBO-típusú oszcillátorok, vagy zárt rendszerű és CSTR rendszerű oszcillátorok) sorolhatók, egyetlen családot alkotnak, mert az oszcilláció eredete lényegében mindegyikben azonos: az oszcillációs ciklust a bróm kémiaja – a savas bromát (HBrO_3) redukciója Br^- -ig és a bróm specieszek egymással történő reakciója – alakítja ki. A redukciót 5 lépésben, 4 köztitermék keletkezésén át, az alábbi reakcióséma szemlélteti:

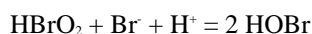


4.2a. ábra.

A köztitermék HBrO_2 kulcsszerepű az oszcillációs ciklus kialakulásában, reagálni képes a kiindulási anyaggal (HBrO_3) és a végtermékkel (Br^-) is. A bruttó reakció egyik szakaszában a HBrO_2 katalizátor-asszisztált autokatalitikus keletkezése [(+)-visszacsatolás] játszódik le:

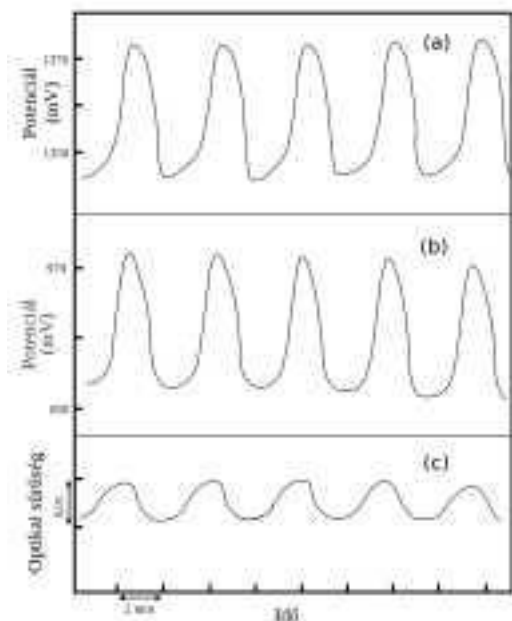


a másik szakaszban a HBrO_2 elfogy a HBrO_2 és Br^- közötti reakcióban:



ami (-)-visszacsatolást (Br^- inhibíció) eredményez, ezért egy BrO_3^- -ot és szubsztrátot tartalmazó rendszerben, a termodinamikai és parametrikus feltételek teljesülése esetén oszcillációk jelentkezhetnek a rendszer minden olyan tulajdonságában, amelyek kialakulásában a HBrO_2 és Br^- specieszeknek is szerepe van (pl. a Br^- -szelektív elektród potenciálja, a redoxpotenciál, a katalizátor színe,...).[2]

A bromát oszcillátorokban a szubsztrát legfőbb funkciója a (-)-visszacsatolásban (a Br^- intermedier megfelelő sebességgel történő termelésének biztosításában) való részvétel. A bromidiont redukáló szubsztrát közvetítése nélkül, anyagáram formájában is betáplálhatjuk a savas bromátot és katalizátort tartalmazó CSTR-be, így előállítható a legegyszerűbb összetételű BrO_3^- - Br^- katalizátorból álló "minimális bromát oszcillátor", amely az összes bromát alapú oszcilláló reakció magjaként tekinthető.[3] A 4.3. ábra bemutatja a "minimális bromát oszcillátorban" regisztrált válaszjel vs idő görbéket.



4.3. ábra. Oszcillációk a BrO_3^- - Br^- - Mn^{2+} "minimális bromát oszcillátorban". (a) redoxipotenciál; (b) Br^- -szelektív elektród potenciálja; (c) fényabszorpció ($\lambda = 350 \text{ nm}$). $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0,048 \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_0 = 9,8 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[\text{Mn}^{2+}]_0 = 1,02 \times 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,5 \text{ M}$, $k_0 = 0,0128 \text{ s}^{-1}$.

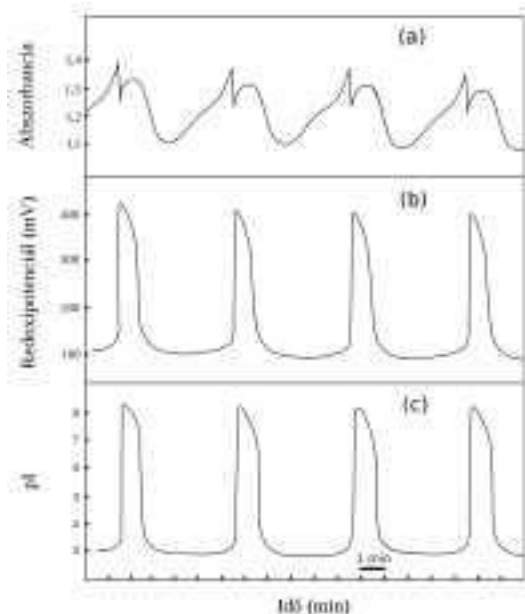
Ha a Br^- -ot a BrO_3^- és egy szubsztrát között lejátszódó kémiai reakcióban termeljük zárt vagy nyitott reaktorban, a bromát oszcillátorok sok *variánsát* tudjuk létrehozni. A variánsokban a szubsztrát szerepe nem korlátozódik csupán a Br^- intermedier termelésére. Az oszcillációs ciklust alapvetően a BrO_3^- kémia alakítja ki, de a variánsok dinamikai viselkedésének gazdagságát az alkalmazott szubsztrát és a bromát közötti reakciók határozzák meg. Példaként hasonlítsuk össze a BrO_3^- - Br^- - Ce(IV) ("minimális") és a BrO_3^- -*malonsav*- Ce(IV) (BZ) oszcillátorokat: a "*minimális*" *változatban* – amelyben csak a bróm-speciesek közötti reakciók zajlanak – az oszcilláló rendszer kémiai mechanizmusa egyszerű, 7 elemi lépéssel leírható,[4] oszcilláció csak CSTR elrendezésben és nagyon szűk paraméter tartományban lép fel. A "*malonsavas*" *változat* (BZ reakció) – amelyben a Br^- -ot a malonsav brómozódása, majd oxidációja termeli – mechanizmusa nagyon bonyolult, 80 elemi lépés is kevés volt a pontos jellemzéséhez,[5] dinamikai viselkedése rendkívül sokszínű: CSTR-ben és zárt rendszerben is oszcillál, összetett periodikus és aperiodikus (kaotikus) oszcillációk is felléphetnek, mozgó kémiai hullámok és stacionárius (Turing) szerkezetek előállítására is alkalmas.

A bromát oszcillátorokról további információk a jegyzet "*Belousov-Zsabotyinszkij reakció*" című fejezetében olvashatók.

2.2. Klorit oszcillátorok

A csoport közös komponense a klorit (ClO_2^-). A klorit $\text{pH} \leq 2$ -nél bomlik, $\text{pH} \geq 5$ -nél túlságosan lassan oxidál, ezért a klorit oszcillátorok $\text{pH} 2\text{--}5$ között működnek.

A klorit oszcillátor család első képviselője a 4-komponensű ClO_2^- - I^- - IO_3^- - H_3AsO_3 összetételű CSTR rendszer, amely közös intermediert (I_2) tartalmazó két autokatalitikus reakció, a ClO_2^- - I^- és a IO_3^- - H_3AsO_3 összekapcsolása révén vált oszcilláló rendszerré. A 4-komponensű klorit oszcillátor egyszerűsítése vezetett 19 jód-specieszt tartalmazó variáns, végül a "minimális" összetételű ClO_2^- - I^- CSTR oszcillátor előállításához.[6] A "minimális" rendszer mechanizmusa részletesen ismert.[7] A mechanizmusban az autokatalízis forrása a jodid inhibíció (a ClO_2^- - I^- bruttó reakció sebességi egyenletében a jodid koncentráció a nevezőben szerepel). Az oszcilláló rendszerben mért fényabszorpció, redox potenciál és jodid-szelektív elektród potenciál vs idő görbéket mutatja be a 4.4. ábra.



4.4. ábra. Oszcillációk a $ClO_2^- - I^-$ ("minimális") rendszerben. (a) fényabszorpció ($\lambda = 460$ nm); (b) redoxipotenciál; (c) I^- -szelektív elektród potenciálja. $[ClO_2^-]_0 = 3 \times 10^{-3}$ M, $[I^-]_0 = 9 \times 10^{-3}$ M; pH=2,04, $k_0 = 1,1 \times 10^{-3} s^{-1}$.

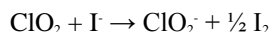
A kloritot és jód-specieszt tartalmazó oszcillátor család közbülső *alcsoportjai* a következő összetételűek:

- $ClO_2^- - IO_3^-$ - Redukálószer és
- $ClO_2^- - I_2^-$ - Redukálószer (redukálószer: malonsav, SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , $S_2O_3^{2-}$, $Fe(CN)_6^{4-}$, ...),
- $ClO_2^- - I^-$ - Oxidálószer (oxidálószer: IO_3^- , BrO_3^- , $Cr_2O_7^{2-}$, MnO_4^-),

ezek mindegyike CSTR oszcillátor. A $ClO_2^- - I^- - MA$ rendszer zárt reaktorban is oszcillál, mivel a $ClO_2^- + I^- \rightarrow I_2$ és $I_2 + MA \rightarrow IMA$ reakciókban keletkező IMA oxidációja folyamatos jodid termelést biztosít. Hasonló ok miatt működik zárt rendszerben is a $ClO_2^- - I_2^- - MA$ (klórdioxid - jodid - malonsav) oszcillátor, amelyben a start reakció:



és az ezt követő



reakció folyamatosan fenntartja a $ClO_2^- - I^-$ oszcillátor működését. A I^- betáplálása kívülről is történhet, tehát a $ClO_2^- - I^-$ (klórdioxid - jodid) CSTR rendszer szintén oszcillál. A két zárt rendszerű klorit oszcillátor a szakirodalomban CIMA (chlorite-iodide-malonic acid), illetve CDIMA (chlórdioxid-iodide-malonic acid) néven szerepel.

A klorit alapú oszcillátorok másik alcsoportját alkotják a jód-specieszt nem tartalmazó $ClO_2^- - Szervetlen$ redukálószer összetételű CSTR rendszerek. A ma ismert példákban redukálószer a Br^- , S^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, $CS(NH_2)_2$ és SCN^- ionok. Dinamikai viselkedésük leírására egy vázmechanizmust dolgoztak ki, amelyben a (+)- és (-)-visszacsatolás a HOCl köztitermék autokatalitikus keletkezése és elfogyása útján valósul meg.

A klorit oszcillátor család alcsoportjait a 4.2. táblázat foglalja össze.

4.2. táblázat - Klorit oszcillátorok

Összetétel	Megjegyzés
$ClO_2^- - I^- - IO_3^- - H_3AsO_3$	első ClO_2^- rendszer

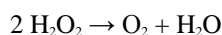
A kémiai oszcilláció. Oszcilláló
kémiai rendszerek tervezése és
osztályozása

Összetétel	Megjegyzés
$\text{ClO}_2^- - \text{IO}_3^-$ - redukálószer	5 variáns
$\text{ClO}_2^- - \text{I}_2^-$ - redukálószer	5 variáns
$\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$ - oxidálószer	4 variáns
$\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$	"minimális"
$\text{ClO}_2^- - \text{I}^- - \text{MA}$	zárt rendszerű
$\text{ClO}_2^- - \text{I}_2^- - \text{MA}$	zárt rendszerű
$\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$	CSTR
ClO_2^- - redukálószer	5 variáns

A klorit oszcillátorok több tagja jelentős szerepet játszott egyéb nemlineáris jelenség generálásában. A *CIMA* és *CDIMA* rendszerekben sikerült kísérletileg először előállítani a Turing által már 1952-ben elméletileg megjósolt *stacionárius struktúrákat* (Turing szerkezetek). A $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ rendszerben figyelték meg az oldatfázisban kísérletileg előállított *kémiai káosz* második példáját.

2.3. H_2O_2 oszcillátorok

Működésük a H_2O_2 bomlási reakcióján alapul, amely speciális katalizátorok (IO_3^- , Mn^{2+} , Cu^{2+} , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$) jelenlétében periodikus lefolyású. Öt oszcillátort ismerünk ebből a csoportból, a bruttó folyamat mindegyik rendszerben oxigén és víz képződése:

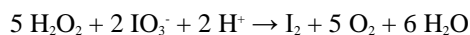


Az oszcillátorok összetételét és az alkalmazott pH-t a 4.3. táblázat tünteti fel.

4.3. táblázat - Hidrogénperoxid oszcillátorok

Összetétel	pH
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{IO}_3^-$	1 - 2
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{IO}_3^- - \text{MA} - \text{Mn}(\text{II})$	1 - 2
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}(\text{II})$	10 - 12
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	5 - 7
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	3 - 3,5

A H_2O_2 bomlása IO_3^- jelenlétében (Bray reakció)[8] képviseli az első homogén közegben megfigyelt oszcilláló reakciót. A IO_3^- savas közegben oxidálja a H_2O_2 -ot:



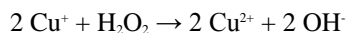
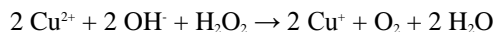
a keletkező I_2 viszont redukálja:



a két folyamat eredője a H_2O_2 -nek a IO_3^- által katalizált bomlása. A reakcióelegyben a szín (I_2 keletkezése és eltűnése), a I^- koncentráció és kis amplitúdóval a pH oszcillál, a termék O_2 térfogata lépcsőzetesen növekszik az idő függvényében. Az oszcillációs mechanizmus az egyszerű bruttó reakció ellenére bonyolult, köztitermékként sokféle jód-speciesz és gyök (HO^\cdot , HO_2^\cdot) keletkezését feltételezik.

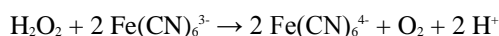
A $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{IO}_3^- - \text{MA} - \text{Mn}^{2+}$ oszcillátor Briggs-Rauscher reakcióként (BR) ismert. A BR rendszer, amely a Bray reakció variánsa, kiválóan alkalmas a kémiai oszcilláció szemléltetésére: keményítő jelenlétében, zárt rendszerben, szobahőmérsékleten látványos színoscilláció (színtelen – sárga – kék) figyelhető meg széles kiindulási koncentráció tartományban. Malonsav helyett egyéb (jódot megkötő) szerves vegyület, pl. aceton, akrilsav, krotonsav is alkalmazható.

A $H_2O_2 - SCN^- - Cu^{2+}$ rendszerben, lúgos közegben mind zárt, mind pedig nyitott reaktorban a szín oszcillál (színtelen – sárga), a redoxpotenciál és az O_2 fejlődés sebessége periodikusan változik. Az oszcillációs ciklusban a Cu^{2+} oxidálja, a Cu^+ redukálja a H_2O_2 -t:



A SCN^- a Cu^{2+}/Cu^+ redox potenciáljának emelésében és a réz(I)-ion $CuSCN$ csapadék képződése miatti oxidációjának késleltetésében játszik szerepet.

A H_2O_2/H_2O és H_2O_2/O_2 párok redoxpotenciáljának erős pH-függése következtében a H_2O_2 és $Fe(CN)_6^{4-}$ közötti reakció is oszcillál. Savas közegben (pH ~ 5) a H_2O_2 oxidálja a $Fe(CN)_6^{4-}$ -ot, közben a pH nő, a lúgossá vált oldatban (pH ~ 7) a $Fe(CN)_6^{3-}$ oxidálja a H_2O_2 -t, a pH csökken, ami áramlásos reaktorban pH-oszcillációt, bruttó reakcióban a H_2O_2 periodikus bomlását eredményezi. A részreakciók a következők:



(Megjegyzés: A $H_2O_2 - SCN^- - Cu(II)$ rendszer a $Cu(II)$ -katalizált csoportba, a $H_2O_2-Fe(CN)_6^{4-}$ oszcillátor a pH csoportba is sorolható).

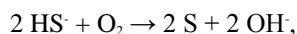
2.4. Oxigén oszcillátorok

Az oxigén vízben csak kismértékben oldódik, ezért reagensként CSTR-ben a gáz telített vizes oldatát ($1,2 \times 10^{-3}$ M, $t=20^\circ C$) használhatjuk, vagy félig-zárt reaktorban oxigént – esetleg levegőt – folyamatos buborékolással juttatjuk be a reakcióelegybe. Redukáló szubsztrátként *szulfid-szulfit* keveréket, *benzaldehydet* és *ciklohexanont* alkalmaztak. Ide sorolhatók az O_2 és CO keverékével végzett karbonilezéses reakciók is, ezekben a szubsztrát *acetilén* és *fenilacetilén*. Az oxigén csoportban az oszcillációs viselkedés csak extrém körülmények között (pl. magas pH-n, nem vizes közegben, különleges katalizátor jelenlétében) észlelhetők. Oszcillációs ciklusuk annyiban hasonló, hogy az oxidálószer közös, a visszacsatolásokban szervetlen és szerves gyökök (pl. HO^\cdot , HS^\cdot , $PhOO^\cdot$, stb.) játsszák a fő szerepet. Az O_2 oszcillátorok összefoglalása a 4.4. táblázatban látható.

4.4. táblázat - Oxigén oszcillátorok

Összetétel	Megjegyzés
$O_2 - S^{2-} (SO_3^{2-}) - Metilénkék$	pH \geq 12
$O_2 - C_6H_5CHO - Co(II) - Br$	T=80°C, jégecet
$O_2 - ciklohexanon - Co(II)$	T=80°C, jégecet
$O_2 - HC\equiv CH - Pd(II) - Br$	n-butanol
$O_2 - PhC\equiv CH - Pd(II) - Br$	T=40°C, metanol

Az $O_2 - S^{2-}/SO_3^{2-} - metilénkék$ rendszerben,[9] erősen lúgos közegben (pH \geq 12) a $\lambda = 686$ nm-en mért fényabszorpció, az oxigén elektród és a platina elektród potenciálja oszcillál. A bruttó reakcióban a szulfid metilénkék-katalizált oxidációja történik:



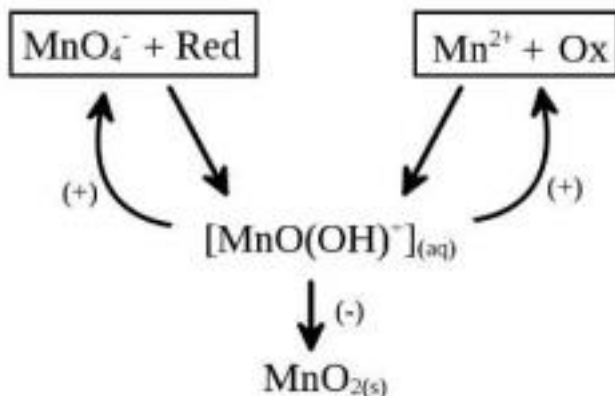
de végtermékként a S mellett $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} is megjelenik. A köztitermékek polyszulfidok és különböző gyökök (HO^\cdot , HS^\cdot , ...).

Az $O_2 - benzaldehyd$ között lejátszódó reakcióban, 90%-os ecetsavban 55-100°C-on, Co(II) és Br katalizátorok jelenlétében, folyamatos O_2 buborékolattal mellett 16 órán át több mint 800 oszcillációt regisztráltak. Követhető a Co^{3+}/Co^{2+} színe (zöldesbarna \equiv rózsaszín), a redoxipotenciál, az oxigén elektród és bromid-szelektív elektród potenciálja. A visszacsatolásokban a Co^{3+}/Co^{2+} redox rendszer és gyökök ($PhCO^\cdot$, $PhCOO^\cdot$) vesznek részt, a végtermék benzoészav ($PhCOOH$). A benzaldehyd ciklohexanonnal helyettesíthető.

Az O_2/CO - acetilén/fenilacetilén - Pd(II) - I/Br összetételű rendszerekben megfigyelt redoxpotenciál, hőmérséklet és pH-oszcillációk eredete jelen vizsgálatok tárgyát képezik.

2.5. Mangán-kémián alapuló oszcillátorok

A mangán oszcillátorokban a (+)-visszacsatolás az oldható Mn(IV) köztitermék autokatalitikus keletkezése, amely akár a MnO_4^- redukciójával, akár a Mn^{2+} oxidációjával megvalósulhat. A (-)-visszacsatolást az oldott Mn(IV)-speciessnek MnO_2 csapadék formájában történő szabályozott sebességű kiválása biztosítja. A szabályozás az oldott Mn(IV)-vegyülettel komplexet képező XO_4^n összetételű anion (stabilizátor) rendszerbe juttatásával érhető el. Az oxidációs ciklus sematikus az alábbi reakciósémán látható:



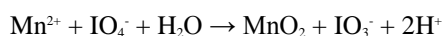
A mangán oszcillátorok két *alcsoportba* sorolhatók, ezek összetétele a következő: MnO_4^- - Red - Stabilizátor, ahol a Red = Mn^{2+} , $S_2O_3^{2-}$, SO_3^{2-} , AsO_3^{3-} , NO_2^- , H_2O_2 , NH_2OH , $CS(NH_2)_2$,... vagy Mn^{2+} - Ox - Stabilizátor, ahol Ox = MnO_4^- , IO_4^- , Br_2 , Cl_2 . A stabilizátor mindkét alrendszerben PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , IO_4^- vagy VO_4^{3-} . Az oxidálószer, redukálószer és stabilizátor kombinációjával kb. 30 variánst állítottak elő, ezek pH 3-10 közötti tartományban, CSTR-ben működnek. A rendszerben oszcillál a szín (sárga – színtelen), a redoxpotenciál és kis mértékben a pH is (0,2 - 0,3 pH egység).

A mangán oszcillátorok "minimális" változata a MnO_4^- - Mn^{2+} - Stabilizátor rendszer, amely valamennyi variáns oszcilláló motorja.[10] A "minimális" mangán oszcillátorban a bruttó reakció (Guyard reakció) sztöchiometriája:

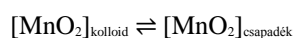
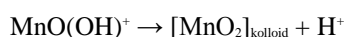
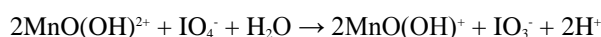
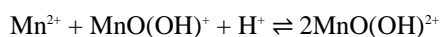
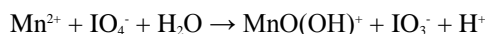


Ez a reakció a Mn^{2+} permanganometriás titrálással történő mérését is lehetővé teszi.

A mangán oszcillátorok mechanizmus szempontjából legrészletesebben tanulmányozott tagja a Mn^{2+} - IO_4^- rendszer, amelyben a bruttó reakció:



A IO_4^- kettős szerepű, oxidálószer és egyben a stabilizálószer is. A mechanizmus részletes leírása és az oszcillációk szimulálása az alábbi egyenletek alapján történt:[11]



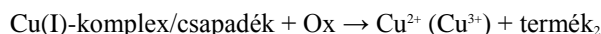
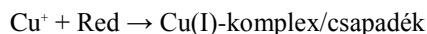
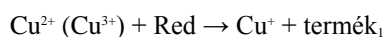
Hozzáadott stabilizátor nélkül működik a MnO_4^- - AsO_3^{3-} oszcillátor is, itt a bruttó reakcióban termékként megjelenő AsO_4^{3-} tölti be a stabilizátor szerepét.

2.6. Cu(II)-katalizált oszcilláló kémiai rendszerek

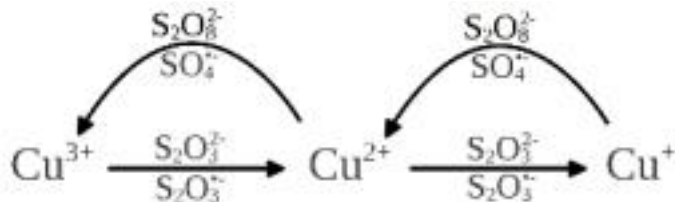
A rézionok kiváló katalizátorok, elsősorban a kén-specieszt tartalmazó redox reakciókban játszanak fontos szerepet a következő tulajdonságaik miatt: három stabil oxidációs állapotban (+1, +2, +3) léteznek; sok anionnal képeznek komplexet vagy csapadékot; függően az elleniontól a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ és $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ párok redoxipotenciálja 0,1 és 1,8 V között változhat, tehát oxidációs és redukciós folyamatokban is részt tudnak venni.

Jelenleg négy olyan redox reakciót ismerünk, amely Cu^{2+} hiányában lassú lefolyású, de Cu^{2+} jelenlétében felgyorsul és oszcillációs kinetikával játszódik le.[12] Ezekben a rendszerekben a redukálószer (Red = $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , S^{2-}) a Cu^{2+} (vagy Cu^{3+}) oxidálja, a keletkező Cu^{2+} -ion átmenetileg $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ komplexben vagy CuSCN , Cu_2S csapadékban stabilizálódik, majd késleltetve, az oxidálószer a Cu^+ -iont Cu^{2+} vagy Cu^{3+} ionná oxidálja.

A katalitikus ciklus az alábbi három lépésekben írható fel:



Példaként a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ rendszerben kialakuló katalitikus ciklust mutatjuk be:



A Cu(II)-katalizált oszcillátorokat az 4.5. táblázat sorolja fel.

4.5. táblázat - Cu^{2+} -katalizált oszcillátorok

Oxidálószer	Szubsztrát	Megjegyzés
$\text{H}_2 \text{O}_2$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	pH oszcillátor
$\text{H}_2 \text{O}_2$	SCN^-	$\text{H}_2 \text{O}_2$ bomlás
$\text{S}_2 \text{O}_8^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	gyökös mechanizmus
ClO_2^-	S^{2-}	klorit oszcillátor

A rézion-katalizált oszcillátorokban a katalitikus ciklus azonos, de az oszcillációért felelős kémiai mechanizmus nagyon különböző eredetű: a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ tipikus pH-oszcillátor, a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ tisztán gyökös mechanizmus szerint megy végbe, a $\text{ClO}_2^- - \text{S}^{2-} - \text{Cu}^{2+}$ rendszer klorit oszcillátorként működik, a $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}^{2+}$ rendszerben pedig a H_2O_2 bomlása okoz oszcillációs viselkedést.

A $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}^{2+}$ rendszer zárt reaktorban is oszcillál, ezért kiválóan alkalmas demonstrációs célra (sárga — szintelen színoscillációk, luminol jelenlétében periodikus fényfelvillanások észlelhetők néhány perces periódusokban), de alkalmazzák rézionnal kölcsönhatásba lépő szerves vegyületek mikrométerben történő meghatározására is.

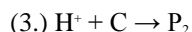
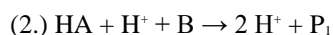
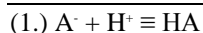
Oszcillációkat néhány Ag^+ -katalizált reakcióban, például a $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - \text{S}^{2-}$ és $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} - (\text{COOH})_2$ CSTR rendszerekben is megfigyeltek, ezekben az ezüstion a rézionhoz hasonló szerepű lehet.

2.7. pH oszcillátorok

A pH oszcillátorok összetételüket tekintve az oszcilláló kémiai reakciók legváltozatosabb csoportját képezik. Minden pH oszcillátor legfőbb jellemzője, hogy az akár 3-4 egységet is elérő pH változás nem következménye (indikátora), hanem a hajtóereje az oszcillációs viselkedésnek. Puffer jelenlétében nemcsak a pH, hanem az összes oszcilláló válaszjel monotonná válik.

A pH oszcillátorok H^+ -termelő és H^+ -fogyasztó reakciókból épülnek fel, ezek időben eltolódva zajlanak.

Az oszcillációs ciklus az alábbi 3 részfolyamattal írható le:



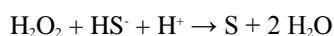
ahol A^- a redukálószer, HA ennek a protonált formája, amely jóval reaktívabb, mint A^- ; B az oxidálószer, C egy H^+ -t elfogyasztó reakcióban résztvevő vegyület, amely lehet egy hozzáadott másik redukálószer, vagy az A^- oxidációjában keletkező köztitermék, esetleg egy H^+ -t semlegesítő molekula, P_1 és P_2 végtermékek. Az (1) reakció gyors protonálódási lépés, a (2) reakció autokatalitikus H^+ -ra [(+)-visszacsatolás], a (3) lépés a H^+ elsődrendű folyamatban történő lassú eltávolítása, azaz (-)-visszacsatolás. *Oxidálószerként* (B komponens) H_2O_2 , IO_4^- , IO_3^- , BrO_3^- , BrO_2^- és ClO_2^- használható, a *redukálószer* (A^- komponens) kén- vagy nitrogénvegyület, egy esetben I^- , C reagens (ha nem köztiterméként van jelen) sok variációban előfordul. Az oszcillációs ciklusban az A^- szubsztrát elfogy, új ciklus indulásához pótolni kell, ezért a pH oszcillátorok CSTR-ben működnek. Néhány esetben, ha $[B]$ és $[C]$ feleslegben alkalmazható és A^- komponens folyamatos pótlása, például gélből történő kioldódással, megoldható, félig-zárt és zárt rendszerben működő pH oszcillátor is előállítható.

A pH oszcilláció kialakulásához szükséges H^+ -termelő és H^+ -fogyasztó részreakciók megvalósíthatók egy szubsztráttal, annak részleges, majd teljes oxidációjával ("egy-szubsztrátos pH oszcillátorok"), vagy két különböző szubsztráttal ("két-szubsztrátos pH oszcillátorok"). A pH oszcillációk kialakulását a következőképpen értelmezzük:

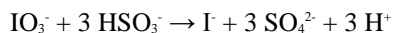
Az *egy-szubsztrátos pH oszcillátorokban* (pl. $H_2O_2 - S^{2-}$ reakcióban[13]) a szubsztrát (S^{2-} ill. HS^-) kétféle sztöchiometria szerint oxidálódhat. Gyengén lúgos vagy semleges pH-n szulfáttá alakul, ez a reakció H^+ -ra autokatalitikus:



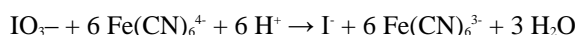
A savassá vált közegben azonban az oxidáció csak részleges, elemi kén a termék. A folyamat H^+ -fogyasztó és újra előállítja azt a közeget, amelyben a HS^- (gyenge sav) erős savvá (H_2SO_4) alakul:



b) A *két-szubsztrátos pH oszcillátorokban* (pl. a $IO_3^- - SO_3^{2-} - Fe(CN)_6^{4-}$ rendszerben[14]) mindkét szubsztrát teljes oxidációja következik be. A SO_3^{2-} oxidációja H^+ -termelő autokatalitikus folyamat:



A $Fe(CN)_6^{4-}$ oxidációja viszont fogyasztja a H^+ -iont:



A két részreakció időben történő szétválása több okra vezethető vissza, például: a IO_3^- és $Fe(CN)_6^{4-}$ közötti reakció csak a HSO_3^- oxidációja után, savas pH-n indul be; a termék $Fe(CN)_6^{3-}$ lassú reakcióban fogyasztja a betáplált szulfitot, késleltetve annak feldúsulását, ezáltal a IO_3^- -tal történő reakció újraindulását, stb.

Az egy- és két-szubsztrátos pH oszcillátorok legfontosabb képviselőit az 4.6. és 4.7. táblázat foglalja össze. A pH oszcillátorokról magyar nyelvű összefoglaló is megjelent.[15]

4.6. táblázat - "Egy-szubsztrátos" pH-oszcillátorok

Összetétel	pH változás
$H_2O_2 - S^{2-}$	6 - 8
$H_2O_2 - S_2O_3^{2-}$ (Cu ²⁺ kat)	4,9 - 8,5
$IO_4^- - S_2O_3^{2-}$	4,0 - 5,5
$IO_4^- - NH_2OH$	4,0 - 6,0
$IO_3^- - NH_2OH$	3,0 - 5,5
$BrO_2^- - I^-$	6,0 - 8,2
$BrO_3^- - SO_3^{2-}$ (Mn ²⁺ kat)	3,5 - 7,2

Összetétel	pH változás
$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$	2,5 - 7,5
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	3,5 - 9,5

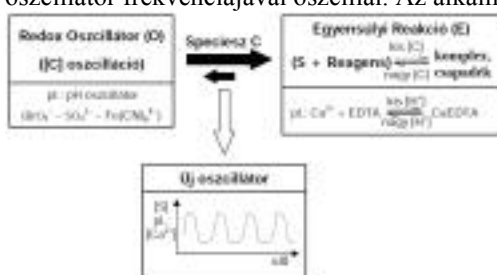
4.7. táblázat - "Két-szubsztrátos" pH-oszcillátorok

Összetétel	pH változás
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	3,0 - 7,3
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{CS}(\text{NH}_2)_2$	3,5 - 7,0
$\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5 - 7
$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	2,7 - 6,2
$\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{CaCO}_3$	5,5 - 7,5
$\text{BrO}_2^- - \text{NH}_2\text{OH} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	4,5 - 7,5
$\text{BrO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	4,5 - 7,5
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	4,8 - 7,8
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{HCO}_3^-$	4,5 - 6,5
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{CaCO}_3$	5 - 7
$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SO}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5,5 - 7,0

2.8. "Nem-redox" ionok indukált oszcillációja

Az 1. - 7. csoportokba tartozó oszcilláló kémiai rendszerekben a periodikus viselkedés egyik alapeleme, a (+)-visszacsatolás kizárólag redox reakciókban valósul meg. Ez azt is jelentheti, hogy nem-redox ionok *közvetlenül* nem képesek részt venni az oszcillációs ciklusban, azaz koncentrációjuk oszcillációja az eddigi oszcillációs sémák alapján nem megvalósítható. Biológiai rendszerekben azonban kimutatták a Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , stb. ionok oszcillációját.

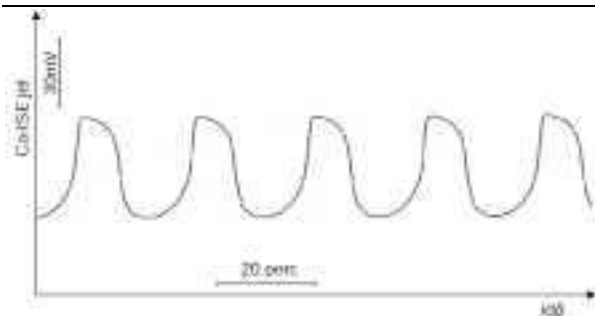
Kémiai rendszerekben nem-redox ionok indukált oszcillációját *közvetett* módon lehet elérni. Egy redox kémián alapuló oszcilláló rendszert összekapcsolunk egy olyan egyensúlyi reakcióval, amelyben a nem-redox célelem részt vesz. Ha a kiválasztott oszcillátor egyik oszcilláló komponense képes az egyensúlyt mind a reagens-, mind a termék-orientált irányba mozgatni, ugyanakkor az egyensúlyi reakció nem (nagyon) zavarja az oszcillátor működését, akkor az egyensúlyban résztvevő valamennyi komponens koncentrációja, így a célioné is, az alap oszcillátor frekvenciájával oszcillál. Az alkalmazott módszer elvét az 4.5. ábra szemlélteti.[16]



4.5. ábra. "Indukált oszcillációk" előállítása.

Az eddigi példákban Ca^{2+} , Al^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} kationok és F^- , $(\text{COO})_2^-$ anionok koncentrációjának indukált oszcillációját valósították meg. Primer oszcillátorként pH oszcillátort (pH 2,7 - 7,5 között oszcilláló $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-}$, $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Mn}^{2+}$ és $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ rendszereket), egyensúlyi reakcióként pH-érzékeny komplexképződési és csapadékképződési folyamatokat használtak.

A Ca^{2+} oszcillátor a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ pH oszcillátor és a $\text{Ca}^{2+} + \text{EDTE} = \text{CaEDTE}$ komplexképződési reakció kapcsolásával állítható elő. A rendszerben pH ~ 3-nál CaEDTE komplex nem képződik, az összes kalcium ionos formában van jelen. pH ~ 6-nál a komplexképződés teljes ($K \sim 10^{10}$), szabad Ca^{2+} nincs az oldatban. A kb. két nagyságrendet átfogó Ca^{2+} pulzusok Ca^{2+} -szelektív elektróddal (4.6. ábra), vagy Ca^{2+} -indikátor (Arzenazo III) jelenlétében vizuálisan is követhető.



4.6. ábra. Ca^{2+} koncentráció indukált oszcillációja a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{CaEDTE}$ rendszerben.

A $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Al}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ összetételű rendszerben az alumínium alacsony pH-n Al^{3+} , magas pH-n $\text{Al}(\text{OH})_3$ formában van jelen. A szabad $[\text{Al}^{3+}]$ kb. 9 nagyságrendet változik, amikor a pH 2,7 és 7,5 között oszcillál.

Hasonló elven állítható elő a Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} ionok indukált oszcillációja, itt a rosszul oldódó fém-szulfid sók periodikus keletkezése (pH ~ 7-nél) és oldódása (pH ~ 3-nál) vezet ion-pulzusok kialakulásához.

Anionok (F^- és $(\text{COO})_2^{2-}$) koncentráció oszcillációja két egyensúly egymáshoz, majd az egyiket keresztül a primer oszcillátorhoz kapcsolva hozható létre. A F^- -oszcillátorban ($\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Al}^{3+} - \text{F}^-$ CSTR-rendszerben) a pH oszcillátor az Al^{3+} hidrolízise révén az $[\text{Al}^{3+}]$ -ban, ennek periodikus változása az $\text{Al}^{3+} + 4 \text{F}^- = \text{AlF}_4^-$ egyensúly mozgatóásával a $[\text{F}^-]$ -ban idéz elő oszcillációkat. Az $[(\text{COO})_2^{2-}]$ a $\text{BrO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{CaEDTE} - (\text{COO})_2^{2-}$ rendszerben oszcillál.

3. Kémiai oszcilláló rendszerek előállítása

Az első oldatfázisú oszcilláló kémiai rendszerek, a Bray és Belouszov reakciók felfedezése véletlenszerű eredmény volt. A *véletlennek* későbbi oszcillátorok előállításában is jelentős szerep jutott. Példaként említhetők: az első UBO rendszer megtalálása (BrO_3^- - galluszsav elegyben a hőmérséklet lépcsőzetesen emelkedett a reakciót indító katalizátor hozzáadása előtt); a Cu^{2+} -katalizált rendszerek előállítása (oszcillációkat csak rézből készült tartályban tárolt desztillált víz használatakor észleltek); a $\text{IO}_3^- - \text{SO}_3^{2-} - \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ oszcillátor felfedezése (a termosztát hőszabályozójának hibája miatt az elegy hőfoka 40°C fölé emelkedett és az oszcilláció elindult); a zárt rendszerben (is) működő $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{SCN}^- - \text{Cu}^{2+}$ oszcilláló rendszer előállítása (vízcőtörés miatt a CSTR kísérlet leállításra került, de az oszcillációk tovább folytatódtak); stb. Újabb oszcillátorok véletlenszerű felfedezése a jövőben sem kizárt.

Tudatos kísérletezés, például két bistabil rendszer (a $\text{H}_3\text{AsO}_3 - \text{IO}_3^-$ és $\text{ClO}_2^- - \text{I}^-$) összekapcsolása, vagy ismert oszcillátorok komponenseivel analóg reagensek és reakciók használata vezetett eddig is és valószínű vezet ezután is számos új rendszer, főleg variáns előállításához (pl. $\text{BrO}_3^- - \text{anilin}$, $\text{BrO}_3^- - \text{ClO}_2^- - \text{Br}^-$).

Tervezés-szerű előállítás a következő módszerekkel lehetséges:

(a) *X-alakú fázisdiagrammódszere*. Tapasztalati példák és elméleti számítások szerint is egy visszacsatolásokat tartalmazó (pl. autokatalitikus) kémiai rendszer CSTR-ben felvett kényszerparaméter vs kényszerparaméter vagy kényszerparaméter vs válaszparaméter fázisdiagramjában 4 állapot, két stabil stacionárius, egy bistabil és egy oszcilláló állapot jelentkezik X-alakú elrendezésben. A bistabil állapot tartománya CSTR-ben kísérletileg könnyen meghatározható, majd a kényszerparaméterek (kiindulási koncentrációk, áramlási sebesség, hőmérséklet) variálásával vagy perturbáló reagens bevezetésével az oszcillációs tartomány feltérképezhető. A $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{S}^{2-}$ CSTR rendszerben a bemenő koncentrációk változtatása, a $\text{BrO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ reakcióban $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ perturbáló reagens alkalmazása vezetett a bistabilitási tartomány szűküléséhez, végül ponttá zsugorodásához, a kritikus ponton túl az oszcillációs tartomány megtalálásához.

(b) *Elméleti jóslásismertmechanizmusú autokatalitikus reakciók CSTR-ben valóviselkedésére*. A Ce^{4+} -katalizált $\text{BrO}_3^- - \text{Br}^-$ reakció dinamikai viselkedése CSTR-ben szimulálható. A számítások a rendszer oszcillációját jelezték a $[\text{BrO}_3^-]_0$ vs $[\text{Br}^-]_0$ fázisdiagram igen szűk paraméter tartományában. Az oszcillációt – a szimulációban jóslott paramétertartományban – kísérletileg is megtalálták, így állították elő a "minimális BrO_3^- oszcillátort".

(c) *Tervezés számítógépes modellezéssel*. Ez a módszer ma még csak elméleti lehetőség oszcilláló kémiai rendszerek előállítására. Sok oszcillációs modell írható fel, amelyekben a számítógép végtelen paraméterkészletével számolva az oszcillációs viselkedés tartománya meghatározható. Annak azonban kicsi a

valószínűsége, hogy az elméletileg meghatározott paramétereket reális kémiai rendszerekben is biztosítani lehet. A fordított út járható: ismert kémiai oszcilláló reakciók viselkedésének szimulációját már több rendszerre sikeresen elvégezték.

4. Ellenőrző kérdések

1. Az oszcilláló kémiai reakciók tanulmányozására alkalmas reaktorok
2. A kémiai oszcilláció kialakulásának feltételei
3. A "minimális kémiai oszcillátor" fogalma
4. A klorit oszcillátorok összetétele (alcsoportok)
5. A hidrogénperoxid bomlási reakcióján alapuló kémiai oszcillátorok
6. Oszcillációs ciklus a mangán kémiáján alapuló oszcillátorokban
7. Cu(II)-katalízis kémiai oszcillátorokban
8. Az "egy-szubsztrátos" pH oszcillátorok működése és legfontosabb képviselői
9. A „két-szubsztrátos” pH oszcillátorok működése és legfontosabb képviselői
10. Módszer "nem -redox" ionok koncentráció oszcillációjának előállítására

5. Irodalomjegyzék

1. Zhabotinsky, A. M. *Biofizika*, **1964**, 9, 301-311
2. Field, R.J.; Körös E.; Noyes R. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8649-8664
3. Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 2657-2658
4. Bar-Eli, K.; Geiseler, W. *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 3769-3774
5. Turányi, T.; Györgyi, L.; Field, R. J. *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 7162-7170
6. Orbán, M.; De Kepper, P.; Epstein, I. R., Kustin, K. *Nature*, **1981**, 292, 816-818
7. Lengyel, I.; Jing Li; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 3708-3719
8. Bray, W.C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1921**, 43, 1262-1267
9. Burger M.; Field, R. J. *Nature*, **1973**, 242, 30-31
10. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 8543-8544
11. Orbán, M.; Lengyel, I.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 1978-1982
12. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Rábai, Gy.; Epstein, I. R. *Chem. Eng. Sci.*, **2000**, 55, 267-273
13. Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 2302-2305
14. Edblom, E. C.; Orbán, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 2826-2830
15. Rábai, Gy. *Magy. Kém. Folyóirat*, **2011**, 117, 117-122
16. Kurin-Csörgei, K.; Epstein, I. R.; Orbán, M. *Nature*, **2005**, 433, 139-142

5. fejezet - A Beluszov-Zsabotyinszkij reakció (BZ reakció)

Célkitűzés

Ebben a fejezetben rövid összefoglalás olvasható a Beluszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció felfedezésének történetéről, a két felfedező tudományos életpályájáról, az eredeti BZ reakció alapján kifejlesztett bromátalapú oszcillátorcsaládról, a BZ rendszer alkalmazásáról térben periodikus kémiai struktúrák létrehozására, ismertetésre kerül a BZ reakció Field-Körös-Noyes (FKN) által kidolgozott kémiai mechanizmusa és a mechanizmusból levezetett Oregonátor modell.

A fejezet tartalmának megértéséhez a fizikai kémia, ezen belül a reakciókinetika alapvető ismerete szükséges.

1. Bevezetés

Beluszov és Zsabotyinszkij nevének kezdőbetűivel fémjelzett *BZ reakció*, a BrO_3^- – malonsav – Ce^{3+} rendszer, a legismertebb és egyben a legjelentősebb a ma ismert összes oszcilláló kémiai reakció közül. Beluszov, 1951 és Zsabotyinszkij alapvető eredményei (1964–) döntően hozzájárultak a nemlineáris kémiai dinamika tudományág kifejlődéséhez. A BZ rendszer tanulmányozásával jutottunk olyan, ma már alapfogalmak megismerésének birtokába, mint a kémiai oszcilláció, kémiai káosz, mozgó kémiai hullámok, periodikus kémiai mintázatok. A BZ reakció kémiai hátterének részletes feltárása vezetett az oszcillációs mechanizmus megértéséhez, a periodikus jelenségek modellezéséhez és szimulációjához.

1.1. A BZ reakció felfedezésének története

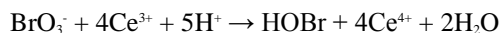
Beluszov-Zsabotyinszkij (BZ) típusú reakciónak nevezzük egy szerves szubsztrátum bromáttal, savas közegben, átmeneti fémion-katalizátor jelenlétében történő oszcilláló jellegű oxidációját. A Beluszov-Zsabotyinszkij reakció története a XX. század közepén kezdődött. 1951-ben az orosz biokémikus, *Borisz Pavlovics Beluszov* (1893-1970), a Szovjetunió Egészségügyi Minisztériuma Biofizikai Laboratóriumának vezetője a Szentgyörgyi-Krebs ciklusban fontos szerepet játszó szerves savak élő sejteken belüli oxidációjának egyszerű kémiai modelljét próbálta megalkotni. Kísérletei során szerves szubsztrátumként citromsavat (a Krebs ciklus közti-terméke) használt, amelyet savas közegben oxidált bromáttal cérium(III) katalizátor jelenlétében. Azt várta, hogy a reakció monoton módon halad előre az egyensúlyi állapot eléréséig és a reakció befejeződése után az oldat színtelenből (Ce^{3+} , redukált állapot) sárga színűvé (Ce^{4+} , oxidált állapot) válik. Ehelyett azt tapasztalta, hogy a rendszer periodikus színváltozást mutat: a színtelen oldat sárga színű lett, egy rövid idő után elszíntelenedett, majd a sárga szín újból megjelent, azaz a rendszer oszcillált a katalizátor oxidált és redukált állapota között. Bizonyos kezdeti koncentrációknál akár több százszor megismétlődött a jelenség. Beluszov megállapította, hogy az oldat hidrogénion-koncentrációjának növelése, illetve a hőmérséklet növelése az oszcilláció periódusidejét csökkenti. Helyesnek bizonyult az a következtetése, hogy a reakció során a szerves anyag oxidációja és bromozódása egyaránt végbemegy. Végeredményként szén-dioxid és pentabromaceton keletkezését feltételezte. Azt is világosan látta, hogy a reakcióelegy különös viselkedésében a bromáttal szemben kitüntetett szerepe van és előrelátón, analógiát vélt felfedezni az általa vizsgált reakció és a Landolt-reakció között.

Beluszov értékes felfedezését és a további kutatások során is hasznosítható eredményeit hiába próbálta közzétenni, kéziratát a folyóiratok nem közölték. Megfigyeléseit a termodinamika második főtételével szembenállónak tartották, műterméknek tekintették és elvetették a zárt rendszerű oszcilláló reakciók létezésének lehetőségét. Kutatási eredményeit több éves késéssel, 1959-ben sikerült közölnie rövid, kétoldalas összefoglaló formájában[1] egy moszkvai kutatóintézet évi kiadványában, így az első bromátoszcillátor felfedezése sajnálatos módon évekig elkerülte más kutatók figyelmét.

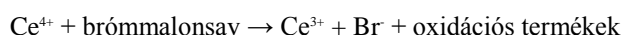
1961-ben egy fiatal kutató, *Anatolij Markovics Zsabotyinszkij* (1938-2008) – aki a Moszkvai Állami Egyetemen biokémiából készítette doktori dolgozatát – tudomást szerzett Beluszov eredményeiről és az intézetben közkezen forgó recept alapján reprodukálta az oszcilláló reakciót. Sikeres kísérletéről 1962-ben levélben beszámolt Beluszovnak, aki az ifjú kutatónak válaszul elküldte az eredeti, 1951-es kéziratának egy példányát.[2] A későbbiekben néhány levelet váltott a két kutató, de személyes találkozásra – Zsabotyinszkij többszörös kezdeményezése ellenére – nem került sor.

Zsabotyinszkij az eredeti recept birtokában tervszerű és szisztematikus kísérleteket végzett és igazolta Belouszov felfedezésének helyességét. Megállapította, hogy a citromsav helyettesíthető más alifás karbonsavakkal (pl. malonsavval, almasavval), a cériumion más katalizátorokkal (Mn^{2+} -vel, ferroinnal). Mivel a szerves szubsztrátumok közül Zsabotyinszkij a malonsavat találta a legalkalmasabbnak, ezért ma a „klasszikus” Belouszov-Zsabotyinszkij reakciónak a bromátion – malonsav – kénsav – cérium(III)ion összetételű rendszert tekintjük.

Zsabotyinszkij vizsgálta az összetevő reakciókat és megállapította, hogy a bromátion és a cérium(III)ion közötti reakció autokatalitikus:



és a folyamatot a bromidionok gátolják. A másik fő részreakciónak a malonsav brómozása révén keletkező brómmalonsav és cérium(IV)ion közötti reakciót tekintette, amelyben bromidionok keletkeznek:



Ezek a reakciók képezik az alapját a bromátoszcellátorok működésére későbbiekben kidolgozott és ma is érvényes mechanizmusoknak.

Zsabotyinszkij korai munkásságának kiemelkedő eredményei közé sorolható a kémiai struktúrák (koncentrikus kémiai hullámok és spirálszerkezetek) felfedezése a ferroin-katalizált bromátion – malonsav rendszer nem kevert vékony oldatrétegben, ami kiindulási alapja volt a térben periodikus kémiai rendszerekre vonatkozó ma is intenzíven folyó kutatásoknak.

Zsabotyinszkijnek nagyobb sikere volt eredményei közzétételével, mint Belouszovnak. 1964-ben a Biofizika című szovjet folyóiratban tette közzé a bromátoszcellátorral kapcsolatos első kutatási eredményeit.[3]

A *nyugati tudományos világ* számára Zsabotyinszkij által vált ismertté a periodikus kémiai folyamat, amikor 1968-ban egy prágai nemzetközi biokémiai szimpóziumon beszámolt eredményeiről.

Tengerentúlra, az USA-ba 1969-ben jutott el ennek a különös reakciónak a híre. Az Oregon állambeli Eugene-ban, az Állami Egyetem Kémiai Tanszékén Robert Mazo professzor élménybeszámolót tartott előző évi európai úttjáról és bemutatta a prágai konferencián megismert periodikus kémiai reakciót. Richard M. Noyes professzor és Ph.D. diákja Richard J. Field tanulmányozni kezdték a periodikus kémiai folyamat részleteit. A hetvenes évek elején egy magyar vendégkutatóval, Kőrös Endrével (ELTE) közösen kidolgozták a BZ-reakció részletes mechanizmusát (FKN mechanizmus, lásd később), amely – kis változtatásokkal – ma is elfogadott.

1971-ben Kőrös Endre az USA-ból hazatérve átadta kollégáinak a nemlineáris kémiai tudományágban szerzett ismereteit és tapasztalatait. Ezután indult be *Magyarországon* a periodikus kémiai jelenségek kutatása.

Az első bromátoszcellátor felfedezése óta eltelt több, mint 5 évtizedben világszerte egyre szélesedő kutatás folyt és folyik az összetételükben különböző, új időben és térben periodikus kémiai folyamatok felfedezése és mechanizmusuk tisztázása terén. A két szovjet kutató, *Belouszov és Zsabotyinszkij munkássága mérföldkő* volt a nemlineáris kémiai jelenségek vizsgálata terén. Belouszov valószínűleg nem volt teljes tudatában felfedezésének jelentőségével és az eredményei megjelentetésével kapcsolatos sikertelenségek miatt élete hátralevő részében nem foglalkozott ezzel a „különleges” kémiai reakcióval. Zsabotyinszkij munkássága során élete végéig az oszcilláló kémiai reakciókat és csatolt jelenségeit kutatta. 1991-től haláláig a walthami Brandeis Egyetem Kémiai Intézetében Irving R. Epstein professzor vezetésével működő kutatócsoport vendégprofesszora volt. Kb. 150 tudományos cikke jelent meg ebben a témában.

A két felfedező kutató időskori fényképe látható az *5.1. képen*.



5.1. kép. A BZ reakció felfedezői. Valamint a BZ reakció egy megvalósítása videón

1.2. A BZ típusú rendszerek összetétele

Az első bromátoszillátor felfedezése óta eltelt évtizedekben sok vegyületet találtak alkalmasnak a kutatók arra, hogy a BZ rendszerek reaktánsai legyenek.

Valamennyi variánsban közös komponens a *bromátion*, amelyről az oszcillátorcsalád a nevét kapta. A BrO_3^- erős oxidálószer, amelyet a szubsztrát bromidionig redukál.

A *szerves szubsztrátummal* kapcsolatban követelményként fogalmazható meg, hogy vízben, vagy híg erős savban oldódjon és a bromátion katalizátor nélkül csak nagyon lassan, de katalizátor jelenlétében gyorsan oxidálja. A szubsztrátumokat oxidálhatóságuk és brómozhatóságuk szempontjából két fő csoportba sorolhatjuk (lásd 5.1. táblázat).

5.1. táblázat - BZ típusú szubsztrátok csoportosítása

Szubsztrát típusa	Szubsztrátok	
Szerves (BZ típus)	<u>1.</u> Oxidálható és brómozható vegyületek	– alifás karbonsavak és származékaik – aliciklusos ketonok
	<u>2.</u> Oxidálható vegyületek	– alifás szerves savak – szacharidok – aminosavak
	+ Br_2 megkötés ----- eltávolítás	+ acetone ----- inert gáz (N_2 , Ar)

Az első csoportot az ún. „klasszikus” BZ típusú rendszerek szubsztrátjai képviselik, ezek a reakció során *egyaránt képesek oxidációra és brómozódásra*. Ide tartoznak az alifás karbonsavak (citromsav, malonsav, almasav, oxálcetsav, maleinsav, fumársav, stb.) és az aliciklusos ketonok (ciklohexanon, ciklopentanon származékok). A második csoportot olyan szerves szubsztrátumok alkotják, amelyek *csak oxidálódni képesek, de brómozódni nem*. Ilyen vegyületek az alifás szerves savak (oxálsav, borkósav, tejsav, mandulasav, stb.), a szacharidok (glükóz, fruktóz, stb.) és az aminosavak (alanin, glicin, cisztin stb.). Ezekben a rendszerekben a köztitermékként keletkező brómot, az oszcilláció inhibitorát, kémiai vagy fizikai úton el kell távolítani. A bróm megkötésére alkalmas vegyület az acetone (kettős szubsztrátumú rendszerek), a bróm eltávolítására valamilyen inert gáz (pl. nitrogén, argon) rendszerbe történő bevezetése ad lehetőséget (heterogén rendszerek).

Katalizátorként több egyelektronos redoxirendszer használható. Közös jellemzőjük, hogy normál-redoxipotenciáljuk 1,0 és 1,5 V közötti érték. A katalizátor redukált alakja reagál a bromátionnal, ezért redoxipotenciáljának alacsonyabbnak kell lennie, mint a $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ rendszer normál-redoxipotenciálja, ami 1,5 V. A katalizátor oxidált alakjának kellő határfokkal kell oxidálnia a szerves anyagot, így a redoxipotenciál alsó határa 1,0 V körüli érték. Leggyakrabban a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, a $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ rendszert, valamint néhány fémion- [vas(II), ruténium(II), króm(III), kobalt(II)] dipiridil és fenantrolin komplexét használják. A vas(II)/vas(III)-fenantrolint $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}/\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]$, a ferroin/ferriin-t széles körben használják a kémiai hullámok és stacionárius szerkezetek tanulmányozásánál. A Ru(II)-dipiridil $[\text{Ru}(\text{bipy}_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bipy}_3^{3+}))]$ az oszcilláló kémiai rendszerek fényérzékenységének tanulmányozása során általánosan használt katalizátor. Egyes makrociklikus réz(II)- és nikkell(II)-komplexek nemcsak katalizátorként működnek, hanem a makrociklus rész a szubsztrátum szerepét is betöltheti.

A BZ típusú oszcilláló reakciók savas közegben mennek végbe. Savként valamennyi erős ásványi sav alkalmazható a sósav kivételével. Ennek oka, hogy a kloridion a bromátoszillátorok inhibitora. Leggyakrabban kénsavat használunk savanyításra.

1.3. A bromátoszillátorok további szubsztrátjai

A szerves szubsztrátot tartalmazó BZ rendszerek alkotják a *katalizált bromátoszillátorok* „alaptípusát”. Ezek zárt rendszerben, azaz folyamatos anyagbetáplálás nélkül (is) működnek és széles koncentrációtartományban oszcillálnak. Szubsztrátként *szervetlen vegyületeket* (pl. SO_3^{2-} ; N_2H_4 ; AsO_3^{3-} ; Sn(II) , H_2PO_2^-) is alkalmazhatunk, ezek mindegyike, egy kivételtől (H_2PO_2^-) eltekintve, csak áramlásos körülmények között (CSTR) oszcillál. A szubsztrát szerepe a bromátion redukciója, erre maga a Br^- is képes. Szubsztrátként bromidiont alkalmazva, áramlásos reaktorban a $\text{BrO}_3^- - \text{Br}^-$ katalizátor – sav összetételű rendszerben is fellépnek oszcillációk. Az említett rendszer az oszcillátorcsalád legegyszerűbb összetételű tagja, ezért „minimális bromátoszillátornak” nevezzük. A felsorolt szervetlen és szerves szubsztrátot tartalmazó rendszerek mindegyike katalizátor jelenlétében működik. Ezek alkotják a bromátoszillátorok kb. 70%-át.

Ismeretesek katalizátor nélkül működő rendszerek is, ezek az úgynevezett *nem-katalizált*, vagy UBO (Uncatalyzed Bromate Oscillators) oszcillátorok. Itt a *szerves szubsztrát* legtöbbször aromás fenol- ill. anilinszármazék, amely oxidálható (kinonná, vagy kinon-iminné) és bromozható. Felfedezésük a galluszsav bromátos oxidációjának kalorimetriás vizsgálata kapcsán történt, amikor katalizátor hozzáadása nélkül tapasztaltak periodikus hőfejlődést[4]. A három hidroxilcsoportot tartalmazó galluszsavat, hidroxil-hidrokinont, pirogallolt egyéb kettő (pl. pirokatechin, rezorcin), sőt egy hidroxilcsoportot tartalmazó aromás vegyületekkel (beleértve a fenolt is), valamint anilin-származékokkal (aminobenzoésavak, pl. antranilsav, szulfanilsav) is helyettesíteni tudták. Ezek a bromátoszillátorok zárt rendszerben működnek, de sokkal rövidebb ideig, mint a katalizált változat. Érdekeségük, hogy az oszcillációk lecsengése után a hozzáadott BZ katalizátorok további oszcillációkat indítanak el. Ismeretesek nem aromás vegyületek, amelyek bromátos oxidációja katalizátor nélkül is oszcilláló jellegű. Ilyen az 1,4-ciklohexándion (CHD), amelynek bromáttal történő reakciója során keletkeznek aromás hidroxilcsoportokat tartalmazó intermedierek. Szubsztrátként kiválóan alkalmazható, mivel az oszcilláció zárt rendszerben is több órán keresztül fenntartható, a reakció során nem keletkezik csapadék (mint sok UBO-rendszerben) és végtermékként nem fejlődik CO_2 gáz (mint a BZ típusú rendszerek esetén), ezért a kémiai hullámok tanulmányozására is jól használható. A szervetlen vegyületek közül egyetlen a I^- , ami katalizátor nélkül is oszcillál BrO_3^- -nal, viszonylag szűk koncentrációtartományban és csak áramlásos körülmények között. A bromátoszillátorok szubsztrátok típusa szerinti csoportosítását a 5.2. táblázat foglalja össze.

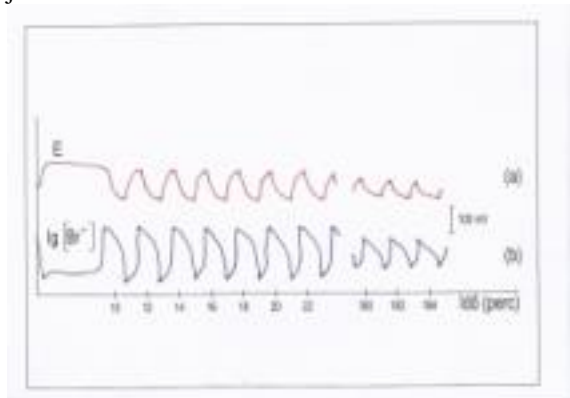
5.2. táblázat - Bromátoszillátorok csoportosítása

Bromátoszillátorok típusa	Szubsztrát típusa	Szubsztrátok
Katalizált	Szerves (BZ típus)	– lásd 5.1. táblázatot
	Szervetlen	– SO_3^{2-} ; N_2H_4 ; AsO_3^{3-} ; Sn(II) , H_2PO_2^-
Nem-katalizált (UBO)	Szerves	– fenol, anilin és származékaik – 1,4, Nem-katalizált ciklohexándion
	Szervetlen	– I^-

1.4. BZ típusú oszcillációk követésére alkalmas mérési lehetőségek

Már Belouszov megfigyelte, hogy a citromsav – $\text{BrO}_3^- - \text{Ce}^{3+}$ – sav összetételű rendszer színoszillációt mutat. Zsabotyinszkij számára világos volt, hogy a Ce^{4+} a $\text{BrO}_3^- - \text{Ce}^{3+}$ reakcióban termelődik (ekkor az oldat sárga színű) és a Ce^{4+} – malonsav reakcióban tűnik el (az oldat színtelen). A reakciónak számos olyan köztiterméke van, amelynek koncentrációja periodikusan változik. Így – a vizuális észlelés mellett – *potenciometriásan* Pt/Ref elektródpárt alkalmazva folyamatosan mérhetjük és regisztrálhatjuk a rendszer redoxipotenciáljának periodikus változását az idő függvényében (lásd 5.2.(a) ábra). A 70-es évek elején Field, Körös és Noyes a másik fontos reciklázódó köztitermék a bromidion koncentráció-változását bromidionszelektív elektróddal

követe (lásd 5.2.(b) ábra). Ez a kísérlet a BZ reakció mechanizmusának tisztázásában (lásd FKN mechanizmus) kulcsfontosságú volt. Az 5.2. ábrán az is látható, hogy a kétféle elektróddal felvett oszcillációk szinkronizáltak jelentkeznek.



5.2. ábra. Redoxipotenciál oszcillációk (a); lg [Br⁻]-változása (b) a malonsav – BrO₃⁻ – Ce³⁺ – kénsav rendszerben Kiindulási koncentrációk: [KBrO₃] = 0,063 M, [malonsav] = 0,032 M, [H₂SO₄] = 0,8 M, Ce(NH₄)₂(NO₃)₅ = 0,001 M, [KBr] = 1,5x10⁻⁵ M; hőmérséklet: 25 °C.

Az oszcillációk detektálása leggyakrabban a rendszerbe helyezett elektródok potenciálváltozásának regisztrálásával történik ma is. A köztitermékek periodikus koncentráció-változásának, a végtermékek (pl. brómmalonsav, szén-dioxid) lépcsőzetes feldúsulásának, a reakcióhő fejlődésének mérésére, a közti- és végtermékek kvantitatív meghatározására számos műszeres analitikai módszert (spektroszkópia, polarográfia, kalorimetria, kromatográfia, stb) használtak és használnak a kutatók.

Az 5.2. ábrán bemutatott potenciáloszcillációk az anyagtranszport szempontjából *zárt rendszerben* jelentkeznek, azaz a reagensek összeöntése után nem történik újabb anyagbevitel. Zárt rendszerben lejátszódó reakciókban a kiindulási anyagok koncentrációja csökken, végtermékeké nő, a köztitermékek koncentrációjával kapcsolatos oszcillációk mindig csillapítottak (lásd 5.2. ábra). Ha az oszcilláló kémiai rendszereket *nyitott reaktorban* (CSTR : continuous stirred tank reactor) vizsgáljuk, (azaz a reaktánsokat folyamatosan pótoljuk és gondoskodunk a végtermékek elvezetéséről) az oszcillációk csillapítatlanul, korlátlan ideig fenntarthatók. CSTR-ben a köztitermékek mellett, a kiindulási anyagok és a végtermékek koncentrációja is periodikusan változik. A BZ típusú rendszerekben áramlásos körülmények között az oszcillációkkal rokon jelenségek (pl. bistabilitás, oszcilláció, komplex oszcilláció, káosz) is felléphetnek.

1.5. Térben periodikus kémiai hullámok a BZ típusú rendszerekben

Koncentráció-oszcillációk nemcsak időben, hanem – keverés és konvekció mentes közegben – (egy oszcilláló rendszer komponenseit tartalmazó elegy vékony oldatrétegében, gélben vagy membránban) a térkoordináták mentén is kialakulhatnak az oszcillációs kinetika és a diffúzió következtében. A kémiai mintázatok 2 változatban, dinamikus vagy stacionárius formában képződhetnek. Dinamikus szerkezetek, azaz mozgó kémiai hullámok kialakulását először Zhabotinsky és munkatársa[5] figyelte meg elindítva ezzel a térbeni periodikus mintázatokkal kapcsolatos, ma is széles körben folyó kutatásokat. A malonsav – BrO₃⁻ – ferroin – sav összetételű oldatot Petri-csészében szétterítve azt tapasztalta, hogy az eredetileg vörös színű oldatban egy ún. ütemszabályozó központból kék színű hullámok indulnak ki, amelyek időben növekvő sugarú *koncentrikus körökké* alakulnak (lásd 5.3.(a) ábra). Zhabotinsky azt is megfigyelte, hogy ha a hullámok egyike felszakad – például, az edényt megdöntik, vagy pipettán keresztül óvatosan ráfújnak a hullámra –, a két végződés nem tapad össze, hanem két, ellentétes csavarvonal mentén tekeredik fel és jobbra vagy balra forgó, egy- vagy többkarú *spirálok* jönnek létre (lásd 5.3.(b) ábra). A térbeni szerkezetek észlelését a katalizátor oxidált és redukált alakjának különböző színe teszi lehetővé.



5.3. ábra. Koncentrikus körök(a) és spirálhullámok kialakulása(b) a malonsav – BrO₃⁻ – ferroin – kénsav rendszerben Kiindulási koncentrációk: [KBrO₃] = 0,3 M, [malonsav] = 0,125 M, [H₂SO₄] = 0,37 M, [Fe(phen)₃²⁺] = 0,003 M; hőmérséklet: 25 °C.

A BZ típusú rendszerekkel nemcsak mozgó hullámokat, hanem speciális körülmények mellett stacionárius szerkezetet, Turing struktúrát is előállítottak.[6]

Az ismert oszcilláló rendszer közül csaknéhány alkalmas térbeni szerkezetek kialakítására. A BZ reakció mellett a nem-katalizált bromátoszillátorok szubsztrátjait, a fenol-, és anilinszármazékokat használva is előállíthatunk térbeni struktúrákat. A szerkezetek észlelését a reakcióban keletkező köztitermékek élénk színe teszi láthatóvá. A BZ rendszerben a folyamatosan keletkező CO₂ buborékok összetörik a szerkezeteket, az UBO-rendszerek termékei csapadékként kiválhatnak az oldatból, így zavarják a kémiai mintázatok kifejlődését. Az *1,4-ciklohexándion szubsztrátumú* bromátoszillátorban buborék- és csapadékmentes, több órán át fennmaradó kémiai hullámok állíthatók elő, ezért ideális modellrendszer mozgó kémiai hullámok tanulmányozására. A térben kiinduló koncentráció-oszcillációk jól megfigyelhetők különböző redoxiindikátorok jelenlétében (lásd 5.4. ábra).[7]

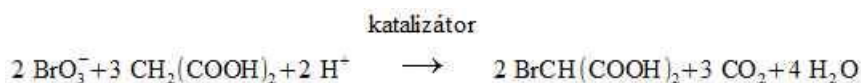


5.4. ábra. Kémiai hullámok a BrO₃⁻ – CHD – H₂SO₄ rendszerben, különböző indikátorok jelenlétében Kiindulási koncentrációk: [NaBrO₃] = 0,2 M, [CHD] = 0,15 M, [H₂SO₄] = 0,5 M, [indikátorok] = 5x10⁻⁴ M; hőmérséklet: 25 °C.

1.6. A BZ reakció FKN mechanizmusa

A BZ reakció mechanizmusára R.J. Field, E. Körös és R.M. Noyes tett javaslatot 1972-ben (FKN mechanizmus)[8], amely néhány korrekcióval a mai napig általánosan elfogadott és a BZ reakció bromidion-kontrollált mechanizmusaként ismeretes.

A reakció bruttó sztöchiometriáját a következő egyenlet fejezi ki:



A bruttó folyamatban a bromátion katalizátor (pl. Ce³⁺, Mn²⁺, ferroin,...) jelenlétében oxidálja és brómozza a malonsavat (MA), brómmalonsav (BrMA) és szén-dioxid keletkezik. A folyamat katalizátor nélkül lassú, a köztitermékek koncentrációja nem oszcillál. Katalizátor jelenlétében a bruttó reakció gyors és a köztitermékek koncentráció-oszcillációja kíséri. A bromátion a malonsavat a katalizátor közvetítésével oxidálja és brómozza, a keletkező brómmalonsav részt vesz a katalizátor redukciójában és közben bromidion keletkezik. Ez utóbbi a szabályozó köztitermék, amelynek aktuális koncentrációja meghatározza, hogy a rendszerben milyen részfolyamat valósul meg. A kémiai oszcilláció két kinetikai állapot – egy bromidionban gazdag és egy bromidionban szegény – sorozatos váltakozásának az eredményeként jön létre.

Az FKN mechanizmus legfontosabb lépéseit az 5.3. táblázat foglalja össze.

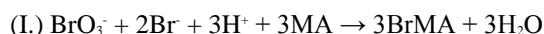
5.3. táblázat - BZ reakció mechanizmusának egyenletei

	Reakciók
I. részfolyamat :	
R1	$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$
R2	$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{HOBr}$
R3	$\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$
R4	$\text{Br}_2 + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{BrCH}_2(\text{COOH})_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+$
II. részfolyamat	
R5	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{BrO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$
R6	$\text{BrO}_2^* + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$

A Belousov-Zhabotinsky reakció
(BZ reakció)

	Reakciók
R7	$2\text{HBrO}_2 \rightleftharpoons \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$
R8	$\text{HOBr} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \rightleftharpoons \text{BrCH}_2(\text{COOH})_2 + \text{H}_2\text{O}$
III. részfolyamat	
R9	$6\text{Ce}^{4+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{Ce}^{3+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}^+$
R10	$4\text{Ce}^{4+} + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + 4\text{Ce}^{3+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 5\text{H}^+$
R11	$\text{HOBr} + \text{HCOOH} \rightarrow \text{Br}^- + \text{CO}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$

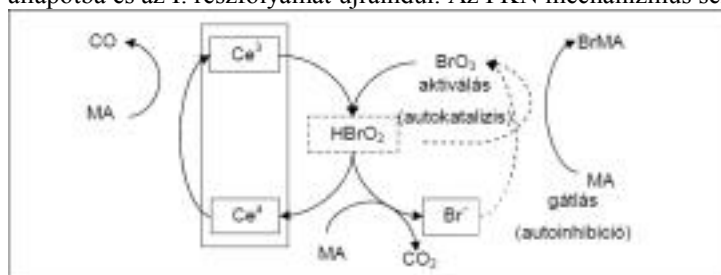
Az FKN mechanizmus szerint az oszcillációs viselkedést három részfolyamat egymást követő lejátszódása eredményezi:



Az I. részfolyamat (I. kinetikai állapot) kételektronos lépéseket magába foglaló reakciósorból áll, és akkor domináns szerepű, ha a bromidion-koncentráció viszonylag nagy ($[\text{Br}^-] > 10^{-6} \text{ M}$). Ebben az ún. bromidgazdag állapotban a bromátion többlépéses redukciója megy végbe, bróm, illetve hipobromosav keletkezik (R1-R3), amelyek a malonsav brómozásával brómmalonsavat termelnek (R4).

Az I. részfolyamatban a bromidionok elfogynak és amikor koncentrációjuk egy kritikus érték alá csökken ($[\text{Br}^-]_{\text{krit}}$), a rendszer a II. részfolyamatba (II. kinetikai állapotba) jut. Ez a folyamat gyökös, egyelektronos oxidációs lépéseket tartalmaz. A bromátion Ce(III) ionnal történő redukciója nem a kiindulási anyagok közvetlen egymásra hatásával megy végbe. A bromátion a rendszerben jelenlévő brómossavval lép reakcióba (R5) és a képződött bróm-dioxid gyök oxidálja a Ce(III) -katalizátort (R6). Ezután a brómossav diszproporcionálódik (R7), így a rendszerből eltűnik. A képződött HOBr brómozza a malonsavat és brómmalonsav keletkezik (R8).

A reakcióciklus újraindulásához, azaz az oszcillációhoz a katalizátornak vissza kell redukálódnia és bromidionnak kell termelődnie. A két kinetikai állapot között a III. részfolyamat közvetít. A katalizátor oxidált alakja oxidálja a malonsavat és a brómmalonsavat, miközben a mechanizmus szempontjából a két fontos termék, a Ce^{3+} és a Br^- keletkezik (R9, R10). A szerves anyagból végtermékként szén-dioxid képződik (R11). A növekvő bromidion-koncentráció előbb-utóbb eléri a kritikus értéket, amelynél a brómossavat termelő – és ezáltal bromidfogyasztó – autokatalitikus folyamat átmenetileg leáll, a bromidtermelő folyamat azonban még tovább folyik. Ezáltal a bromidion-koncentráció ugrásszerűen megnő és a rendszer visszabilen a Br^- -ban gazdag állapotba és az I. részfolyamat újraindul. Az FKN mechanizmus sematikus vázlatát az 5.5. ábrán látható.



5.5. ábra. BZ reakció FKN mechanizmusának egyszerűsített ábrája

Az FKN mechanizmus alapján az egyes reakciókhoz tartozó sebességi állandók segítségével meghatározható volt a $[\text{Br}^-]_{\text{krit}}$ értéke, amelynél megtörténik a váltás az I. és II. részfolyamat között: $[\text{Br}^-]_{\text{krit}} = (k_5/k_2 [\text{BrO}_3^-]) = 3,5 \times 10^{-6}$.

Field, Körös és Noyes által megalkotott mechanizmus részleteinek tisztázásával az elmúlt 4 évtizedben sokat foglalkoztak a nemlineáris kémiai dinamika területén dolgozó kutatók. Az viszont már 1972-ben, az FKN mechanizmus alapján ismert volt, hogy a bromátion malonsavval történő redukciója tartalmazza mind a pozitív (HBrO_2 autokatalitikus keletkezése), mind a késleltetett negatív (Br^- inhibitor keletkezése) visszacsatolást, amely

a BrO_3^- és malonsav között lejátszódó bruttó folyamat részreakcióinak optimális sebessége esetén a rendszer oszcilláló viselkedését eredményezi.

Az FKN mechanizmusról szóló eredeti cikk 1984-ben bekerült a Science Citation Index klasszikusai közé.

1.7. A BZ reakciók leírására szolgáló legfontosabb modellek

Az FKN mechanizmus alapján 1974-ben Field és Noyes alkotta meg a kémiai oszcillációkat leíró első vázmodellt az ún. *Oregonátor modellt*[9] (Oregon állam neve alapján nevezték el), amely a kinetikában leglényegesebb szerepet betöltő részecskéket és részfolyamatokat veszi figyelembe. A modell első változata, az irreverzibilis Oregonátor határciklusos oszcillációt és gerjeszthetőséget képes szimulálni valóságos sebességi állandók felhasználásával. A modell egy autokatalitikus folyamatot, egy negatív visszacsatolási lépést és három köztiterméket tartalmaz:

$A + Y \rightarrow X + P$	$k_1 = 1,34 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$	(O1)
$X + Y \rightarrow 2P$	$k_2 = 1,6 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	(O2)
$A + X \rightarrow 2X + 2Z$	$k_3 = 8 \times 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$	(O3)
$X + X \rightarrow A + P$	$k_4 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(O4)
$B + Z \rightarrow fY + (Q)$	$k_5 = 1 \text{ s}^{-1}$	(O5)

A betűjeleknek kémiai jelentése a következő:

Reaktánsok : A = BrO_3^- , B = MA, BrMA

Köztitermékek : X = HBrO_2 , Y = Br, Z = Ce^{4+}

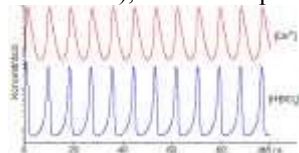
Végtermékek : P = HOBr, Q = $\text{CO}_2 + \text{HCOOH}$

f = sztöchiometriai faktor.

Az összefüggés az FKN mechanizmus és az Oregonator modell között nyilvánvaló:

	FKN mechanizmus reakciói:	Oregonátor modell lépései:
I. részfolyamat :	R1; R2	O1; O2
II. részfolyamat :	R5, 2R6; R7	O3; O4
III. részfolyamat :	R9, R10	O5

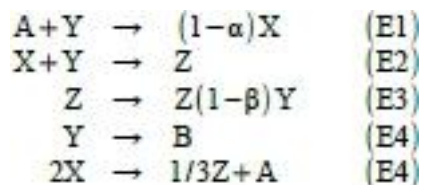
A modellel jól szimulálható a BZ reakció intermedierjeinek (Br , HBrO_2 , Ce^{4+}) koncentrációváltozása az idő függvényében (lásd 5.6. ábra), a köztitermékek koncentrációváltozása egymás függvényében (a határciklusos viselkedés), valamint a periódusidő és egyéb jellemzők.



5.6. ábra. A Ce^{4+} és HBrO_2 intermedierek koncentrációváltozása az idő függvényében

Az FKN mechanizmus és az Oregonátor modell megalkotását követő újabb eredmények ismeretében számos probléma vetődött fel az eredeti modellel kapcsolatban, ezért szükségessé vált annak módosítása. Az Oregonátort többek között Field és Försterling fejlesztette tovább.[10] Az eddigi irreverzibilis lépéseket az O5. reakció kivételével reverzibilisként tekintve, a kísérleti eredményekkel sokkal jobb egyezést mutató modellehez jutottak.

A BZ reakció bonyolult részfolyamatait az Oregonátor modell mellett számos más vázmodellel is leírták. Ezek közül érdemes kiemelni Noszticzius és munkatársai[11] által kidolgozott *Explodátor modellt*. A modell lépései a következők:



A modellben szereplő betűk kémiai jelentése a következő:

A = HBrO₃, X = HBrO₂, Y = Br₂ (oldott), Z = HOBr, B = Br₂ (gáz)

α és β paraméterek, amelyek értékei 0 és 1 között változtathatók.

A modell határciklusos oszcillációt mutat. Az Explodátor modell két autokatalitikus folyamatot tartalmaz, így minden olyan kémiai rendszer leírására alkalmas, amelyben két autokatalitikus lépés zajlik.

A bromátoszillátorok működésének leírására a túlnyomórészt bromidkontrollált mechanizmusokkal szemben alternatív megoldásként javasolták Försterling és munkatársai a *Radikalátor modellt*. Ebben a modellben a bromidionok szabályozó szerepét a malonilgyök veszi át, amely a bróm-dioxiddal való reakciója révén képes gátolni az autokatalitikus folyamatot.

Györgyi, Turányi és Field 1990-ben és 1993-ban megalkotott modellje (*GTF mechanizmus*)[13],[14] a bromidionokon keresztüli és/vagy a bróm-dioxid gyök szerves vegyületekkel történő negatív visszacsatolást is tartalmazza, valamint egyesíti az addig összegyűlt kísérleti eredményeket. A mechanizmus 26 változtatható komponenst és 80 elemi reakciót tartalmaz a cérium-katalizált BZ reakció szerves és szeretlen alrendszerére vonatkozóan.

2. Ellenőrző kérdések

1. Mi a neve és a kutatási célja (témája) annak a tudományos területnek, amelynek kifejlődését Belouszov és Zsabotyinszkij felfedezése és munkássága indította el?
2. Írja le röviden a BZ reakció „történetét”!
3. Melyek a BZ reakció komponensei, és mi a komponensek szerepe?
4. Melyek a BZ típusú rendszerek szubsztrátjai?
5. Csoportosítsa a bromátoszillátorokat az alkalmazható szubsztrátumok szerint!
6. Milyen kémiai dinamikai jelenségek valósíthatók meg a BZ reakcióval?
7. Írja le és röviden jellemezze az FKN mechanizmus 3 fő részreakcióját!
8. Mennyi a kritikus bromidion-koncentráció és mi a szerepe?
9. Írjon példákat a BZ reakció követésére használható szenzorokra!
10. Írja le és röviden jellemezze az Oregonátor modell 5 lépését!
11. Milyen modelleket dolgoztak ki a BZ reakció mechanizmusának leírására (az Oregonátor modellen kívül)?

3. Irodalomjegyzék

1. Belousov, B.P., Sb. Ref. Radiats. Med. za 1958, Medgiz, Moscow, **1**, 145, (1959)

2. Az 1951-es kézirat angol fordítása függelékként olvasható a következő könyvben: "Oscillations and traveling waves in chemical systems", Eds.: Field, R.J.; Burger, M., Wiley, N.Y. (1985)
3. Zhabotinsky, A.M., "Периодический процесс окисления малоновой кислоты растворе [Periodical process of oxidation of malonic acid solution]". *Биофизика [Biophysics]*, **9**, 306–311, (1964)
4. Kőrös, E.; Orbán, M. *Nature*, **273**, 371–372, (1978)
5. Zaikin, A.N.; Zhabotinsky, A.M. *Nature*, **225**, 535–537, (1970)
6. Vanag, V.; Epstein, I.R. *Phys. Rev. Lett.*, **87(22)**, 8301–8304, (2001)
7. Orbán, M.; Kurin-Csörgei, K.; Zhabotinsky, A.M.; Epstein, I.R. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1146–1150, (1998)
8. Field, R.J.; Kőrös, E.; Noyes, R.M. *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649–8664, (1974)
9. Field, R.J.; Noyes, R.M. *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877–1884, (1974)
10. Field, R.J.; Försterling, H.D. *J. Phys. Chem.*, **90**, 5400–5407, (1986)
11. Noszticzius, Z.; Farkas, H.; Schelly, Z.A. *J. Chem. Phys.*, **80**, 6062–6070, (1984)
12. Försterling, H.D.; Murányi, Sz.; Noszticzius, Z. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2915–2921, (1990)
13. Györgyi L., Turányi T., Field R.J. *J. Phys. Chem.*, **94**, 7162–7170, (1990)
14. Györgyi L., Turányi T., Field R.J. *J. Phys. Chem.*, **97**, 1931–1941, (1993)

6. fejezet - Elektrokémiai oszcillátorok

1. Bevezető

Az elektrokémiai rendszerek oszcillációs viselkedését már közel kétszáz éve ismerjük. Fechner (1828) gyengén megsavanyított ezüst-nitrát oldatba mártott ezüst- és vaselektrodok között áram- és feszültségoszcillációt észlelt. Az elektrokémiai eredetű instabilitások (bistabilitás, oszcilláció, káosz) tanulmányozásának igazi "reneszánsza" azonban a XX. utolsó évtizedével kezdődött. Felismerték ugyanis, hogy a nemlineáris dinamika univerzális törvényszerűségei az elektrokémiai berendezésekkel nagy precizitással és jól szabályozhatóan tanulmányozhatóak. Ebben a fejezetben elsősorban az elektrokémiai rendszerek oszcillációs viselkedésének eredetével és értelmezésével fogunk foglalkozni.

2. Elektrokémiai mérés és oszcilláció

Elektrokémiai rendszerekben nagyon gyakran tapasztalunk áram- vagy potenciáloszcillációt. Ezek oka az oszcillációs kémiai reakciókhoz képest sokkal összetettebb. Például, a legtöbb elektrokémiai rendszerben az elektroaktív részecskék felületi koncentrációja mellett az elektródpotenciál is dinamikai változóként jelenik meg. Számos oszcilláló vagy kaotikus elektrokémiai rendszer ismert. Ezekről részletes beszámoló olvasható Hudson és Tsotis összefoglaló cikkében, amelyben több mint 500 (!) hivatkozás szerepel.

Az *elektrokémiai oszcillátorok* általános vizsgálatát és csoportosítását Koper végezte el. Megfigyelése alapján az elektrokémiai oszcillátoroknak két nagy csoportját különböztetjük meg:

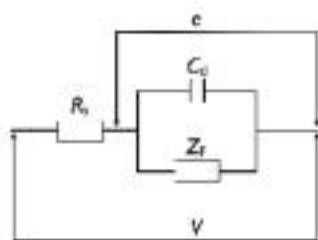
- i. szigorúan potenciosztatikus rendszerek és
- ii. negatív differenciális ellenállású (angolul: Negative Differential Resistance), azaz NDR-típusú rendszerek.

A *szigorúan potenciosztatikus rendszerekben* az elektrokémiai cella instabilitását kizárólag az elektródfelületen lejátszódó kémiai reakciók okozzák, csakúgy, mint a korábban tárgyalt homogén kémiai oszcillátorokban. Az ilyen rendszerekben az elektródpotenciál csak egy egyszerű szabályozó paraméter.

Az *NDR-típusú rendszerek* esetében az elektródpotenciál ún. esszenciális dinamikai változó. Ennek egyértelmű bizonyítéka, hogy az NDR-típusú rendszerekben az elektrokémiai oszcilláció megszüntethető az elektródpotenciál állandó értéken való tartásával. Mivel az ilyen rendszerekben az elektródpotenciál (e) valódi dinamikai változó, az időbeli változását is le kell tudnunk írni egy ún. közöséges differenciálegyenlettel.

A 6.1. ábra a legegyszerűbb elektrokémiai cella ekvivalens áramkörét mutatja, amelyben lényegében három „folyamat” játszódik le egyidejűleg:

- i. a kettős réteg feltöltése; feltételezzük, hogy a kapacitás (C_d) értéke független az elektródpotenciáltól,
- ii. az elektrolitban és a külső áramkörön keresztül megvalósuló potenciálesés (ún. IR-drop), melyet az áramkörben egy soros ellenállás (R_s) reprezentál,
- iii. töltésátviteli (elektrokémia) folyamat, melyet az ún. Faraday- impedancia (Z_F) jelez.



6.1. ábra. Egyszerű 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 töltésátviteli áram, az ún. Faraday-áram, $i_F(e)$ összegeként számíthatjuk a következő egyenletek szerint:

$$i_{tot} = i_c + i_F(e) ,$$

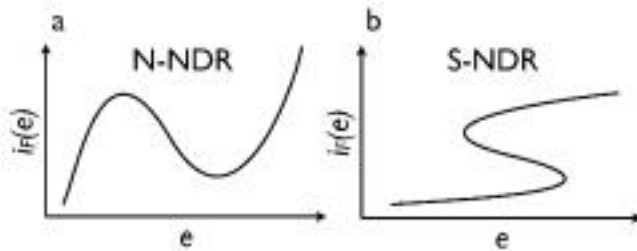
azaz

$$\frac{(V-e)}{R_s} = AC_d \frac{de}{dt} + i_F(e) ,$$

ahol A az elektród felülete. A **6.2 egyenlet** átalakításával eljutunk az elektródpotenciál időbeli változását leíró differenciálegyenlethez:

$$C_d \frac{de}{dt} = \frac{(V-e)}{AR_s} - \frac{i_F(e)}{A} .$$

A Faraday-áram potenciálfüggése két jellegzetes módon válhat instabilitást eredményező negatív meredekségűvé. Az NDR kialakulásának ezt a két jellegzetes módját mutatja be a *6.2. ábra*. Mind a két típus esetében a negatív differenciális ellenállás a polarizációs görbe középső szakaszában figyelhető meg.



6.2. 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)

3. N-NDR rendszerek

Az N-NDR-típusú rendszerek esetében a negatív differenciális ellenállás eredője az N-alakú polarizációs görbe (*6.2.a ábra*). Az elektrokémiai cella instabilitásának feltételeit a **6.3 egyenlet** ún. stabilitásvizsgálatával lehet megfogalmazni [2]. Először a **6.3 egyenlet** alapján kiszámítjuk az elektródpotenciál stacionárius értékét (e_{ss}) a következő algebrai egyenlet megoldásával:

$$\frac{de}{dt} = 0 = \frac{(V-e_{ss})}{C_d AR_s} - \frac{i_F(e_{ss})}{C_d A} .$$

A stacionárius állapot stabilis, ha a **6.3 egyenlet** Jacobi-mátrixa a stacionárius pontra kiszámítva negatív, azaz:

$$\frac{-1}{C_d AR_s} - \frac{1}{C_d A} \frac{di_F(e)}{de} < 0 .$$

Mivel A , C_d , és R mindig pozitív, a **6.5 egyenlőtlenség**ből az következik, hogy a negatív meredekségű szakaszon, ahol $di_F(e)/de < 0$, a stacionárius állapot instabilis lehet, ha teljesül, hogy

$$\frac{1}{R_s} < \left| \frac{di_F(e)}{de} \right| .$$

A 6.6 egyenlőtlenség azt sugallja, hogy egy N-NDR-típusú elektrokémiai rendszer elegendően nagy soros ellenállás alkalmazásával instabilissá, oszcillálóvá tehető. A Faraday-áram potenciálfüggése általános formában a következő egyenlettel adható meg:

$$i_F(e) = z F A c k_r(e) ,$$

ahol z az elektród felületén lejátszódó elektrokémiai reakcióban (a töltésátviteli folyamatban) résztvevő elektronok száma, F a Faraday-állandó, c az elektroaktív részecske koncentrációja az elektród felületén, illetve annak közelében, $k_r(e)$ pedig az elektródpotenciáltól függő sebességi együttható.

Koper a polarizációs görbe negatív meredekségű szakaszának kialakulását három lehetséges tényezővel értelmezte:

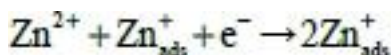
- $da/de < 0$, azaz az elektród aktív felülete csökken az elektródpotenciál növelésével.
- $dk_r/de < 0$, azaz az elektród felületén lejátszódó töltésátviteli reakció látszólagos sebességi együtthatója csökken az elektródpotenciál növelésével.
- $dc/de < 0$, azaz az elektroaktív részecske felületi koncentrációja csökken a növekvő túlfeszültséggel.

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. Jó példa erre a réz forgó korongelektród anódos oxidációja ortofoszforsavban.

Ha az elektród felületén egyszerre több elektrokémiai folyamat is lejátszódhat, akkor előfordulhat, hogy az egyik elektródreakció N-NDR jellegét elfedi egy másik, tradicionális elektródreakció, amelyre a pozitív meredekség jellemző. Az ilyen elektrokémiai rendszereket *rejtett N-NDR rendszerek*nek nevezzük, melyek jele HN-NDR (rejtett: angolul hidden). Például a nikkellal kén-savban történő elektrokémiai oldódásakor az ún. transzpasszív tartományban megfigyelt negatív meredekségű szakaszt (amely a biszulfátiókok adszorpciójából származik), elfedhetik az oxidréteg kémiai oldódásából származó hatások. A HN-NDR-típusú rendszerek egyik különleges tulajdonsága, hogy ún. galvanosztatisztikus körülmények között potenciáloszcillációt is mutathatnak.

4. S-NDR rendszerek

Ahogy azt a 6.2. ábra „b” része illusztrálja, egy S-alakú polarizációs görbe középső szakaszában is kialakulhat negatív differenciális ellenállás. Ilyen esetekben elektrokémiai bistabilitás 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 [4]. Ebben a rendszerben a



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 köztitermék, a Zn_{ads}^+ .

Habár az oszcilláció eredetét tekintve az elektrokémiai rendszerek nagyon eltérőnek tűnnek a homogén kémiai rendszerektől, a bifurkációk típusai teljesen azonosak azzal, amiről az oszcilláló reakciókkal foglalkozó fejezetben volt szó. Az elektrokémiai 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 tesztelésére. A témakör részletei iránt érdeklődő olvasónak figyelmébe ajánljuk a Gáspár és munkatársai által pár évvel ezelőtt írt könyvfejezetet [5].

5. Ellenőrző kérdések

1. Elektrokémiai oszcillátorok fogalma és típusai.

2. Rajzolja fel az egyszerű elektrokémiai cella ekvivalens áramkörét és nevezze meg a benne szereplő áramköri elemeket!
3. A töltésmérleg figyelembe vételével vezesse le egy egyszerű elektród elektródpotenciáljának időbeli változását leíró differenciálegyenletet!
4. A negative differenciális ellenállás fogalma és típusai.
5. Nevezze meg a három lehetséges okát arra, hogy a polarizációs görbén negatív meredekségű szakasz alakul ki!

6. Irodalomjegyzék

1. J. L. Hudson and T. T. Tsotsis, „Electrochemical Reaction Dynamics - A Review,” Chem. Eng. Sci., vol. 49, pp. 1493-1572, 1994.
2. 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.
3. A. J. Bard, and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, New York: Wiley, 1980.
4. 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.
5. 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.

7. fejezet - Oszcilláció és gerjeszthetőség biológiai rendszerekben

Célkitűzés

Ebben a fejezetben biológiai rendszerekben megfigyelhető, illetve biokémiai reakciókra épülő periodikus jelenség nemlineáris dinamikai értelmezését mutatjuk be néhány kiválasztott példán. Elsősorban az időbeli periodicitással kapcsolatos kérdéseket, azok molekuláris értelmezését tárgyaljuk. A térbeli jelenségek bemutatására egy későbbi fejezetben kerül sor. A fejezet megértéséhez az előző részek ismeretanyaga szükséges, a felhasznált biológiai, biokémiai és enzimkinetikai fogalmakat röviden ismertetjük, ezek mélyebb megértéséhez kiindulópontokat adunk meg.

1. Bevezetés

Az élet egyik alapvető jellemzője annak ritmusa, periodikus jellege. Mindannyiunk számára fontos ("életfontosságú"), hogy a szinuszoszóban elhelyezkedő sejtek által küldött periodikus jelek hatására szívünk átlagosan 72-szer húzódik össze egy perc alatt, ami életünk során milliárdnyi ciklust jelent. A szív működésére és annak zavaraira az ingerülethullámok kapcsán egy későbbi fejezetben még visszatérünk. Ritmikus sejt működést számos egyéb esetben is megfigyelhetünk, például a sejtek közötti kommunikáció egyik fontos útja periodikus kalcium-ion impulzusok kibocsátásával működik. Ugyancsak fontos mindannyiunk életműködésében az agyunk egy specifikus régiója által működtetett cirkádián-óra, amely pontosan szabályozza ébrenléti-alvási ciklusainkat. Fontos megjegyezni, hogy ilyen funkciójú óra szinte minden élőlényben működik, már az egysejtűekben is. Amikor időzónákön keresztül utazunk, a helyi idő és a mi belső cirkádián-óránk által jelzett idő jelentősen eltérhet, ennek következménye a jetlag-ként emlegetett kellemetlen állapot. A periodikus jelenségek megfigyelhetők a populációk szintjén is, ennek gyakran emlegetett példája a ragadozó-zsákmány populációk együttélése. Ebben a fejezetben azt szeretnénk megmutatni, hogy miként használható a nemlineáris dinamika egyes periodikus biológiai jelenségek megértésében. A téma iránt részletesebben érdeklődőknek a következő könyveket ajánljuk: Goldbeter [1], Murray [2], Camazine és munkatársai [3], Forgacs és Newman [4], Izhikevich [5], valamint Brauer és Castillo-Chavez [6].

Számos olyan videofelvétel található közösségi portálokon, amelyek érdekesen demonstrálják az itt tárgyalt jelenséget. Kedvcsinálnak néhány kiválasztott példa az alábbi hivatkozásokon érhető el:

1. A Dictyostelium discoideum életciklusa: <http://www.youtube.com/watch?v=vjRPlA0BONA>
2. A Dictyostelium discoideum aggregációja (cAMP hullámok): <http://www.youtube.com/watch?v=BTlczdIbDsU>
3. Kalcium oszcillációk: http://www.youtube.com/watch?v=FMonGtg_VW0, <http://www.youtube.com/watch?v=sAp10C610uU>, <http://www.youtube.com/watch?v=SwuBk4l4y5E>
4. Kalcium hullámok: http://www.youtube.com/watch?v=BH06WgFua_4
5. Eukarióta sejt ciklus: http://www.youtube.com/watch?v=O3_PNiLWbjY
6. Méhkolónia összehangolt periodikus viselkedése: <http://www.youtube.com/watch?v=Sp8tLPDMUy&feature=related>
7. Szentjánosbogarak szinkronizált viselkedése: <http://www.youtube.com/watch?v=sROKYelaWbo>

Három nagyobb témakört érintünk ebben a részben, ezek a biokémiai, az oszcillátorok és a populációdinamikai rendszerek.

2. Biokémiai oszcillátorok

Albert Godbeter könyvéhez [1] írott előszavában Ilya Prigogine azt írja, hogy szemben a kémiai oszcillátorokkal melyek egyszerű molekulák bonyolult mechanizmus szerint lejátszódó reakcióira épülnek, a biokémiai oszcillátorokban bonyolult molekulák vesznek részt, de azok működési mechanizmusa gyakran meglepően egyszerű. Bár jó néhány biokémiai oszcillátor már több évtizede ismert, a terület jelenleg is aktívan fejlődik, ami elsősorban a szintetikus biokémia reakciók tervezett előállításának köszönhető [7].

A mechanizmus lényegét adó folyamatokat és a működési körülményeket tekintve pedig az alábbi csoportokat különíthetjük el a biokémiai oszcillátorokon belül:

1. In vivo oszcillátorok

- *Természetes biológiai oszcillátorok:* jellemzően kooperatív vagy alloszteriás fehérjék (enzimek) működésén alapulnak.
- *Élő rendszerekben működő, tervezetten előállított szintetikus oszcillátorok:* a transzkripció szabályozására épülnek, ennek példája a periodikus fehérjetermelés genetikailag módosított kólibaktériumokban.

2. In vitro oszcillátorok

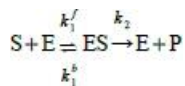
- *Természetes biológiai oszcillátorok in vitro másolatai:* erre példa szintén egy, a transzkripció szabályozására épülő rendszer, a cianobaktérium cirkádián oszcillátorának laboratóriumi másolata.
- *Szintetikus, tervezetten létrehozott in vitro biokémiai oszcillátorok,* ide tartoznak a szintetikus transzkripciós oszcillátorok, és a peroxidáz-oxidáz oszcillátor is ide sorolható

A továbbiakban ennek megfelelően tárgyaljuk a biokémiai oszcillátorokat. A bemutatott modellek megértéséhez célszerű igénybe venni Bard Ermentrout XPPAUT nevű ingyenesen elérhető programját (<http://www.math.pitt.edu/~bard/xpp/xpp.html>). A program használatához szükséges bemenő fájlok megtalálhatók txt és html formátumban, így az olvasó maga is megvizsgálhatja azok dinamikai viselkedését.

2.1. Enzimkinetika és génszabályozás

A biokémiai reakciók egyik alapvető sajátossága, hogy azok szinte kivétel nélkül enzim katalizálta folyamatok. Az enzimek fehérjék, amelyek általában nagyon kis koncentrációban vannak jelen, de az általuk katalizált reakció sebességét jelentősen, annak 10^3 - 10^{12} -szeresére is képesek felgyorsítani. Az enzimek rendkívül specifikusan működnek, azaz csak néhány kémiaiul hasonló molekulát (szubsztrátot) képesek megkötni, majd ezek átalakulását felgyorsítani. Az enzimek aktivitását egyéb molekulák jelenléte befolyásolhatja, ami lehetőséget teremt működésük szabályozására is, így az adott biológiai funkció szempontjából alkalmas pillanatban be- vagy kikapcsolhatóak. Az enzimkinetikából itt csak a továbbiak szempontjából fontos elemeket foglaljuk röviden össze. A téma részletesebb kifejtése megtalálható például a következő könyvekben: Marangoni (John Wiley&Sons 2003) és Sauro (Ambrosius Publishing 2011).

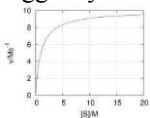
A klasszikus *Michaelis-Menten* kép szerint egy enzim katalizálta reakció mechanizmusa a következő egyszerű sémával írható le:



ahol S a szubsztrátot, E az enzimet, ES az enzim-szubsztrát komplexet, P a reakció termékét jelenti. A reakció bruttó sebessége ($v = d[P]/dt$) a szokásos kvázi-stacionárius közelítést alkalmazva a következőképpen adható meg:

$$v = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]}$$

ahol $V_{max} = k_2([E] + [ES])$ és $K_m = (k_1^b + k_2)/k_1^f$. A reakció sebességét a szubsztrát koncentrációjának függvényében ábrázolva telítési görbét kapunk (7.1. ábra).



7.1. ábra. Michaelis-Menten kinetikára jellemző telítési görbe.

Nemlineáris dinamikai szempontból fontos kérdés, hogy milyen módon jöhetnek létre visszacsatolások enzimkatalizálta reakciókban. Számos enzim oligomer formában létezik, ami azt jelenti hogy több katalitikus aktivitással bíró alegységből épül fel. Amennyiben az egyes alegységek aktivitása független egymástól akkor azok kinetikai viselkedése a Michaelis-Menten egyenlettel írható le. A *kooperatív enzimekben* azonban a szubsztrát megkötődése az egyik alegységen olyan strukturális változásokat idéz elő, ami befolyásolja a többi alegység szubsztrátmegkötő képességét. Ez a hatás lehet pozitív illetve negatív irányú is. A kooperativitás jellemzésére a Hill-kitevőt szokás használni:

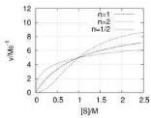
$$n = \frac{d \log(\phi/(1-\phi))}{d \log([S])}$$

ahol ϕ a betöltött és az összes kötőhelyek számának aránya, $[S]$ pedig a szubsztrát koncentrációja. Amennyiben $n = 1$, akkor nincs kooperativitás, ha $n < 1$ vagy $n > 1$, akkor negatív vagy pozitív kooperativitásról beszélünk. A kooperatív enzimkinetika a *Hill-egyenlettel* írható le:

$$v = \frac{V_{\max} [S]^n}{K_H + [S]^n}$$

Az egyenletben szereplő K_H a szubsztrát-enzim komplex disszociációs állandója.

A 7.2. ábra a Hill-egyenlet által leírt kinetikai görbéket mutatja. Fontos, hogy a pozitív kooperativitás szigmoid lefutású görbét ad.

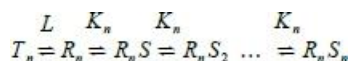


7.2. ábra. A Hill-egyenletnek megfelelő kinetikai görbék. Az $n = 1$ eset a Michaelis- Menten egyenletnek felel meg. Az $n = 2$ a pozitív kooperativitást, az $n = 1/2$ a negatív kooperativitást mutató görbét szemlélteti.

A kooperativitás leírására több modellt is kidolgoztak. A Monod-Wyman- Changeux [10] által javasolt leírásánál a következő feltevésekből indulunk ki:

1. Az enzim alegységekből épül fel. Egy alegység egy szubsztrát molekulát képes megkötni.
2. Minden alegység két konformációval rendelkezik: az egyik az R (relaxed) konformáció, ez nagy szubsztrát megkötő és katalitikus aktivitással rendelkezik (K_R), a másik a T (tensed) konformáció amely kis szubsztrát megkötő és katalitikus aktivitással rendelkezik (K_T).
3. Az enzim összes alegysége egyszerre csak az egyik (R vagy T) állapotban lehet, ezek egyensúlyban vannak, a megfelelő egyensúlyi állandó: $L = [T_n]/[R_n]$ (n a promoter alegységek száma).
4. A szubsztrát megkötő képesség csak az aktuális alegység állapotától függ, nem számít a többi alegység állapota.
5. Az enzimreakció sebessége arányos a kötőhelyek betöltöttségével: $\phi =$ betöltött kötőhelyek száma/összes kötőhelyek száma.

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a szubsztrátum csak az R állapotban kötődik meg. Ekkor a modellünk a következőképpen ábrázolható:

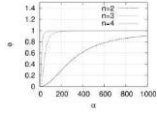


Az irodalomban elterjedt módon a következő jelöléseket vezetjük be: α a normalizált szubsztrát koncentráció ($\alpha = [S]/K_R$). A kooperatív enzim által katalizált reakció nettó sebessége így a következő kifejezéssel adható meg [10]:

$$v = V_{\max} \phi$$

$$\phi = \frac{\alpha(1+\alpha)^{n-1}}{L+(1+\alpha)^n}$$

ahol n az alegységek száma, ϕ pedig a kötőhelyek relatív betöltöttségét adja meg. A 7.3. ábra ϕ függvény lefutását mutatja be különböző n értékeknél.



7.3. ábra. A kötőhelyek relatív betöltöttségének változása a szubsztrátum koncentráció függvényében, különböző számú alegység esetén, ha a szubsztrátum csak az R állapotban kötődik meg.

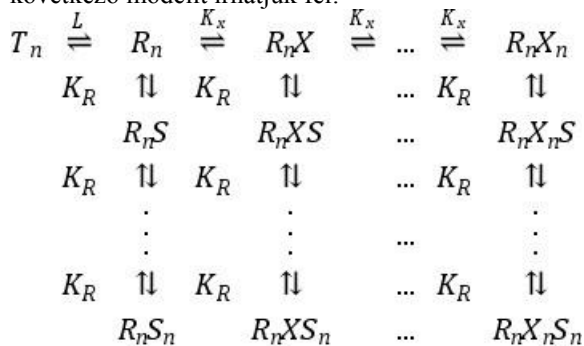
Amennyiben figyelembe kívánjuk venni a szubsztrát megkötődését mindkét állapotban, a 7.8 egyenletet kell használnunk:

$$\phi = \frac{Lc\alpha(1+c\alpha)^n + \alpha(1+\alpha)^{n-1}}{L(1+c\alpha)^n + (1+\alpha)^n}$$

ahol c a ligandumkötő affinitások aránya ($c=K_R/K_T$).

Az enzimaktivitásra hatással lehet az úgynevezett effektor molekulák a katalitikus régió kívül történő megkötődése is, ezt nevezzük alloszterikus hatásnak. Az alloszterikus hatás lehet pozitív (aktiváció) és negatív (inhibíció) egyaránt. Az alloszterikus enzimek fontos szerepet játszanak a biokémiai folyamatok szabályozásában, ezért gyakran a reakciólánc elején vagy a mechanizmus elágazási pontjaiban találhatók meg. Az alloszterikus enzimműködés nem írható le a Michaelis–Menten egyenlettel, ugyanis a reakciósebességet a szubsztrátumkoncentráció függvényében ábrázolva jellemzően szigmoid alakú görbét kapunk.

A kooperativitásnál bemutatott Monod-Wyman-Changeux modellt alkalmazható az alloszterikus hatás leírására is. Feltételezve, hogy a szubsztrátum (S) és az effektor (X) is csak az enzim alegység R állapotában kötődik, a következő modellt írhatjuk fel:



Amennyiben az effektor (X) aktivátor, a 7.9. egyenlettel írható le a fenti sémának megfelelő reakció kinetikája:

$$v = V_{\max} \phi$$

$$\phi = \frac{\alpha(1+\alpha)(1+\gamma)^2}{L+(1+\alpha)^2(1+\gamma)^2}$$

ahol $\gamma = [X]/K_x$.

Az általános képlet, amelyben figyelembe veszi a szubsztrát megkötődését mindkét állapotban és egy aktivátor és egy inhibitor jelenlétét is, így adható meg:

$$\phi = \frac{L'c\alpha(1+c\alpha)^n + \alpha(1+\alpha)^{n-1}}{L'(1+c\alpha)^n + (1+\alpha)^n}$$

ahol I inhibitor molekula kötődési állandója (K_I) és a A aktivátor molekula kötődési állandója (K_A), a normalizált inhibitor és aktivátor koncentrációk $\beta = [I]/K_I$, $\gamma = [A]/K_A$ és a $L' = L(1+\beta)^n/(1+\gamma)^n$.

Az enzimkatalizálta reakciókhoz hasonlóan érdekesek a *transzkripció szabályozására* épülő dinamikai rendszerek. A fehérjeszintézis során a DNS génjeiben tárolt információ először átíródik a mRNS-re (transzkripció), amiről, mint egy tervrajzról legyártható a fehérje (transzláció). A transzkripció elsődleges szabályozása a transzkripciós faktorok (TF) által történik, ezek maguk is fehérjék. A transzkripciós faktorok a DNS-hez kötődve indukálhatják, vagy éppen gátolhatják a gén átírását, végső soron az adott fehérje termelődését (7.4. ábra). Ez arra is lehetőséget ad, hogy egy fehérje saját termelődését szabályozza. A transzkripciós faktorok nem génspecifikusak, és sok esetben dimer vagy tetramer formában kötődnek meg.



7.4. ábra. A transzkripciós szabályozás sematikus ábrázolása.

A folyamat kinetikája a következő 7.12. általános egyenlettel írható le, amely az mRNS szintézisét és degradációját tartalmazza:

$$\frac{d[mRNS]}{dt} = v_{szintézis}([TF]_1 \dots [TF]_i) - v_{degradáció}$$

A $v_{szintézis}([TF]_1 \dots [TF]_i)$ általában nemlineáris függvény. A következő lépés, azaz mRNS-ről történő fehérjeszintézis sebessége viszont jellemzően lineáris függvénye az mRNS koncentrációjának.

Kinetikai szempontból a helyzet az enzimkatalízishez hasonlít, hiszen egy előegyensúly, a transzkripciós faktor megkötődése indítja be a további lépéseket. Egyetlen, aktivátorként ható transzkripciós faktor hatását feltételezve a mRNS szintézisének sebessége a következő képlettel adható meg:

$$v_{szintézis} = V_{max} \frac{[TF]}{K + [TF]}$$

Amennyiben a transzkripciós faktor több alegységből áll, azaz dimerként, trimerként stb. kötődik meg, formailag a Hill-egyenlethez jutunk:

$$v_{szintézis} = V_{max} \frac{[TF]^n}{K^n + [TF]^n}$$

ahol K a mikroszkopikus disszociációs állandó (összevetve a 7.4.). egyenlettel $K^n = K_H$). Egy inhibitoroként működő transzkripciós faktor (represszor) hatása pedig a következő módon írható le:

$$v_{szintézis} = V_{max} \frac{1}{K^n + [TF]^n}$$

Amint ebből a rövid összefoglalóból látható, a biokémiai reakciók minden olyan tulajdonsággal (nemlinearitás, visszacsatolások) rendelkezhetnek, ami gazdag dinamikai viselkedés kialakulásához vezethet.

2.2. A biokémiai oszcillátorok működésének alapelvei

A kémiai és biokémiai oszcillátorok működésének alapelvei megegyeznek, azok működése a mechanizmusban lévő pozitív és negatív visszacsatolásokra vezethető vissza. Matematikai értelemben a visszacsatolás a rendszer ($dx_i/dt = f_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$, ahol $i=1, \dots, n$) Jacobi mátrixának ($\mathbf{J}=[a_{ij}]$, ahol $a_{ij} = \partial f_i / \partial x_j$) elemeiből összeálló nem-nulla értékű készletet jelenti: $a_{ij} a_{jk} a_{ki} \dots a_{m_i} \neq 0$. A visszacsatolások jellemző típusai a következő módon osztályozhatók:

1. direkt autokatalízis, x_i saját termelődését gyorsítja vagy sajátinhibíció, x_i saját fogyását lassítja: $a_{ii} > 0$
2. indirekt autokatalízis, x_i aktiválja x_j -t és x_j aktiválja x_i : $a_{ij} > 0, a_{ji} > 0$ így $a_{ij}a_{ji} > 0$.
3. pozitív visszacsatolás két negatív csatolás eredményeként (keresztinhibíció), x_i inhibitora x_j -nek és x_j inhibitora x_i -nek: $a_{ij} < 0, a_{ji} < 0$ így $a_{ij}a_{ji} > 0$
4. két komponensű negatív visszacsatolás (autoinhibíció), x_i aktivátora x_j -nek és x_j inhibitora x_i -nek: $a_{ij} > 0, a_{ji} < 0$ így $a_{ij}a_{ji} < 0$
5. több komponensű negatív visszacsatolás, például x_i aktivátora x_j -nek, x_j aktivátora x_k -nak és x_k inhibitora x_i -nek: $a_{ij} > 0, a_{jk} > 0, a_{ki} < 0$ így $a_{ij}a_{ki} < 0$

6. több komponensű pozitív visszacsatolás: $a_{ij}a_{jk}a_{ki} \dots a_{mi} > 0$

A szerves kémiai oszcillátorok működését leíró modellekben általában nemlineáris kinetikájú pozitív visszacsatolás található, amit leggyakrabban direkt autokatalízis hoz létre (1. típus). A biokémiai oszcillátorokra kevésbé jellemző a direkt autokatalízis. Ezekben a rendszerekben a pozitív visszacsatolás áttételesen jön létre (2. és 3. típus), azonban Novák és Tyson a biokémiai oszcillátorok elemzése során [11] rámutatott, hogy az ezeknek a rendszereknek a működése jellemzően valamilyen *késleltetett, nemlineáris negatív visszacsatolásra* épül (4. és 5. típus). A késleltetést létrehozhatja egy lassú fizikai folyamat, egy hosszú reakciólánc, vagy, és ez a jellemzőbb, egy pozitív visszacsatolás a mechanizmusban. Fontos feltétel, hogy kinetikai egyenletek kellően nemlineárisnak legyenek, továbbá, hogy az egymással versengő folyamatok időskálái megfelelően legyenek hangolva.

A késleltetett, nemlineáris negatív visszacsatolás működésére mutat rá a következő modell. Goodwin [12] 1966-ban a baktériumok periodikus fehérjeszintézisének elírására javasolt egy egyszerű mechanizmust, amelyben egy fehérje elnyomja a saját transzkripcióját (7.5. ábra).



7.5. ábra. A Goodwin modell késleltetett változatának sematikus ábrája.

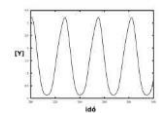
A modell itt használt változatában egyetlen változót tartalmaz, a fehérje (Y) koncentrációját. A kinetikai egyenletben a fehérje szintézise és a degradáció jelenik meg. A fehérje szintézis sebességi egyenletében Y egy τ idővel korábbi koncentrációja szerepel, és sebessége függ egy transzkripciós faktor (TF) koncentrációjától. A p kitevő arra utal, hogy a fehérje monomerként, dimerként vagy trimerként stb. kötődik a DNS-hez. A degradáció egy enzim (E_r a teljes enzim koncentráció) katalizálta folyamat, amely Michaelis–Menten kinetikát követ.

$$v_{\text{szintézis}} = k_1 [TF] \frac{K_d^p}{K_d^p + [Y(t-\tau)]^p}$$

$$v_{\text{degradáció}} = k_2 [E]_T \frac{[Y(t)]}{K_m + [Y(t)]}$$

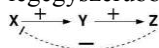
$$\frac{d[Y]}{dt} = v_{\text{szintézis}} - v_{\text{degradáció}}$$

A $[Y(t-\tau)]$ tag megjelenésével úgynevezett késleltetett differenciálegyenletet kapunk, ami akár egy változó esetén is mutathat oszcillációt (7.6. ábra). Oszcilláció kialakuláshoz az szükséges, hogy a késleltetés időskálája hosszabb legyen mint a degradációé ($\tau > K_d/k_2E_r$) és az egyenletek kellően nemlineárisak legyenek (p és K_m elegendően nagy).



7.6. ábra. Oszcilláció a késleltetett, nemlineáris negatív visszacsatolást tartalmazó modellben. Paraméterek: $k_1=1$, $[TF]=1$, $K_d=1$, $p=2$, $\tau=10$, $k_2=1$, $[E]_T=1$ és $K_m=1$.

Novák és Tyson elemzésében megmutatta, hogy a késleltetés létrejöhet az által, hogy a negatív visszacsatolás nem direkt módon, hanem több komponensen keresztül jön létre, illetve pozitív és negatív visszacsatolások kapcsolódásával. Cikkükben három olyan alapvető hálózati struktúrát írnak le, amely oszcilláció kialakulásához vezet. Az első osztály a késleltetett negatív visszacsatolásoké, ez egyetlen kapcsolódási kört tartalmaz, legalább három komponenssel, amelyek pozitív (\rightarrow jel) és negatív (\dashv jel) csatolásokkal kapcsolódnak. Fontos, hogy a negatív csatolások száma páratlan legyen és az is, hogy ebben a sémában nincs pozitív visszacsatolás, ennek legegyszerűbb formája a 7.7. ábrán látható módon ábrázolható.



7.7. ábra. Oszcillációs mechanizmus késleltetett negatív visszacsatolással.

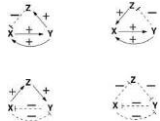
Ilyen módon működnek például a gyümölcslegyek cirkádián oszcillációját leíró modellek.

A második osztály, a felerősített negatív visszacsatolásoké (7.8. ábra). Ebben az esetben a felerősítést egy pozitív visszacsatolás adja, amelynek jelenléte bistabilitás megjelenéséhez vezet. Az ide vonatkozó sémákban X az aktivátort, Y az inhibitorot, Z a pozitív visszacsatolást létrehozó komponenszt jelöli. A felerősítés egyaránt hathat az aktivátoron vagy az inhibitoron. Az ábrán a pozitív visszacsatolást két pozitív csatolás hozza létre Z-n keresztül, ugyanerre jutunk, ha a két csatolás előjelét negatívra változtatjuk. Ezt a sémát követik egyes sejtosztódást leíró modellek.



7.8. ábra. Oscillációs mechanizmusok felerősített negatív visszacsatolással.

A harmadik osztály az inkohereensen felerősített negatív visszacsatolásoké (7.9. ábra). Ezekben egy két komponenszt (X és Y) tartalmazó pozitív visszacsatolás bele van ágyazva egy három komponenszt (X, Y és Z) tartalmazó negatív visszacsatolásba. Ismét fontos megjegyezni, hogy a pozitív visszacsatolás jelenléte bistabilitáshoz is vezet. Ilyen sémát követnek többek között a glikolitikus és a cAMP oszcillációk modelljei.



7.9. ábra. Oscillációs mechanizmusok inkohereensen felerősített negatív visszacsatolással.

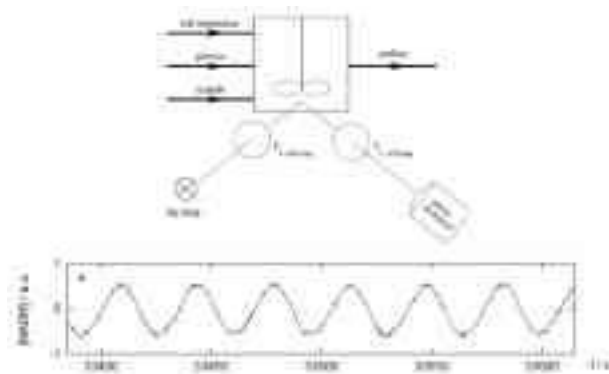
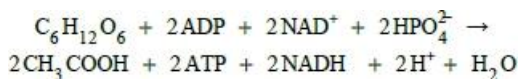
Fontos megjegyezni, hogy az említett hálózati struktúrák ugyan megadják a kellő alapot az oszcilláció kialakulásához, de ugyanilyen fontos a mögöttes kinetikai egyenletek nemlinearitása és az időskálák egymáshoz való viszonya is.

2.3. In vivo biokémiai oszcillátorok

Ebben a fejezetben négy természetes rendszerrel ismerkedünk meg, ezek a glikolitikus oszcilláció, a *Dictyostelium discoideum* periodikus cAMP szintézise, az intracelluláris Ca^{2+} oszcilláció és az eukarióta sejtciklus.

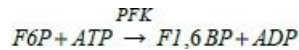
2.3.1. Glikolitikus oszcilláció

A glikolitikus oszcilláció a periodikus biokémiai folyamatok egyik régen ismert példája (7.10. ábra). Érdekes, bár nyilvánvalóan véletlen, hogy megismerésének története időben szinte párhuzamosan futott a BZ-reakcióéval. Duyens és Ames [13] 1957-ben publikálta élesztő sejteken végzett kísérleteit, miszerint glikolízis egyik köztiterméke, a NADH csillapított oszcillációt mutat. A következő évtizedben már hosszantartó oszcillációt is sikerült fenntartani élesztő sejtekkel illetve sejt extraktumokkal végzett kísérletekben. Az is hamar világossá vált, hogy az intermedierek (pl. NADH, hexózok) azonos frekvenciával, de fáziseltolódással oszcillálnak. 1967-ben sikerült egyetlen sejtben is észlelni ezt a jelenséget [14]. Fontos megfigyelés volt, hogy jól kevert sejtszuszpenzióban az egyes sejtek oszcillációja gyorsan szinkronizálódik. A kísérleti eredmények hatására már az 1970-es évek elejére sikerült az oszcillációért felelős mechanizmust megtalálni a glikolízis folyamatán belül [15]. A glikolízis során egy molekula glükóz két molekula piroszőlősavvá oxidálódik:



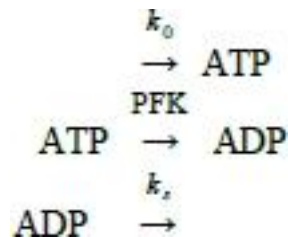
7.10. ábra. A glikolitikus oszcilláció vizsgálatára alkalmas nyitott reaktor és a mérhető csillapítatlan NADH oszcilláció. (Forrás: Sune Dano Glycolytic Oscillations in Yeast Cells (master thesis, 1999, University of Copenhagen), a szerző engedélyével).

A folyamat során nagy energiájú molekulák (ATP és NADH) keletkeznek, a termelődő piroszőlősav szükséges a citrátciklus számára, köztitermékei pedig részt vesznek egyéb anyagcsere-folyamatokban. Szinte minden élőlényben megtalálható ez az ősi anyagcsere-folyamat. A szabályozásért három enzim a felelős ezek a hexokináz, a foszfofrukto kináz (PFK) és a piruvát kináz, melyek között a PFK szerepe kiemelkedő. Ez az enzim katalizálja fruktóz-6-foszfát fruktóz-1,6-bifoszfáttá alakítását.



A PFK négy alegységből felépülő, alloszteriás enzim, melynek működését számos effektor befolyásolja. Pozitív alloszterikus hatást fejt ki az ADP, az AMP és a fruktóz-2,6-bifoszfát (F2,6BP), negatív hatást pedig az ATP, a H^+ és a citrát. A szabályozásban betöltött szerepe szerint tehát a PFK „éhezés” során aktiválódik, energiabőség idején pedig gátlódik.

A glikolitikus oszcilláció kialakulásának magyarázatában a PFK enzim a kulcsszereplő. Első közelítésként, Goldbeter és munkatársainak elképzelését követve, egy egyszubsztrátumos, a termék által aktivált (azaz a termék egy pozitív effektor) alloszterikus enzimreakcióval írjuk le a glikolízisnek ezt a kulcslépését. Ugyan a PFK valós működése ennél bonyolultabb (két szubsztrátumos enzim, számos effektorral), de a kísérleti eredmények is azt mutatták, hogy az ATP-ADP páros fontosabb, mint az F6P-F1,6BP és a szabályozásban kiemelkedő szerepe van az ADP-nek. A modell két változójaként tehát az ATP-t és az ADP-t választjuk. Három reakciót használunk, az első a szubsztrát betáplálása, a második az enzim katalizált folyamat, a harmadik pedig a termék továbbalakulása.



Az enzimiről feltételezzük, hogy dimer, a szubsztrát (ATP) csak a nagy katalitikus aktivitással rendelkező (R) állapotban kötődik meg és a termék (ADP) pozitív alloszterikus hatást fejt rá ki (pozitív visszacsatolás). Így az enzimreakció (7.22.) kinetikája a következő módon írható le:

$$v = V_{max} \phi$$

$$\phi = \frac{\alpha(1+\alpha)(1+\gamma)^2}{L + (1+\alpha)^2(1+\gamma)^2}$$

ahol $\alpha = [ATP]/K_{ATP}$, K_{ATP} az ATP-nek az enzimhez történő megkötődésére jellemző állandó, $\gamma = [ADP]/K_{ADP}$, $L = [ATP_i]/[ATP_R]$. Bevezetjük továbbá a $v = k_0/K_{ATP}$, $\sigma = V_{max}/K_{ATP}$, $q = K_{ATP}/K_{ADP}$ dimenziómentes változókat. A glikolízis egyszerű, Goldbeter-féle modellje ezek után a következő formában írható le:

$$\frac{d\alpha}{dt} = v - \sigma\phi$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = q\sigma\phi - k_s\gamma$$

Vizsgáljuk meg, hogy milyen dinamikai viselkedést mutat ez a kétváltozós modell. Amint azt a korábbi fejezetek során megtanultuk, ehhez a fázissík analízisét kell elvégeznünk. A rendszer nulla-vonalait ($da/dt=0$ és $d\gamma/dt=0$) az alábbi képletek írják le:

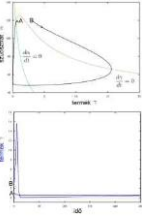
$$v = \sigma\phi; \quad \gamma = \frac{q\sigma}{k_s}\phi$$

A nulla-vonalak metszéspontja megadja a stacionárius megoldást, amely a 7.27. egyenletek segítségével kereshető meg:

$$\gamma_0 = qv/k_s$$

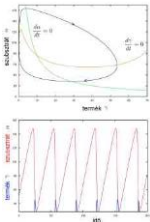
$$v = \sigma \phi(\alpha_0, \gamma_0)$$

Ennek a rendszernek mindig csak egyetlen stacionárius pontja van, tehát nem mutat bistabilitást. Kontrollparaméterként használjuk a szubsztrát betáplálásának sebességét (v), a többi paraméter értékét pedig rögzítjük: $\sigma=80 \text{ s}^{-1}$, $q=1$, $k_s=1 \text{ s}^{-1}$ és $L=5 \cdot 10^6$.



7.11. ábra. Gerjeszthetőség a glikolitikus oszcilláció Goldbeter modelljében. Paraméterek: $v=0.5 \text{ s}^{-1}$, $\sigma=80 \text{ s}^{-1}$, $q=1$, $k_s=1 \text{ s}^{-1}$ és $L=5 \cdot 10^6$.

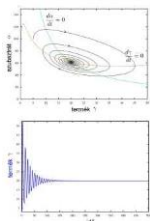
Elsőként vizsgáljuk a $v=0.5 \text{ s}^{-1}$ esetet (7.11. ábra). Ekkor a stacionárius pont a termék nullavonalának ($dy/dt=0$) a pozitív meredekségű szakaszára esik. A stacionárius pont stabil, azonban a rendszer perturbációkkal szembeni viselkedése függ a perturbáció nagyságától. A stacionárius pont helye a vizsgált esetekben a ($\gamma_0=0.5$, $\alpha_0=177.7$) pont. Két perturbációt hajtunk végre, az A-val jelölt esetben a ($\gamma=1.0$, $\alpha=120$) pontba, a B-vel jelölt esetben a ($\gamma=3.0$, $\alpha=120$) pontba mozdítjuk ki a rendszert. Az A pontba történő perturbációt követően exponenciálisan csökkenő módon jut vissza a rendszer a stacionárius pontba. A B pontba történő perturbációt követően a rendszer előbb eltávolodik a stacionárius ponttól, majd és egy nagy kört megtéve jut vissza a stacionárius pontba. A rendszer tehát gerjeszthetőséget mutat.



7.12. ábra. Határciklusos oszcilláció a glikolitikus oszcilláció Goldbeter modelljében. Paraméterek: $v=10 \text{ s}^{-1}$, $\sigma=80 \text{ s}^{-1}$, $q=1$, $k_s=1 \text{ s}^{-1}$ és $L=5 \cdot 10^6$.

Növeljük meg a kontrollparaméter értékét úgy, hogy a stacionárius pont a termék nulla-vonalának ($dy/dt=0$) negatív meredekségű szakaszára kerüljön, pl. $v=10 \text{ s}^{-1}$ (7.12. ábra). Megmutatható, hogy ha a termék nulla-vonalának meredeksége a stacionárius pontban ($(da/dy)_0$) kisebb mint $-1/q$, azaz kellőképpen negatív, akkor a stacionárius pont instabil. Az instabil stacionárius pont körül stabil határciklus jön létre, Hopf-bifurkációval.

Tovább növelve a kontrollparaméter értékét a stacionárius pont termék nullavonalának kevésbé meredek szakaszára kerül és stabillá válik, pl. $v=20 \text{ s}^{-1}$ (7.13. ábra). A bemutatott példán látható, hogy kimozdítva a rendszert a stacionárius pontból tranziens oszcilláción keresztül tér oda vissza, azaz a stacionárius pont stabil fókusz.



7.13. ábra. Stabil fókusz a glikolitikus oszcilláció Goldbeter modelljében. Paraméterek: $v=20 \text{ s}^{-1}$, $\sigma=80 \text{ s}^{-1}$, $q=1$, $k_s=1 \text{ s}^{-1}$ és $L=5 \cdot 10^6$.

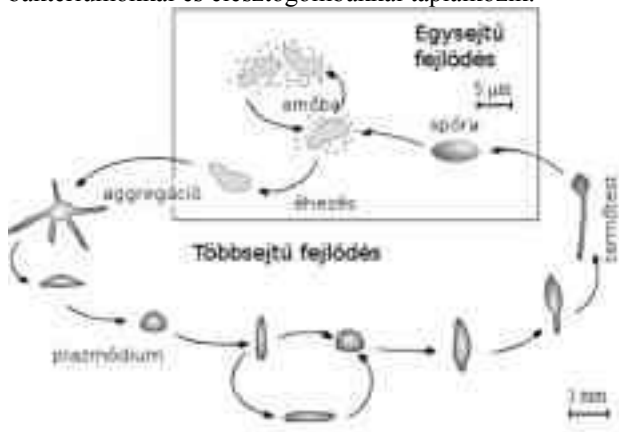
Ez a rendkívül egyszerű modell alkalmas a glikolitikus oszcilláció kvalitatív és megfelelő paramétereket választva akár kvantitatív modellezésére is. A szimulációkban kapott periódusidő, amplitúdó, a PFK

aktivitásának változása mind jó egyezést mutat a kísérletekkel. Van azonban egy fontos, meg nem válaszolt kérdés a glikolitikus oszcilláció kapcsán, ez pedig az, hogy mi is annak biológiai funkciója, ha van egyáltalán, vagy kell-e lennie egyáltalán ilyennek? Az önmagában nem meglepő, hogy egy összetett kémiai folyamatokat tartalmazó, nyitott, nemegyensúlyi rendszerben, amely pozitív és negatív visszacsatolásokat is tartalmaz (hiszen ezeken keresztül szabályozható a működés) oszcilláció és más dinamikai jelenségek alakulhatnak ki. A kérdés az, hogy a glikolízis periodikus működésének van-e életteni szerepe, vagy csak egy melléktermék (a biokémiai rendszerek komplexitásának szükségszerű velejárója)? Arra ma nincs egyértelmű válasz. Az egyik legtöbbet emlegetett feltevés szerint a glikolitikus oszcilláció szabályzó szerepet tölthet be a hasnyálmirigy periodikus inzulin termelésében [1].

2.3.2. *Dictyostelium discoideum* periodikus cAMP szintézise

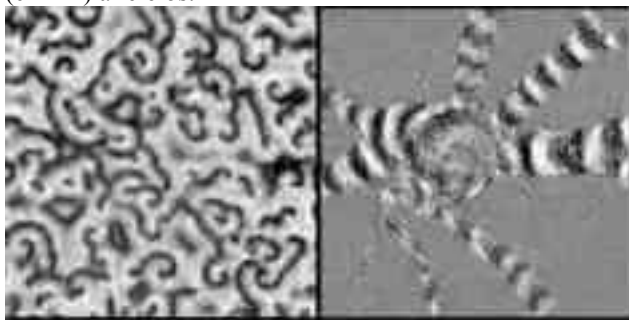
A *Dictyostelium discoideum* nyálkagomba egy, az egysejtű és többsejtű állapotok között változó életciklust mutató élőlény.

A nyálkagombák életük első, vegetatív fázisában önálló, egysejtű amöbáként élnek. Tápanyaghiánykor egy lazább nyálkakolonniává húzódnak össze (plazmódium), amelyben az egyes amöbák megtartják önállóságukat. A ciklus végén kialakul a meghatározott struktúrát mutató termőtest, amely spórákat bocsájt ki magából, ezekből indul újra a ciklus (7.14. ábra). A *Dictyostelium discoideum* nedves talajon, trágyában, komposztban él, baktériumokkal és élesztőgombákkal táplálkozik.



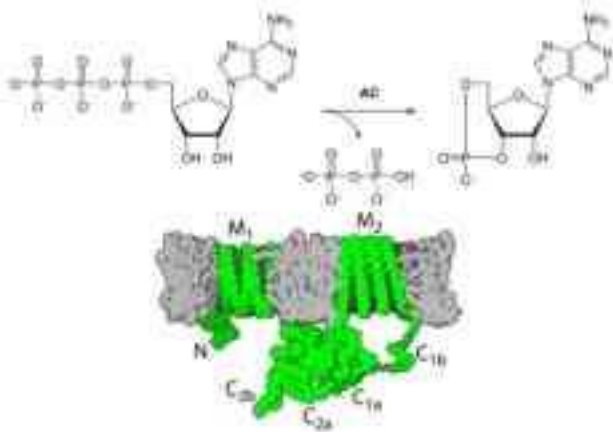
7.14. ábra. *Dictyostelium discoideum* életciklusa (forrás: Wikipédia)

A nyálkagomba életciklusának tápanyaghiányos szakaszában történő aggregáció periodikusan megy végbe. Ez a jelenség szemmel látható mintázatok kialakulásához vezet (7.15. ábra). Hátterében az áll, hogy egyes sejtek periodikusan kémiai jeleket bocsájtanak ki, a környező sejtek erre válaszolva elindulnak a jelet küldő centrum felé, miközben maguk is tovább közvetítik a jelet. A kémiai jelátvitelért a ciklikus adenzin-monofoszfát (cAMP) a felelős.



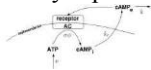
7.15. ábra. *Dictyostelium discoideum* által kibocsájtott cAMP hullámok (fekete területek) és az aggregációs plazmódium kialakulása. (forrás: http://www.personal.dundee.ac.uk/~cjweijer/dictyweb/cell_cell_signalling.htm)

A cAMP ATP-ből keletkezik, a folyamatot az adenilát-cikláz (AC) enzim katalizálja (7.16. ábra). Ez egy kulcsfontosságú szabályzó enzim, ami a legtöbb sejtben megtalálható, a sejtmembránhoz kötődik.



7.16. ábra. A cAMP szintézise és az adenilát cikláz enzim (M_1 , M_2). (forrás: Wikipédia)

A továbbiakban két fontos biológiai funkció, a periodikus cAMP termelés és a cAMP jelek közvetítésének dinamikai hátterét vizsgáljuk. A folyamat lényegének megértéséhez megint egy egyszerű modellt választunk. A modellben feltételezzük, hogy az extracelluláris cAMP egy membrán receptorhoz kötődve aktiválja az AC enzimet. Az intracellulárisan termelődő cAMP a sejtmembránom kívülre kerülve pedig hidrolizálódik a foszfordiészteráz hatására. Három változót vezetünk be, ezek az intracelluláris ATP (α), az intracelluláris cAMP (β) és az extracelluláris cAMP (γ). Az AC enzimről feltételezzük, hogy két alegységből álló alloszteriás enzim, amelyre pozitív effektorként hat az extracelluláris cAMP (7.17. ábra).



7.17. ábra. *Dictyostelium discoideum* periodikus cAMP szintézisének modellje.

A dinamikai viselkedést leíró egyenletrendszer a következő formában írható fel [16]:

$$\begin{aligned}\frac{d\alpha}{dt} &= v - \sigma\phi \\ \frac{d\beta}{dt} &= q\sigma\phi - k_t \\ \frac{d\gamma}{dt} &= \frac{k_r\beta}{h} - k\gamma \\ \phi &= \frac{\alpha(1+\alpha)(1+\gamma)^2}{L+(1+\alpha)^2(1+\gamma)^2}\end{aligned}$$

ahol v az ATP szintézis sebessége, σ az AC enzim katalizálta reakció maximális sebessége, L az alloszterikus konstans, $q=K_m/K_p$, ahol K_m a szubsztrát (ATP), K_p az extracelluláris cAMP megkötődésének egyensúlyi állandója, a k_t a sejtmembránon keresztüli transzportfolyamat sebességi állandója, k a hidrolízis sebességi állandója, h egy hígulási faktor (az extracelluláris és az intracelluláris térfogat aránya). Kvázistacionárius közelítést alkalmazva az intracelluláris cAMP-re (β) a modell kétváltozósá redukálható:

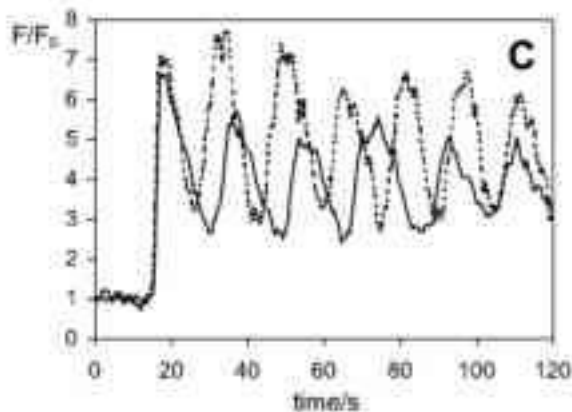
$$\begin{aligned}\beta &= \frac{q\sigma\phi}{k_t} \\ \frac{d\alpha}{dt} &= v - \sigma\phi \\ \frac{d\gamma}{dt} &= \frac{q\sigma\phi}{h} - k\gamma\end{aligned}$$

Ez az egyenletrendszer formailag megegyezik a glikolízisnél tanulmányozott kétváltozós modellel (24-25), amelynek dinamikai viselkedését már megvizsgáltuk. Láttuk, hogy a v paraméter értékétől függően a rendszer gerjeszthetőséget és határciklusos oszcillációt is mutat. Az oszcilláció eredményezi a periodikus cAMP jeleket,

a gerjeszthető állapotban lévő sejtek pedig alkalmasak a küszöbértéket meghaladó jelek felerősítésére, továbbítására. Képzeljünk el egy sorozatot gerjeszthető állapotban lévő sejtekből. Az első sejt kibocsájt egy cAMP jelet, amely elérve a másodikat gerjeszti azt, így az is ad egy jelet. A második sejt által kibocsájtott cAMP diffúzióval terjed a tér minden irányába, részben vissza az első, részben előre a következő sejtek felé, amelyek azt továbbadják. Ilyen módon létrejön egy egyirányú jelátadás. Azért csak egyirányú, mert a második sejt által termelt cAMP részben ugyan az első sejt felé diffundál, de az nem képes válaszolni erre a jelre, hiszen a gerjeszthető rendszerekre jellemző módon a jel kibocsájtását követően kell egy meghatározott idő, amíg a rendszer visszatér az eredeti stacionárius állapotba. Így az egyes sejtek gerjeszthetősége kémiai hullámként megjelenő jeltovábbítást eredményez. Ezek a térben periodikus jelek az életciklus egy következő szakaszában aztán sejtmozgást indukálnak. Az aggregáció kvalitatív leírásához a következőket kell figyelembe venni: (a) minden sejt képes felfogni a cAMP koncentráció gradiensét és mozogni a növekvő cAMP koncentráció irányába; (b) egy hosszú ideig tartó cAMP jel csökkenti a sejtek cAMP gradiens érzékelő képességét; (c) amint a sejtek kellőképpen közel kerülnek, összetapadnak. Ezekkel a feltételekkel a következőképpen írhatjuk le a sejtek egyirányú mozgását. Amint a sejt megérzi a közeledő cAMP hullámot, elindul annak irányába, elérve a cAMP jel maximumához leáll a cAMP gradiens érzékelése és a sejt mozgása is. Ez azért fontos, mert így a sejt nem mozdul el visszafelé, amikor a cAMP koncentráció csökkenni kezd a jel hátoldalán (azaz a gradiens iránya megfordul). Láthatjuk tehát, hogy az allosztériás enzimműködés okozta nemlineáris jelenségek valóban fontos szerepet töltenek be a *Dictyostelium discoideum* sejtek kémiai kommunikációjában.

2.3.3. Intracelluláris Ca^{2+} oszcilláció

Az előző részben megismert cAMP nem csak a nyálkagombák életműködésében játszik fontos szerepet, hanem ez a sejtek egyik általános jelátvivő molekulája. Maradva a jelátvitelnél, most az egyik legfontosabb oszcillációs sejtbiológiai jelenséget vizsgáljuk, ez a sejten belüli Ca^{2+} -ion oszcillációk kialakulása (7.18. ábra).



7.18. ábra. Fluoreszcencián detektált kalcium-ion oszcillációk. (Forrás: A. Visegrády, Zs. Lakos, L. Czimbalek, B. Somogyi Biophys. J. 2001 81 1398.)

Számos sejt felszíni receptor az inozitol-foszfolipid kaskádrendszerrel használja. Ez röviden összefoglalva úgy működik, hogy a receptor aktiválja a foszfolipáz-C enzimet, ami elhasítja a foszfatidil-inozitol-4,5-bifoszfátot (PIP_2) inozitol-1,4,5-triszfoszfátra (IP_3) és diacil-glicerinre (DG). Az IP_3 megnyitja a sejten belüli Ca^{2+} -raktárak csatornáit, ami a sejten belüli Ca^{2+} koncentráció megnövekedését okozza. A megnövekedett Ca^{2+} szint fontos szerepet játszik számos biokémiai folyamatban, például az izom-összehúzódban, a sejtmozgásban, a megtermékenyítés során vagy a sejtosztódásban. Már az 1980-as évek közepén megfigyelték, hogy a Ca^{2+} keresztüli jelátvitel számos esetben periodikus módon történik. Ez gyakran sejten belüli Ca^{2+} hullámok kialakulását és vándorlását jelenti. Az így létrehozott jelek dekódolásának módja még nem tisztázott, de valószínűsíthető, hogy az oszcilláció frekvenciája hordozhat információt (mint a frekvencia-modulált rádióadásnál).



7.19. ábra. A CICR mechanizmus sematikus ábrázolása

Az egyik gyakran használt mechanizmus a kalcium indukált kalcium kibocsájtás (calcium-induced calcium release, CICR) néven ismert (7.19. ábra). Ennek lényege, hogy a sejten belül megnövekedett Ca^{2+} szint indukálja

a kalcium-tárolók (endoplazmatikus retikulum, mitokondrium) csatornáinak megnyitását. A nem IP_3 érzékeny kalcium-ion tárolókból történő ki- illetve bepumpálás kooperativitást mutat. A CICR mechanizmusnak megfelelő egyszerű modell, melyben z és y a citoszolban illetve a tárolóban lévő Ca^{2+} koncentrációnak felel meg, a következőképpen írható fel [17]:

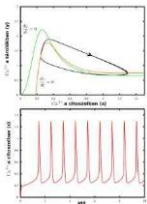
$$\frac{dz}{dt} = k_0 + k_1 - v_2 + v_3 + k_f y - kz$$

$$\frac{dy}{dt} = v_2 - v_3 - k_f y$$

$$v_2 = v_2^{max} \frac{z^n}{K_2^n + z^n}$$

$$v_3 = v_3^{max} \frac{y^m}{K_R^m + y^m} \times \frac{z^p}{K_A^p + z^p}$$

ahol k_0 és k az extracelluláris és az intracelluláris tér között történő Ca^{2+} transzport sebessége, k_1 a Ca^{2+} kibocsájtás sebessége az IP_3 érzékeny tárolóból, míg a v_2 és v_3 a Ca^{2+} transzport sebessége a nem IP_3 érzékeny tárolóba, illetve tárolókból, k_f a passzív Ca^{2+} kibocsájtás sebessége az utóbbi tárolóból. Fontos, hogy k_f nagysága az IP_3 koncentrációjától függ, azaz attól, hogy a receptort érte-e valamilyen aktiválás.



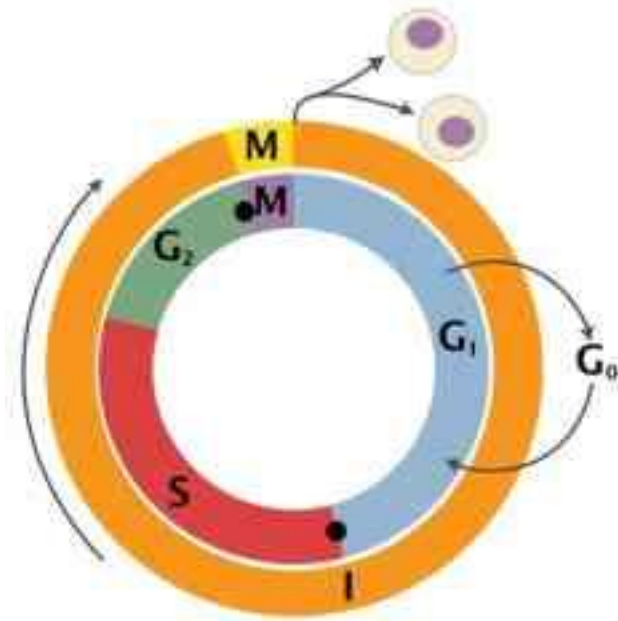
7.20. ábra. Oscilláció a CICR modellben. Paraméterek: $k_0=1$, $k=10$, $k_f=1$, $k_1=3$, $v_2^{max}=65$, $v_3^{max}=500$, $K_2=1$, $K_1=2$, $K_a=0.9$, $m=2$, $n=2$, $p=4$.

A CICR modellben kialakuló oszcillációkat a 7.20. ábra mutatja be.

A modellben fontos szerepet kap v_2 és v_3 kooperativitása. A kísérleti eredmények alapján a kooperativitásra jellemző kitevők jellemző értékei $n=m=2$ és $p=4$. Érdekes azonban megjegyezni, hogy még $n=m=p=1$ esetén is, azaz a kooperativitás nélkül is, képes oszcillációt mutatni a modell. Ez egy olyan határeset elvi lehetőségére mutat rá, amikor Michaelis–Menten jellegű kinetikát tartalmazó rendszer is képes határciklusos oszcillációra.

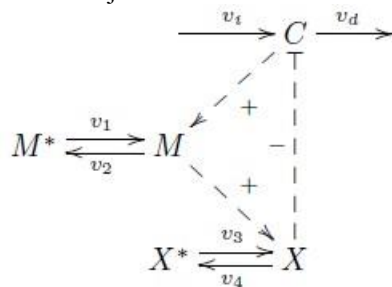
2.3.4. Az eukarióta sejtciklus dinamikája (mitotikus oszcillátor)

Az eukarióták sejtciklusát a 7.21. ábra mutatja be. Ez alapvetően négy szakaszra osztható, az M fázis a mitózis, az I, azaz interfázis alatti az S fázisban történik a DNS replikációja, a G_1 és G_2 fázisokban a fehérjék szintézise folyik (a DNS replikáció szünetel). A nem szaporodó sejtek általában a G_1 -ből a G_0 fázisba kerülnek. A sejtciklus során két kritikus pont jelölhető ki (fekete pontok), az egyik, amikor eldől, hogy a sejt átlép-e az S fázisba, a másik pontban pedig az dől el, hogy elkezdődik-e a mitózis. A sejtciklus folyamata konzervatív módon működik az eukarióták körében, a legfontosabb komponensei a ciklindependens protein-kinázok (Cdk), amelyek ciklin fehérjék kapcsolódása révén válnak aktívvá. Az S fázis során a termelődő ciklin hozzákapcsolódik a Cdk-hoz és így létrejön az M fázist segítő faktor (MPF). Az MPF számos fehérjét képes foszforilálni, ezáltal elindítja a mitózist, de olyan fehérjéket is aktivál amelyek specifikusanhasítják a ciklint azaz megszüntetik az MPF aktivitását. A ciklus során két állapot különböztethető meg, az egyikben a MPF aktivitása kicsi (G_1) a másikban pedig egyre növekszik (S/ G_2 /M). A normál (testi) sejtek általában 20-60-szor osztódnak, majd megállnak a G_1 fázisban. Amikor egy sejt túlzott osztódásba kezd, annak daganat kialakulása lehet a következménye.



7.21. ábra. Az eukarióta sejtciklus ábrázolása. (Forrás: Wikipédia)

Az eukarióta sejtciklus általános modelljének részletes leírása megtalálható a http://mpf.biol.vt.edu/research/generic_model/main/pp/index.php oldalon. Itt egy minimális modellt [18] ismertetünk, amely késleltetett negatív visszacsatolásra épül. A modellben felhasznált folyamatok: a ciklin (C) szintézise (v_i) és (ciklin-proteáz independens) degradációja (v_d), a Cdk (M) ciklin általi aktiválást (v_1) és inaktiválását (v_2), az inaktív formát M^* jelöli, és ciklin-proteáz (X) aktiválást (v_3) és inaktiválását (v_4), az inaktív formát X^* jelöli:



A modell a következő egyenletekkel írható le:

$$\begin{aligned}
 \frac{dC}{dt} &= v_i - v_d \\
 \frac{dM}{dt} &= v_1 - v_2 \\
 \frac{dX}{dt} &= v_3 - v_4
 \end{aligned}$$

$$v_d = k_d X \frac{C}{K_d + C} + k'_d C$$

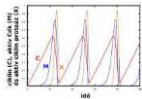
$$v_1 = V_{m1} \frac{C}{K_c + C} + \frac{(1+M)}{K_1 + (1-M)}$$

$$v_2 = V_{m2} \frac{M}{K_2 + M}$$

$$v_3 = V_{m3} M \frac{(1-X)}{K_3 + (1-X)}$$

$$v_4 = V_{m4} M \frac{X}{K_4 + X}$$

A ciklin degradációjában v_d az első tag a ciklin-proteáz indukált, a második tag pedig egy nemkatalizált lebomlást ír le. A Cdk termelődését (v_1) a ciklin aktiválja az egyenletben szereplő $(1-M)$ az inaktív Ckd (M) mennyiségét jelenti. A ciklin-proteáz aktiválását (v_3) leíró formulában az $(1-X)$ az inaktív forma (X) koncentrációját jelzi ezt a folyamatot a Cdk aktiválja. A Cdk és ciklin-proteáz inaktiválása (v_2 és v_4) Michaelis-Menten kinetikájú. A modell segítségével végzett szimulációkban kapott oszcillációkat a 7.22. ábra mutatja be.



7.22. ábra. Oszcilláció a minimális sejtciklus modellben. Paraméterek: $v_1=0.025$, $k_d=0.25$, $K_d=0.02$, $k'_d=0.01$, $V_{m1}=3$, $K_c=.5$, $K_1=0.005$, $V_{m2}=1.5$, $K_2=0.005$, $V_{m3}=1$, $K_3=0.005$, $V_{m4}=0.5$, $K_4=0.005$.

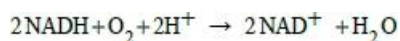
2.4. In vitro biokémiai oszcillátorok

A mesterséges biokémiai rendszereknél a peroxidáz-oxidáz oszcillátor példáját tanulmányozzuk. Ez a reakció megfelelő laboratóriumi körülmények között változatos dinamikai viselkedést mutat, az azonban nem bizonyított, hogy ezek a jelenségek élő rendszerekben is megfigyelhetőek-e.

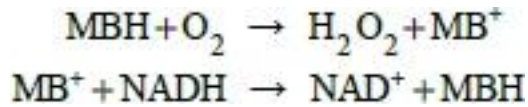
2.4.1. A peroxidáz-oxidáz oszcillátor

A nikotinamid-adenin-dinukleotid (NAD^+) az élő sejtekben megtalálható fontos biokémiai kofaktor, melynek alapvető szerepe van az elektronok szállításában.

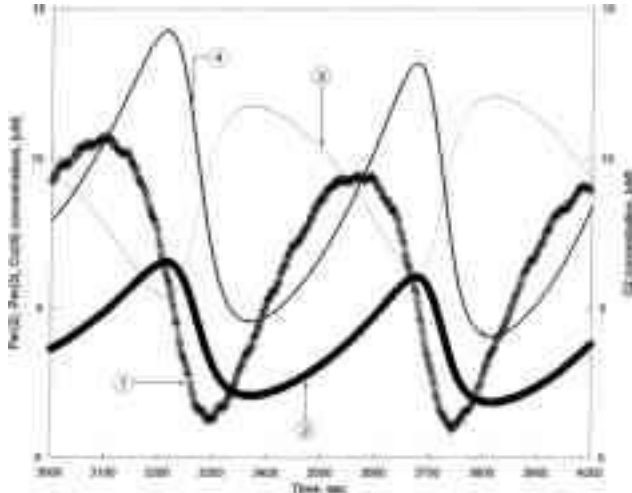
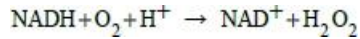
A NADH a NAD^+ redukált alakja. 1965-óta ismert, hogy a NADH torna-peroxidáz katalizálta oxidációja során periodikus koncentráció változás figyelhető meg in vitro körülmények között. A reakció előnyös tulajdonsága, hogy homogén, kevert reaktorban is tanulmányozható és gazdag dinamikai viselkedést mutat: bistabilitás, biritmicitás, komplex oszcillációk és káosz kialakulása egyaránt megfigyelhető (7.23. ábra). Az azonban nem bizonyított, hogy az in vitro megfigyelt komplex viselkedésnek in vivo megfelelője is létezik-e. A bruttó folyamat a következő formában írható le:



A reakció katalizátora a torna-peroxidáz enzim egy hem egységet tartalmaz. Öt különböző katalitikusan aktív redoxi formája ismert: a natív állapotban a vas oxidációs állapota +3 (Per^{3+}), ennek oxidált formája a CoI vagy Per^{5+} forma, köztes állapotot képvisel a $CoII$ (Per^{4+}), a $CoIII$ -ként (vagy Per^{6+}) nevezett állapotban az enzim egy molekula oxigént köt meg, végül a vasat $2+$ formában tartalmazó Per^{2+} . Általánosságban mint hidrogén-peroxid megkötőként szokás emlegetni, de számos egyéb biológiai funkciója is ismert, például részt vesz lignin polimerizációjában a növények fásodása során. Az in vitro kísérletek jellemző kivitelezése során az oxigén és a NADH mellett, metilénkéket és valamilyen fenol származékot is tartalmaz a reagáló elegy. A metilénkék (MB) szerepe vitatott, leginkább a NADH oxidáció elősegítésében vesz részt a következő két reakció szerint:

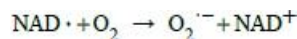


A fenolszázamázék (p-krezol, 2,4-diklórfenol) szerepe egyértelműen a NADH oxidáció sebességének növelése az enzim aktív formájának regenerálásával. NADH oxidációjának elindulásához hidrogén-peroxid jelenléte szükséges, ez a következő reakcióban keletkezik:

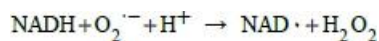


7.23. ábra. A peroxidáz-oxidáz rendszerben mérhető koncentráció-idő görbék: (1) O_2 ; (2) Per^{2+} ; (3) Per^{3+} and (4) Per^{6+} . (Forrás: V. Lvovich, A. Scheeline *Analytica Chimica Acta* 354 (1997) 315-323)

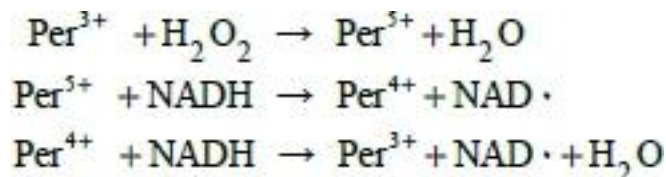
A H_2O_2 jelenléte beindítja a következő reakciót:



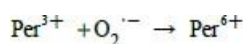
Ezt a reakciót aztán számos további követi, többek között az alábbi, amely a H_2O_2 regenerálásához vezet:



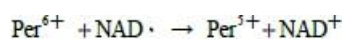
Ezek a lépések teremlik a fő ciklus beindításához szükséges komponenseket. A peroxidáz-oxidáz reakció fő ciklusát a következő 7.41. egyenletekkel foglalhatjuk össze:



Összeadva a 55 és 57-59 lépéseket azt láthatjuk, hogy egy $\text{NAD}\cdot$ -ből kettő keletkezik, ami reakciósor autokatalitikus jellegére mutat. A Per^{6+} forma szabályzó szerepet tölt be azáltal, hogy keletkezése inaktíválja a Per^{3+} formát.



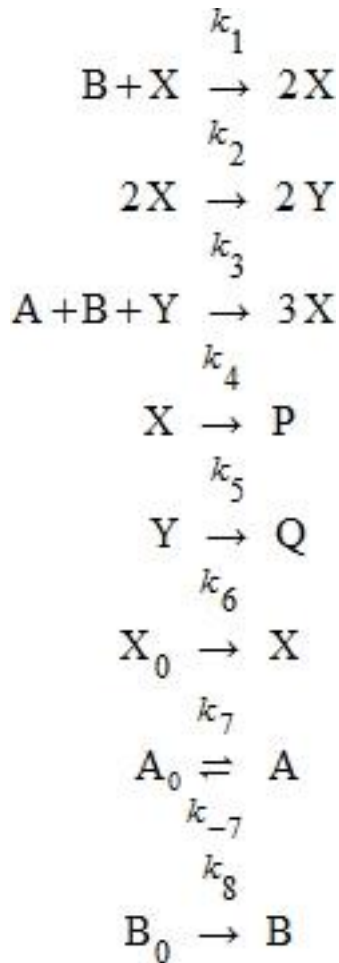
Az enzim aktív formába való visszaalakulásának bruttó folyamata a 7.43. egyenlettel írható le:



A folyamat további részletei iránt érdeklődőknek Scheeline és munkatársai összefoglaló cikkét ajánljuk [19].

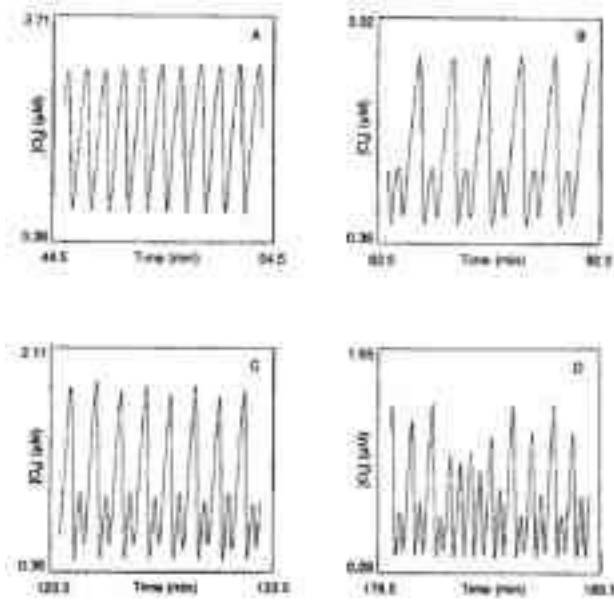
A peroxidáz-oxidáz oszcillátor egyik gyakran használt absztrakt modelljét Olsen és Degn dolgozta ki [20]. A modell négy változót tartalmaz: A az oxigén, B a NADH, X és Y pedig két gyök intermedier ($\text{NAD}\cdot$ és Per^{6+}).

Az enzim a reakciósor első és harmadik lépésében vesz részt. A kísérletekben leginkább használt félig-zárt konfigurációnak megfelelően X, A és B folyamatos betáplálását is tartalmazza a reakciósor, de kivezetést nem (az oxigén (A) egy egyensúlyi beoldódás révén kerül a rendszerbe).

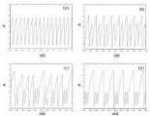


A fenti mechanizmusnak megfelelő egyenletrendszer:

$$\begin{aligned}
 \frac{dA}{dt} &= -k_3 ABY + k_7 A_0 - k_{-7} A \\
 \frac{dB}{dt} &= -k_1 BX - k_3 ABY + k_8 B_0 \\
 \frac{dX}{dt} &= -k_1 BX - 2k_2 X^2 + k_3 ABY - k_4 X + k_6 X_0 \\
 \frac{dY}{dt} &= k_3 ABY - 2k_2 X^2 + k_5 Y
 \end{aligned}$$



7.24. ábra. A peroxidáz-oxidáz rendszerben mérhető koncentráció-idő görbék: (A) szabályos oszcillációk, (B)-(C) komplex oszcillációk, (D) káosz. (forrás: A. Scheeline, D. L. Olson, P. Williksen, G. A. Horras, M. L. Klein, R. Larter Chem. Rev. 1997, 97, 739-756)



7.25. ábra. A négyváltozós peroxidáz-oxidáz oszcillátor modellel kapott dinamikai viselkedés k_3 különböző értékeinél: (a) $k_3=0.025$ (a), (b) $k_3=0.030$, (c) $k_3=0.035$ és (d) $k_3=0.040$.

Ez a modell alkalmas a kísérletekben megfigyelt egyszerű és komplex oszcillációk, illetve a kaotikus viselkedés leírására egyaránt (7.24. és 7.25. ábra).

2.5. Transzkripciós kapcsolók és oszcillátorok

Az utóbbi évek egyik legintenzívebben fejlődő területe a transzkripció szabályozására épülő dinamikai rendszerek vizsgálata: megfelelő genetikai módosításokkal előállítottak in vivo és in vitro szabályozott fehérjetermelést mutató kapcsolókat (bistabil rendszereket) és oszcillátorokat. Az alábbi felsorolás néhány jellemző példát mutat ezekre:

1. In vivo tervezetten előállított szintetikus transzkripciós kapcsolók és oszcillátorok: periodikus fehérjetermelés genetikailag módosított kólibaktériumokban [21, 22], bistabil génszabályozási hálózat kólibaktériumokban [23]-
2. Természetes transzkripciós oszcillátorok in vitro másolatai: a cianobaktérium cirkádián oszcillátorának laboratóriumi másolata [24]
3. Szintetikus, tervezetten létrehozott in vitro transzkripciós oszcillátorok: a rendszer megfelelően szintetizált DNS-ből, RNS-ből és két enzimből (T7 RNS polimeráz, ribonukleáz-H) állítható össze [7]

Ahogy azt már korábban tárgyaltuk, a transzkripció elsődleges szabályozása a transzkripciós faktorok (TF) által történik, ezek maguk is fehérjék. A transzkripciós faktorok a DNS-hez kötődve indukálhatják, vagy éppen gátolhatják a gén átírását, végső soron az adott fehérje termelődését.

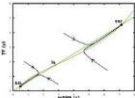
2.5.1. Transzkripciós kapcsolók

A transzkripciós kapcsoló egy bistabil rendszer, amely ki- és bekapcsolja egy adott fehérje szintézisét. Bistabilitás kialakulásához pozitív visszacsatolást kell tartalmaznia a rendszernek, ez létrejöhet indirekt autokatalízis vagy két negatív csatolás eredményeként. Az indirekt autokatalízis példája egy aktivátorként ható

transzkripció faktor által szabályozott rendszer lehet. Jelölje itt x az mRNS és y a transzkripció faktor koncentrációját, amely dimerként megkötődve aktiválja az mRNS szintézisét. A rendszert leíró egyenletek a következőképpen írhatók fel:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{ky^2}{K_1 + y^2} - k_d x + k_0$$

$$\frac{dy}{dt} = k_2 x - k_{2d} y$$



7.26. ábra. Bistabilitás a (74-75) egyenletekkel leírt modellben

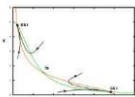
ahol k a transzkripció maximális sebessége, K_1 a transzkripció faktor megkötődési állandója, k_d az mRNS degradációjának sebessége, k_2 a transzkripció faktor termelődésének, k_{2d} pedig degradációjának sebessége. A 7.26. ábrát tanulmányozva észrevehetjük, hogy a metszéspontok száma függ a $dy/dt=0$ nullavonal (zölddel jelölve) meredekségétől. Hasonló dinamikai viselkedést kapunk két negatív csatolás, keresztinhibíció eredményeként (7.27. ábra). Ez előállhat úgy, hogy az egyik gén által kódolt fehérje inhibitora a másik gén transzkripciójának és fordítva. A keresztinhibíció egy egyszerű kétváltozós modellje a következő módon írható fel [23]:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\alpha_1}{1 + v^\beta} - u$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{\alpha_2}{1 + u^\gamma} - v$$

ahol u és v a két transzkripció faktor, $\beta > 1$ és $\gamma > 1$ kooperativitási együtthatók, α_1 és α_2 a transzkripció faktorok termelődésének maximális sebessége.

A rendszer analízise azt mutatja, hogy a bistabilitás szükséges de nem elégséges feltétele, hogy a két transzkripció faktor közül legalább az egyik kooperativitást mutasson, azaz vagy $\beta > 1$ vagy $\gamma > 1$ és, hogy a bistabilitás tartománya szélesedik α_1 és α_2 értékének növekedésével.

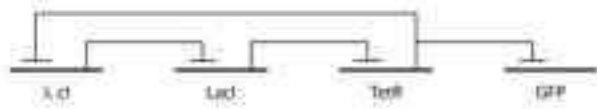


7.27. ábra. Bistabilitás a (7.76-7.77) egyenletekkel leírt modellben.

Gardner és társai a kísérletekben [23] kólibaktériumokat használtak, melyekbe tervezetten előállított plazmidokat juttattak, a (7.76-7.77) egyenletekkel leírt modellt követve. A bistabil rendszer alapját képző géneket, melyek közül az egyik működését a Lac represszor, a másikat pedig egy hőmérséklet érzékeny λ -represszor szabályozza, egyetlen plazmidra kerütek. Az így létrehozott rendszert a hőmérséklet változtatásával a két állapot között ide-oda tudták kapcsolni.

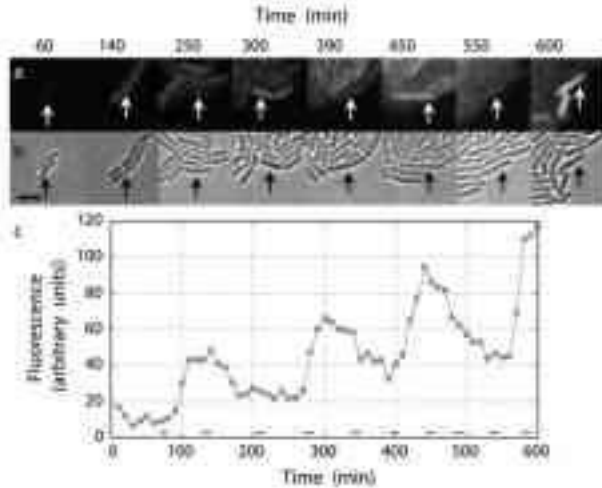
2.5.2. Transzkripció oszcillátorok

Transzkripció oszcillátorokat, amelyek egy fehérje periodikus termelődéshez vezetnek, mind természetes, mind mesterséges rendszerekben megfigyeltek. Elowitz és Leibler (2000) kólibaktériumokban fluoreszcens fehérjék periodikus termelését érte el tervezett génmódosítással. Ehhez három egymással összekapcsolt represszort (transzkripció faktor) használtak fel: az első represszor (LacI) inhibálja a második (tetR) transzkripcióját, amely viszont inhibitoroként hat a harmadikra (cI). A kör bezárásához az is kell, hogy cI inhibeálja LacI expresszióját (7.28. ábra).



7.28. ábra. A Represszilátor modell sematikus ábrázolása (forrás:Wikipédia).

A nyomonkövetéshez a rendszer periodikusan indukálja egy fluoreszcens fehérje (GFP) termelődését (7.29. ábra). A kísérleteket bemutató videofelvétel itt található: <http://www.elowitz.caltech.edu/publications/brepressilator-01-bwfluor.avi>



7.29. ábra. A kísérletekben megfigyelt periodikus fehérjetermelés (forrás:M. B. Elowitz, S. Leibler Nature 2000, 403, 335.)

A kísérletek megtervezéséhez a *Represszilátor* modellt használták fel. Ez hat változót tartalmaz, ami a három fehérje-mRNS pár koncentrációja. Jelölje x_i az mRNS és y_i a transzkripciós faktorok koncentrációját.

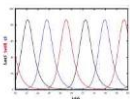
$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{\alpha}{1 + y_j^n} - \alpha_0 + x_i$$

$$\frac{dy_i}{dt} = -\beta(y_i - x_i)$$

$i = (LacI, tetR, cI)$

$j = (cI, LacI, tetR)$

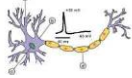
Fontos megjegyezni, hogy ez egy olyan oszcillációs modell, amely nem tartalmaz pozitív visszacsatolást (30). A rendszernek egyetlen stacionárius pontja van. A határciklusos oszcillációk kialakulásának paramétertartománya növekszik a kooperativitás n növekedésével. A transzkripció szabályozásán alapuló dinamikai rendszerek tervezett előállítására akár in vitro körülmények között is lehetséges. Kim és Winfree [7] rendszere két enzimet (T7 RNS polimeráz és E. coli ribonukleáz H) és megfelelően szintetizált DNS-eket tartalmaz. Ezek segítségével, követve a Novák és Tyson által leírt tervezési sémákat, szinte tetszőleges mechanizmust követő transzkripciós oszcillátort elő tudtak állítani. Elképzelésük szerint ezek a szintetikus genetikai oszcillátorok akár alapelemei is lehetnek egy majdani szintetikus sejtnek.



7.30. Oszcilláció a Represszilátor modellben.

3. Idegi oszcillációk

A neuronok a biológiai nemlineáris dinamikai egyik legtöbbet tanulmányozott rendszerei. Amint az előzőekben, ebben a fejezetben is csak néhány alapvető jelenség és a hozzájuk tartozó egyszerű modell(ek) megértésére törekszünk. A téma iránt részletesebben érdeklődőknek a bevezetőben említett Izhikevich [5] által írt könyvet ajánljuk. A neuronok olyan sejtek, amelyek ingerfelvételre és idegi ingerületek vezetésére specializálódtak (7.31. ábra). Az ingerfelvétel a dendriteknek nevezett nyúlványokon történik, az innen beérkező jelek feldolgozása, összegzése a sejttestben történik. A jelátadás, az ingerületvezetés az idegroston, azaz a velőshüvellyel borított axonon keresztül történik. A sejttest mérete általában 5-135 μm , nyúlványaik hossza azonban akár 1 m is lehet. Az idegsejtek biofizikájának részletesebb leírása olvasható Ujfaluassy Balázs Természet Világában megjelent cikksorozatában [25].



7.31. Egy gerincvelői mozgató neuron vázaltos képe: (a) dendrit, (b) sejttest, (c) sejtmag, (d) idegrost: velőshüvellyel borított axon (forrás:Wikipédia)

Az egyik sejtről a másikra történő jelátvitel a szinapszison keresztül történik kémiai vagy elektromos úton. Az ingerület akcióspotenciál-hullámként halad végig az axon membránján. Az akciós potenciál görbéjének lefutása öt szakaszra osztható:

- nyugalmi potenciál: a sejtmembrán belső felülete külsőhöz képest negatív polaritású (-40 és -80 mV között), az extracelluláris térben viszonylagosan nagy a Na^+ (145 mM), Ca^{2+} (2.5-5 mM) és Cl^- (110 mM) koncentrációja, az intracelluláris térben pedig nagy a K^+ (140 mM) és a negatívan töltött fehérjemolekulák (147 mM) mennyisége. A sejtmembránt alkotó kettős foszfolipid-réteg szigetelő, de tartalmaz olyan fehérjéket amelyek csatornákat képeznek az ionok számára. A nyugalmi potenciál a következő képlettel számítható ki:

$$V_{ny} = \frac{g_{Na} E_{Na} + g_{Ca} E_{Ca} + g_K E_K + g_{Na} E_{Na} + g_{Cl} E_{Cl}}{g_{Na} + g_{Ca} + g_K + g_{Na} + g_{Cl}}$$

ahol $E_x = (RT[X]_{extra}) / (zF[X]_{intra})$, $[X]_{extra}$ és $[X]_{intra}$ az adott ion koncentrációja a sejten kívül és belül, g_x pedig az adott ionra vonatkozó vezetőképesség.

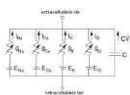
- depolarizáció: ebben a szakaszban egy pozitív visszacsatolás eredményeként a feszültségfüggő Na^+ csatornákon keresztül Na^+ -ionok áramlanak az idegsejtbe, a membránpotenciál a negatív nyugalmi potenciálról gyorsan (0,1-0,5 ms) pozitívvá vált.
- csúcspotenciál: a feszültségütéske csúcsa (+30 és +50 mV között), a Na^+ -ionok beáramlása már megtörtént, de még nem kezdődött meg a K^+ -ionok kiáramlása.
- repolarizáció: a K^+ -ionok kiáramlása és a Cl^- -ionok beáramlása miatt a membránpotenciál csökkenni kezd.
- hiperpolarizáció: a membránpotenciál a nyugalmi érték alá csökken, ebben az állapotban az idegsejt nem ingerelhető. Végül

K^+ -ionok beáramlásával és Na^+ és Cl^- -ionok kiáramlásával helyreáll a nyugalmi potenciál.

A neuronok működésével kapcsolatban két jelenség dinamikai magyarázatát keressük: (1) amennyiben egy küszöbértéket meghaladó ingerület (áram) éri a neuront, az egy akcióspotenciál-tüske kibocsájtásával válaszol (gerjeszthetőség); (2) kellően nagy áram hatására viszont akcióspotenciál-tüskék periodikus sorozatával (oszcilláció) válaszol.

A jelenségek megértéséhez a sejtmembránt egy áramkörrel helyettesítjük (7.32. ábra), amelyben a Kirchhoff-törvényeknek megfelelően a teljes áram, a kapacitív áram ($C \frac{dV}{dt}$) és az egyes ionáramok összege:

$$I = C \frac{dV}{dt} + I_{Na} + I_{Ca} + I_K + I_{Cl}$$



7.32. A neuronok viselkedésének leírásában használt helyettesítő áramkör.

Az egyes ionáramok, az adott ionra vonatkozó vezetőképesség (g_x) és a az aktuális membránfeszültség és az ionra vonatkozó egyensúlyi (Nerst) potenciál különbségének szorzata:

$$I_x = g_x(V-E_x).$$

A modellben kulcsfontosságú az ioncsatornák működésének leírása, azaz az egyes ionokra vonatkozó vezetőképességek megadása. Az ioncsatornák transzmembrán fehérjékből állnak, amelyek működését a membránpotenciál, intracelluláris specíesek (pl. Ca^{2+}) és extracelluláris molekulák (pl. neurotranszmitterek) jelenléte is befolyásolja. Ezek közül a Hodgkin-Huxley [26] féle gondolatmenetet követve az ioncsatornák feszültségfüggő működését vizsgáljuk. A kulcskérdés itt is az, hogy milyen módon jönnek létre nemlineáris visszacsatolások a rendszerben.

Az egyes ionokra vonatkozó vezetőképességeket a maximális vezetőképesség (g) és a nyitott csatornák átlagos arányának (p) szorzataként adjuk meg:

$$g_x = g_x p_x.$$

A csatornát alkotó egyes fehérjék kapuként szolgálnak. Megkülönböztetünk olyan kapukat, amelyek aktiválják (m és n -kapuk), vagy éppen ellenkezőleg inaktiválják (h -kapuk) a csatornát. A nyitott csatornák átlagos aránya például megadható a következő kifejezéssel:

$$p = m^a h^b;$$

ahol m és h annak a valószínűsége (egy nulla és egy közötti szám), hogy az adott típusú kapu nyitott, a az aktiváló, b pedig az inaktiváló kapuk száma. A kiemelt szerepet játszó K^+ csatornának négy aktiváló ($p_K = n^4$), a Na^+ csatornának pedig három aktiváló és egy inaktiváló kapuja van ($p_{Na} = m^3 h$).

A depolarizáció során a pozitív visszacsatolás a következő módon alakul ki: V növekedésével növekszik a nyitott aktiváló Na^+ kapuk aránya (m) és ennek következtében g^{Na} , ami növekvő Na^+ -ion beáramlást okoz, ami tovább növeli a membránpotenciált (V), így a folyamat önmagát erősíti. Időben késleltetve, V növekedésével az inaktiváló kapuk bezáródnak, h tart nullához, ami leállítja a Na^+ -ionok beáramlását (negatív visszacsatolás). A repolarizáció során V nagy értéke aktiválja a K^+ csatornákat, K^+ -ionok kiáramlása csökkenti a membránpotenciált, V csökkenése miatt viszont n is csökken azaz lassul a K^+ -ionok kiáramlása. A K^+ -ionok kiáramlása azonban nem áll meg akkor sem, mikor V újra eléri a nyugalmi potenciált, n még ekkor is nagy, ez vezet a hiperpolarizációhoz.

A Hodgkin-Huxley modell akcióspotenciált leíró 7.50. egyenletében csak a K^+ és a Na^+ áramok szerepelnek direkt módon, a többi ion hatását egy tagban összegezzük ($g_L(V-E_L)$):

$$C \frac{dV}{dt} = I - g_K n^4 (V-E_K) - g_{Na} m^3 h (V-E_{Na}) - g_L (V-E_L)$$

ahol $E_K = -12mV$, $E_{Na} = 120mV$, $E_L = 10,6mV$, $g_K = 36mS/cm^2$, $g_{Na} = 120mS/cm^2$, $g_L = 0.3mS/cm^2$ és $C = 1\mu F/cm^2$.

A kapuk működését leíró egyenletek pedig a következők:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_{\infty}(V) - n}{\tau_n(V)}$$

$$\frac{dm}{dt} = \frac{m_{\infty}(V) - m}{\tau_m(V)}$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{h_{\infty}(V) - h}{\tau_h(V)}$$

A 7.51. egyenletekben szereplő aktivációs függvényeket ($n_{\infty}(V)$, $m_{\infty}(V)$, $h_{\infty}(V)$) és időállandókat ($\tau_n(V)$, $\tau_m(V)$, $\tau_h(V)$) kísérletesen lehet meghatározni (7.33. ábra). Az előbbieket szigmoid, az utóbbiak unimodális függvények, amelyek a következő 7.52. egyenletekkel írhatók le:

$$n_{\infty} = \frac{\alpha_n}{\alpha_n + \beta_n}$$

$$m_{\infty} = \frac{\alpha_m}{\alpha_m + \beta_m}$$

$$h_{\infty} = \frac{\alpha_h}{\alpha_h + \beta_h}$$

$$\tau_n = \frac{1}{\alpha_n + \beta_n}$$

$$\tau_m = \frac{1}{\alpha_m + \beta_m}$$

$$\tau_h = \frac{1}{\alpha_h + \beta_h}$$

Hodgkin és Huxley óriáskalmárokon végzett kísérletei alapján a következő α és β függvényekét adta meg:

$$\alpha_n = \frac{0,1(10-V)}{\exp\left(\frac{10-V}{10}\right)-1}$$

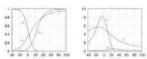
$$\beta_n = 0,125 \exp\left(\frac{-V}{80}\right)$$

$$\alpha_m = \frac{0,1(25-V)}{\exp\left(\frac{25-V}{10}\right)-1}$$

$$\beta_m = 4 \exp\left(\frac{-V}{18}\right)$$

$$\alpha_h = 0,07 \exp\left(\frac{-V}{20}\right)$$

$$\beta_h = \frac{1}{4 \exp\left(\frac{(30-V)}{10}\right)+1}$$



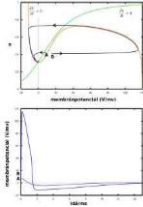
7.33.A Hodgkin-Huxley modell aktivációs függvényei és időállandói

A dinamikai viselkedés értelmezéséhez a négyváltozós modellt egyszerűsítsük két változóra. Ehhez felhasználjuk azt, hogy n és h között egy egyszerű kapcsolat figyelhető meg, $h=0,89-1,1n$ [27], és a Na^+ áramról pedig feltesszük, hogy pillanatszerűen áll be, azaz $m = m_{\infty}(V)$. Ezzel a következő kétváltozós modellhez jutunk:

$$C \frac{dV}{dt} = I - g_K n^4 (V - E_K) - g_{\text{Na}} m_{\infty}^3 h (0,89 - 1,1n) (V - E_{\text{Na}}) - g_L (V - E_L)$$

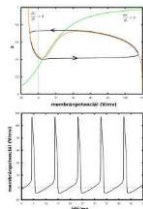
$$\frac{dn}{dt} = \frac{n_{\infty}(V) - n}{\tau_n(V)}$$

Az egyik érdekes kontrollparamétere a rendszernek I , ami a bejövő ingerületet jelképezi. $I=0$ -nál a rendszernek egyetlen stabil stacionárius pontja van (7.34. ábra). Amennyiben perturbáció éri a stabil stacionárius állapotban lévő rendszert, az a perturbáció nagyságától függően válaszol. Kis perturbációkat, mint amelyet az (A) pontba történő kimozdítás jelent, követően rövid úton visszatér a rendszer a stacionárius pontba. Egy küszöbértéket meghaladó perturbációra, (B) pontba történő kimozdítás az ábrán, azonban a rendszer egy membránpotenciál-tüske létrehozásával reagál, azaz a rendszer gerjeszthető.



7.34. Gerjeszthetőség $I=0$ -nál a kétváltozós Hodgkin-Huxley modellben.

Az $I=0$ -nál stabil stacionárius pont I növelésével instabillá válik, és szubkritikus Hopf-bifurkációval stabil határciklus alakul ki. Ezt szemlélteti az 7.35. ábra, $I=12$ -nél.



7.35. Oszcilláció a kétváltozós Hodgkin-Huxley modellben ($I=16$).

Amint az ábrákon látható Hodgkin-Huxley modellre N-alakú V-nullavonal jellemző. Ennek egyik matematikai általánosítása a FitzHugh-Nagumo matematikai modell [28, 29]. Az ebben szereplő V változó a membránpotenciál, w a kimenő áram aktivációjának szerepét játssza.

$$\frac{dV}{dt} = f(V) - w + I$$

$$\frac{dw}{dt} = bV - cw$$

ahol $f(V)$ egy harmadfokú polinom (pl. $f(V)=V(a-V)(v-1)$). Mivel a FitzHugh-Nagumo modellnek egy köbös és egy lineáris nullavonala van, ezért a paraméterek értékétől függően egy, két vagy három stacionárius pontja is lehet. Ez az általános modell így bistabilitást, oszcillációt és gerjeszthetőséget is mutat.

4. Populációdinamika

A sejtszintű biológiai jelenségek után röviden, néhány jellemző modell segítségével ízelítőt adunk a populációk életével, azok kölcsönhatásaival kapcsolatos dinamikai jelenségek köréből. Ez a terület is hosszú múltra tekint vissza, Malthus 1798-ban a népességnövekedés leírására javasolta az exponenciális növekedés modelljét [30]:

$$\frac{dN}{dt} = bN - dN$$

ahol b az egy főre jutó születési, d a halálozási ráta. A 7.56. egyenlet megoldása:

$$N(t) = N(0)e^{(b-d)t}$$

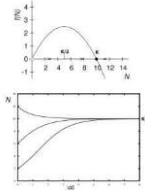
Ez az exponenciális szaporodás csak rövid távon lehetséges, hiszen a populáció növekedésének mindig határt szab a rendelkezésre álló források mennyisége. Verhulst [31] nyomán ezt a következőképpen írhatjuk le (logisztikus növekedés):

$$\frac{dN}{dt} = rN \left(1 - \frac{N}{K} \right)$$

ahol K az eltartóképességet jellemző paraméter. Ennek megoldása is megadható zárt alakban:

$$N(t) = \frac{N_0 K e^{rt}}{K + N_0 (e^{rt} - 1)}$$

A logisztikus növekedési egyenlet viselkedését mutatja be a 7.36. ábra. A két stacionárius pont közül az $N=0$ instabil, bármilyen kis perturbációra a rendszer fejlődése az $N=K$ stabil stacionárius pont felé indul el. Az időbeli fejlődés lefutása a kezdeti állapottól függ: ha $N(0) < K/2$ a létszámnövekedés sebessége egy maximumon megy át (kezdetben gyorsul, majd lassul), $N(0) > K/2$ esetén exponenciálisan csökkenve éri a létszám a stabil stacionárius állapotot.

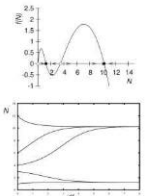


7.36. A logisztikus növekedés dinamikájának szemléltetése.

Észak-Amerika erdeinek egyik pusztítója a sodrómoly, amely robbanásszerű elszaporodásai nyomán hatalmas területeken képen elpusztítani a fákat. A sodrómolyok populációjának viselkedésére a logisztikus növekedési görbe következő változatát javasolták [32]:

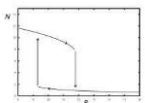
$$\frac{dN}{dt} = rN \left(1 - \frac{N}{K}\right) - \frac{BN^2}{A^2 + N^2}$$

ennek második tagja a madarak, mint a rovarok ragadozóinak hatását írja le. Ez egy telítési görbe, ami azt mutatja, hogy a ragadozók nem képesek a B paraméter által jelzett mennyiségnél több zsákmányt elfogyasztani.



7.37. A logisztikus növekedési egyenlet bistabil változatának dinamikai viselkedése.

A modellnek megfelelő paraméterek mellett két stabil stacionárius állapota van (tömött fekete pontok a 7.37. ábrán): az egyikben kicsi a rovarok száma, a másikban viszont nagy (bistabilitás). A két állapot közötti ugrásszerű átmenetet mutatja a 7.38. ábra, ahol a madarak rovarfogyasztó képességére jellemző B paramétert használjuk kontrollparaméterként.



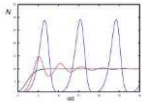
7.38. Hiszterézis a logisztikus növekedési egyenlet bistabil változatában.

Az ehhez hasonló ugrásszerű változások (katasztrófák) egyáltalán nem számítanak ritka jelenségnek a populációk életében: jellemző példái az elsivatagosodás és az eutrofizáció.

Érdekes megvizsgálni a logisztikus növekedési modell késleltetett változatát. A késleltetés bevezetése mögött az a gondolat áll, hogy a születési ráta a már felnőtté vált egyedek számától függ. A születési ráta tehát a nem az aktuális, hanem egy korábbi időpontbeli létszám függvénye. Az időbeli késleltetés a felnőtté váláshoz szükséges időtartamot veszi figyelembe. Nicholson (1957) idevágó klasszikus kísérletében ausztrál döglégyek populációjának változásában 35-40 napos periódusú oszcillációját figyelte meg. Ezt a jelenséget a legegyszerűbben a késleltetett logisztikus növekedési modellel lehet leírni.

$$\frac{dN}{dt} = rN(t) \left(1 - \frac{N(t-\tau)}{K}\right)$$

Késletetés nélkül ($\tau=0$) a logisztikus növekedési görbét kapjuk, a késletetést bekapcsolva, előbb tranziens ($\tau=1; 2$), majd csillapítatlan ($\tau=2$) oszcillációkat kapunk (7.39. ábra).



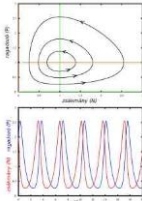
7.39. A késletetett logisztikus növekedés dinamikája: monoton viselkedés $\tau=0$ -nál, csillapított oszcilláció $\tau=1,2$ -nél, csillapítatlan oszcilláció $\tau=2$ -nél.

Az eddigi példákban egyetlen fajtól álló populációk viselkedését mutattuk be. A továbbiakban egymással kölcsönható fajok populációinak együttélését vizsgáljuk. Ennek klasszikus példája a Lotka-Volterra modell által leírt zsákmány-ragadozó együttélés.

$$\frac{dN}{dt} = N(a - bP)$$

$$\frac{dP}{dt} = P(cN - d)$$

A zsákmány exponenciális szaporodásának (aN tag a 62 egyenletben) itt a ragadozók vetnek gátat (bNP tag a 62 egyenletben). A ragadozók szaporodásához szükséges a zsákmány jelenléte (cPN tag a 62 egyenlet második részében), ennek hiányában populációjuk fogy (dP tag a 62 egyenletben). A Lotka-Volterra modell dinamikai viselkedését a 7.40. ábra mutatja be. A modell konzervatív oszcillációkat mutat. A modell gyengéje az a tulajdonsága, hogy a kezdeti állapot megszabja az oszcillációk amplitúdóját, ilyen értelemben rendkívül érzékeny azokra.



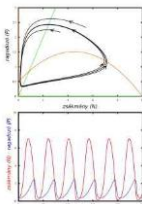
7.40. Oszcilláció a Lotka-Volterra modellben.

Realisztikusabb a következő módosított változat, amelyben mind a ragadozó, mind a zsákmány esetén logisztikus növekedést feltételezünk. A ragadozó esetében az eltartóképességet éppen a zsákmány mennyisége adja. A ragadozó zsákmányfogyasztó képességét pedig telítési görbével jellemezzük.

$$\frac{dN}{dt} = N \left(r \left(1 - \frac{N}{K} \right) - \frac{kP}{N+D} \right)$$

$$\frac{dP}{dt} = P s \left(1 - h \frac{P}{N} \right)$$

Ez a modell határciklusos oszcillációt mutat, azaz a kialakuló periodikus viselkedés jellemzőit nem a kezdeti feltételek szabják meg. Ezt mutatja be a 7.41. ábra.



7.41. Határciklusos oszcilláció a módosított Lotka-Volterra modellben.

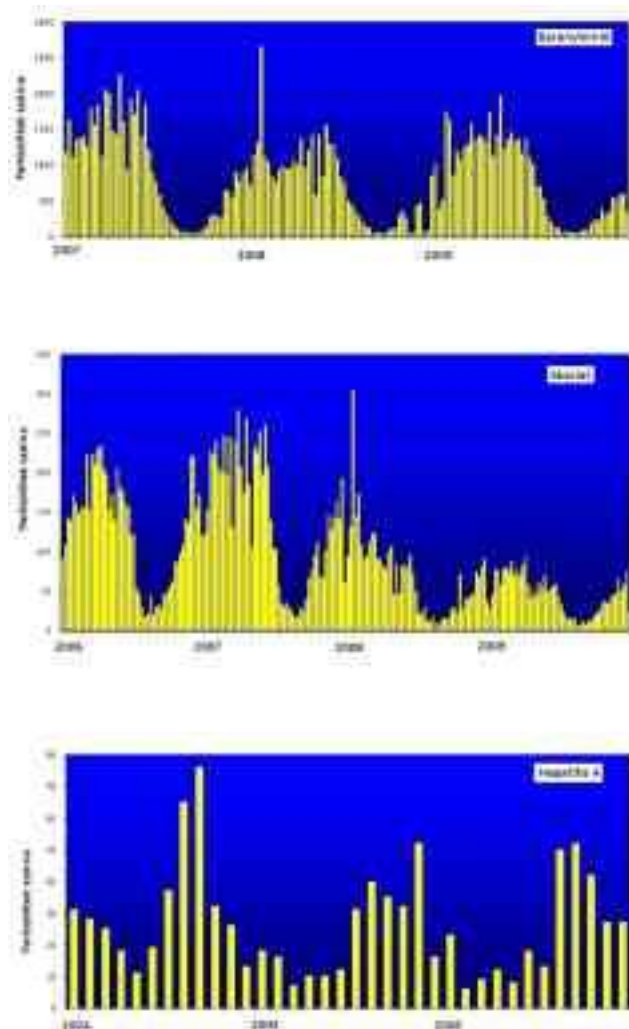
A populációdinamika, különös tekintettel a egymással kölcsönható fajok populációinak együttélésének tanulmányozása, iránt érdeklődőknek Murray [2], továbbá Brauer és Castillo-Chavez [6][könyveit ajánljuk.

Rendkívül fontos populációdinamikai probléma a járványos betegségek terjedése. Az emberiség történetében számos példát lehet találni, amikor ilyen betegségek jelentős pusztítást vittek végbe akár teljes kontinensekre kiterjedő mértékben (fekete halál, spanyol nátha, AIDS, . . .). Ebben az utolsó szakaszban járványos betegségek terjedésének modellezésébe tekintettünk be röviden.

A járványos betegségek viselkedését három magyarországi adatsorral szemléltetjük (7.42. ábra).

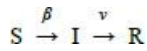
A következő betegségeket választottuk ki:

- A *bárányhimlő* cseppfertőzéssel terjedő vírusos betegség. Tünetként piros, viszkető pattanások jelentkeznek. A fertőzés már gyermekkorban többnyire bekövetkezik. A bárányhimlőn átesettek általában egy életre immunisak lesznek. A fertőzés közvetlen kontaktussal, illetve testfolyadékkal terjed. A betegség ragályos voltát bizonyítja, hogy gyerekközösségekben gyorsan terjed. A betegség vakcinázással megelőzhető.
- A *skarlátot* a *Streptococcus pyogenes* baktérium okozza, a termelődő erythrogén toxin bőrkiütést vált ki. A populációnak mintegy 30-40%-a fertőződik skarlattal. Terjedési időszaka a hidegebb téli hónapok, főleg a 3-10 éves korcsoporton belül. A betegség terjedése elsődlegesen cseppfertőzéssel történik.
- A *hepatitis A* kórokozója a „Hepatitis A” vírus. Tünetcsoportja láz, elesettség, étvágytalanság és sárgaság. A fertőző ágens lehet a széklet. Lappangási idő 28-30 nap, ezért a fertőzésforrása lehet tünetmentes fertőzött személy is, valamint a tüneteket mutató beteg is.



7.42. Bárányhimlő, skarlát és Hepatitis A fertőzött esetek számának változása Magyarországon. (Forrás: Kecskeméti Ákos, Nemlineáris jelenségek a járványos betegségek terjedésében, szakdolgozat Semmelweis Egyetem 2010) modellben.

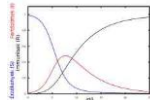
A járványterjedés modellezésének jellemző kiindulópontja a SIR modell [33], amelyben három csoportra osztjuk populációt: érzékenyek (S), fertőzöttek (I) és immunisak (R). A járványos betegségek tipikus időskálája jelentősen rövidebb mint a népesség életfolyamatai, tehát első közelítésben a születést és a halálozást nem szerepeltetjük a leírásban. A fertőzöttek számának autokatalitikus növekedését feltételezzük, azaz amikor egy fertőzött találkozik egy fogékonnal, akkor adott valószínűséggel két fertőzött egyed keletkezik.



A megfelelő egyenletek a következőképpen adhatók meg:

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= -\beta IS \\ \frac{dI}{dt} &= \beta IS - \nu I \\ \frac{dR}{dt} &= \nu I\end{aligned}$$

ahol, β a fertőzés átadásának valószínűsége egy érzékeny és fertőzött találkozásakor, ν a felépüléshez szükséges idő reciproka. A populáció összlétszáma állandó: $S(t)+I(t)+R(t)=N$, ezért elegendő kétváltozós (S, I) vizsgálata. A fertőzés időbeli lefutását a 7.43. ábra mutatja. A fertőzöttek száma maximumon megy át, de végül szinte mindenki immunissá válik.



7.43. A SIR modell dinamikája $\beta=1$ és $\nu=0.5$ -nél.

A járványterjedés fő jellemzője az alap szaporodási ráta, azaz, hogy átlagosan hány fogékonyt betegít meg egy fertőzött. Néhány járványos betegségre jellemző alap szaporodási ráta érték a táblázatban látható.

Betegség	alap szaporodási ráta
Kanyaró	12-18
Szamárköhögés	12-17
Difftéria	6-7
Himlő	5-7
HIV	2-5
Spanyolnátha	2-3

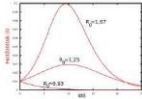
A SIR modellben alap szaporodási ráta (R_0) a következőképpen definiálható:

$$R_0 = \frac{\beta}{\nu}$$

A kétváltozós SIR modell egyenletei a következőképpen írhatók fel:

$$\begin{aligned}\frac{dS}{dt} &= -\beta IS \\ \frac{dI}{dt} &= (R_0 S - 1)\nu I\end{aligned}$$

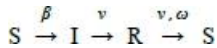
Könnyen belátható, hogy I kezdeti időbeli változásának irányát $(R_0 S - 1)$ előjele szabja meg, feltéve, hogy $\nu > 0$. Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy $N=1$ és $S(0) \approx 1$. Ezekkel a feltételekkel azt kapjuk, hogy ha $R_0 < 1$, a betegség nem terjed el a populációban, ellenkező esetben kitér a járvány. Az $R_0=1$ tehát egy küszöbérték, ami alatt és felett más-más a dinamikai viselkedés. Ugyanabból a kezdeti állapotból $R_0 < 1$ esetén a fertőzöttek száma monoton csökken, míg $R_0 > 1$ esetén a fertőzöttek száma maximumon megy keresztül (7.44. ábra).



7.44. A SIR modell dinamikája különböző R_0 értékeknél.

A SIR modell stacionárius pontja mindig stabil, tehát ebben a modellben nem alakulhat ki csillapítatlan oszcilláció. Ezért ez a modell csak egyetlen járványos időszak leírására használható, nem adja vissza a betegségek periodikus visszatérését, amint azt a 7.42. ábrán mindhárom betegség esetén láthatjuk.

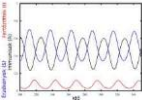
A járványok periodikus visszatérésének leírásához tegyük fel, hogy a gyógyultak immunitása csak egy korlátozott időintervallumra (ω) terjed ki, aztán újra fogékonyá válnak.



Ezt a késleltetett visszatérést a fogékonyak közé a $\nu I(t-\omega)$ tag írja a következő egyenletrendszerben:

$$\begin{aligned} \frac{dS(t)}{dt} &= -\beta I(t)S(t) + \nu I(t)(t-\omega) \\ \frac{dI(t)}{dt} &= \beta I(t)S(t) - \nu I(t) \\ \frac{dR}{dt} &= \nu I(t) - \nu I(t-\omega) \end{aligned}$$

A késleltetés idejének ω megfelelő megválasztásával csillapítatlan oszcillációkat kapunk, azaz ilyen módon leírható a járványok periodikus visszatérése.



7.45. Periodikus járványkitörések a késleltetett SIR modellben $\omega=15$ -nél.

5. Összefoglalás

Ebben a fejezetben a biológia rendszerekben, sejtektől a populációkig terjedően megfigyelhető nemlineáris dinamikai jelenségek (bistabilitás, oszcilláció, gerjeszthetőség) alapjait tekintettük át. A bistabilitás a biokémiai kapcsolók, illetve a hirtelen ugrások (katasztrófák) leírását teszi lehetővé. A periodikus biológiai folyamatokról megtanultuk, hogy általában határciklusos oszcillációt mutatnak, hiszen ez eredményez kellőképpen robusztus működést. A gerjeszthetőség pedig a kommunikációban (jelátadás, jelfeldolgozás) játszik alapvető szerepet. Megmutattuk, hogy a rendszerek működésének szabályozásához szükséges visszacsatolások milyen szerepet játszanak a dinamikai viselkedésben: pozitív visszacsatolás kell a bistabilitás vagy gerjeszthetőség kialakuláshoz, míg az oszcilláció jelensége mögött késleltetett negatív visszacsatolás vagy pozitív és negatív visszacsatolások összjátéka áll. Mindezekhez szorosan hozzátartozik a folyamatok nemlinearitása és azok időskáláinak megfelelő viszonya. Láttuk azt is, hogy a biológiai rendszerek nemlinearitása jellemzően a mögöttes folyamatok kooperativitásának eredménye. Végül, de nem utolsósorban a fejezetben tárgyalt jelenségek rámutatnak a dinamikai jelenségek univerzális jellegére is.

6. Ellenőrző kérdések

1. Mit jelent a kooperatív illetve az alloszteriás enzimműködés?
2. Mit jelent a késleltetett visszacsatolás? Mi hozhatja létre a késleltetést egy biokémiai folyamatban?
3. Melyek a biokémiai oszcillátorok működésének alapvető hálózati struktúrái?
4. Milyen modellel írható le a *Dictyostelium discoideum* periodikus cAMP termelése?

5. Hogyan működnek a transzkripciós kapcsolók?
6. Hogyan működik a *Represszillátor* modell?
7. Melyek a Hodgkin-Huxley modell alapvető elemei?
8. Milyen oszcillációt ír le Lotka-Volterra modell? Miért nem realiztikus ez a viselkedés?
9. Hogyan modellezhető a járványok terjedése?

7. Irodalomjegyzék

1. A. Goldbeter: *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms*, Cambridge University Press (1996)
2. J. D. Murray: *Mathematical Biology*, Springer-Verlag Berlin (2002)
3. S. Camazine, J-L. Deneubourg, N. R. Franks, J. Sneyd, G. Theraulaz, E. Bonabeau: *Self-Organization in Biological Systems*, Princeton University Press (2003)
4. G. Forgacs, S. A. Newman: *Biological Physics of the Developing Embryo* Cambridge University Press (2005)
5. E. M. Izhikevich: *Dynamical Systems in Neuroscience*, MIT Press (2010)
6. F. Brauer, C. Castillo-Chavez *Mathematical Models in Population Biology and Epidemiology*, Springer (2012)
7. J. Kim, E. Winfree, *Molecular Systems Biology* 7, 465 (2011).
8. A. G. Marangoni *Enzyme Kinetics*, John Wiley & Sons (2003).
9. H. M Sauro *Enzyme Kinetics for Systems Biology*, Ambrosius Publishing (2011).
10. J. Monod, J. Wyman, J. P. Changeux *J. Mol. Biol.* 1965, 12: 88. (1965).
11. B. Novák és J. J. Tyson *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* 9, 981. (2008)..
12. B. C. Goodwin *Nature* 209, 479. (1966).
13. L. N. M. Duyens, J. Amesz *Biochim. Biophys Acta* 24, 19. (1957).
14. B. Chance, E. K. Pye, J. Higgins *Spectrum* 4, 79. (1967).
15. A. Goldbeter, R. Lefever *Biophys. J.* 12, 1302 (1972).
16. A. Goldbeter, T. Erneux, L. A. Segel *FEBS Lett.* 89, 237. (1978).
17. A. Goldbeter, G. Dupont, M. J. Berridge *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 87, 1461. (1990).
18. A. Goldbeter *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 88, 9107 (1991).
19. A. Scheeline, D. L. Olson, P. Williksen, G. A. Horras, M. L. Klein, R. Larter *Chem. Rev.* 97, 739-756 (1997).
20. L. F. Olsen, H. Degn, *Biochim. Biophys. Acta* 523, 321 (1978).
21. M. B. Elowitz, S. Leibler *Nature* 403, 335. (2000).
22. J. Stricker, S. Cookson, M. R. Bennett, W. H. Mather, L. S. Tsimring, J. Hasty *Nature* 456, 516. (2008).
23. T. S. Gardner, C. R. Cantor, J. J. Collins *Nature* 403, 339. (2000).

24. M. Nakajima, K. Imai, H. Ito, T. Nishiwaki, Y. Murayama, H. Iwasaki, T. Oyama, T. Kondo *Science* 308, 414 (2005).
25. B. Ujfalussy, *Természet Világa* 141, 417 és 466 (2010), valamint 142, 38 és 90 (2010).
26. A. L. Hodgkin, A. F. Huxley *J. Physiol.* 117, 500. (1952).
27. E. M. Izhikevich: *Dynamical Systems in Neuroscience*, MIT Press (2010).
28. R. FitzHugh *Biophysical J.* 1:445-466 (1961).
29. J. Nagumo, S. Arimoto, S. Yoshizawa *Proc IRE.* 50:2061–2070. (1962).
30. T. R. Malthus *An essay on the Principal of Population* Penguin Books 1970, eredeti publikáció (1798).
31. P. F. Verhulst *Corr. Math. et Phys.* 10, 113. (1838).
32. D. Ludwig, B. Walker, C.S. Holling *J. Anim. Ecol.* 47, 315. (1978).
33. W. O. Kermack, A. G. McKendrick *Proc. R. Soc. Lond. A* 115, 700. (1927).

8. fejezet - Káosz kialakulása és jellemzése kémiai rendszerekben

Bevezetés

Még néhány évtizeddel ezelőtt is bátran hihettük azt, hogy a világ óraműszerű működésének mozgástörvényei megismerhetők. S minthogy a determinisztikus egyenletek - tanultuk az iskolában - mindig megjósolható viselkedésre vezetnek, a jövőre vonatkozó megállapításaink pontosságának csak ismereteink korlátai szabnak határt. A káoszelmélet megszületésével és kiteljesedésével azonban a nyugati civilizáció több évszázad alatt összerakott világképe kártyavárként omlott össze. Ebben a fejezetben összefoglaljuk a kémiai káosz kialakulásának törvényszerűségeit és dinamikai jellemzőit.

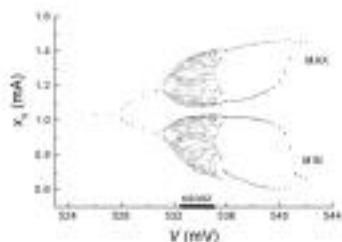
A tudomány a káoszt olyan szabálytalan (véletlenszerű) viselkedésnek tekinti, amelyet teljes egészében szabályok (törvények) irányítanak. A véletlenszerűség abban nyilvánul meg, hogy az ismert determinisztikus törvények ellenére sem tudjuk egy kaotikus rendszer viselkedését hosszútávon előrejelezni, mert a kaotikus mozgás önmagát sohasem ismétlő, aperiodikus mozgás. A káoszelmélet egyik legfontosabb felismerése az, hogy a determinisztikus rendszerek egyszerű törvényei is vezethetnek bonyolult viselkedésre. Az előrejelzés pontatlanságával kapcsolatban pedig azt kell figyelembe vennünk, hogy a kezdeti állapot leírására használt adatokat mindig csak véges pontossággal ismerjük. E pontatlanság hatása elhanyagolható egy stabilis stacionárius (egyensúlyi) ponthoz vagy egy stabilis határciklushoz tartó rendszer esetében, s így a jövőbeli viselkedést könnyű megjósolni. Ezt a következőképpen érthetjük meg: Az előrejelzés pontosságát a kezdetben egymáshoz nagyon közeli trajektóriák (a változók fázissterében megrajzolható pályavonalak) közötti távolság időbeli változásával jellemezhetjük. Tekintsük azokat a trajektóriákat, amelyek az n -dimenziós fázisster egy tetszőlegesen kiválasztott infinitezimális n -dimenziós gömbjének felületéről indulnak. Az idő előrehaladtával a fázissterben mozgó fázispontok által definiált felület elveszti szabályos gömbi alakját (hisz a mozgás nem minden irányban azonos sebességű), de mivel infinitezimális, egy n -dimenziós ellipszoid marad. Ha az ellipszoid $\varphi_i(t)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) fő tengelyeinek értékében bekövetkező változás számítására egyszerű exponenciális függvényeket alkalmazunk:

$$\varphi_i(t) \approx \varphi_i(0) e^{\lambda_i t}$$

és a trajektóriák mentén gyűjtött adatokból kiszámítjuk λ_i , az ún. Ljapunov-kitevők értékét:

$$t^{-1} \ln \varphi_i(t) \rightarrow \lambda_i, \quad \text{ha } t \rightarrow \infty,$$

úgy ezek összege a fázisster tágulásának mértékét fogja jellemezni. Egy stabilis stacionárius pont minden irányban vonzó, így mindegyik Ljapunov-kitevője és ezek összege is negatív. A stabilis stacionárius pont körüli fázisster tehát nem kitégűl, hanem összehúzódik. Aminek az a következménye, hogy a rendszer állapotának leírásában meglévő kezdeti pontatlanság annál kisebb hibát okoz egy jövőbeli állapot kiszámításában, minél távolabbi jövőre vonatkozik a jóslat. A stabilis határciklus a zárt görbe mentén történő perturbáció hatását nem csökkenti, azonban minden más irányban vonzó ($\lambda_1 = 0$, $\lambda_i < 0$, ha $i = 2, 3, \dots, n$). Ahogyan egy bifurkáció során a stacionárius pont elvesztheti stabilitását, úgy egy határciklus stabilitása is megváltozhat. Egy T periódusidejű periodikus pálya bifurkációjakor az instabilissá váló határciklus körül egy stabilis biperiodikus ($2T$ periódusidejű) zárt trajektória jön létre, amelynek azonban már két neutrális iránya van ($\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = 0$, $\lambda_i < 0$, ha $i = 3, 4, \dots, n$). Mivel a Ljapunov-kitevők összege a határciklus és a biperiodikus attraktor esetében is negatív, ezekre az objektumokra is igaz, hogy a nemneutrális irányú kis perturbációk hatása időben csökkenni fog. A jövőbeli állapot tehát nagy pontossággal megjósolható. Gyakori, hogy a perióduskettőződés megismétlődik, és a biperiodikus oszcillációból, amit az egyszerűség kedvéért jelöljünk P-2 típusúnak, P-4 típusú oszcilláció lesz. Ezt a bifurkációt követheti még egy, majd még egy, majd még egy stb. Az egymást követő $(n-1)$ - és n -edik perióduskettőződéshez rendelhető bifurkációs paraméter értékek különbsége, $\Delta p_n = p_n - p_{n-1}$ egyre kisebb lesz, s így a bifurkációs diagramban lesz egy torlódási pont, ahol az attraktor periódusideje végtelen nagygyá válik. E torlódási ponton túl a káosz tartományába érünk. A réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszer kísérleti bifurkációs diagramját a 8.1 ábra mutatja:



8.1. ábra. A réz–ortofoszforsav kaotikus elektrokémiai rendszer bifurkációs diagramja. A bifurkációs paraméter a potenciószóval állandó értéken tartott „látszólagos” potenciál, a mért „jel” a teljes áram.

Feigenbaum (1979, 1980) elméleti megfontolások alapján megjósolta, hogy ezekben a perióduskettőzésekben Δp_n értékei mértani sorozat szerint követik egymást:

$$\sigma_n = \frac{\Delta p_n}{\Delta p_{n+1}},$$

és a torlódási ponthoz egyre közelebb kerülve:

$$\sigma_n \rightarrow \sigma = 4,669201, \quad \text{ha } n \rightarrow \infty.$$

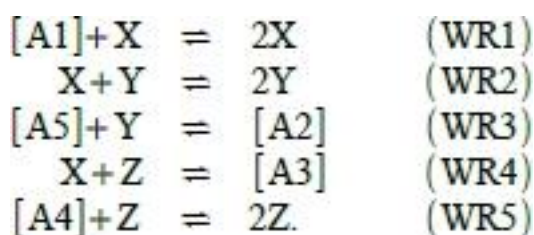
A káoszban uralkodó rend egyik legszebb példája, hogy a Feigenbaum–számnak elnevezett \square állandó univerzális érvényű a perióduskettőzéssel képződő káoszra vonatkozóan, legyen szó fizikai, kémiai, biológiai, közgazdasági stb. rendszerről.

A bifurkációk sorozatával képződő végtelen periódusidejű határciklust *kaotikus attraktornak* nevezzük. A kaotikus attraktorra az jellemző, hogy létezik *legalább egy* pozitív Ljapunov–kitevője ($\lambda_1 > 0, \lambda_2 = 0, \lambda_i < 0$, ha $i = 3, 4, \dots, n$). Mivel a fázistér a pozitív kitevőnek megfelelő irányban exponenciálisan tágul, a kezdetben egymáshoz közeli trajektóriák ugyan a kaotikus attraktoron maradnak, de időben szétválnak. A kezdeti feltételek megadásának infinitezimális hibája tehát exponenciálisan növekvő eltérést eredményez a számításokban, s így a jövőbeli állapot jóslása egyre pontatlanabbá válik. A kaotikus rendszerek ilyen értelmű érzékenységet a kezdeti feltételekre szokták tévesen – s ezzel sok félreértést okozva – „pillangó-effektusnak” nevezni. Kaotikus állapot nem csak az ismertett egyszerű perióduskettőzéssel, hanem többféle, ennél sokkal bonyolultabb mechanizmussal is kialakulhat.

A káosz tehát nem más mint állandósult instabilitás, amelyhez a fázistérben egy végtelen periódusú, azaz aperiodikus attraktor rendelhető. Az attraktor szó említése különösen fontos, mert jelzi, hogy a kaotikus állapotban sem lehetséges akármilyen mozgásforma, hisz a rendszer – elegendő idő elteltével – mindig a kaotikus attraktorra kerül. A determinisztikus káoszt pontosan ez különbözteti meg a valóban véletlenszerű zajtól.

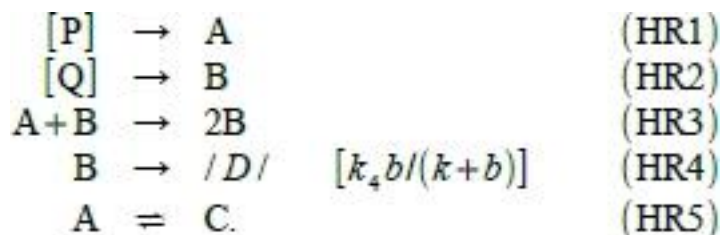
A kémiában akkor beszélünk káoszlól, ha egy kémiai jelenség aperiodikus.

Az oszcillációt eredményező egyszerű modellekből – elvben – igen könnyű kémiai káoszt mutató modelleket készíteni: például olyan új reakciókat kell egy oszcilláló modellhez hozzáadni, amelyek hatására perióduskettőződés következik be. Willamowski és Rössler (1980) közölte az első olyan, kémiai értelemben is reális modellt, amelyben a változók értékei mindig pozitívak és a reakciósebességi egyenletek kielégítik a kinetikai tömeghatástörvényt. Modelljük a Lotka–Volterra–modell bővítésének tekinthető:



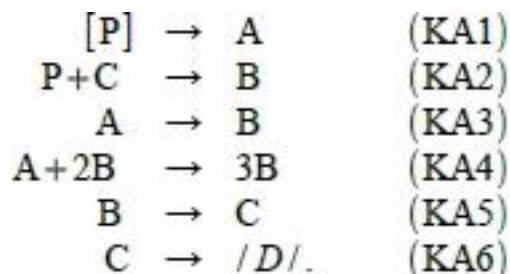
A háromváltozós (X, Y és Z) séma azonban túlságosan bonyolult ahhoz, hogy ennek alapján kaotikus kémiai reakciót lehessen tervezni. Azt a következtetést azonban levonhatjuk, hogy a kémiai káosz kialakulásához legalább három köztitermék szükséges.

Hudson és Rössler (1984) később egy egyszerűbb modellt is kidolgozott:



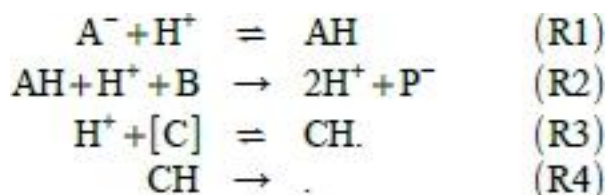
Kaotikus oszcillációt csak akkor kapunk, ha a (HR4) reakció sebességét Michaelis–Menten típusú kinetikai egyenlettel írjuk le.

Egyszerű és a kinetikai tömeghatástörvényt minden szempontból kielégítő kaotikus reakciósémát elsőként Peng, Scott és Showalter (1990) javasolt:



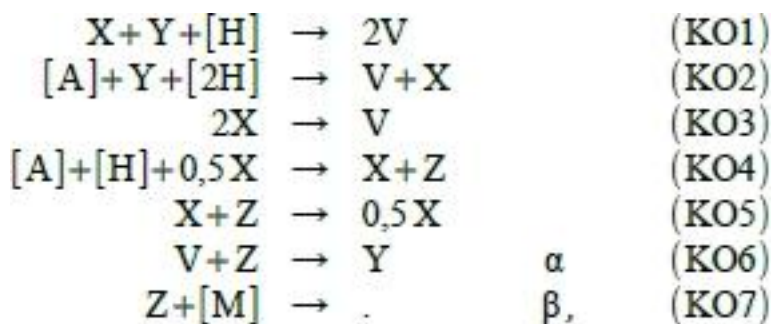
A kaotikus Autokatalátor-modell azáltal mutat káoszt, hogy az oszcillációt eredményező autokatalitikus ciklushoz egy olyan reakciót csatolunk, amelyben A képződését a C köztitermék katalizálja. E séma alapján még nem sikerült kaotikus kémiai reakciót tervezni, de egyszerűsége miatt fontos szerepe volt a káoszszabályozási eljárások kidolgozásában és egyszerűsítésében (Peng, 1991, 1992; Petrov, 1992).

A hidrogén-peroxid–szulfid–hidrogén-karbonát-rendszer CSTR-beli oszcillációját Rábai (1997) úgy tette kaotikussá, hogy a reakcióban képződő széndioxidot megfelelő sebességű nitrogén gázárammal eltávolította az oldatból. A káosz kialakulását a következő modellel értelmezte (Rábai, 1998):



Az oszcillációs Rábai-modellből azáltal lett perióduskettőződést és káoszt mutató modell, hogy az eredetileg egyirányú (R3) reakciót Rábai megfordíthatóvá tette (R3'), s az új (R4) lépésben pedig gondoskodott a most már köztiterméknek számító CH eltávolításáról.

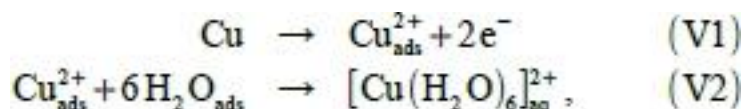
A BZ-rendszer CSTR-beli kaotikus viselkedéséről elsőként Schmitz, Graziani és Hudson (1979) számolt be. A BZ-reakció kaotikus oszcillációját az elmúlt két évtizedben számosan vizsgálták. A szerteágazó kísérletek eredményeiről részletes összefoglaló olvasható Scott (1993) korábban idézett könyvében. A kaotikus viselkedés értelmezése azonban – az Oregonátor-modell találmányos „bővítésével” – sokáig nem járt sikerrel. A BZ-reakció legrészletesebb modelljének (Györgyi, 1990) szisztematikus redukciójával végül Györgyi és Field (1992) az alábbi négyváltozós reakciósémát vezette le:



ahol $[A] \equiv \text{BrO}_3^-$, $[H] \equiv \text{H}^+$, $[M] \equiv \text{CH}_2(\text{COOH})_2$, $X \equiv \text{HBrO}_2$, $Y \equiv \text{Br}$, $V \equiv \text{BrCH}(\text{COOH})_2$ és $Z \equiv \text{Ce}^{4+}$.

A (K06) és (K07) folyamatok mellett feltüntetett α és β azt jelzi, hogy e két reakció sebességi együtthatóját (a redukció során alkalmazott egyszerűsítések következtében) változtatható paraméternek tekintjük. Az α és β változtatásának hatása hasonló ahhoz, amit az f sztöchiometriai állandó változtatása idéz elő az egyszerű oszcillációt mutató Oregonátor-modellben. A (K01)–(K07) reakcióséma kaotikus viselkedése abból ered, hogy a modellben két eltérő frekvenciájú periodikus folyamatot csatolunk: az egyik az Oregonátor-modell ismert oszcillációs ciklusa, a másik a brómmalonsav (V) ciklikus koncentrációváltozása. Ez utóbbi hatására a rendszer dinamikája egy oszcilláló és egy steady-state állapot között váltakozik. A brómmalonsav koncentrációja tehát a kaotikus BZ-rendszer „belső” bifurkációs paramétere.

A bemutatott egyszerű reakciósémák azonban nem alkalmazhatók a heterogén elektrokémiai folyamatokban megjelenő oszcilláció és káosz eredetének értelmezésére. Például, a rézelektrod tömény ortofoszforsavban történő – általunk is vizsgált – anódos oldódása során a következő reakciók játszódnak le (Vidal, 1995):



ahol „ads” az elektród felületén adszorbeált, „aq” pedig a kevés vizet is tartalmazó elektrolit belsejében lévő részecskét jelöl. Valószínű, hogy egyik reakció sem elemi folyamat, s az elektrokémiai oldódás sebességmeghatározó elemi lépése a vízmolekulák lassú diffúziója az oldat belsejéből az elektród felületéhez. Az egyszerű (V1) és (V2) reakciók alapján sem oszcilláció, sem káosz megjelenése nem várható. Ismert azonban, hogy egy forgó rézkorong-elektrod ortofoszforsavban történő anódos oldódása potenciostatikus körülmények között kaotikus áramoszcillációt is eredményezhet (Schell, 1989).

Ez a jelenség azonban nem egyedi, s nem csak az anódos fémoldódás során figyelhető meg. Számos – potenciostatikus vagy galvanosztikus körülmények között – oszcilláló vagy kaotikus elektrokémiai rendszer ismert. A réz–ortofoszforsav rendszer esetében az oszcillációhoz illetve káoszhoz vezető „nemlinearitás” eredetét az elektrokémiai fémoldódás Koper–Gaspard-modelljéből levezetett differenciálegyenlet-rendszer vizsgálata alapján érthetjük meg (Koper, 1992):

$$\begin{array}{l}
 \frac{de}{dt} = \frac{v-e}{r} - mk(e)u \\
 \frac{du}{dt} = -1,25d^{1/2}k(e)u + 2d(w-u) \\
 \frac{dw}{dt} = -1,6d(2-3w+u)
 \end{array}$$

ahol v a potenciostát alkalmazásával állandó értéken tartott (az ohmos esés hozzájárulását is tartalmazó) dimenziómentes „látszólagos” elektródpotenciál, e pedig a határfelületi kettős-rétegen keresztül ható dimenziómentes „tényleges” elektródpotenciál. Az oldat belsejéből a forgó korongelektrod felületéhez történő anyagáramlás leírására két diffúziós réteget tételezünk fel: az elektroaktív részecske dimenziómentes koncentrációja a fém felületéhez közelebbi rétegben u , a távolabbi rétegben pedig w . A dimenziómentes r , d és m állandók értéke összetett módon függ a rendszert jellemző egyéb paraméterektől (lásd Koper, 1992).

Vizsgálatunk célja szempontjából az a legfontosabb feltételezés, hogy a heterogén elektronátlépési reakció dimenziómentes $k(e)$ sebességi együtthatója komplex módon függ e értékétől:

$$k(e) = k_1 \theta^2 + k_2 \exp(n\alpha(e - e^0)) ,$$

ahol k_1 és k_2 sebességi együttható jellegű állandók, θ a felület elektroaktív részecske általi borítottsága, n az elektrokémiai folyamatban résztvevő elektronok száma, α az ún. átlépési tényező, e^0 pedig a dimenziómentes standard elektródpotenciál. A borítottság változását a „tényleges” elektródpotenciál függvényében egy egyszerű szigmoidfüggvény alkalmazásával modellezzük:

$$\theta = \begin{cases} 1 & \text{ha } e \leq e_d \\ \exp[-b(e - e_d)^2] & \text{ha } e > e_d \end{cases} ,$$

amely azt fejezi ki, hogy a diffúzió-kontrollált tartományban ($e \leq e_d$) a felület borítottsága teljes, a “tényleges” elektródpotenciál növelésével ($e > e_d$) azonban a borítottság nullához tart. A (8)–(9) egyenletek alapján számított polarizációs görbe – a kísérletekkel összhangban – bizonyos feszültségtartományban negatív meredekségű. Az egyenletek nemlineáris jellege azt is lehetővé teszi, hogy a rendszer instabilissá váljon és alkalmas körülmények között periodikus vagy kaotikus áramoscilláció alakuljon ki.

1. Ellenőrző kérdések

1. Mit nevezünk Ljapunov-kitevőnek és hogyan fogalmazható meg segítségével a káosz kialakulása?
2. Mi a Feigenbaum-szám és hogyan jellemezhető vele a káosz kialakulása?
3. A káosz kialakulásának általános feltételei kémiai és elektrokémiai rendszerekben!

2. Irodalomjegyzék

1. Feigenbaum, M. J. (1979) J. Stat. Phys. 21, 669.
2. Feigenbaum, M. J. (1980) Los Alamos Sci. 1, 4.
3. Györgyi, L.; Turányi, T.; Field, R. J. (1990) J. Phys. Chem. 94, 7162.
4. Györgyi, L.; Field, R. J. (1992) Nature 325, 808.
5. Hudson, J. L.; Rössler, O. E. (1984) Modelling of Patterns in Space and Time;
6. Jäger, W.; Murray, J. D., Eds.; Springer-Verlag: Berlin, 135.
7. Koper, M. T. M.; Gaspard, P. (1992) J. Chem. Phys. 96, 7797.
8. Koper, M. T. M. (1996) Adv. Chem. Phys. 92, 161.
9. Peng, B.; Scott, S. K.; Showalter, K. (1990) J. Phys. Chem. 94, 5243.
10. Peng, B.; Petrov, V.; Showalter, K. (1991) J. Phys. Chem. 95, 4957.
11. Peng, B.; Petrov, V.; Showalter, K. (1992) Physica A 188, 210.
12. Petrov, V.; Peng, B.; Showalter, K. (1992) J. Chem. Phys. 96, 7506.
13. Rábai, G. (1997) J. Phys. Chem. A 106, 7085.
14. Rábai, G. (1998) ACH–Models Chem. 135, 381.
15. Schell, M.; Albahadily, F. N. (1989) J. Chem. Phys. 90, 822.
16. Schmitz, R. A.; Graziani, K. R.; Hudson, J. L. (1977) J. Chem. Phys. 67, 3040.

17. Willamowski, K.-D.; Rössler, O. E. Z. (1980) Z. Naturforsch. 35A, 317.
18. Vidal, R.; West, A. C. (1995) J. Electrochem. Soc. 142, 2682 és 2689.

9. fejezet - Káosz szabályozása

1. Bevezetés

A káoszsabályozás fogalma a Magyar Értelmező Kéziszótár 1972-es kiadásában nem található meg. Ez nem véletlen. Még az 1980-as évek végén is általánosan elterjedt volt az a nézet, hogy a kaotikus rendszerek nem szabályozhatók. A tipikusan mérnöki feladatot, a bonyolult dinamikai rendszerek szabályozását, végül is az alap kutatás eszközeivel sikerült megoldani. Ebben a fejezetben összefoglaljuk a káoszsabályozás módszereit és bemutatjuk az algoritmusok sikeres alkalmazását kémiai és elektrokémiai kaotikus rendszerekben.

2. A káoszsabályozás módszerei

A kaotikus rendszerek szabályozására elsőként Hübler és Lüscher (1989) javasolt megoldást. Módszerük – amely a differenciálegyenlet-rendszer szisztematikus átalakításán alapul – modellszámításokban jól működik, de valós rendszerekre nehezen alkalmazható. Az első, kísérletileg is könnyen megvalósítható eljárást Ott, Grebogi és Yorke (OGY) közölte 1990-ben, s ez valódi áttörést jelentett a témakörben. Az OGY-módszert sikerrel alkalmazták például mechanikai és hidrodinamikai rendszerek, elektromos berendezések, lézerforrások, sejtrendszerek (szív- és agyszövet minták) és közgazdasági modellek kaotikus viselkedésének szabályozására is.

A káoszsabályozás azt jelenti, hogy a véletlenszerű aperiodikus mozgást kicsiny perturbációk alkalmazásával előrejelezhető periodikus mozgássá alakítjuk. Nem tekintjük káoszsabályozásnak azt, ha egy paraméter értékét úgy változtatjuk meg, hogy az új érték a bifurkációs diagramban a káosz tartományán kívülre esik, mert így a rendszer valójában elveszíti kaotikus jellegét. Ezzel szemben, ha egy sikeres káosz-sabályozást követően a perturbációkat megszüntetjük, a rendszer ismételten kaotikusan fog viselkedni.

A káoszsabályozás alap gondolata az, hogy a kaotikus mozgás nem akármilyen módon, hanem bizonyítottan a kaotikus attraktoron történik. Ahogyan az egyszerű oszcillációhoz rendelhető stabilis határciklus belsejében megtalálható az instabilissá vált egyensúlyi pont, úgy a kaotikus attraktor belsejében is megtalálható a káoszhoz vezető bifurkációk során instabilissá vált *valamennyi* periodikus attraktor. A káoszsabályozáskor tehát szinte végtelen a lehetőségek száma egy instabilissá vált dinamikai állapot újbóli stabilizálására, majd egy másik állapot stabilizálására stb., tetszés szerint. Ha eldöntöttük, hogy melyik jelenséghez hasonló dinamikai állapotot szeretnénk újból előállítani, a kaotikus rendszert – kicsiny perturbációk alkalmazásával – a kívánt állapotnak megfelelő instabilis periodikus pálya infinitezimális közelségébe tereljük, majd pedig ott tartjuk.

A káoszsabályozási módszereket két nagy csoportba osztjuk. A *szakaszos* módszerek alkalmazásakor a szabályozó paraméter értékét csak meghatározott időközönként, a *folytonos* módszerekben pedig folyamatosan változtatjuk. A perturbációk nagyságát mindkét esetben a rendszer állapotának ismeretében határozzuk meg, melynek részleteit az egyes módszerek tárgyalásakor ismertetem.

A *szakaszos módszer* alkalmazásához először rekonstruálni kell a kaotikus attraktort a rendszer dinamikai változóinak n -dimenziós fázissterében. A kísérleti munka során azonban legtöbbször nincs lehetőségünk arra, hogy egy dinamikai rendszer összes változóját nyomon követhessük. Nagyon gyakran csak egyetlen változó (például egy köztitermék koncentrációja) vagy több változó értékétől függő összetett „jel” (például elektródpotenciál, fényelnyelés, az áramkör teljes árama stb.) mérésére van lehetőségünk. Ha csak egyetlen jel időbeli változását, $x(t)$, ismerjük, akkor az attraktort az ún. rekonstrukciós eljárással állítjuk elő (Takens, 1981): egy m -dimenziós fázis térben ábrázoljuk az $x(t)$, $x(t-\tau)$, $x(t-2\tau)$, ..., $x[t-(m-1)\tau]$ értékeket, ahol m a rekonstruált fázis tér dimenziója, τ pedig az eljárás során alkalmazott ún. *késleltetési idő*. Ennek értéke elvileg tetszőlegesen választható. Gyakorlati tapasztalat, hogy az optimális érték az egymást követő minimumok vagy maximumok között mérhető „periódusidő” egytizede és egyharmada között van. Bizonyították, hogy a rekonstruált attraktor topológiailag ekvivalens a rendszer eredeti n -dimenziós attraktorával, ha $m \geq (2n + 1)$. A kísérletek azt mutatták, hogy a sikeres káoszsabályozáshoz nem mindig szükséges a topológiailag ekvivalens attraktort rekonstruálni. Az alacsony dimenziójú kaotikus rendszerekben – a legtöbb ismert kaotikus kémiai rendszer ilyen – elegendő az $x(t)$ és $x(t-\tau)$ értékeket használni.

A káosz szabályozáshoz ismernünk kell a rendszer mozgását a kaotikus attraktoron. Ezért az n -dimenziós fázis térben elhelyezünk egy $(n-1)$ -dimenziós hipersíkot (ún. *Poincaré-síkot*) úgy, hogy az elmetssze a kaotikus attraktort. Ezután nyomon követjük a kaotikus mozgást, és rögzítjük az azonos, előre kiválasztott irányból érkező pályavonalak és a hipersík ismétlődő metszéséhez tartozó $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_i, \mathbf{x}_{i+1}$ metszéspontok koordinátáit.

Mivel a kaotikus rendszer determinisztikus és autonóm, \mathbf{x}_i értéke egyértelműen meghatározza a következő metszéshez tartozó \mathbf{x}_{i+1} értékét. Az n -dimenziós kaotikus rendszer dinamikáját tehát leírhatjuk egy eggyel kisebb, $(n-1)$ -dimenziójú diszkrét leképezéssel:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)$$

A leképezés $\bar{\mathbf{x}}$ „stacionárius pontját”, ahol

$$\bar{\mathbf{x}} = \mathbf{F}(\bar{\mathbf{x}})$$

a leképezés *fixpontjának* nevezzük. Mivel a fixpontban $\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i$, a fixpont része az instabilis periodikus pályának is. A P-1 állapot stabilizálásához – pontosabban a periodikus pályának megfelelő instabilis fixpont stabilizálásához – a rendszert először a Poincaré-síkon a fixpont közelébe tereljük, vagy csak egyszerűen megvárjuk, hogy odakerüljön (mivel a kaotikus rendszer ergodikus, ez előbb-utóbb be is következik). Ekkor olyan perturbációt alkalmazunk, hogy a pályavonal a következő metszéspont is a fixpont közelében maradjon. Ha a leképezést csak minden *második* metszéspontra vonatkozó adatokból készítjük el, akkor az instabilis fixpont egy P-2 típusú periodikus pályához rendelhető, s így a minden második metszéspont alkalmazott perturbációval a biperiodikus oszcillációt tudjuk szabályozni stb.

A káoszszabályozás lényege a rendszer megfelelő perturbálása annak érdekében, hogy a pályavonal a következő ciklusban is a fixpont közelében maradjon, vagy ideális esetben a fixpontba kerüljön. Kísérletekben nagyon gyakran alkalmazzák az OGY-módszer egyszerűsített változatát az ún. *egyszerű arányos visszacsatolás* módszerét (Peng, 1991, 1992; Petrov, 1992). A továbbiakban ezt az eljárást ismertetem röviden, s az egyszerűség kedvéért a szakirodalomban elterjedt elnevezés: *Simple Proportional Feedback* kezdőbetűiből képzett rövidítést (SPF-módszer) fogom használni.

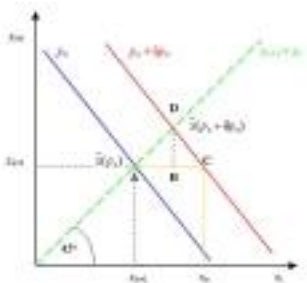
Az SPF-módszer azon a megfigyelésen alapszik, hogy alacsony dimenziójú kaotikus rendszerekben a bifurkációs paraméter értékének kicsiny megváltoztatásakor képződő új kaotikus attraktor nagyon hasonló az eredeti attraktorhoz. Így az új attraktorból szerkeszthető új leképezés is nagyon hasonló az eredetihez. Feltételezzük, hogy a paraméter perturbálásának hatására az egydimenziós leképezés egyszerűen csak párhuzamosan eltolódik az alkalmazott koordinárendszer diagonális mentén. Egyszerű geometriai megfontolások alapján – 9.1. ábra – a perturbáció kiszámítására alkalmas ún. szabályozási formula a következőképpen vezethető le.

Legyen p a vizsgált rendszer bifurkációs paramétere, amelyet a szabályozás során perturbálni fogunk. Tegyük

fel, hogy $p = p_0$ értéknél a rendszer kaotikus. Így az egydimenziós leképezés $x(p_0)$ fixpontja instabilis. A fixpont értékét az egydimenziós leképezés és a diagonális ($\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i$) metszéspontjából határozhatjuk meg.

Legyen a leképezésen az n -edik ciklusbeli érték x_n . Célunk az, hogy a rendszer az $(n+1)$ -edik ciklusban a

fixpontba kerüljön, azaz $x_{n+1} = x(p_0)$ teljesüljön. Ezt úgy érhetjük el, hogy a p paraméter értékét az $(n+1)$ -edik ciklusban pontosan annyival változtatjuk meg (δp_n), hogy az új leképezés az eredeti leképezés fixpontjába juttassa a rendszert.



9.1. ábra. Az SPF-módszerrel történő káoszszabályozás geometriai értelmezése.

Ehhez először is ismernünk kell x_n távolságát (δx_n) a fixponttól, mely az ábráról leolvasható:

$$\delta x_n = x_n - \bar{x}(p_0) = \overline{AB} + \overline{BC}$$

A leképezés párhuzamos eltolásával a fixpont is eltolódik. Az eltolódás nagysága $(\delta \bar{x})$ az ábra szerint:

$$\delta \bar{x} = \bar{x}(p_0 + \delta p_n) - \bar{x}(p_0) = \overline{DB} = \overline{AB}$$

Tételezzük fel, hogy a fixpont eltolódása egyenesen arányos a paraméterperturbációval:

$$\delta \bar{x} = K \delta p_n,$$

ahol K az arányossági tényező. A (4) és (5) egyenletek alapján az \overline{AB} szakasz hossza:

$$\overline{AB} = K \delta p_n$$

Legyen a párhuzamos leképezések azonos meredeksége μ . Az 9.1. ábra szerint

$$\mu = -\frac{\overline{DB}}{\overline{BC}} = -\frac{\overline{AB}}{\overline{BC}} = -\frac{K \delta p_n}{\overline{BC}}$$

melyből \overline{BC} a szakasz hossza:

$$\overline{BC} = -\frac{K \delta p_n}{\mu}$$

A (3), (6) és (8) egyenletek alapján:

$$\delta x_n = K \delta p_n - \frac{K \delta p_n}{\mu} = \left[\frac{(\mu - 1)K}{\mu} \right] \delta p_n = g \delta p_n,$$

amelyből átrendezéssel megkapjuk az SPF-módszernek megfelelő szabályozási formulát:

$$\delta p_n = \frac{\delta x_n}{g} = \frac{x_n - \bar{x}(p_n)}{g}$$

A (10) szerint tehát a káosz szabályozásához szükséges *visszacsatolás* (a perturbáció nagysága) *egyenesen arányos* a n -edik ciklusbeli metszéspont fixponttól vett távolságával az egydimenziós leképezésen. Innen származik a módszer elnevezése. A g szabályozási állandó értékét a (9) szerint számítjuk ki μ és K értékének kísérleti meghatározása után.

Összefoglalva, az SPF-módszer szerinti káoszszabályozás algoritmikus lépései:

1. a kaotikus attraktor rekonstrukciója,
2. az egydimenziós leképezés elkészítése,
3. a szabályozandó fixpont meghatározása,
4. a leképezés elkészítése a bifurkációs paraméter kicsit eltérő értékénél,
5. a leképezések μ meredekségének meghatározása,
6. a K állandó meghatározása,

7. a g szabályozási állandó számítása,
8. az n -edik ciklusbeli x_n metszéspont meghatározása,
9. a perturbáció nagyságának kiszámítása, s végül
10. a perturbáció alkalmazása.

Mivel az adatgyűjtés pontossága a kísérleti technika által mindig korlátozott, a rendszer kaotikus jellegéből – a kezdeti feltételekre való érzékenységből – következik, hogy a perturbáció hatására a rendszer – nagy valószínűséggel – nem pontosan a fixpontba, hanem csak annak közelébe kerül. Ha újabb perturbációt nem alkalmazunk, a pályavonalak előbb-utóbb eltávolodnak az instabilis fixpont környezetéből, és a rendszer továbbra is kaotikusan fog viselkedni. A káoszszabályozáshoz tehát az szükséges, hogy a (8)–(10) lépéseket ciklusonként elvégezve újabb és újabb perturbációt alkalmazzunk. Mivel a periodikus perturbációk hatására a pályavonalak egyre közelebb kerülnek a fixponthoz, a perturbációk is egyre kisebbek lesznek. Ha a rendszer végül a fixpontba kerül, akkor további perturbációra már nincs szükség. A szabályozó paraméter értéke ekkor *azonos* az eredetivel, ám most az aperiodikus viselkedés helyett előrejelezhető periodikus oszcillációt figyelhetünk meg. A káoszt megszelídítettük!

A szakaszos módszerek előnye, hogy a fixpont körüli dinamika ismeretében pontos képletet tudunk adni a perturbáció nagyságának kiszámítására. Ha a fixpont Ljapunov-kitevője olyan nagy ($|\lambda| \gg 1$), hogy az egymást követő két metszés koordinátáira nem tudunk megbízható jóslást tenni, akkor a szakaszos módszerek már nehezen használhatók. Erre az esetre Hübinger és munkatársai (1994) dolgoztak ki egy eljárást, amelyben nem egy, hanem több Poincaré-síkot alkalmaznak, s így egy ciklus alatt több perturbációval stabilizálják a rendszert. Végtelen számú síkot feltételezve eljutunk a *folytonos* módszerekhez. Ezek teljes elméletét még nem dolgozták ki.

Kaotikus elektrokémiai rendszerek szabályozására alkalmazták az ún. *folytonosan késleltetett visszacsatolás* módszerét (Pyragas, 1993). A Pyragas-módszer alkalmazásakor a perturbáció nagyságát, $\delta p(t)$, a következő képlettel számítjuk ki:

$$\delta p(t) = C[x(t) - x(t - \tau)] ,$$

ahol $x(t)$ a rendszer egy mért dinamikai változójának t időpontbeli értéke, τ az ún. késleltetési idő, C pedig a szabályozási állandó. Könnyen belátható, hogy ez a módszer a kísérletező szempontjából sokkal egyszerűbb. További előnye még az is, hogy a perturbációk folytonos alkalmazása miatt a kísérleti zaj okozta hiba kisebb. Hátránya viszont az, hogy a szabályozási állandót és a késleltetési időt – általában – próbálgatással kell megállapítani.

Egy másik folytonos módszer, az ún. *rezonancia-kontroll*. Ebben az esetben a perturbáció nagyságát a következő képlettel számítjuk:

$$\delta p(t) = \gamma \sin(2\pi \nu t)$$

ahol γ a perturbáció amplitudóját, ν pedig frekvenciáját jelöli. Ez utóbbi értékét az $x(t)$ jelsorozat Fourier-spektrumából lehet meghatározni.

3. Példák káosz szabályozásra kémiai és elektrokémiai rendszerekben

Kémiai káosz szabályozása a BZ-reakcióban

A cériumion-katalizálta BZ-reakció kaotikus viselkedését az SPF-módszer alkalmazásával szabályoztuk a következő formula alapján:

$$\Delta \mu = (A_n - A_s) / g$$

ahol $\Delta \mu$ a szabályozó paraméter (a tápáramsebesség) kicsiny változtatását jelenti az $(n + 1)$ -edik ciklusban, A_n az n -edik ciklusban mért amplitúdó (bromidion-szelektív elektród potenciálváltozás), A_s pedig a stabilizálni kívánt,

instabilis periodikus pálya amplitúdója. Ennek várható értékét a kaotikus oszcilláció során mért $A_{n+1}-A_n$ adatpárokból határoztuk meg az egydimenziós leképezés és a diagonális metszéspontjaként. A tápáramsebesség szakaszos perturbációjával P-1 és P-2 típusú oszcillációt stabilizáltunk a kaotikus BZ-reakcióban.

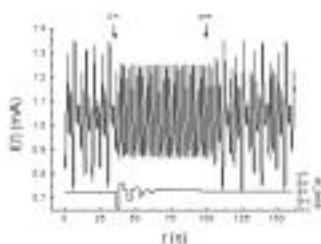
4. Káosz szabályozása elektrokémiai rendszerekben

Egyelektródos rendszer

A forgó rézkorong-elektrod ortofoszforsavban történő anódos oldódásakor potenciostatikus körülmények között kialakuló kaotikus áramoszcillációt a látszólagos elektrodpotenciál szakaszos perturbációjával:

$$\delta V = (I_n - I_s) / g$$

szabályoztuk. A (14) egyenletben δV a potenciálperturbáció, I_n a kaotikus áramoszcilláció n -edik ciklusában a kaotikus attraktor Poincaré-metszetén mért áram, I_s pedig a stabilizálni kívánt periodikus pályát jellemző áram értéke a fixpontban. E kísérletek jelentősége az, hogy ebben az esetben a szabályozási állandó értékét meg tudtuk határozni. A szakaszos perturbációkkal P-1 (9.2. ábra) és P-2 típusú áramoszcillációkat stabilizáltunk.



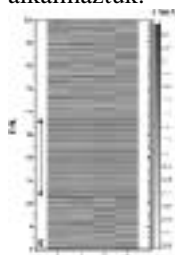
9.2. ábra. Kaotikus áramoszcilláció szabályozása a réz-ortofoszforsav elektrokémiai rendszerben ($V = 532$ mV, $R_\Omega = 202$ Ω , $T = 255,65$ K, $\omega = 1800$ rpm). A szabályozó algoritmust 35,2 s-nál kapcsoltuk be, és P-1 típusú oszcillációt stabilizáltunk ($g = -17 \pm 4$ mV/mA). Az alsó görbén jól látható, hogy a káoszszabályozáshoz alkalmazott potenciálperturbáció, δV_n (mV), egyre csökkenő mértékű volt. Az algoritmust kikapcsolva (99,3 s) az áram ismét kaotikusan oszcillált

Többelektródos rendszer (szinkronizáció)

Kísérleti módszert dolgoztunk ki elektródrendszerek kaotikus viselkedésének szinkronizálására és szabályozására. Nikkel-elektrodokból készített elektródrendszer kénsavban történő anódos oldódását úgy vizsgáltuk, hogy egyidejűleg mértük az elektródok egyedi és az elektródrendszer teljes áramát. Megállapítottuk, hogy a teljes áram (i_{tot}) kaotikus oszcillációja esetén az elektródok egyedi áramai (i_k) szintén kaotikusan, de nem azonos fázisban oszcillálnak. Az elektródrendszer kaotikus oszcillációját kétlépéses algoritlussal szabályoztuk. Először az elektródok kaotikus áramoszcillációját szinkronizáltuk (9.3. ábra) úgy, hogy a velük sorbakapcsolt egyedi ellenállások értékeit (r_k) folytonosan változtattuk a következő összefüggés szerint:

$$\delta r_k(t) = K \left(i_k(t) - \frac{i_{tot}(t)}{n} \right)$$

ahol K kísérletileg meghatározott csatolási állandó, n pedig az elektródok száma (2 vagy 4). Ezt követően a szinkronizált kaotikus áramoszcilláció szabályozására az előző pontban ismertetett Pyragas-módszert alkalmaztuk.



9.3. ábra. Kénsavban történő anódos oldódás során a négy nikkel-elektrod egymástól független kaotikus áramoscillációt mutat. A perturbációk hatására ($K = -80 \Omega \text{ mA}^{-1}$) az elektrodok áramoscillációja szinkronizálódik (S szakasz). A perturbációk megszüntetése után az elektrodok ismételtlen egymástól függetlenül, kaotikusan oszcillálnak.

5. Ellenőrző kérdések

1. A káoszszabályozás fogalma
2. A káoszszabályozás SPF módszere
3. A káoszszabályozás folytonos módszerei

6. Irodalomjegyzék

1. Hübler, A.; Lüscher, E. (1989) *Naturwissenschaften* **76**, 67.
2. Hübinger, B.; Doerner, R. Martiensen, W.; Herdering, M.; Pitka, R.; Dessler, U. (1994) *Phys. Rev. E* **50**, 932.
3. Ott, E; Grebogi, C.; Yorke, J. (1990) *Phys. Rev. Lett.* **64**, 1196.
4. Peng, B.; Petrov, V.; Showalter, K. (1991) *J. Phys. Chem.* **95**, 4957.
5. Peng, B.; Petrov, V.; Showalter, K. (1992) *Physica A* **188**, 210.
6. Petrov, V.; Peng, B.; Showalter, K. (1992) *J. Chem. Phys.* **96**, 7506.
7. Pyragas, K.; Tamasevicius, A. (1993) *Phys. Lett. A* **180**, 99.
8. Takens, F. (1981) *Detecting strange attractors in turbulence*. In *Dynamical systems and turbulence*, (Ed. Rand, D. A.; Young, L.-S.), Lecture notes in mathematics, 989,366. o.; Springer: Heidelberg.

10. fejezet - Térbeli mintázatok: frontok és hullámok

Ezen fejezet célja, hogy bemutassa az autokatalitikus reakciók térbeli lejátszatása során pusztán diffúzióval történő kölcsönhatás révén kialakuló kémiai frontot és hullámot. Az autokatalízis mellett a diffúzió kiemelt jelentőségét az adja, hogy ennek köszönhetően jut el az autokatalizátor a rendszer egyik térrészéből a másikba, ahol aztán a reakciósebesség jelentős növelésével iniciálja a reakciót.

A front és a hullám elnevezés a nemlineáris dinamikában sokszor egymás szinonimájaként jelenik meg, mivel sok bennük a hasonlóság. Ebben a jegyzetben mi megkülönböztetjük őket az alapján, hogy a front két különböző állapotot különít el a térben, míg a hullám két oldalán ugyanaz az állapot jelenik meg. A térben terjedő legegyszerűbb reakciófront előtt például a reakciók által meghatározott, többnyire instabil kezdeti állapot, a front mögött pedig a a termékeket jelentő stabil állapot. Az autokatalitikus reakció szinte csak a két részt elválasztó, általában keskeny térrészben játszódik le, ezt nevezzük a kémiai frontnak. A kémiai hullámok megjelenése ugyanakkor egy gerjeszthető kémiai reakcióhoz köthető, amelyben a kezdeti és a végállapot ugyanaz a stabil stacionárius állapot. A hullámban az autokatalitikus reakciólépés térnyerésével a rendszer kibillen a stabil állapotból és gerjesztett állapotba kerül, ahonnan a „recovery” perióduson keresztül tér vissza, hogy újra gerjeszthetővé váljon.

A következőkben először szót ejtünk részletesen a kémiai frontok viselkedéséről, tulajdonságairól, több szemléletes példát is bemutatva. A Belouszov-Zsabotyinszkij reakción, mint modellreakción keresztül térünk át a kémiai hullámok jellemzésére. Végül biológiai példákat sorolva emeljük ki ezen térbeli alakok jelentőségét.

1. Frontok

A frontok részletes tárgyalásához a két alapmodellt: a négyzetes és a köbös autokatalitikust fogjuk bemutatni. Ezek az egyszerű alapesetek a valóságos kémiai rendszerek legegyszerűbb modelljeinek tekintetők, ennek ellenére hordozzák a frontok a legfontosabb tulajdonságait. Az egyszerűség kedvéért, de az általánosságot szem előtt tartva, először síkfrontokat vizsgálunk, mivel ebben az esetben elégséges egy, a front haladási irányába mutató térkoordináta használata.

1.1. Négyzetes autokatalitikus frontok

A síkfrontok tárgyalásához az alábbi autokatalitikus modellt és sebességi egyenletet használjuk:



ahol A a reaktáns és a B az autokatalizátor, melyek koncentrációváltozására a

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = D_A \frac{\partial^2[A]}{\partial x^2} - k_q[A][B]$$
$$\frac{\partial[B]}{\partial t} = D_B \frac{\partial^2[B]}{\partial x^2} + k_q[A][B]$$

alakú parciális differenciálegyenlet-rendszert írhatjuk fel egy térbeli dimenzióban, a diffúziós együtthatókat D_A és D_B -vel jelölve.

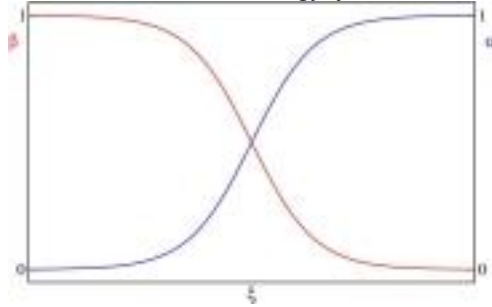
A dimenziómentesítés módszerét alkalmazva a

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \delta \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} - \alpha \beta$$
$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \beta}{\partial \xi^2} + \alpha \beta$$

alakúra egyszerűsíthetjük az egyenletrendszerünket, ahol $\alpha = [A]/[A]_0$ és $\beta = [B]/[A]_0$ a kezdeti reaktánskoncentrációhoz $\xi = x\sqrt{k_q[A]_0/D_B}$ tív koncentrációkat, $\delta = D_A/D_B$ a diffúziós együtthatók hányadosát jelöli, míg $\tau = k_q[A]_0 t$ és $\zeta = \xi - c\tau$ a dimenziómentes idő és helyskálát adja meg. A $\delta=1$ esetben a két egyenlet helyett elégséges csupán egyetlen egyenlettel dolgoznunk, mivel a rendszerben a kezdeti transziens viselkedés után A és B koncentrációjának az összege független lesz a térkoordinátától, azaz $\beta = 1-\alpha$, így

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} \Big|_{\xi} = \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} \Big|_{\xi} - \alpha(1-\alpha).$$

A rendszer pontos leírásához szükséges a peremfeltételek megadása is. A mi esetünkben a front előtt csak az A reaktáns található $[A]_0$ koncentrációban, azaz $\alpha \rightarrow 1$ ahogy $\xi \rightarrow +\infty$, a front mögött pedig már nem marad a reaktánsból, azaz $\alpha \rightarrow 0$ ahogy $\xi \rightarrow -\infty$.



10.1. ábra. A reakciófrontban kialakuló koncentrációprofilok dimenziómentes változókkal ábrázolva.

A kialakuló front a reaktánsoldal felé, azaz a növekvő ξ irányába halad állandó c dimenziómentes sebességgel, ezért a leírás további egyszerűsítése céljából a fronttal azonos sebességgel mozgó koordinátarendszert vezetünk be, amelyben a frontunk időfüggetlen, stacionárius állapottal jellemezhető. Legyen tehát

$$\zeta = \xi - c\tau,$$

így a koordinátatranszformáció következtében a

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \xi} \Big|_{\tau} &= \frac{\partial}{\partial \zeta} \Big|_{\tau}, \\ \frac{\partial}{\partial \tau} \Big|_{\xi} &= \frac{\partial}{\partial \tau} \Big|_{\zeta} - c \frac{\partial}{\partial \zeta} \Big|_{\tau}, \end{aligned}$$

alapján a parciális differenciálegyenletünket a

$$\frac{d^2 \alpha}{d\zeta^2} + c \frac{d\alpha}{d\zeta} - \alpha(1-\alpha) = 0$$

közönséges differenciálegyenletté alakíthatjuk, mivel $\partial \alpha / \partial \tau \Big|_{\xi} = 0$. Ennek az egyenletnek analitikus megoldása nincs, de a c frontsebességet a következők alapján meghatározhatjuk.

Az $u = da/d\zeta$ változó definiálásával a másodrendű differenciálegyenletünk két elsőfokú differenciálegyenletet eredményez,

$$\begin{aligned} \frac{d\alpha}{d\zeta} &= u, \\ \frac{du}{d\zeta} &= -cu + \alpha(1-\alpha), \end{aligned}$$

ahol az első egyenlet az u definiáló egyenlete, a második pedig az eredeti másodrendű differenciálegyenlet átírt alakja. Ez az egyenlet értelmében a reakciófront az α, u -fázistérben egy trajektóriát alkot, amely az eredeti

peremfeltételeknek megfelelő stacionárius pontokat köti össze. Mivel a tengely irányának kiválasztása miatt növekvő ζ -val a termékoldalról haladunk a reaktáns oldal felé, azaz az eredeti térben visszafelé haladunk az időben, a peremfeltételeknek megfelelő stacionárius pont stabilitása pont fordítottja lesz az eredeti állapotoknak: a reaktánsnak megfelelő stabil, a terméknek megfelelő instabil, ez utóbbiból indul a trajektória a fázistérben.

Fontos megemlíteni, hogy a szigorúan monoton nő, ahogy z növekszik, azaz a u nem vehet fel negatív értéket és a kezdeti és végpont kivételével nulla sem lehet, azaz a trajektória a két stacionárius pont között nem keresztezheti és nem érintheti az α -tengelyt.

A stacionárius pontok lineáris stabilitásvizsgálatával leírhatjuk a trajektóriák viselkedését a pontok közvetlen közelében, ehhez először a

$$J = \begin{pmatrix} \frac{\partial(da/d\zeta)}{\partial\alpha} & \frac{\partial(da/d\zeta)}{\partial u} \\ \frac{\partial(du/d\zeta)}{\partial\alpha} & \frac{\partial(du/d\zeta)}{\partial u} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1-2\alpha & -c \end{pmatrix}$$

Jacobi-mátrixot fejezzük ki. A termékelegyhez tartozó (0,0) pontban a

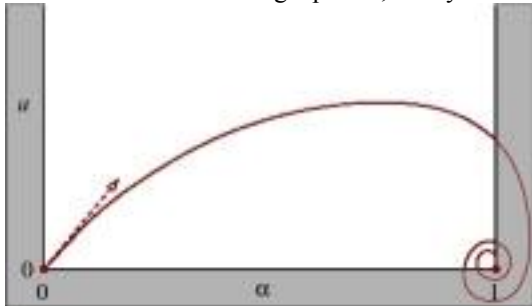
$$\lambda_{1,2} = \frac{-c \pm \sqrt{c^2 + 4}}{2}$$

sajátértékek közül csak a pozitívhoz tartozó sajátvektor jelöl ki a fázistérben megengedett irányt, így a trajektória e mentén lép ki a stacionárius pontból.

A reaktánsoldalhoz tartozó (1,0) pontban ennek megfelelően negatív sajátértékeket keresünk:

$$\lambda_{1,2} = \frac{-c \pm \sqrt{c^2 + 4}}{2}$$

Az egyenletet megvizsgálva láthatjuk, hogy ha $c < 2$, akkor a diszkrimináns negatív lesz, tehát komplex sajátértékeket kaptunk, azaz a stacionárius pontunk stabil fókusznak adódik. Ebben az esetben a trajektória oszcillálva közelítené meg a pontot, amely azonban nem megengedett, hiszen így u negatív értéket is felvenne.



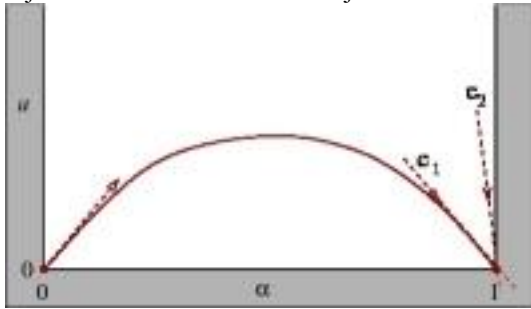
10.2. ábra. Az instabil (0,0) pontból kiinduló trajektória $c < 2$ -nél, amelynél nincs a megengedett megoldás.

Ha $c = 2$, a stacionárius pontunk stabil csomópont egyetlen sajátértékkel (vagyis a degenerált megoldást kaptuk); a trajektória pedig a 10.3 ábra szerint köti össze a két pontot, nem lépve át a fázistér határait:



10.3. ábra. A $c = 2$ -nél létező trajektória.

A rendszerben ennél nagyobb sebességekhez is tartozhat megoldás, ekkor a nagyobb sajátértékhez tartozó sajátvektor mentén érkezik a trajektória a stacionárius pontba.



10.4. ábra. A $c > 2$ -nél fennálló trajektória, amely ugyancsak megfelel a peremfeltételeknek.

Tehát a dimenziómentes frontsebességnek adódik egy ($c = 2$) minimum értéke, amely mellett létezik frontmegoldás. További számításokkal igazolható, hogy lokális front iniciálás esetében ez a minimális sebességgel rendelkező front jelenti az egyedüli stabil megoldást.

A c dimenziómentes frontsebességből kifejezhetjük a négyzetes autokatalitikus frontokra jellemző terjedési sebességet is, immáron az eredeti dimenziós térben, a

$$v = \frac{dx}{dt} = 2\sqrt{D_B k_q [A]_0}$$

értelmében. Ez összhangban van a Luther-egyenlettel, amely szerint a frontsebesség arányos a diffúziós és a sebességi együttható szorzatával.

1.2. Kőbös autokatalitikus frontok

A kőbös autokatalitikus rendszerben, ahol



a megjelenő frontok viselkedésének leírása hasonló a négyzeteséhez. A differenciálegyenletek felírásakor itt is a dimenziómentesítéssel kezdünk, de most

$$\tau = k_c [A]_0^2 t,$$

$$\xi = x \sqrt{k_c [A]_0^2 / D_B}.$$

Ennek eredményeképpen a kapott parciális differenciálegyenletek a következők:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = \delta \frac{\partial^2 \alpha}{\partial \xi^2} - \alpha \beta^2,$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 \beta}{\partial \xi^2} + \alpha \beta^2,$$

melyekre ugyanazok a peremfeltételek érvényesek, mint a négyzetes rendszer tárgyalása esetében, azaz a front előtt ($\xi \rightarrow +\infty$) csak reaktáns, a front mögött ($\xi \rightarrow -\infty$) csak termék található. A δ itt is a diffúziós együtthatók hányadosa, majd egyszerűsítésként a D_A -t és D_B -t itt is egyenlőnek vesszük, így a rendszerünket két egyenlet helyett egyetlen közös differenciálegyenlettel

$$\frac{d^2 \alpha}{d\xi^2} + c \frac{d\alpha}{d\xi} - \alpha(1-\alpha)^2 = 0$$

írhatjuk le a mozgó koordináta-rendszerben a koordinátatranszformációt is elvégezve. Most is bevezetjük az u változót, mint a meredekséget, ezáltal két elsőrendű egyenletet nyerünk:

$$\frac{d\alpha}{d\zeta} = u,$$

$$\frac{du}{d\zeta} = -cu + \alpha(1-\alpha)^2.$$

Az eredeti peremfeltételek az (α, u) -fázistérben újfent két stacionárius pontot jelölnek, melyeket a megfelelő trajektória köt össze. A lineáris stabilitásvizsgálathoz felírhatjuk a

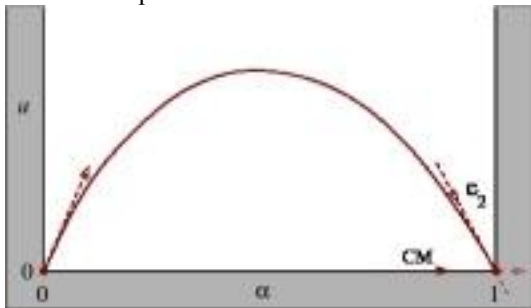
$$\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ (1-3\alpha)(1-\alpha) & -c \end{pmatrix},$$

Jacobi-mátrixot, amely alapján a termékoldalhoz tartozó $(0,0)$ stacionárius pontra a

$$\lambda_{1,2} = \frac{-c \pm \sqrt{c^2 + 4}}{2}$$

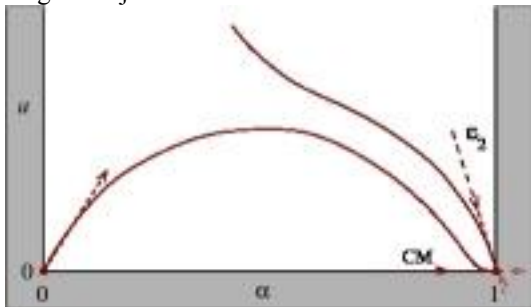
sajátértékek alapján itt is csakúgy, mint a négyzetes autokatalízisnél, nyeregpontot kapunk. A keresett trajektória ugyanúgy a pozitív sajátértékhez tartozó sajátvektor által kijelölt irányban lép ki a pontból. A négyzetes modellhez képest a viselkedésbeli valódi eltérés a reaktánsoldalt jelentő stacionárius pontban jelentkezik, ugyanis ott az egyik sajátérték negatív $(-c)$, míg a másik 0 . Ez utóbbihoz tartozó sajátvektor határozza meg az úgynevezett központi sokaság (CM) irányát a stacionárius pontban. Míg a negatív sajátértékhez tartozó sajátvektor mentén érkező trajektória exponenciálisan közelíteni meg a stacionárius pontot, addig a központi sokaságban a trajektória irányára a lineáris stabilitás vizsgálat nem ad felvilágosítást, ugyanis a sajátérték nulla (azaz ebben az esetben a másodfokú tagokat nem lehet elhanyagolni). A nemlineáris tagokat figyelembe véve belátható, hogy a központi sokaságban a stacionárius pont közelében a csak növekedhet, azaz az erre érkező trajektória is végül a stacionárius pontba ér.

Végig haladva a termékoldali stacionárius pontból kiinduló lehetséges trajektóriákon megállapítható, hogy egy bizonyos $c = c^*$ sebességnél pontosan a negatív sajátértékhez tartozó sajátvektor mentén érkezünk az $(1,0)$ stacionárius pontba.



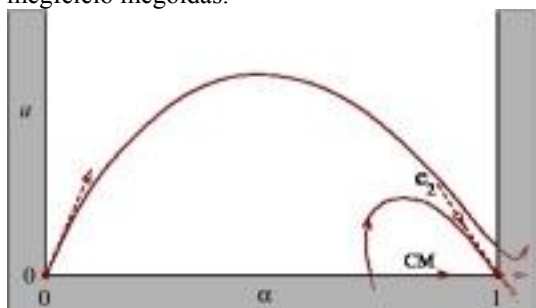
10.5. ábra. A $c = c^*$ -nál létező trajektória.

Ha ennél nagyobb sebességet választunk, akkor a trajektória az origót elhagyva már $(\alpha < 1)$ -nél a központi sokasághoz ér, és e mentén közelíti meg lassan a stacionárius pontot, azaz ez is egy fizikailag lehetséges megoldást jelent.



10.6. ábra. A $c > c^*$ -nál fennálló trajektória, amely ugyancsak megfelel a peremfeltételeknek.

Ellenkező esetben azonban, ha c -nél kisebb sebességet választunk, a trajektória nem fogja a stacionárius pontot közelíteni, mivel az a negatív sajátértékekhez tartozó sajátvektor által meghatározott egyenest átlépi egy $u > 0$ pontban, így már arra az oldalra kerül, ahol a központi sokaságban a haladás iránya a stacionárius pontból kifele mutat, azaz a trajektória kitér a peremfeltételek határolta fázistérből, így ilyen sebességnél nem létezik megfelelő megoldás.



10.7. ábra. Az instabil $(0,0)$ pontból kiinduló trajektória $c < c^*$ -nál, amelynél nincs megengedett megoldás.

A végtelen lehetséges megoldás közül a négyzetes modellhez hasonlóan itt is a minimális sebesség által meghatározott megoldás a stabil lokális iniciálás esetén.

Ezt a minimális sebességet jelen esetben szerencsére könnyen megkaphatjuk, mert a közösleges differenciálegyenletünknek létezik analitikus megoldása. Ha behelyettesítünk egy feltételezett szimmetrikus parabolikus trajektóriát ($u = k\alpha(1-\alpha)$) az összevont közösleges differenciálegyenletünkbe, akkor a

$$k^2 \alpha(1-\alpha)(1-2\alpha) + c^* k\alpha(1-\alpha) - \alpha(1-\alpha)^2 = 0$$

egyenletet kapjuk, amelyet egyszerűsíthetünk az $\alpha(1-\alpha)$ tényezővel, így olyan egyenlethez érkezünk, amelynek érvényesnek kell lennie minden a értékre. Ebből k értékére az $1/\sqrt{2}$ adódik, az α -t nem tartalmazó tagokból pedig a

$$c^* = \frac{1}{k} - k = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

minimális sebességet kaphatjuk. Ennek ismeretében a koncentrációprofil az u változót definiáló differenciálegyenlet megoldásával kaphatjuk meg, mint

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(-\zeta/\sqrt{2})}$$

ahol ha $\zeta = 0$, akkor $\alpha = 1/2$.

Végezetül a négyzetes modellhez hasonlóan ugyanúgy meghatározhatjuk itt is a valós térre vonatkozó

$$v = \frac{dx}{dt} = \sqrt{1/2 D_B k_c [A]_0^2}$$

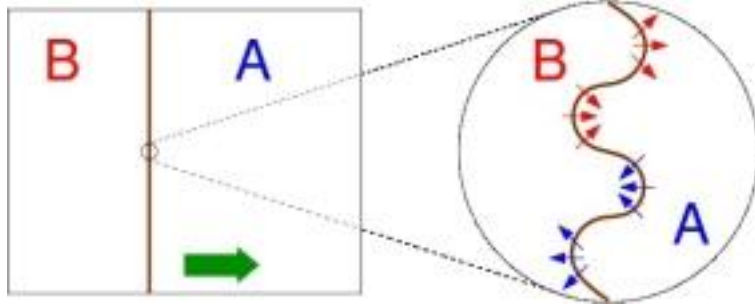
megengedett frontsebességet, ezzel teljessé téve rendszerünk lényegi vizsgálatát és leírását. Fontos megemlíteni, hogy erre az esetre is érvényes tehát Luther megállapítása.

A négyzetes és a köbös autokatalitikus frontok egy lényeges különbségével zárjuk ezt az alfejezetet. Mindkét modellben egy instabil stacionárius állapot helyezkedik el térben a front előtt. Most olyan kiindulási állapotot választunk, hogy a tér minden részét ez az instabil, a reaktánsnak megfelelő állapot tölti ki, majd egy kis pontban perturbáljuk a rendszert autokatalizátor hozzáadásával. Ekkor gyakorlatilag két folyamat indul el az iniciálás helyén, a rendszer kibillen az instabil kiindulási állapotból és megindul a reaktáns konvertálása az autokatalizátor terméké, illetve a diffúzió révén a perturbáció a térben tovább halad és kimozdítja a rendszert az instabil állapotból a szomszédos térrészben. A négyzetes autokatalitikus frontoknál ennek a kis perturbációnak a térbeli tovaterjedési sebessége megfelel az e mögött kialakuló reakció front sebességének, azaz ezt a fronton „húzott” frontnak is nevezhetjük, mivel a front előtti instabil állapotban kialakuló instabilitás húzza maga után. A köbös autokatalitikus frontokban ezzel ellentétben olyan nagy mértékű a magasabb rendű autokatalízis miatti reakciósebesség-növekedés, hogy a kialakuló front nagyobb sebességet vesz fel, mint az eredeti perturbáció (olyan, mintha átcsapna felette), így mintegy tolja maga előtt azt. Ezt a típusú frontot ezért

„tolt” frontnak is hívjuk, mely esetben a reaktáns és a termék között kialakuló vékony reakciózóna határozza meg döntően a front jellegét.

1.3. Laterális instabilitás

A homogén reaktánelegybe terjedő autokatalitikus reakciófronttól azt várnánk, hogy kellően messze a helyi iniciálástól kisimulna, azaz előbb-utóbb sík alakot venne fel. Találhatunk azonban olyan körülményeket, amelyek mellett a síkfrontunk elveszti stabilitását és a haladási irányra merőlegesen koncentrációgradiens épül ki, cellás reakciófront kifejlődése közben. Ezt a jelenséget hívjuk laterális instabilitásnak, melynek hajtóerejét a következő ábrával lehet legegyszerűbben szemléltetni:



10.8. ábra. A laterális instabilitást eredményező reaktáns és autokatalizátor diffúziójának szemléltetése egy perturbált frontszakaszon.

A fronton keresztül történik mind a reaktáns, mind az autokatalizátor diffúziója, és ez a diffúzió a koncentrációgradiensnek megfelelően mindig merőleges a frontra a görbületektől függetlenül. Ennek két következménye lesz a mikroszkopikus zajok által torzult reakciófront különböző részein figyelembe véve a reaktáns és az autokatalizátor diffúzióját: ahol a front haladási irányának megfelelően konvex a görbület, azaz a hátramaradt frontszakaszokon, a front mögött diffundáló autokatalizátor nagyobb térrészből kisebb térrészbe dúsul, így a sík szakaszokhoz képest reakciósebesség- és ezáltal terjedési sebességnövekedés lép fel. Az előrenyomuló (konkáv) szakaszokon ugyanakkor az autokatalizátor szétágazó irányokba diffundál így relatíve csökken a reakciósebesség és emiatt lassul a front terjedése. Összességében megállapíthatjuk, hogy az autokatalizátor diffúziója stabilizálja a síkfrontot, mivel a rendszerben jelenlévő zaj által okozott mikroszkopikus perturbációkat a lemeradó szegmeselek gyorsítása és az előrehaladó szakaszok lassítása révén csökkenti, azaz kisimítja a frontalakot.

Ezzel szemben a reaktáns diffúziója ellentétes irányba fordított helyzetet eredményez: a már előrehaladt szakaszokon reakciósebesség- és terjedési sebességnövekedést okoz, míg a már lemaradt szakaszokon további lassulást. Azaz a reaktáns diffúziója destabilizálja a síkfrontot, igyekszik felerősíteni a természetes zaj által okozott alaktorzulást. A két ellentétes folyamat egymással verseng, laterális instabilitás akkor következik be, ha a reaktáns fluxusa dominál az autokatalizátoré felett, mely esetben a síkfront alakjának makroszkopikus torzulását tapasztaljuk a cellás frontok kialakulása során. A jelenséghez mindezeket túl négyzetes autokatalízisnél magasabb rendű autokatalízisre van szükség, azaz „tolt” frontra, ugyanis csak ilyen esetben meghatározók a reakciófrontban kialakuló diffúziós viszonyok (ellenkező esetben a reakciófronttól távol a reaktánsállapot instabilitása határozza meg a frontterjedést).

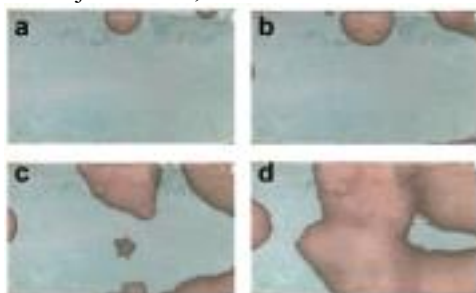
A laterális instabilitás megvalósítására több lehetőség is adódik az autokatalizátor fluxusának szelektív módon történő csökkentésével. A diffúziós együtthatók az anyagi minőségtől függenek és általában a kísérletek során nehezen változtathatók, ezért az igazi módszerek az autokatalizátor koncentrációgradiensének csökkentését eredményezik a front mögött képződő termék koncentrációjának csökkentése révén. Ez megvalósítható egy immobilis részecskéhez történő reverzibilis megkötés útján, vagy végső esetben végleges elvonással más terméké alakítva.

1.4. Példák reakciófrontokra

A reakciófrontok szerteágazóságának szemléltetésére három példarendszert említünk meg a legkülönbözőbb helyekről. A korábbról már ismert jodát- arzénessav (IAA) rendszer különösképpen alkalmas a frontjelenség bemutatására. Arzénessav felesleg esetén a reakcióban mind a hidrogénion, mind a jodidion autokatalizátorként működik, illetve pH pufferált közegben az empirikus sebességi egyenlet alapján a rendszer a fent részletesen tárgyalt köbös és négyzetes autokatalitikus modell lineáris kombinációja (bár a négyzetes tagnak csak kicsi a

hozzájárulása). Állandó hidrogénion-koncentráció mellett tehát, amennyiben kezdetben nincs jelen egyáltalán az autokatalizátorként szolgáló jodidion, akkor az egyáltalán nem is termelődik spontán magától. Megjegyzendő, hogy a jodátoldatok általában tartalmaznak jodid szennyeződést, de az megfelelő módszerekkel (pl. óvatos átkristályosítással vagy szelektív csapadékképzéssel) eltávolítható, így tiszta reakcióelegy kapható. Ezek után ha lokálisan kis mennyiségű jodidiont juttatunk a rendszerbe, akkor ott beindul a reakció, majd tovaterjed a közegben. A reakciófront haladását a köztitermék jód színe által megfestett keskeny zóna egyenletes sebességgel történő terjedése szemlélteti. Nem pufferált közegben a kiindulási semleges elegyhez cseppentett savas kémhatású oldattal is lehet indítani a reakciót, ilyenkor megfelelően válaszott pH-indikátornak a reaktánskegelybe történő keverésével válik láthatóvá a reakciófront előrehaladása.

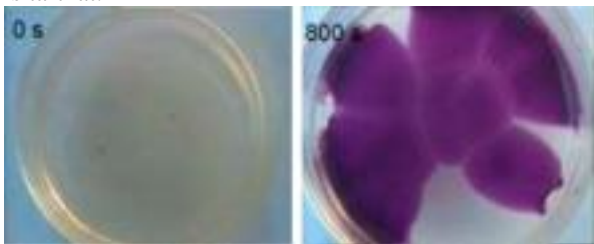
Kialakulhatnak reakciófrontok szilárd/folyadék határfelületen is, mint azt egy elektrokémiai rendszerben kialakuló korrózió térbeli terjedése szemlélteti. Alacsony széntartalmú acéllapon a nagy koncentrációban réziont tartalmazó oldatból rézkiválás figyelhető meg, amely frontként terjed a lemez felületén. A kísérletet végző kutatók az acéllapot közvetlenül a kísérlet előtt salétromsavval passziválták, melyet így egy körülbelül 10-100 µm vastag oxidréteg védett, majd ez a felület érintkezett a kísérlet során a közel telített (1,07 M) réz-szulfát elektrolit oldattal (pH=3,20 értéken). Az indukciós periódusra általánosan néhány másodperces időtartamok voltak jellemzőek, ami a rézionkoncentráció változása szerint változhatott.



10.9. ábra. Korroziós front terjedése acéllapon.

A folyamat fényképes dokumentációja jól mutatja, hogy a kísérlet kezdetétől (attól a pillanattól, hogy az elektrolit teljesen ellepi az acéllapot) számított pár másodpercen belül göcpontok jelentek meg (jellemzően a lap szélén), majd onnan frontként terjedni kezdett a jól megfigyelhető rézkiválás, körülbelül 1 mm/s-os sebességgel. (Ettől lokális eltéréseket megfigyeltek a folyamat későbbi szakaszaiban.) Végző állapotként az acéllap egész felületét beborította a lerakódás.

A *Thiocapsa roseopersicina* hidrogenáz enzim katalizálja a $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ reakciót. Az enzim tulajdonságait vizsgáló kutatók egyenletes sebességgel haladó reakciófrontokat figyeltek meg kék táguló körök formájában, amikor benzil-viologént használtak elektron-akceptorként. A kísérletek során arra a következtetésre jutottak, hogy frontok indíthatók kis mennyiségű egyensúlyi reakcióelegy vagy aktivált enzim bejuttatásával, de kis koncentrációjú redukált benzil-viologénnel nem, ahogy azt autokatalitikus lépések kinetikája alapján várnánk. A reakcióra ugyancsak jellemző az autokatalitikus rendszerekben fennálló indukciós periódus, amely itt több óráig is tarthat.



10.10. ábra. A benzil-viologén enzimkatalizált redukciós reakciójában kialakuló kémiai front.

2. Hullámok

Egy térben kiterjedt gerjeszthető rendszer nyugalmi állapotában kémiai hullámokat tudunk létrehozni a tér egy kis részénél történő, adott küszöbérték feletti perturbációval. A transzportfolyamat(ok) révén tovaterjedő hullám mögött a rendszer visszaérkezik a kiindulási állapotba, hogy aztán újra gerjeszthetővé váljon.

A Belousov-Zsabotyinszkij (röviden BZ) reakció remek példa a hullámok bemutatására. Bár a reakció homogén oszcillációra is képes, megfelelően választott reaktáns koncentrációk mellett gerjeszthető rendszert tudunk összeállítani, amelyben a nyugalmi állapot még zárt rendszerben is viszonylag sokáig jó közelítéssel stabil stacionárius állapotnak tekinthető, olyan lassú az alapreakció.

A gerjesztést kivitelezhetjük például ezüst dróttal, amely az oldatba merülve átmeneti apró csökkenést idéz elő a bromidkoncentrációban. Ha hamar kiemeljük a drótot az oldatból, akkor ez a kis perturbáció kimozdítja ugyan a rendszert a stabil állapotból, de az gyorsan vissza is tér oda, látható változás nélkül. Ha kellő ideig érintkezik az ezüst felületével az oldat, nagyobb perturbációt végzünk, így az autokatalitikus brómosavtermelés jelentőssé válik, amely maga után vonja a fémkatalizátor oxidációját, azaz már láthatunk színváltozást. Ez a küszöbérték feletti gerjesztés és a diffúzió együttes hatásából születik meg végül a kémiai hullám, amely például egy pontban történő ismételt gerjesztés hatására koncentrikus körökként jelenik meg. A gerjesztésre jellemző, hogy létezik egy minimális periódusidő (T_{\min}), amelynél sűrűbben nem lehet hullámokat kelteni. Szükséges ugyanis egy megfelelő időintervallum, hogy a rendszer visszatérjen a gerjesztett állapotából a nyugalmi állapotba, és újra gerjeszthetővé váljon.

A BZ-reakcióban a hullám sebességét megadhatjuk a következő egyenlettel:

$$v \propto \sqrt{[H^+][BrO_3^-]D_{HBrO_2}}$$

Ahogy a hullám távolodik, a mögötte lévő területen, miután újra gerjeszthetővé vált a rendszer, a gerjesztési küszöb is egyre csökken. Ez azt eredményezi, hogy ha hamarabb iniciálunk újabb hullámot, annak terjedési sebessége lassabb lesz, mivel a rendszer egyre nehezebben jut át a gerjesztési küszöbön, azaz kevesebb autokatalizátor tud diffúzióval a szomszédos területekre jutni. Periodikus iniciálásnál ezért a hullámsebesség függeni fog a periódusidőtől, a leglassabb lesz a leggyorsabb iniciálásnál (T_{\min}), és a legnagyobb értékhez tart a periódusidő végtelenné tartásakor, azaz amikor a rendszer a stabil stacionárius állapotba visszaér. Ezt a függvénykapcsolatot diszperziós görbének is hívjuk.

A frontoknál már utaltunk rá, hogy a reakciózóna görbülete nagyban befolyásolja a terjedési sebességet is. Mivel a gerjesztési hullám eleje az autokatalitikus reakciófronthoz nagyon hasonló, nem meglepő, hogy a görbület a hullámsebességet is módosítja az úgynevezett eikonál egyenlet értelmében:

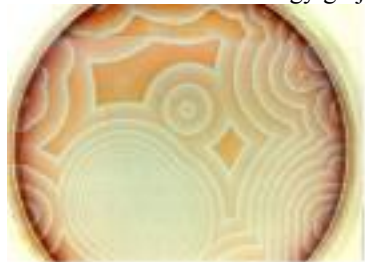
$$v = v_0 + D\kappa$$

Az egyenletből is láthatjuk, hogy egy adott rendszerre, amely meghatározza a síkhullám normálsebességét, létezik egy kritikus görbület, amelynél a hullámsebesség nullává válik. Ezt azt jelenti, hogy ennél kisebb sugarú iniciálás nem tud küszöbön túli gerjesztést adni, azaz tovaterjedő hullám nem képződik.

Fontos tulajdonsága a kémiai hullámoknak, hogy két egymással szembe haladó hullám találkozásakor egymást kioltják (ellentétben pl. a hanghullámokkal), ugyanis egyik sem tud a másik mögötti refrakter állapotban haladni.

2.1. Mintázatok, spirálok, példák hullámokra

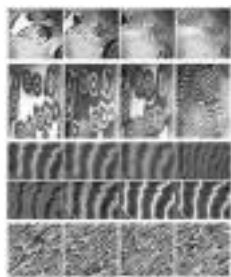
A gerjeszthető BZ-közegben egy pontból kiinduló koncentrikus körökben terjedő hullámok nem feltétlenül maradnak meg pontosan ilyen alakjukban. Ha egy hullám vonala valamilyen külső hatásra vagy a rendszer inhomogenitása miatt megtörik, a leszakadó végek felkunkorodhatnak, és két egymással ellentétesen forgó spirált alakíthatnak ki. Ellentétben a koncentrikus céltáblamintázattal, amely fenntartásához állandó külső gerjesztés szükséges egy pontban, a spirálok - illetve három dimenziós analógjuk, a tekercek - a létrejöttük után önfenntartón létezhetnek egy gerjeszthető közegben.



10.11. ábra. A Belouszov-Zsabotyinszkij reakcióban létrejövő céltábla és spirál alakú hullámok. Álló, valamint mozgóképen

Ilyen térbeli mintázatokat könnyen megfigyelhetjük kémiai-biológiai rendszerekben, de analóg viselkedésű hullámokat számtalan más területen is észrevehetünk, ezek közül mutatunk be néhányat.

A szén-monoxidot fém platina jelenlétében katalitikus körülmények között oxidálhatjuk széndioxiddá. A fémfelület katalizátorként való viselkedése, a CO és az O₂ adszorpciója jól ismert folyamat, ám PEEM megjelenítéssel (fotoemissziós elektronmikroszkóppal) a platina egykristály (110) felületén azt is felfedezték, hogy nem homogén az adszorbeált anyagok eloszlása, hanem hullámmintázatok, körök, spirálok ismerhetők fel a felszínen.



10.12. ábra. Spirálmintázatok platina (110) felületén.

A sötétebb felületek oxigénben gazdagabbak, a világosabb felületek pedig szénmonoxidban. A talált összefüggések szerint az adszorbeáló felszínen kialakuló megfigyelt mintázatok érzékenyen reagálnak az oxigén és szén-monoxid parciális nyomására a rendszer gázterében. Hasonló mintázatot láthatunk még a nitrogén-monoxid hidrogén reakciójában Rh(110) felületen, ha a hőmérséklet meghaladja az 500 K-t. A katalizátor felületén atomos nitrogénként és oxigénként kötődnek meg az elemek, a nyert PEEM felvételeken az oxigénben gazdag rész jelenik meg sötétként.

A Mexikói hullám (vagy eredeti nyelven La Ola) pszichológiai és emberi vonatkozású példa a terjedő hullámokra. Az 1986-os futball világbajnokság során terjedt el a közönség izgatott hullámozása, amelynek a leírására nagyon hasonló megfontolások érvényesek, mint egy kémiai hullámra. Megadhatjuk rá az átlagos terjedési sebességet (kb. 12 m/s vagy 20 ülés/s), szélességet, és meghatározhatjuk azt is, hogy létezik egy kritikus méret (legalább néhány tucat ember), amely a sikeres iniciáláshoz szükséges küszöb feletti perturbációt jelenti. Mivel izgatott tömegről van szó, ezért a gerjeszthetőség egyértelmű, illetve itt is szükség van mindenképp lecsengési időre, hogy a közeg újra gerjeszthetővé váljon.



10.13. ábra. Mexikói hullám.

Az effajta csoportos emberi viselkedések tanulmányozásának és modellezésének valódi szerepe abban rejlik, hogy ezáltal nagy tömegek kontrollálhatóságáról és befolyásolhatóságáról nyerünk információt, például olyan helyzeteket modellezhetünk és elemezhetünk, miszerint egy kis csoport viselkedése hogyan veheti át az uralmat egy embertömeg felett, illetve milyen gyorsan és milyen módon terjed a perturbáció az emberek viselkedésében.

A biológia tudományterületéről is több példát hozhatunk a hullámokra. Nagy járványok terjedését modellezhetjük hasonlóan hullámokkal, hiszen ott is például a diffúzóval analóg módon terjednek a kórokozók; tehát szükséges tényező a hordozó vagy beteg személyek egymással való érintkezése a betegség terjedéséhez. Másrészt belátható módon szükséges egy kritikus érték is a megbetegedések számában, hogy valódi járványhullám induljon el. A járványok ilyesfajta terjedésére szemléletes példa a nagy európai pestisjárvány az

1300-as években. A betegség Ázsiából indult ki és tengeri hajósok hozták át és terjesztették el Európában. Gócpontok emiatt főleg nagyvárosokban alakultak ki, ahonnan már a szárazföldön diffúziószerűen terjedt a kór. A nagyvárosok szerepe érthető, hiszen ott magas volt az „emberkoncentráció”, tehát sokszor már olyan fertőzött emberek is átadhatták a betegséget, akik még egyáltalán nem mutatták a konkrét tüneteket. Ezt tekinthetjük gerjeszthetőségnek, mert ahol elszigeteltebb kolóniákban kevesebb ember élt, ott nem tudott kialakulni a kór.



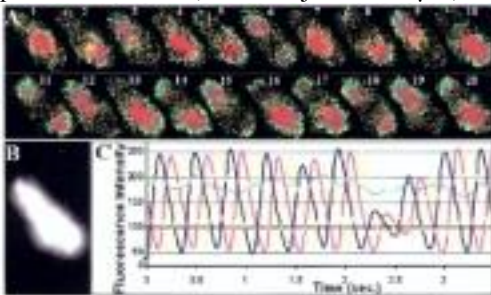
10.14. ábra. A pestisjárvány terjedése a középkori Európában.

Másik példa a rókák által terjesztett veszettség például az 1972-es Shenandoah-völgyi járványhullámban. Itt például megállapítható volt a veszettség hullám terjedésének sebessége (körülbelül 50 km évente). A járványhullámok terjedésében felismerhetjük azt a hullámjellegzetességet is, hogy ugyanúgy szükséges egy lecsengési időszak a hullám elhaladta után, hogy a közeg újra gerjeszthetővé váljon, vagyis a populáció regenerálódjon.

Egyéb, laboratóriumi körülménynek között megfigyelhető biológiai hullámra sok példát hozhatunk még; említhetjük az agyban vagy a megtermékenyített petesejt felszínén végigfutó kalciumionhullámokat, vagy az élő sejtben a glikolízis során lejátszódó enzimfolyamatot:



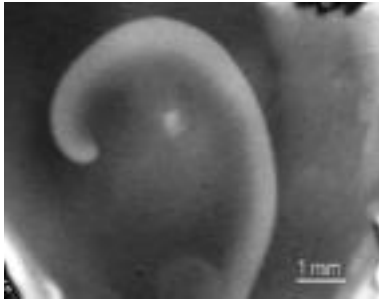
ahol szintén megfigyelhetőek a NAD(P)H és pH hullámok a felületen. Mindkét anyag koncentrációját fluoreszcenciával mérhetjük, és pontos képet kaphatunk a mintázatról. Kísérleti eredmények szerint a periódusidő 10 ms, ahol a sejthossz 20 μm , a hullám sebessége pedig körülbelül 10 $\mu\text{m/s}$.



10.15. ábra. Glikolízisben kialakuló NAD(P)H hullám.

Ugyanilyen NAD(P)H és pH mintázatokat figyeltek meg élesztő kivonatban a glikolízis során. Foszfofruktokináz enzimmal történt a hullám indítása, és egy másik aktivált enzim, AMP (aktivált protein-kináz) jelenlétében alakultak ki jellegzetes spirál mintázatok.

Leao brazil biológus kutatásaiban jelentek meg az úgynevezett depressziós hullámok, amelyek például közvetlenül tyúkretinán vizsgálhatóak. Nagyjából percenként 2-3 milliméteres sebességgel terjed a hullám, a benne terjedő állapot pedig az EEG aktivitás megszűnése. Az agy- és idegrendszeri működésre vonatkozóan párhuzamot vontak ezen hullámjelenségek és olyan idegi problémák között, mint az epilepszia vagy migrén.



10.16. ábra. Csirkeretinában kialakuló depressziós hullám.

Csirke retináján végzett kísérleteknél például mechanikusan elindíthatók ezek a hullámok, ha vékony üvegtűvel megnövelik a magnéziumion helyi koncentrációját. A hullám világos színnel terjed a sötét háttér előtt, 2 mm/min-es terjedési sebességgel percenként, a periódusidő pedig 2 perc.

3. Összefoglalás

Ebben a fejezetben a kémiai reakció és a transzportfolyamatok közül a diffúzió kölcsönhatása révén kialakuló térbeli mintázatokat mutattuk be. A legegyszerűbbnek, az autokatalitikus reakcióban megjelenő reakciófrontoknak két alapmodelljét részletesen tárgyaltuk. Ezekben az esetekben a kémiai reakció számottevően csak a reaktáns- és a termékzónát elválasztó keskeny térrészben, melyet reakciófrontnak nevezünk, játszódik le, és az autokatalizátor diffúziója a környező, reaktánsban gazdag térrészek felé viszi tovább a frontot.

Hasonló tulajdonságokkal rendelkezik a gerjeszthető rendszerekben létrejövő kémiai hullám is, hiszen itt az autokatalitikus folyamat hozzájárulása növekszik meg oly mértékben a hullám elején, hogy számottevő mennyiségű autokatalizátor képződik, amely a diffúzió révén a hullám tovaterjedését eredményezi. Ezekben az összetettebb rendszerekben az egyéb folyamatok fogják az autokatalizátor elfogyasztásával visszaállítani a kiindulási állapotot, így a hullám közvetlen környezetében aszimmetria alakul ki: a hullám nem tud a refrakter zónába terjedni, hiába kicsi ott az autokatalizátor koncentráció. E jellegzetesség vezet a tört hullámok feltekeredése révén kialakuló spirális mintázatokhoz és a két hullám találkozásakor bekövetkező kölcsönös kioltáshoz.

A kémiai frontok és hullámok bemutatásán túl példákat hoztunk fel egyéb rendszerekben kialakuló analóg jelenségekre, amelyek „matematikai motorja” nagyon hasonlít a kémiai rendszerek mozgásegyenleteihez, azaz tartalmazza a szükséges pozitív visszacsatolás és egy transzportfolyamat kölcsönhatását.

4. Ellenőrző kérdések

1. Mi a front?
2. Mi a hullám?
3. Adja meg a front és a hullám sebességét leíró egyenletet!
4. Mi a laterális instabilitás feltétele?
5. Milyen térbeli mintázatok alakulhatnak ki gerjeszthető közegben?
6. Soroljon fel kémiai és biológiai példákat frontokra!
7. Soroljon fel kémiai és biológiai példákat hullámokra!

5. Irodalomjegyzék

1. M. A. Dahlem, S. C. Müller, *Exp. Brain Res.* 115, 319 (1997).
2. I. Farkas, D. Helbing, T. Vicsek, *Mexican wave in excitable media*, *Nature (London)* 419, 131 (2002).
3. Farkas I., Vicsek T., D. Helbing, *Mexikói hullámok gerjeszthető közegben*, *Fizikai Szemle* 13, 246 (2003).

4. R. J. Field, M. Burger, *Oscillations and traveling waves in chemical systems*, Wiley Interscience, (New York, 1985).
5. R. J. Field, R. Noyes, *Oscillations in chemical systems. V. Quantitative explanation of band migration in the Belousov-Zhabotinskii reaction*, *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 2001 (1974).
6. M. D. Graham, I. G. Kevrekidis, K. Asakura, J. Lauterbach, K. Krischer, H-H. Rotermund, G. Ertl, *Effects of boundaries on pattern formation: catalytic oxidation of CO on platinum*, *Science* 264, 80 (1994).
7. P. Gray, J. H. Merkin, D. J. Needham, S. K. Scott, *The development of travelling waves in a simple isothermal chemical system III. Cubic and mixed autocatalysis*, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 430, 509 (1990).
8. T. A. Gribshaw, K. Showalter, D. L. Banville, I. R. Epstein, *Chemical waves in the acidic iodate oxidation of arsenite*, *J. Phys. Chem.* 85, 2152 (1981).
9. A. Hanna, A. Saul, K. Showalter, *Detailed studies of propagating fronts in the iodate oxidation of arsenous acid*, *J. Am. Chem. Soc.* 104, 3838 (1982).
10. M. E. Harris-White, S. A. Zanotti, S. A. Frautschy, A. C. Charles, *Spiral intercellular calcium waves in hippocampal slice cultures*, *J. Neurophys.* 79, 1045 (1998).
11. D. Horváth, V. Petrov, S. K. Scott, K. Showalter, *Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts*, *J. Chem. Phys.* 98, 6332 (1993).
12. D. Horváth, Á. Tóth, *Diffusion-driven front instabilities in the chlorite-tetrathionate reaction*, *J. Chem. Phys.* 108, 1447 (1998).
13. K. Jablczinsky, *The rhythmic formation of precipitates. Liesegang Rings.*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 33, 1592 (1923). 19 20 IRODALOMJEGYZÉK
14. I. Lagzi, *Precipitation patterns in reaction-diffusion systems*, *Research Signpost*, 2010.
15. R. Luther, *Räumliche Fortpflanzung chemischer reaktionen*, *Z. Elektrochemie* 12, 596 (1906).
16. R. Luther, translated by R. Arnold, K. Showalter, J. J. Tyson, *Propagation of chemical reactions in space*, *J. Chem. Ed.* 64, 740 (1987).
17. J. H. Merkin, D. J. Needham, *The development of travelling waves in a simple isothermal chemical system II. Cubic autocatalysis with quadratic and linear decay*, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 430, 315 (1990).
18. J.H. Merkin, D. J. Needham, *The development of travelling waves in a simple isothermal chemical system. IV. Quadratic autocatalysis with quadratic decay*, *Proc. R. Soc. London Ser. A* 434, 531 (1991).
19. F. Mertens, R. Imbihl, *Square chemical waves in the catalytic reaction NO+H₂ on a Rhodium(110) Surface*, *Nature (London)* 370, 124 (1994).
20. J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer-Verlag, (Berlin, 1989).
21. J. "Osz, Cs. Bagyinka, *An autocatalytic step in the reaction cycle of hydrogenase from Thiocapsa roseopersicina can explain the special characteristics of the enzyme reaction*, *Biophys. J.* 89, 1984 (2005).
22. H. R. Petty, R. G. Worth, A. L. Kindelzskii, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2754 (2000).
23. S. K. Scott, K. Showalter, *Simple and complex propagating reaction-diffusion fronts*, *J. Phys. Chem.* 96, 8702 (1992).
24. L. Szirovicza, I. Nagypál, E. Boga, *An algorithm for the design of propagating acidity fronts*, *J. Am. Chem. Soc.* 111, 2842 (1989).
25. S. Thouvenel-Romans, K. Agladze, O. Steinbock, *Traveling fronts of copper deposition*, *J. Amer. Chem. Soc.* 124, 10292 (2002).

26. Á. Tóth, K. Showalter, Logic gates in excitable media, *J. Chem. Phys.* 103, 2058 (1995).
27. W. van Saarloos, Front propagation into unstable states, *Phys. Rep.* 386, 29 (2003).
28. A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinsky, Concentration wave propagation in two-dimensional liquidphase self-oscillating system, *Nature (London)* 225, 535 (1970).

A. függelék - A koncentráció profil monotonitásának bizonyítása.

Legyen ζ_0 egy z érték $-\infty$ és $+\infty$ között, és feltételezzük a bizonyítandó állításunk ellenkezőjét, vagyis tegyük fel, hogy $u(\zeta_0) = 0$, tehát a trajektória ζ_0 -ban metszi az α -tengelyt. Ekkor a $du/d\zeta$ meredekség biztosan pozitív lesz, a fenti egyenletből következően. Ha létezik még egy $\zeta < \zeta_0$ zéruspont az α -tengelyen, akkor ehhez szükségszerűen negatív meredekség tartozna, vagyis $du/d\zeta < 0$, amely ellentmondana a fenti állításunknak. Tehát nem létezhet zérushely ζ_0 -nál kisebb értékekre. Továbbá azt is beláthatjuk, hogy ha az előző megállapítás szerint nem létezhet más zérushely ζ_0 -nál kisebb értékre, akkor az integrál

$$\int_{-\infty}^{\zeta_0} u d\zeta = \alpha(\zeta_0)$$

értékének kisebbnek kéne lennie, mint nulla. Ez viszont szintén ellentmond az előzetes megállapításoknak, mivel $\alpha(\zeta_0)$ nem lehet negatív. Tehát az állításunk igaz, u nem lehet nullánál kisebb, a trajektória pedig nem metszheti az α -tengelyt.

11. fejezet - Csapadékképződéssel járó mintázatok

Célkitűzés

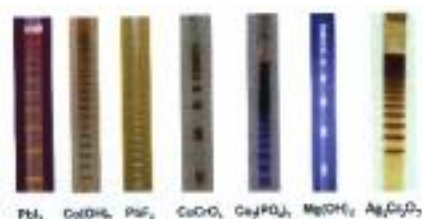
Ezen fejezet célja, hogy bemutassa a különböző csapadékképződéssel járó reakciók hatását a mintázatképződésre. A környezetünkben is fellelhető kémiai rendszerek esetében megfigyelhető időben vagy térben periodikus struktúrák, makroszkopikus önszerveződések megvalósulásának lehetőségei és törvényszerűségei kerülnek áttekintésre.

Bemutadjuk az áramlás hatását az így létrejövő alakzatokra, illetve már eleve eszerint két alfejezetben tárgyaljuk a jelenségeket. Példákat hozunk a kémiai reakció diffúzióval történő kölcsönhatására, mikor a térbeli csapadékmintázatok úgynevezett reakció-diffúzió rendszerekben fejlődnek ki.

1. Áramlásmentes rendszerek

A kémiai mintázatképződés egyik speciális fajtája a csapadékképződésen alapuló Liesegang jelenség (lásd az 11.1. ábrát), amelyre élő és élettelen rendszereket tekintve számos példa található a természetben. Az előbbire megemlíthetők a gombakoloníák, kagylóházak, állatok kültakarója, míg az utóbbira achát, malachit ásványok, kőzetek. A kémiai mintázatok ezen típusával Frederic Ferdinand Runge találkozott először 1855-ben [1]. A korai felfedezésük után a csapadékos alakzatok feledésbe merültek egészen 1896-ig, amikor is egy német vegyész, Raphael Eduard Liesegang publikálta kísérleti eredményeit. Koncentrikus gyűrűkből álló ezüst-dikromát csapadék kialakulását figyelte meg, mikor dikromáttal duzzasztott zselatin rétegre ezüst-nitrát oldatot csepegtetett [2].

A sávos szerkezetű, periodikus csapadékmintázat egy külső elektrolit ionos vegyületet (belső elektrolit) egyenletesen eloszlata tartalmazó gélközegbe történő diffúziójával jön létre [2]. Látványos Liesegang mintázatot számos más, nem folytonos térbeli eloszlású szerkezetet kialakító rosszul oldódó só alkalmazásával is előállíthatunk. Az így képződött sávok, gyűrűk, összetett struktúrák nagymértékben függenek a kísérleti elrendezés geometriájától, a rendszer kémiai összetételétől [3]. Kémcsőben kialakuló középpontosan szimmetrikus csapadékgyűrűk közötti távolság együtt nő a vastagságukkal, miközben egy geometriai sort hoznak létre. Részletes vizsgálatok alapján a mintázat minőségi tulajdonságait négy empirikus szabályszerűséggel lehet jellemezni, ha az n -edik sáv távolsága a gél felszínétől mérve x_n , a kialakulásáig eltelt idő t_n , a vastagsága pedig w_n :



11.1. ábra. Gélekben előállított tipikus Liesegang csapadékok [3]

1. Távolság törvény [4]:

$$\frac{x_{n+1}}{x_n} \approx p \quad (n=1,2,\dots),$$

vagyis a szomszédos sávok közti távolságok hányadosa konstans, és általában nagyobb mint egy ($p \geq 1$).

2. Idő törvény [5]:

$$x_n \approx \sqrt{t_n},$$

azaz a távolság arányos a megjelenés idejének négyzetgyökével, ami a jelenség diffúzió-kontrollált jellegéből adódik.

3. Szélesség törvény [6]:

$$w_n \approx x_n,$$

ami leírja a csapadékszóna helyének és vastagságának egymástól való függését.

4. Matalon-Packter törvény [7]:

$$p = F(b_0) + \frac{1}{a_0} G(b_0),$$

ahol a_0 a külső, b_0 pedig a belső elektrolit kezdeti koncentrációja. A p pedig a távolság törvényben meghatározott konstans, amit befolyásolnak az alkalmazott elektrolitkoncentrációk.

Ezt a törvényt arról a két tudósról nevezték el, akik először tanulmányozták ezt a hatást.

A jelenség matematikai leírására egy univerzális törvényt javasoltak Lagzi és munkatársai, amelynek az érvényessége már nemcsak reakció-diffúzió közegben kialakult mintázatokra áll fenn [8]. Megállapították, hogy adott időpontban levált csapadékgyűrű teljes tömege arányos lesz a tömegközéppontjával.

A réteges elrendeződésű csapadékstruktúrákra ma már számos példa fellelhető. Ilyen sávok fedezhetők fel ólom-jodid (PbI_2), magnézium-hidroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), réz-kromát (CuCrO_4), kobalthidroxid ($\text{Co}(\text{OH})_2$), ólom-fluorid (PbF_2), kobalt-foszfát ($\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$) rendszerek vizsgálata során is mind két, mind pedig három dimenzióban [3]. Különböző változatok létét is kimutatták már, mint például a *Liesegang szeme* nevű jelenséget, ami KI és $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ reakciójában képződik. Az így létrejövő radiális szimmetriával rendelkező mintázatok egy csapadékmentes belső résszel indultak, majd a távolság növekedésével kifejlődtek a gyűrűk [9].

Az oldhatatlan csapadékokat kialakító ionok adott távolságra való eljutása csak az idő függvénye elektromos tér jelenléte nélkül. Viszont ha elektromos erőtér hat a mintázat kifejlődésére, akkor a segítségével adott körülmények között gyorsítani, illetve lassítani lehet a front haladását [10]. A megfelelő elektromos áram alkalmazásával periodikus és előre megtervezett struktúrák előfordulását lehetett megfigyelni, míg az áramerősséggel az alakzat hullámhossza vált szabályozhatóvá [11].

Az önszerveződő szerkezetek egyik legújabb megjelenési formái a mozgó csapadékmintázatok. Erre példa az alumínium-klorid és a nátrium-hidroxid reakciójában képződő $\text{Al}(\text{OH})_3$ által kialakított alakzat [12]. Az AlCl_3 -dal átitatott agaróz gélbe kívülről NaOH-ot juttatva spirális alakú csapadék képződik, ami komplexképződés során feloldódik, ha feleslegben alkalmazzuk a lúgot. A folyamat hatására kialakuló szimpla és dupla mintázatok az 11.2. ábrán láthatók elegendően vastag gélben.



11.2. ábra. Mozgó csapadékmintázat képe a $t = 390$ s időpillanatban. A sáv 1 cm-t jelöl, $[\text{Al}^{3+}] = 0,3$ M, $[\text{NaOH}] = 2,5$ M [12].

További, igen káprázatos alakzatok bemutatásával lehet folytatni a felsorolást. Bartosz A. Grzybowski és társai a reakció-diffúzió (RD) jelenségek tanulmányozása során egy új kísérleti technika alapjait teremtették meg [13]. Céljuk adott közegben visszafordíthatatlan, szervesetlen kémiai reakciók és a diffúzió kölcsönhatásának megjelenítése, valamint vizsgálata volt. A kísérleteik során káliumhexaciano- ferráttal átitatott vékony zselatin filmbe különböző formákat vágtak, és erre ezüst-nitráttal duzzasztott agaróz gélt helyeztek úgy, hogy abba is ugyanolyan mintázatot vájtak. Így ezek pontosan illeszkedtek egymásba. A változatos struktúrákat egyrészt a csapadékot létrehozó két sóforma diffúziója közötti különbség, másrészt a gélbe vésett forma befolyásolta. A több szintes felületi deformációt a gél duzzadásának, illetve összehúzódásának a mértéke és szöge határozta meg.

Az elmúlt évek során a kutatók igyekeztek a figyelmüket az egyre kisebb méretben megvalósítható kísérletek felé fordítani. Az egymással versengő reakciókat is magukba foglaló RD rendszerekben végbemenő folyamatokat használták fel mikro- és nanoszerkezetek kialakításához [14]. Gondot okoz, hogy nehezen tartható

kísérleti ellenőrzés alatt a rendszer, különösen akkor, ha alacsony dimenzióban dolgozunk. A jelenség részletes bemutatására készült a Chemistry in motion című könyv [15], ami a különböző rendszerekben előállítható csapadékmintázatok mellett az elmélet részletes bemutatására is nagy hangsúlyt fektet.

2. Áramlásos rendszerek

A fejezet egyik tipikus példjaként említhetjük a vegyészek virágos kertjeként is ismert szilikátnövényeket. Az így kialakult különleges csapadékmintázatokat az 11.3. ábra szemlélteti. A jelenséget Johann Rudolf Glauber német-holland származású kémikus és gyógyszerész figyelte meg először 1646-ban [16, 17]. A hallgatói laboratóriumi gyakorlatok egyik legkedveltebb bemutató kísérletei közé tartozik a szilikátnövények előállítása, mivel igen egyszerű elkészíteni, és mégis szemet gyönyörködtető látványt nyújt. A megvalósításhoz csak vízüvegbe, azaz nátrium-szilikát vizes oldatára, illetve szilárd átmenetifém sókra van szükség. Miután a fémionokat behelyezzük a vízüvegbe, különböző színű, üreges és egyben elágazó szerkezetű, függőlegesen növekvő növényeszerű csapadékok alakulnak ki, és ezért nevezik az így létrejövő mintázatokat kertnek. A képződési folyamat lényege, hogy az oldatba merülő fém sókat egy féligáteresztő csapadékréteg vonja be, amelyen keresztül csak az oldószer képes beáramolni. Az emiatt kialakuló ozmózisnyomás következtében a membrán a tetején kiszakad, mivel ott hat rá a legkisebb hidrosztatikai nyomás. Így a két oldat megint találkozik, és ott újra csapadék képződik a közöttük lejátszódó reakció során. Ezen folyamat ismétlődése eredményezi a szilikátnövények növekedését.



11.3. ábra. Különböző fémionok vízüveghez való hozzáadásával alkotott szilikátnövények.

Vizsgálatokat végeztek Mach-Zehnder interferométer segítségével a szilikátnövények fejlődési mechanizmusának felderítése érdekében. Megállapították, hogy a szerkezetek kialakításáért a kémiai reakció és a konvekció együttesen felel [18]. Ahhoz, hogy a struktúrák alapvető rendeződésének elvét vizsgálni tudják, az oldatok közötti sűrűségkülönbséget eliminálták, vagyis a szabad konvekciót kizárták. Mikrogravitációs körülmények között [19] tanulmányozva a jelenséget megállapítható volt, hogy az ozmózis igen fontos szerepet játszik a folyamatban, hiszen kalcium-, kobalt-, magnézium-, valamint nikkelsó hozzáadásával érdekes szerkezetű üreges részeket, csöveket és ujjszerű képződményeket fedeztek fel.

Az áramlás hatásának szemléltetése történhet úgy, hogy egy vékony csövön keresztül, állandó sebességgel réz-szulfát-oldat áramlik be alulról nátrium-szilikát-oldatba. Az egyenletes növekedés szabályozását egy adott átmérőjű gázbuborék segítheti, aminek a méretével szabályozható, egységes átmérőjű és nem szerteágazó csöveket lehet létrehozni, ahogyan az 11.4. ábrán látható [20]. Így lehetőség nyílik a technológiai alkalmazására is, mivel a fotokatalitikus aktivitást mutató cink-oxid beépíthető szükséges átmérőjű és hosszúságú cink-szilikát csövekbe [21]. Ehhez a csöveket 250 C°ra kell hevíteni, és ekkor a cink-szilikát mellett a lúgos közegben képződő cink-hidroxid 10-30 nm-es cink-oxidá tud átalakulni.

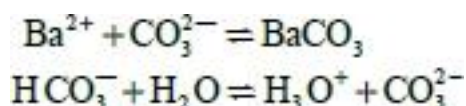


11.4. ábra. 1 mol/dm³ koncentrációjú nátrium-szilikát-oldatban Cu(NO₃)₂ kristályokból kifejlődő csövek [20].

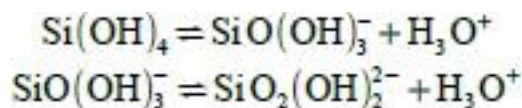
További igen érdekes megfigyeléseket tettek a témában Oliver Steinbock és munkatársai. Megvizsgálták, hogy mi történik, mikor réz-szulfát, valamint nátrium-szilikát-oldattal feltöltött agarózgyöngyöket helyeznek bele nagy térfogatú, a másik vegyületet tartalmazó oldatba. Növekvő kolloidális réteg kialakulását fedezték fel a mikrogöngy körül, melyből függőleges irányban terjedő cső kifejlődése volt látható. Nagymértékben függ az

ilyen jellegű csökeképződés a gyöngy sugarának, azaz a felület térfogathoz viszonyított arányának, illetve az oldatok koncentrációjának változtatásától [22]. Sikertelenül előállítaniuk fordított szilikátnövényeket is [23]. Ez kétféleképpen valósult meg a kísérleteikben: egyrészt nátrium-szilikát kristályt tettek a réz-szulfát-oldatba, másrészt felülről áramoltatták be vékony csövön keresztül a nátrium-szilikát-oldatot. A sűrűséggradiens fordítottjának megfelelően a csapadék az oldatban függőlegesen lefelé fejlődött ki.

Bárium- és stroncium-karbonát aggregálódása figyelhető meg alkáli-szilikátban gazdag környezetben, és ekkor primitív szerkezetekre hasonlító hexagonális és globuláris alakzatok jönnek létre [24]. Az így képződő szilikát/karbonát csapadékok tisztán szervetlen eredetű rendszerben alakulnak ki. A karbonátionok mennyisége csökken a bárium-karbonát kristály kifejlődése következtében, és ennek a hatására a pH is megváltozik a növekvő kristály közvetlen környezetében:



A bárium-karbonát leválik, ezért növekszik a H_3O^+ koncentrációja, ami a kóvasav-koncentráció növekedését fogja eredményezni pH=9-en az (11.7), míg pH=10,7-en az (11.8) egyenletek szerint:



Ahogy nőnek a karbonát kristályok, úgy fog körülöttük a kóvasav nagy feleslegbe jutni, és a pozitívan töltött részecskék felületére adszorbeálódva fog érdekes mintázatokat megjeleníteni.

A sűrűségkülönbség hatása más rendszerek esetében is befolyásoló tényezőként van jelen a mintázatképződésben. Eklatáns példa a nátrium-foszfát-oldatba réz-szulfát-oldat állandó sebességgel (0-20 ml/h) történő áramoltatása [25]. Ha a CuSO_4 sűrűsége nagyobb a Na_3PO_4 -nál, akkor az alkalmazott reakcióedény alján képződik a kupolaszerű, illetve szokatlan geometriájú, négyzetes és sarkokat tartalmazó mintázat, ahogyan az 11.5. (A) ábrán is megfigyelhető. Ennek az esetnek a fordítottját mutatja be az 11.5. (B) ábra, mikor a nátrium-foszfát-oldat sűrűsége nagyobb a réz-szulfátéhoz viszonyítva. Az ekkor kialakuló, az oldat felső részéig növekvő csapadék függőleges csövekből tevődik össze, ami a felszínen vízszintes irányban terjed szét.



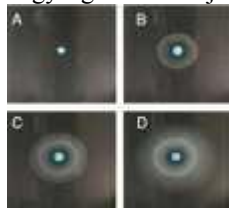
11.5. ábra. A nátrium-foszfát – réz-szulfát rendszerben kialakuló mintázatok képei különböző sűrűséggradiens esetén [25].

Az áramlás hatásának tanulmányozása során tűs geometriájú mintázatot tapasztaltak réz(II)-oxalát rendszerben [26]. Vízszintesen terjedő, növekvő méretű szálakból álló gyűrű formájú csapadék képződése független volt attól, hogy a nátrium-oxalát-oldatba réz-szulfát pasztillát raktak, vagy állandó áramlási sebesség mellett táplálták be a réz-szulfát-oldatot. Szintén az edény alján terjedő mintázat az 11.6. ábrán látható, aminek a kialakulását befolyásolták a kiindulási koncentrációk, illetve az áramlás sebessége is. A szálak mikroszerkezete 3 mikrométer átmérőjű és 1 milliméter hosszúságú fonalakból, míg a belső csapadékgyűrű 7 mikrométer átmérőjű gömbökből tevődött össze a pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok alapján.

A makro- és mikrostruktúrákat az áramlás hatása és a csapadékképződés mellett a komplexképződési reakciók is befolyásolhatják, és éppen ezért a réz-oxaláthoz nagyon hasonló csapadék- és komplexképződési reakciókkal képződő kobalt-oxalát rendszer is feltérképezésre került [27]. A $\text{Co}(\text{COO})_2$ csapadék képződése mellett az igen összetett komplexképződési reakcióival is számolnunk kell.

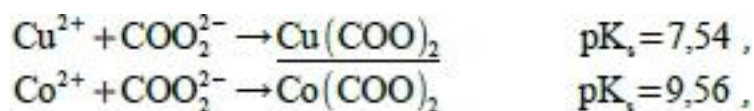
A két (kobalt-oxalát, réz-oxalát) megvizsgált rendszerben azonos makroszerkezetű csapadék kialakulása volt megfigyelhető (lásd az 11.6. és az 11.7. ábrát), míg a mikroszerkezetekben nagyfokú eltéréseket tapasztaltak. Az 11.7. ábrán a kobalt-oxalát csapadék változásáról készült fényképek figyelhetők meg, amelyeken feltűnik egy csapadékmentes kör a beáramlás helye körül. Ez után egy szálak szerkezetű rózsaszínes csapadékgyűrű

következik, amely idővel fakó narancssárgává alakul át. Az elektronmikroszkópos vizsgálat kimutatta, hogy a $\text{Cu}(\text{COO})_2$ rendszertől eltérően ebben az esetben fonalas szerkezet nem jön létre, hanem 15 mikrométer nagyságú hasábok jelenléte fedezhető fel.



11.6. ábra. A réz-oxalát csapadékmintázat fejlődése kisebb sűrűségű nátrium-oxalát-oldatba történő nagyobb sűrűségű réz-szulfát-oldat beáramoltatása következtében [26].

Megvizsgálták a réz-oxalát és a kobalt-oxalát vegyes rendszerben, hogy a két fémion együttes hatása hogyan módosítja a mintázatot [28–30]. A kísérletek során az elegyek réz/kobalt arányát, a betáplálási sebességüket, illetve az oxalát-oldat koncentrációját változtatták. Ilyen körülmények között a különböző csapadékok térbeli elkülönülése valósul meg. Ennek két oka van: az egyik az oxalátcsapadékok oldhatósági szorzatokbeli különbsége, ami az alábbi egyenletekből látszik, a másik pedig a csapadékok kialakulásának idejében lévő eltérés.



11.7. ábra. A kobalt-oxalát csapadékmintázat [27].

Ebben az esetben is felfedezhető a beáramlás helye körüli csapadékmentes zóna, ahogyan azt az 11.8. ábra is szemlélteti. A levált csapadékok térbeli elkülönülését pásztázó elektronmikroszkópiás és energiadiszipatív röntgenanalízissel támasztották alá.



11.8. ábra. Az 1:1 arányú réz-oxalát - kobalt-oxalát csapadék mintázata [30].

3. Összefoglalás

A fejezetben különböző csapadékképződéssel járó reakciókat mutattunk be. Ezen jelenségek tanulmányozása már az 1600-as években elkezdődött a szilikátnövények megismerésével. Azóta is sok tudós érdeklődését keltették fel ezek az igen érdekes mintázatok, és a mai napig számos tudományos közlemény jelenik meg a témában. Először ismertettük a Liesegang jelenség felfedezésének körülményeit, illetve előidézésének lehetőségeit az eredeti ezüst-dikromát rendszeren kívül is. Ez után bemutattuk az elektromos erőter hatásait az önszerveződő struktúrákra, illetve beszámoltunk mozgó csapadékmintázatok megjelenéséről. Az áramlásmentes rendszerben kialakuló alakzatok után áttértünk az áramlásos rendszerekre. Áttekintettük többek között a szilikátnövények különböző megjelenési formáit, illetve réz-foszfát, réz- és kobalt-oxalát csapadékok mikro- és makroszerkezetében lévő különbségeket is.

4. Ellenőrző kérdések

1. Mi a Liesegang szerkezet?
2. Mik a Liesegang szerkezetet és kialakulását leíró törvények?
3. Mi a szilikátnövény?
4. Hogyan alakul ki a szilikátnövény?
5. Mi szabályozza a mintázatképződést a réz-foszfát rendszerben?

5. Irodalomjegyzék

1. <http://www.insilico.hu/liesegang/index.html>
2. R. Ed. Liesegang, *Ueber einige Eigenschaften von Gallerten*, Naturwissenschaftliche Wochenschrift **30**, 353-363 (1896).
3. I. Lagzi, *Precipitation patterns in reaction-diffusion systems*, Research Signpost, 2010.
4. K. Jablczynsky, *The rhythmic formation of precipitates*. Liesegang Rings., Bull. Soc. Chim. Fr. **33**, 1592 (1923).
5. H. W. Morse, G. W. Pierce, *Diffusion and supersaturation in gelatine*, Proc. Am. Acad. Arts Sci. **38**, 623-648 (1903).
6. S. C. Müller, S. Kai, J. Ross, *Periodic precipitation patterns in the presence of concentration gradients. I. Dependence on ion product and concentration difference*, J. Phys. Chem. **86**, 4078-4087 (1982).
7. R. Matalon, A. Packter, *The Liesegang phenomenon. I. Sol protection and diffusion*. J. Colloid Sci. **10**, 46-63 (1955).
8. F. Izsák, I. Lagzi, *A new universal law for the Liesegang pattern formation*, J. Chem. Phys. **122**, 184707 (2005).
9. M. Ripszám, Á. Nagy, A. Volford, F. Izsák, I. Lagzi, *The Liesegang eyes phenomenon*, Chem. Phys. Lett. **414**, 384-388 (2005).
10. I. Lagzi, *Formation of Liesegang patterns in an electric field*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4**, 1268-1270 (2002).
11. I. Bena, M. Droz, I. Lagzi, K. Martens, Z. Rácz, A. Volford, *Designed patterns: Flexible control of precipitation through electric currents*, Phys. Rev. Lett. **101**, 075701 (2008).
12. A. Volford, I. Ferenc, M. Ripszám, I. Lagzi, *Pattern formation and self-organization in a simple precipitation system*, Langmuir **23**, 961-964 (2007).
13. C. J. Campbell, R. Klajn, M. Fialkowski, B. A. Grzybowski, *One-step multilevel microfabrication by reaction-diffusion*, Langmuir **21**, 418-423 (2005).
14. B. A. Grzybowski, K. J. M. Bishop, C. J. Campbell, M. Fialkowski, S. K. Smoukov, *Micro- and nanotechnology via reaction-diffusion*, Soft Matter **1**, 114-128 (2005).
15. B. A. Grzybowski, *Chemistry in motion*, Wiley and Sons Ltd, 2009.
16. http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_garden#cite_note-0
17. http://en.wikipedia.org/wiki/Johann_Rudolf_Glauber
18. J. H. E. Cartwright, J. M. Gracia-Ruiz, M. L. Novella, F. Otálora, *Formation of chemical gardens*, J. Colloid. Interf. Sci. **256**, 351-359 (2002).

19. D. E. H. Jones, U. Walter, *The silicate garden reaction in microgravity: A fluid interfacial instability*, J Colloid. Interf. Sci. **203**, 286-293 (1998).
20. S. Thouvenel-Romans, J. J. Pagano, O. Steinbock, *Bubble guidance of tubular growth in reaction-precipitation systems*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 2610-2615 (2005).
21. J. J. Pagano, T. Bánsági, Jr., and Oliver Steinbock, *Bubble-templated and flow-controlled synthesis of macroscopic silica tubes supporting zinc oxide nanostructures*, Angew. Chem. Int. Ed. **47**, 9900-9903 (2008).
22. R. Makki, M. Al-Humiri, S. Dutta, Oliver Steinbock, *Hollow microtubes and shells from reactant-loaded polymer beads*, Angew. Chem. Int. Ed. **48**, 8752-8756 (2009).
23. J. J. Pagano, T. Bánsági, Jr., and Oliver Steinbock, *The formation in reverse silica gardens*, J. Phys. Chem. C **111**, 9324-9329 (2007).
24. J. M. Gracia-Ruiz, E. Melero-Gracia, Stephen T. Hyde, *Morphogenesis of self-assembled nanocrystalline materials of barium-carbonate and silica*, Science **323**, 362-365 (2009).
25. Á. Tóth, D. Horváth, R. Smith, J. R. McMahan, J. Maselko, *Phase diagram of precipitation morphologies in the Cu^{2+} - PO_4^{3-} System* J. Phys. Chem. C **111**, 14762-14767 (2007).
26. A. Baker, Á. Tóth, D. Horváth, J. Walkush, A. S. Ali, W. Morgan, Á. Kukovecz, J. J. Pantaleone, J. Maselko, *Precipitation pattern formation in the copper(II) oxalate with gravity flow and axial symmetry* J. Phys. Chem. A **113**, 8243-8248 (2009).
27. Tóth-Szeles Eszter, *Kobalt(II)-oxalát képződésének kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, szakdolgozat, SZTE 2010.
28. Szloszár Aliz, *A réz(II)-oxalát - kobalt(II)-oxalátcsapadék kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, szakdolgozat, SZTE 2010.
29. Tóth-Szeles Eszter, Szloszár Aliz, *Oxalátcsapadék mintázatképződése áramlásos rendszerben*, TDK dolgozat, SZTE 2010.
30. Tóth-Szeles Eszter, *A réz(II)-oxalát - kobalt(II)-oxalátcsapadék kísérleti tanulmányozása áramlásos rendszerben*, beszámoló, SZTE 2011.

12. fejezet - Turing szerkezetek kialakulása és jellemzése

Célkitűzés

A fejezet célja a stacionárius (álló) reakció-diffúzió mintázatok kialakulásának bemutatása. Megtárgyaljuk a folyamat elméleti hátterét és a kémiai rendszerekben történő kísérletes előállítás módját.

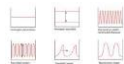
1. Bevezetés

Az 1952-ben megjelent „The Chemical Basis of Morphogenesis” cikkében Alan Turing [1] azt a gondolatot vetette fel, hogy a biológiai alak- és mintázatképződés (12.1. ábra) értelmezhető egymással reagáló és diffundáló kémiai anyagok, melyeket ő morfogéneknek nevezett el, rendszerének segítségével.



12.1. ábra. Állatok külsején megjelenő mintázatok.

A diffúzió, mint transzportfolyamat egy sejten belül ugyan kevésbé jelentős, azonban a szövetek szintjén, ahol a makroszkopikus mintázat és alak létrejön, már lényeges szerepet játszik. Turing cikkében megmutatta, hogy egy homogén, instabil kezdeti állapotból a fluktuációk hatására szabályos térbeli koncentráció eloszlás, azaz mintázat alakulhat ki. A mintázatok kialakulása spontán szimmetriasértéssel jár. Ez azt jelenti, hogy a nagyfokú szimmetriával rendelkező, homogén kiindulási állapotból, ahol minden pont felcserélhető a másikkal, szimmetrikus okok, a kémiai reakció és a diffúzió, egy kevésbé szimmetrikus állapotba viszik a rendszert. Turing cikkében egy kétváltozós lineáris reakció-diffúzió rendszert vizsgált meg. Hat különböző, részben stacionárius, részben oszcilláló megoldást vezetett le (12.2. ábra), melyek közül a véges hullámhosszú stacionárius mintázatot nevezte meg biológiai szempontból a legérdekesebbnek. Ezt szokás ma Turing mintázatként emlegetni.



12.2. ábra. A lineáris reakció-diffúzió rendszer Turing által megadott tipikus megoldásai

Turing kiemelte, hogy ebben az esetben a kialakuló mintázatnak saját „kémiai hullámhossza” van, illetve, hogy akkor alakulhat ki, ha a két morfogén eltérő diffúzióállandóval rendelkezik. A későbbiekben Ilya Prigogine [2] brüsszeli iskolája rámutatott, hogy az instabilitás kialakulásához a rendszernek a termodinamikai egyensúlytól távol kell lennie, és olyan nemlineáris folyamatot (pl. pozitív visszacsatolás) kell tartalmaznia, amely képes a fluktuációkat felerősíteni. Turing gondolata jelentősen hozzájárult a matematikai biológia vagy rendszerbiológia tudományának fejlődéséhez. Az őt követő kutatók, különösen Meinhardt [3] és Murray [4] munkája nyomán a *reakció-diffúzió (RD) rendszerek* a biológiai mintázatképződés egyik paradigmájává váltak. Kétségtelen tény, hogy az élővilágban megfigyelhető sokszor kifejezetten bonyolultnak tűnő mintázatokot, azok kifejlődését, egymásba alakulását meglepően egyszerű (akár kétváltozós) RD modellekkel elő lehet állítani. Ez a tény rámutat arra, hogy ez lehet a mintázatképződés egyik legegyszerűbb, biológia szempontból is releváns fizikai-kémiai mechanizmusa. Ma is, hatvan évvel Turing cikkének megjelenése után, aktív kutatások folynak azzal a céllal, hogy valódi biológiai rendszerekben azonosítsák azokat a morfogéneket, amelyek reakciója és diffúziója mintázatokot hoz létre. A feladat még a modern biokémia eszköztárával is nehéz. Legközelebb ehhez a célhoz a zebrahalak bőrén lévő csíkos mintázat [5, 6], a madártoll szemölcsök [7] és az egerek szőrtüszőinek [8] elrendeződése, a gerincesek végtagjainak [9], a tüdő elágazásainak [10], a szájpad gerincek [11] és a hidrák fejlődésének [12] vizsgálata kapcsán sikerült eljutni. Meg kell azonban jegyezni, hogy léteznek alternatív magyarázatok a megfigyelt jelenségekkel kapcsolatban. A biológiai szerveződés magasabb szintjein, például

egymással kölcsönható növénypopulációk által kialakított térbeli struktúrák modellezésében is szokás RD jellegű modelleket alkalmazni a jelenségek leírására [13]. Szervetlen kémiai rendszerekben az 1990-es évek elején, közel negyven évvel Turing cikkének megjelenése után sikerült kísérletekben egyértelműen előállítani stacionárius RD mintázatokat. Patrick De Kepper bordeaux-i kutatócsoportjában [14] a klorit-jodid-malonsav (CIMA) reakcióban keményítő jelenlétében a 12.3. ábrán látható pöttyökből álló mintázat kialakulását figyelte meg. Az egyik kulcsszereplő a keményítő, hiszen jelenléte teremti meg a mintázatképződéshez szükséges mozgékonyágbeli különbséget az egyébként egymáshoz hasonló diffúzióállandóval rendelkező kémiai komponensek között.



12.3. ábra. Pöttyökből álló Turing mintázat a CIMA reakcióban. (P. De Kepper engedélyével)

Ez a megfigyelés indította útjára a stacionárius kémiai RD rendszerek vizsgálatát. Az egyik legfontosabb előnye a kémiai rendszereknek, hogy velük jól definiált kísérleti körülmények között lehet tanulmányozni ezeknek a RD jelenségeknek alapvető jellemzőit.

2. Turing instabilitás

A Turing instabilitás során egy instabil homogén térbeli állapotból a fluktuációk hatására véges hullámhosszú mintázat alakul ki. Ennek bemutatására vizsgáljuk az alábbi kétváltozós, egy dimenziós RD rendszert.

$$\begin{aligned}\partial_t u &= f(u, v) + D_u \partial_x^2 u \\ \partial_t v &= g(u, v) + D_v \partial_x^2 v\end{aligned}$$

($\partial_x = \partial/\partial x$) ahol $f(u, v)$ és $g(u, v)$ nemlineáris függvények. A peremfeltételek lehetnek például Neumann típusúak, ami azt jelenti, hogy u és v gradiense nulla a peremeken, vagy Dirichlet típusúak, ami pedig azt jelenti, hogy a peremeken u és v értéke rögzített, illetve periodikusak is. Megjegyezzük továbbá, hogy az ilyen jellegű idealizált modellekben a rendszer nyitottsága, azaz a környezettel való anyagcsere az f és g függvényekben egy-egy konstans paraméter által jelenik meg. Ez azt jelenti, hogy a térbeli rendszer minden pontja kapcsolatban van a rendszer környezetével, ami valós rendszerekben ritkán teljesülhet. A rendszer stacionárius állapotát az alábbi egyenletek írják le:

$$\begin{aligned}f(u_0, v_0) &= 0 \\ g(u_0, v_0) &= 0\end{aligned}$$

Vizsgáljuk meg mi történik, ha ezt a rendszert kismértékben, $\delta u = u - u_0$ és $\delta v = v - v_0$, kitérítjük a stacionárius állapotából, azaz végezzünk lineáris stabilitásvizsgálatot. A perturbációk viselkedését leíró lineáris egyenletrendszer a következőképpen néz ki:

$$\begin{aligned}\partial_t \delta u &= a \delta u + b \delta v + D_u \partial_x^2 \delta u \\ \partial_t \delta v &= c \delta u + d \delta v + D_v \partial_x^2 \delta v\end{aligned}$$

ahol $a = \partial_u f_{u_0, v_0}$, $b = \partial_v f_{u_0, v_0}$, $c = \partial_u g_{u_0, v_0}$, $d = \partial_v g_{u_0, v_0}$ a rendszer Jacobi mátrixának (**J**) az elemei.

A lineáris rendszer megoldását a következő alakban keressük:

$$\begin{aligned}\delta u(t, x) &= A_u e^{\omega t} \phi(x) \\ \delta v(t, x) &= A_v e^{\omega t} \phi(x)\end{aligned}$$

Fontos, hogy olyan megoldásokat keressünk, amelyek kielégítik az eredeti egyenletrendszer peremfeltételeit. A stabilitás feltételei tehát függnek az aktuális peremfeltételektől. Legyenek a $\phi(x)$ függvények olyanok, hogy

$$\partial_x^2 \phi(x) = -k^2 \phi(x)$$

Végtelen kiterjedésű egydimenziós esetben $\phi(x)=e^{ikx}$ ($k \in R$). Véges méretű ($x \in [0,1]$) rendszerben a peremfeltételektől függ $\phi(x)$ alakja: Neumann peremfeltételekkel $\phi(x)=\cos(kx)$ ($k=\pi n/l$, $n=1,2, \dots$), Dirichlet peremfeltételekkel pedig $\phi(x)=\sin(kx)$ ($k=\pi n/l$, $n=0,1, \dots$). Az itt megjelenő k paraméter a perturbáció hullámszáma. A 12.7 és 12.8 egyenleteket visszahelyettesítve a 12.5 és 12.6 egyenletekbe, belátható, hogy a stacionárius állapotot érő perturbációt követő viselkedést az alábbi sajátérték-probléma írja le:

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

ahol $\mathbf{D} = \begin{pmatrix} D_u & 0 \\ 0 & D_v \end{pmatrix}$, \mathbf{I} pedig az egységmátrix. A megfelelő karakterisztikus polinom:

$$\omega_k^2 - \omega_k \text{tr} \mathbf{A}_k + \det \mathbf{A}_k = 0$$

$$\text{ahol } \mathbf{A}_k = \mathbf{J} - \mathbf{D}k^2$$

A stacionárius állapot stabil, ha a sajátértékek valós részei negatívak ($\text{Re}(\omega)_{1,2} < 0$), ez akkor teljesül, ha a következő egyenlőtlenségek igazak:

$$\begin{aligned} \text{tr} \mathbf{A}_k &= a + d - (D_u + D_v)k^2 < 0 \\ \det \mathbf{A}_k &= (a - D_u k^2)(d - D_v k^2) - bc > 0 \end{aligned}$$



12.4. ábra. A lineáris rendszer viselkedése a $\text{tr} \mathbf{A}_k - \det \mathbf{A}_k$ koordináta-rendszerben. A szürkével jelölt tartományból indulva a Hopf instabilitás a $\det \mathbf{A}_k$ tengelyt, a Turing instabilitás pedig a $\text{tr} \mathbf{A}_k$ tengelyt keresztezve alakul ki.

A 12.4. ábrán két alapvető instabilitás kialakulását szemléltetjük. Instabilitás akkor alakul ki, amikor legalább az egyik sajátérték valós része pozitívvá válik. A Hopf instabilitás során a komplex sajátértékek valós részének előjele negatívról pozitívrá változik, miközben a képzetes rész nem tűnik el. A bifurkációs pontban a sajátértékek valós része nulla. Ahhoz, hogy megértsük a RD rendszer viselkedését, meg kell azt is vizsgálni, hogy milyen hullámszámú (k) perturbációnál jön létre az instabilitás. Ezt a diszperziós görbe adja meg, ami a sajátértékek valós részének $\text{Re}(\omega_k)$ a perturbáció hullámszámától való függését írja le (12.5. ábra). Kétváltozós RD rendszerben a Hopf-instabilitás $k_c = 0$ értéknél következik be, azaz térben homogén módon oszcillál a rendszer. Három vagy többváltozós esetekben nullától eltérő hullámszámnál is kialakulhat Hopf-instabilitás, ami térben terjedő RD hullámokat eredményezhet.



12.5. ábra. A diszperziós görbe változása Hopf instabilitás során.

A Turing instabilitás során a tisztán valós sajátértékekkel jellemzett homogén állapot válik instabillá, olyan módon, hogy az egyik sajátérték pozitívvá válik. Ez egy nullától eltérő kritikus hullámszámnál ($k_c \neq 0$) következik be (12.6. ábra), és ennek megfelelően a kialakuló stacionárius mintázat hullámhossza $\lambda_c = 2\pi/k_c$.



12.6. ábra. A diszperziós görbe változása Turing instabilitás során.

Vizsgáljuk meg a Turing instabilitás kialakulásának feltételeit. Ehhez abból indulunk ki, hogy a homogén reakciórendszer (pl. reakció egy jól kevert reaktorban) egyensúlyi állapota stabil, azaz teljesülnek az alábbi feltételek:

$$\begin{aligned} a + d &< 0 \\ ad + bc &> 0 \end{aligned}$$

Ezzel a feltételezéssel, figyelembe véve, hogy $D_u > 0$, $D_v > 0$ és $k > 0$, azt kapjuk, hogy az $\text{tr} \mathbf{A}_k$ mátrix átlósösszege mindig negatív.

$$\text{tr} \mathbf{A}_k = a + d - (D_u + D_v)k^2 < a + d < 0$$

A továbbiakban tehát a determinánsra vonatkozó feltételt kell vizsgálnunk, ami $\det \mathbf{A}_k = (a - D_u k^2)(d - D_v k^2) - bc > 0$. Ez k^2 -re nézve egy parabolát ír le, melynek minimuma:

$$k^2 = \frac{D_u d + D_v a}{2D_u D_v}$$

A determináns értéke ennél a minimumnál:

$$\det \mathbf{A}_k = ad - bc - \frac{(D_u d + D_v a)^2}{4D_u D_v}$$

Ez a kifejezés akkor negatív, ha

$$D_u d + D_v a > 2\sqrt{D_u D_v (ad - bc)}$$

Mivel a gyökjel alatti kifejezésről tudjuk, hogy pozitív, így az instabilitás feltétele:

$$D_u d + D_v a > 0$$

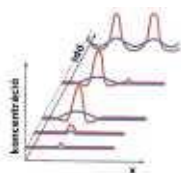
Az átlósösszegre vonatkozó (12.14) és a k^2 -re vonatkozó (12.17) egyenleteket összevetve megállapíthatjuk, hogy a és d előjele ellentétes kell, hogy legyen. Ennek megfelelően tegyük fel, hogy $a > 0$, azaz u gyorsítja önmaga termelődését, ezért u -t aktivátornak, és $d < 0$ azaz v fogyasztja u -t, azért v -t u inhibitorának nevezzük. Vezessük be a következő távolságskálákat:

$$l_u = \sqrt{D_u / a}$$

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

Ezek segítségével az instabilitás feltétele így írható át:

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



12.7. ábra. A Turing mintázat kialakulásának szemléltetése. Az ábrán piros színnel az aktivátor, késsel az inhibitor térbeli koncentrációeloszlása látható.

Ami azt jelenti, hogy l_v -nek kellőképpen nagyobbak kell lennie l_u -nál, azaz az inhibitor távolságskálája hosszabb kell, hogy legyen, mint az aktivátoré. Némileg leegyszerűsítve azt szokás mondani, hogy az aktivátor mozgékonyasága kisebb kell, hogy legyen, mint az inhibitoré, azaz $D_v \gg D_u$. A 12.7. ábra a Turing mintázat kialakulását szemlélteti, az ábrán piros színnel az aktivátor, késsel az inhibitor térbeli koncentrációeloszlása látható. Az aktivátor lokálisan gyorsabban halmozódik fel, azonban az inhibitor, amely térben gyorsabban terjed, megakadályozza annak szétterjedését. A (12.17) egyenlet definiálja a rendszerre jellemző belső vagy kémiai hullámhosszt, ami:

$$k_c^2 = \sqrt{\frac{ad - bc}{D_u D_v}}$$

$$\lambda_c = 2\pi / k_c$$

Leírásunkban eddig az egyszerűség kedvéért egyetlen térbeli dimenzióra szorítkoztunk, a valós rendszerek szempontjából azonban fontos megnézni, hogy mit várhatunk két- illetve háromdimenziós rendszerekben. A lineáris stabilitásvizsgálat a bifurkációs pont közelében kialakuló mintázat hullámhosszát adja meg. Ahhoz, hogy megtudjuk, hogy ez milyen struktúra megjelenéséhez vezet két- vagy háromdimenzióban további

meggondolások szükségesek. Attól függően, hogy a RD rendszer számára rendelkezésre álló domén geometriai mérete hogyan viszonyul annak belső (kémiai) hullámhosszához, két esetet érdemes vizsgálni.

Ha a domén geometriai mérete közel van a RD rendszer belső (kémiai) hullámhosszához, akkor peremfeltételek jelentősen befolyásolják annak viselkedését. Dirichlet vagy Neumann peremfeltételek esetén k_n diszkrét értékeket vehet csak fel ($k = \pi n/l$, $n \in N$). Így a bifurkációs pont közelében egy vagy csak néhány módus (hullámhossz) válik instabillá, tehát az ezekhez tartozó $\phi(r)$ függvények szabják meg a kialakuló mintázatot (12.8. ábra).



12.8. ábra. Instabil módusok véges méretű rendszerben.

Murray [4] könyvében részletesen elemzi, hogy a domén a mérete és alakja miként befolyásolja a kialakuló struktúrát. A domén méretét egy γ paraméter segítségével építi be a kétváltozós aktivátor-inhibitor modellbe.

$$\begin{aligned} \partial_t u &= \gamma f(u, v) + D_u \partial_x^2 u \\ \partial_t v &= \gamma g(u, v) + D_v \partial_x^2 v \end{aligned}$$

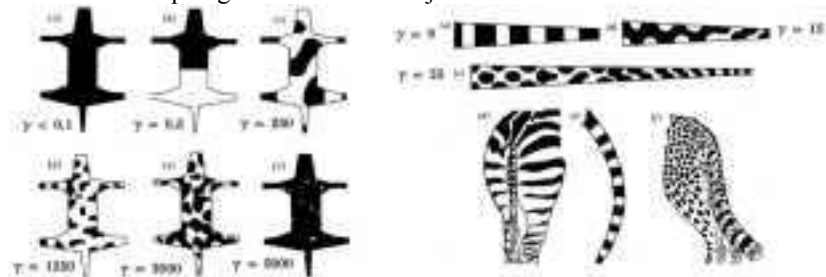
Itt $\gamma^{1/2}$ a domén lineáris méretével arányos, azaz kétdimenzióban γ arányos a területtel. Megmutatható, hogy az instabil hullámhosszak tartományának mérete függ a γ paramétertől, azaz a domén méretétől. Egydimenzióban az instabilitás kritikus hullámszámára a következő összefüggés adódik:

$$k_c^2 = \sqrt{\gamma \frac{ad-bc}{D_u D_v}}$$



12.9. ábra. A domén méretének hatása a Turing instabilitásra

Ha a domén mérete túl kicsi, nem alakul ki mintázat, mivel egyetlen diszkrét módus sem esik az instabilitás tartományába. A domén méretének növekedésével előbb egy, majd újabb és újabb instabil módusok jelenhetnek meg a rendszerben (12.9. ábra). Kétdimenziós esetben ennek megfelelően előbb az egyetlen módussal jellemezhető csíkos mintázat, majd ezt követően a több módusú pöttyökből illetve foltokból álló struktúra alakul ki. Murray szerint ez magyarázza azt, hogy a kisebb testű emlősállatok gyakran egyszínűek, a testméret növekedésével pedig előbb a csíkos majd az összetettebb foltos mintázatok a jellemzőek rájuk (12.10. ábra).



12.10. ábra. Mintázatok növekvő doménméretű rendszerekben. J. D. Murray Phil. Trans. R. Soc. Lond. B 295, 473. (1981)

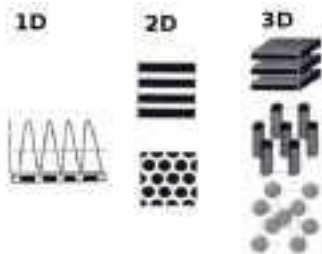
Más a helyzet, ha a domén geometriai mérete jelentősen meghaladja a belső hullámhossz értékét. A peremfeltételek és a domén méretének hatása itt elhanyagolható, k pedig folytonos spektrumúnak tekinthető.



12.11. ábra. Instabil módusok „végtelen” méretű rendszer esetén

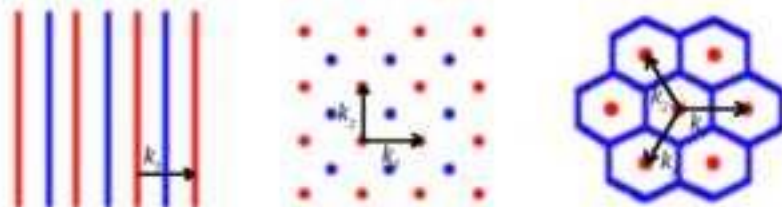
A továbbiakban bemutatott kísérleti rendszerek jellemzően ilyenek, azaz a reaktor mérete jelentősen meghaladja a RD rendszer kémiai hullámhosszát. Ebben az esetben két további tényezőt is figyelembe kell vennünk. Az első, hogy egy izotrop rendszerben végtelen k_c^2 abszolútértékű hullámszámvektor létezik, a másik, hogy amint

átlépte a rendszer az instabilitás határértékét, az instabil hullámszámok folytonos intervalluma áll elő. A mintázat-szelekció vizsgálata, azaz, hogy mindezeket figyelembe véve milyen struktúra alakul ki, túlmutat az itt bemutatott lineáris matematikai eszköztár keretein. A legjellemzőbb struktúrákat a 12.12. ábra mutatja. Egydimenzióban magától értetődően csak egyféle, a térkoordináta mentén periodikusan változó mintázat alakulhat ki. Kétdimenziós esetben a Turing instabilitással egyetlen módussal jellemezhető csíkokból álló illetve két módusú négyzetes vagy három módusú hexagonális szimmetriával rendelkező pontokból álló mintázat jöhet létre. Ezek közül a kémiai rendszerekre a négyzetes elrendeződésű struktúra nem jellemző.



12.12. ábra. A Turing mintázatok jellemző megjelenési formái.

Tipikus esetben a bifurkáció során először a hexagonális mintázat jelenik meg szubkritikus módon, azaz véges amplitúdóval. Tovább növelve a bifurkációs paraméter értékét, a hexagonális struktúra instabillá válik és átalakul csíkossá. A hexagonális és a csíkos mintázat stabilitási tartománya átfed, azaz bistabilitást mutat. A fő módus melletti egyéb instabil hullámszámok miatt különböző típusú hibák, modulációk jelenhetnek meg a mintázatban másodlagos instabilitások révén. Három dimenzióban aztán a helyzet tovább bonyolódik, a jellemző Turing struktúrák térben középpontos köbös elrendezést mutató gömbök, hexagonálisan rendezett oszlopok és lamellák formájában jöhetnek létre. A hexagonális mintázatok preferenciája, a Turing instabilitáson és a kémiai rendszereken túlmenően, általában jellemző a nemlineáris dinamikai rendszerekre. Ez a jelenség szimmetria meg gondolásokkal is alátámasztható [15, 16]. A csíkos vagy négyzetes szimmetriájú mintázatok inverziós szimmetriát mutatnak. A 12.13. ábrán a kék és piros pontok, illetve vonalak a rendszer térbeli állapotát (pl. koncentrációeloszlás) jellemző minimumokat és maximumokat mutatják. A csíkos és négyzetes szimmetriájú mintázatok esetén ezek felcserélhetők egymással. Ezzel szemben a hexagonális mintázatok kialakulása az inverziós szimmetria sérülésével jár, a minimumok (kék vonalak) és a maximumok (piros pöttyök) mintázata nem cserélhető fel. Mivel a valós RD rendszerekre nem jellemző inverziós szimmetria, éppen ezért azok preferálják a hexagonális mintázatok kialakulását.



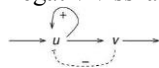
12.13. ábra. Egy-, két- és hárommódusú mintázatok minimumai (kék) és maximumai (piros) által kirajzolt mintázatok.

A Turing-instabilitásra vonatkozó eredményeket a következő pontokban összegezhethetjük:

- A Turing instabilitás kialakulása egy kétváltozós (u, v) RD rendszerben, melynek Jacobi mátrixa $\mathbf{J} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$, akkor várható, ha az aktivátor-inhibitor típusú, azaz: $ad < 0$. Ezen kívül pedig teljesülnek a következő feltételek: $a + d < 0$, $ad - bc > 0$ és $D_u d + D_v a > 0$.
- A rendszer homogén stacionárius állapota instabillá válhat, ha a komponensek távolságszkálái kellőképpen eltérnek egymástól (hosszútávú inhibíció): $\sqrt{D_v |(-d)|} \gg \sqrt{D_u |a|}$
- A kritikus perturbációhoz tartozó hullámszám, és így a kialakuló mintázat hullámhossza a rendszer belső paramétereitől (pl. sebességi állandók, diffúzióállandók) függ: $k_c^2 = \sqrt{\frac{ad - bc}{D_u D_v}}$

3. Az aktivátor-inhibitor rendszerek dinamikája

Amint láttuk, az aktivátor-inhibitor modellek kulcsszerepet játszanak a Turing instabilitás kialakulásában. Érdekes tehát általánosabban is áttekinteni ezeknek a rendszereknek a dinamikai viselkedését. Míg a Turing mintázatok létrejöttéhez elegendő a rendszerben jelenlévő zaj, más esetekben (pl. binstabil rendszerekben) a mintázatok kialakulásához véges méretű perturbáció szükséges. A <http://mrob.com/pub/comp/xmorphia/> weboldal a Gray-Scott modell által produkált RD jelenségek egész tárházát mutatja be képekkel és animációkkal. A modellek által jelzett viselkedésmódok, mintázatok jelentős részét kísérletekben is sikerül előállítani. Az aktivátor-inhibitor modellek prototípusa direkt autokatalízist (pl. u gyorsítja saját termelődését) és negatív visszacsatolást (pl. v fogyasztja u -t) tartalmaz (12.14. ábra).



12.14. ábra. Az aktivátor-inhibitor modellek egy jellemző mechanizmusa.

A megfelelő egyenletrendszer a következő tömör formában írható fel:

$$\begin{aligned} \alpha \partial_t u &= f(u, v, p) + \delta^2 \Delta u \\ \partial_t v &= g(u, v, p) + \Delta v \end{aligned}$$

ahol u az aktivátor, v az inhibitor, $\alpha = \tau_u / \tau_v$ és $\delta = l_u / l_v$, a komponensekre jellemző idő- és távolságskálák hányadosai, p pedig egy kontrollparaméter. Az időskálákat egy valós kémiai modellben a sebességi állandók, $\tau \sim k^{-1}$, a távolságskálákat pedig a diffúzióállandók és időskálák, $l \sim \sqrt{D\tau}$ szabják meg. Az, hogy u az aktivátor és v az inhibitor ebben az egyenletrendszerben, az azt jelenti, hogy

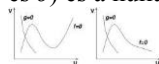
$$\begin{aligned} (\exists(u, v))(\partial_u f > 0) \\ (\forall(u, v))(\partial_v g < 0) \\ (\forall(u, v))(\partial_v f \partial_u g < 0) \end{aligned}$$

Néhány, az irodalomban gyakran felbukkanó modell egyenleteit az 12.1. táblázat foglalja össze:

12.1. táblázat - Aktivátor-inhibitor modellek

modell	$f(u, v)$	$g(u, v)$
Gierer-Meinhardt	$\rho u^2/v - \mu_u u + \rho_u$	$\rho v^2 - \mu_v v + \rho_v$
FitzHugh-Nagumo	$u - u^3 + v$	$p - u - v$
Gray-Scott	$\rho u^2 v - u$	$-u^2 v + 1 - v$
Brüsszelátor	$1 + u^2 v - (1 + A) u$	$Au - u^2 v$

Az aktivátor-inhibitor rendszerek dinamikai viselkedését alapvetően az idő- és a távolságskálák szeparációja (α és δ) és a nullavonalak ($f=0$, $g=0$) geometriája szabja meg [17].

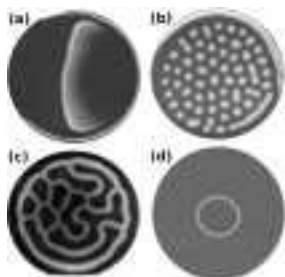


12.15. ábra. Az aktivátor-inhibitor rendszerek nullavonalainak tipikus N- és Λ -alakú elrendeződése.

Az aktivátor nullavonalának ($f=0$) alakja szerint két csoportot különböztethetünk meg: az egyik az N- (vagy \mathcal{N}) a másik a Λ - (vagy \mathcal{V}) alakú rendszereké (12.15. ábra). Az első kategória tipikus képviselője a FitzHugh-Nagumo, a másodiké a Gray-Scott vagy a Brüsszelátor modell. Az N-alakú rendszerek lehetnek mono- vagy binstabilak, bennük kialakuló RD jelenségeket a következőképpen osztályozhatjuk:

- Ha az inhibitor hosszabb időskálájú, $\alpha \ll 1$ és rövidebb távolságskálájú ($\delta \geq 1$) mint az aktivátor, mozgó hullámok alakulhatnak ki (12.16a. ábra), ezek jellemző sebessége $c \sim \delta/\alpha$.
- Ha az inhibitor rövidebb időskálájú, $\alpha \geq 1$ és hosszabb távolságskálájú ($\delta \ll 1$) mint az aktivátor, különböző típusú mintázatok alakulhatnak ki:
 - a homogén állapot instabilitása és a fluktuációk jelenléte Turing mintázatot hozhat létre (12.16b. ábra),

- megfelelően nagy perturbáció hatásra labirintus (12.16c. ábra), vagy lokalizált (12.16d. ábra) mintázatok jöhetnek létre, ami elsősorban bistabilitást, szuperkritikus bifurkációt mutató rendszerekre jellemző. A lokalizált mintázatok nem töltik ki a teret, ebben az esetben a perturbáció az egyik állapot „tengerében” a másik állapot elszórt „szigeteit” hozza létre.
- Ha az inhibitor hosszabb időskálájú $\alpha \ll 1$ $\delta \ll 1$ és hosszabb távolságskálájú ($\delta \ll 1$) is mint az aktivátor, akkor komplex térbeli mintázatok jöhetnek létre, például álló és mozgó mintázatok átfedésével (Turing-Hopf), vagy önreprodukáló, pulzáló foltok formájában.



12.16. ábra. Reakció-diffúzió rendszerekben kialakuló, kísérletekben megfigyelt néhány jellemző mintázattípus: (a) mozgó hullámok, (b) Turing mintázat, (c) labirintus mintázat, (d) lokalizált mintázat.

A V-alakú rendszerek viselkedését a következő pontokban foglalhatjuk össze:

- ha $\alpha \ll 1$ és $\delta \gg \alpha^2$, éles mozgó hullámok alakulnak ki, abban a határesetben, amikor az inhibitor mozgékonyasága nulla, a hullámok sebessége jelentősen meghaladhatja a δ/α értéket.
- ha $\alpha \geq 1$ és $\delta \ll 1$, stacionárius mintázatok (pl. Turing-mintázat) jöhetnek létre
- ha $\delta \lesssim \alpha \ll 1$, stacionárius és mozgó mintázatok egyaránt kialakulhatnak.

A fentiekből egyértelműen látszik, hogy stacionárius mintázatok kialakulása, legyenek azok Turing vagy más típusúak, $\delta \ll 1$ esetén várható, azaz amikor az inhibitor távolságskálája hosszabb mint az aktivátoré.

Az aktivátor-inhibitor típusú RD rendszereket gazdag dinamikai viselkedésük teszi a természetben megfigyelhető mintázatképződés egyik leggyakrabban feltételezett modelljeivé.

4. Reakció-diffúzió mintázatok kémiai rendszerekben

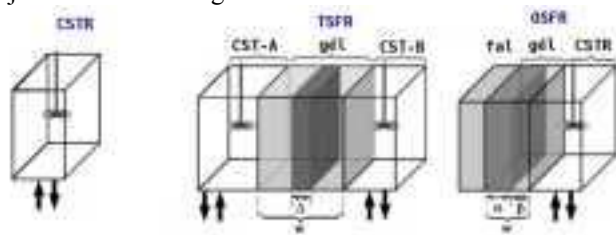
A stacionárius mintázatok kísérletes előállításával kapcsolatban a következő fontos kérdéseket kell megválaszolni:

1. *Hogyan kereshető (tervezhető) olyan kémiai reakció, amely kinetikailag megfelelő tulajdonságú?* Amint láttuk, olyan összetett reakcióra van szükség, amely kellőképpen nemlineáris és megfelelően időzített visszacsatolásokat tartalmaz.
2. *Milyen reaktor alkalmas nyitott nemegyensúlyi RD rendszerek tanulmányozására?* Ahhoz, hogy tisztán RD jelenségeket vizsgálhassunk, ki kell küszöbölni a közegmozgást (pl. konvekció, advekció), úgy, hogy közben fenntartjuk a környezettel való anyag és energiacsereét. E két feltétel fennállása jellemzően akkor teljesül, ha az anyagcsere diffúzió útján valósul meg.
3. *Milyen módon hozható létre különbség az aktivátor és az inhibitor távolságskáláiban?* Homogén vizes közegben lejátszódó kémiai reakciók esetén a komponensek diffúziós állandóiban általában nincs lényeges eltérés, ezért szükség van valami további fizikai-kémiai folyamatra amely a kívánt hatást előidézi.
4. *Hogyan található meg a mintázatképződés szempontjából megfelelő paramétertartomány (koncentrációk, hőmérséklet stb.) egy kísérleti rendszerben?* Bármely valódi rendszerben a kísérletezőnek számos kísérleti paramétert kell kézbe tartania. Az eligazodáshoz egy ilyen sokdimenziós paraméterterben támpontokra és valamilyen racionális kísérleti tervre van szükség.

A kérdések közül a legkönnyebben az első pontra válaszolhatunk. Azok a kémiai, biokémiai reakciók, amelyek homogén közegben, ami lehet egy jól kevert reaktor, bistabilitást, gerjeszthetőséget és oszcillációt mutatnak, nyilvánvalóan rendelkeznek a kívánt kinetikai tulajdonságokkal. A korábbi fejezetekben láttuk, hogy ilyen reakciókat nagy számban ismerünk. A további kérdésekre az alábbiakban válaszolunk.

4.1. Reakció-diffúzió rendszerek tanulmányozására alkalmas reaktorok

A korábbi fejezetekben láttuk, hogy létezik néhány speciális tulajdonságú reakció, például a BZ-reakció, amelyben a kiindulási anyagok egy lassú folyamatban alakulnak át a végtermékekké és eközben hosszan tartó tranziens oszcillációk alakulnak ki. Ez lehetővé teszi, hogy számos dinamikai jelenséget, még ha tranziens módon is, de rendkívül egyszerű kísérleti körülmények között (akár egy főzőpohárban vagy egy petri csészében) vizsgáljunk. Amennyiben azonban stacionárius állapotokat, illetve fenntartott viselkedésmódokat szeretnénk tanulmányozni, nyitott reaktorok használatára van szükségünk, ahol biztosítjuk a folyamatos anyag és energiacsereét a környezettel. A homogén nyitott reaktorok prototípusa a CSTR (12.17. ábra), amelyet a korábbi fejezetekben már megismertünk.



12.17. ábra. Kémiai nemlineáris dinamikai rendszerek tanulmányozására használható nyitott reaktorok.

A RD jelenségek tanulmányozására biztosítanunk kell egy olyan térrészt a reaktoron belül, ahol nincs közegmozgás, viszont akadálytalan az anyagcsere. Erre két megoldást szokás alkalmazni. Az első típus az úgynevezett két oldalról táplált reaktoroké (two-side-fed reactor, TSFR). Ebben két kevert tartályból a közepén elhelyezkedő porózus anyagba, ez általában valamilyen hidrogél, diffundálnak be a reagensek és onnan ki a termékek. A gélmátrix megakadályozza a közegmozgást, így lehetővé teszi, hogy tisztán RD folyamatokat figyelhessünk meg. Hidrogélként általában 1-4 m/m%-os agaróz gélt szokás használni (12.18. ábra), ez kémiaiailag kellőképpen inert ahhoz, hogy ne zavarja a RD viselkedését.



12.18. ábra. A porózus közegként alkalmazott agaróz hidrogél szerkezete.

A TSFR elrendezés lehetővé teszi, hogy a reakció kiindulási anyagait elválasszuk egymástól, azok csak a gélben találkoznak, a két tartályban nincs kémiai reakció. A w vastagságú gélbe ellenkező oldalról bediffundáló anyagok annak belsejében találkoznak és ideális esetben kialakul egy vékony Δ vastagságú zóna (12.17. ábra), ahol a lényeges kémiai folyamatok végbemennek. Azonban azzal is számolni kell ebben a konfigurációban, hogy az ellentétes irányú koncentráció gradiensek miatt a gél belsejében helyről-helyre változóan más és más instabilitás (mintázat) is kialakulhat. Ez pedig jelentősen megnehezítheti a megfigyelt jelenségek értelmezését. Praktikus és elvi szempontokból is jobban definiált körülmények között vizsgálhatók a RD jelenségek az úgynevezett egy oldalról táplált reaktorokban (one-side-fed reactor, OSFR). Ebben egy jól kevert tankreaktor (CSTR) áll kapcsolatban a porózus közeg (gél) egyik oldalával (12.17. ábra). Ebben a konfigurációban számolnunk kell azzal, hogy a CSTR-ben is találkoznak a reakció komponensei, tehát ott is kialakul egy dinamikai rendszer, ami mutathat akár bistabilitást, vagy oszcillációt. Mivel a célunk, hogy a reakció elsősorban a gélben menjen végbe, ezért olyan körülmények között dolgozunk általában, ahol a CSTR-ben nem történik számottevő kémiai átalakulás, azaz azt a kis konverzióval jellemezhető áramlási („flow” F) állapotban tartjuk. Ilyen módon biztosítjuk a friss reaktánsok utánpótlását a gélbe. Mialatt a reagensek bediffundálnak a gélbe, több időt töltenek együtt, így annak belsejében elindulhat a kémiai átalakulás. Azt a zónát, ahol a kémiai átalakulások jelentős része történik α -val jelöltük a 12.17. ábrán. A gél reaktorral érintkező oldalán azonban mindig van egy β vastagságú zóna, ahol az összetétel nem térhet el lényegesen a CSTR-ban lévőétől. A reaktor leírására ennek megfelelően két egyenletrendszerre van szükségünk. A CSTR dinamikáját leíró közönséges differenciálegyenletek a kémiai reakciókat, a ki- és betáplálást illetve a CSTR és a gél közötti anyagcsereét leíró tagokat tartalmazzák:

$$\frac{dc_{\text{cstr}}}{dt} = \mathbf{f}(c_{\text{cstr}}, k_1, k_2, \dots, k_n) + \frac{1}{\tau_r}(c_0 - c_{\text{cstr}}) + \rho_v \frac{\mathbf{D}}{w} \left[\frac{\partial \mathbf{c}(\mathbf{r})}{\partial x} \right]_{x=0},$$

ahol c_{cstr} a CSTR-ban kialakuló koncentrációkat tartalmazza, \mathbf{f} írja le a kémiai reakciókat, k_1, k_2, \dots, k_n pedig a sebességi állandók. A reaktorra jellemző tartózkodási idő τ_r , c_0 a kémiai komponensek koncentrációja a betáplálási áramban, \mathbf{D} a diffúziós állandók mátrixa, w a gél vastagsága, ρ_v a gél és a CSTR térfogatának aránya, x pedig a CSTR/gél határfelületre merőleges irányt jelöli. A gélben lévő koncentrációkat a \mathbf{c}_r vektor tartalmazza, ahol \mathbf{r} a helyvektort jelöli. Az egyenlet utolsó tagja, ami a gél és a CSTR közti anyagcserét írja le, általában elhanyagolható, amennyiben teljesül, hogy $\rho_v \ll 1$. Ez azt jelenti, hogy a CSTR-ban kialakuló állapotot elhanyagolható mértékben befolyásolja csak a géllal való kapcsolat. Ha a CSTR-t az F stacionárius állapotban tartjuk azért, hogy friss reagensekkel tápláljuk a gélt, akkor a kémiai reakciók sebessége a jól kevert reaktorban kicsi, $\mathbf{f}(c_{\text{cstr}}, k_1, k_2, \dots, k_n) \approx 0$. Így oda jutunk, hogy a betáplálási áramban és a CSTR-ban közel azonosak lesznek a koncentrációk: $c_{\text{cstr}} \approx c_0$.

A gélben kialakuló RD rendszert a következő egyenletek írják le:

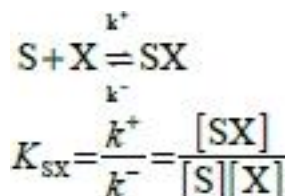
$$\partial_t \mathbf{c}(\mathbf{r}) = \mathbf{f}(\mathbf{c}(\mathbf{r}), k_1, k_2, \dots, k_n) + \mathbf{D} \Delta \mathbf{c}(\mathbf{r})$$

A CSTR-ben lévő koncentrációk Dirichlet peremfeltételt szabnak meg a CSTR/gél határfelületen ($x=0$ ($\forall y, z$)): $\mathbf{c}(x=0, y, z) = \mathbf{c}_{\text{cstr}}$. A gél többi oldalán fállal érintkezik, így ott Neumann peremfeltételek érvényesek. Vegyük észre, hogy ezek a RD egyenletek nem tartalmaznak direkt módon olyan tagot vagy paramétert, ami a környezettel (ebben az esetben ez a CSTR) való anyagcserét írja le. Az anyagcsere a gél és a CSTR között diffúzióval történik, ami a Dirichlet peremfeltételen keresztül jelenik meg. Ez egy lényeges eltérés a leggyakrabban használt elméleti modellekhez képest, ahol az anyagcserét beépítik a kinetikai tagba egy konstans paraméter segítségével.

4.2. Az aktivátor és az inhibitor távolságskáláinak szétválasztása

Amint az a korábbiakban láttuk, aktivátor-inhibitor rendszerekben stacionárius mintázat kialakulása akkor várható, ha az aktivátor távolságskálája rövidebb, mint az inhibitoré. Ez a feltétel önmagától nem teljesül a leggyakrabban vizsgált, vizes közegben lejátszódó kémiai reakciókban, hiszen a kis méretű ionok és molekulák diffúzióállandói nem térnek el lényegesen egymástól (kivéve a hidrogéniont és a hidroxidiont). Emlékezzünk az Stokes-Einstein egyenletre, $D = kT/f$, ahol gömb alakú részecskére $f = 6\pi\eta a$, ahol a a részecske hidrodinamikai átmérője, η a közeg viszkozitása. Ez alapján csak lényeges méretbeli különbség esetén várható számottevő eltérés a diffúzióállandókban, ami nem jellemző a szerves kémiai alapuló aktivátor-inhibitor rendszerekre. Nyilvánvalóan más a helyzet a biokémiai folyamatok esetén, hiszen azokban kisméretű és makromolekulák egyaránt részt vesznek, utóbbiak mozgékonyasága pedig jelentősen kisebb, mint az előbbieké.

A kívánt mozgékonyágbeli különbség elérésére két eltérő megoldás ismert. Az első, és szélesebb körben alkalmazható módszer makromolekulák illetve makroionok felhasználásra épül. Az elv az, hogy amennyiben a makromolekula (makroion) képes reverzibilisen megkötni (komplexet képezni) a kiszemelt kis molekulával (ionnal), akkor annak effektív mozgékonyasága lecsökken. Ez a jelenség jól ismert a természetben is, például a sejtekben jelenlévő fehérjék protonálható funkciócsoportjaik révén jelentősen lassítják a hidrogénionok diffúzióját [18]. A továbbiakban ismertetett kísérleti rendszerekben nátrium-poliakrilát illetve keményítő vagy poli(vinil-alkohol) használható ilyen céllal a hidrogénionok illetve a trijodidionok diffúziójának lassítására. Legyen egy nemlineáris RD rendszer aktivátora az X komponens, amely reverzibilisen kötődik a nagy molekulatömegű S polimerhez.



Ennek a reakciónak a figyelembevételével az X-re és az SX-re vonatkozó RD egyenletek a következő alakot öltik, feltéve hogy $D_{\text{SX}} \approx 0$:

$$\begin{aligned} \partial_t [X] &= f([X], [Y], \dots) - k^+ [S][X] + k^- [SX] + D_x \Delta [X] \\ \partial_t [SX] &= k^+ [S][X] - k^- [SX] \end{aligned}$$

Az egyszerűség kedvéért tegyük fel, hogy a polimer nagy feleslegben van jelen, azaz $[S] \gg [X]$ és $[S] \approx [S]_T$, ahol $[S]_T = [S] + [SX]$ a teljes polimerkoncentráció. Ezzel a közelítéssel SX a következő módon számítható:

$$[SX] = K_{SX} [S]_T [X]$$

Vezessük be a teljes aktivátor koncentrációt, $[X]_T = [X] + [SX]$. Az erre vonatkozó RD egyenlet a következő formában írható:

$$\partial_t [X]_T = \partial_t [X] (1 + K_{SX} [S]_T)$$

A 12.26 és 12.28 egyenleteket felhasználva és bevezetve a $\sigma = 1/(1 + K_{SX}[S]_T)$ paramétert végül a következő egyenletre jutunk:

$$\partial_t [X] = \sigma \{ f([X], [Y], \dots) + D_x \Delta [X] \}$$



12.19. ábra. Makromolekuláris komplexképző hatása egy aktivátor-inhibitor típusú RD rendszerre, ahol μ a rendszer egyik kontrollparamétere. A Hopf és Turing instabilitásokhoz tartozó kritikus értékeket μ_H és μ_T jelöli.

A komplexképző makromolekula (makroion) koncentrációjának növelésével σ értéke csökken, ha $[S]_T > 0$, akkor $\sigma < 1$. Ez az aktivátor és az inhibitor időskálájának szétválásához vezet, hiszen a makromolekula nem reagál az inhibitorral. Az aktivátor időskálája nő σ csökkenésével, ami a Hopf-bifurkáció kialakulását gátolja és egyben lehetővé teszi a Turing-bifurkáció megjelenését (12.19. ábra). Ilyen módon tehát egy rendszerben, amely a komplexképző makromolekula hiányában oszcillációt mutat, annak hozzáadásával megnő a stacionárius állapot stabilitásának tartománya, ez pedig lehetővé teszi, hogy stacionárius mintázatok alakuljanak ki diffúzióvezérelt instabilitások révén.

A másik módszerben a reakciót víz-az-olajban (V/O) emulzióban játszatják le. A V/O emulziók olyan rendszerek, ahol a vizes fázis apró, néhány 10-100 nanométeres átmérőjű gömbjei vannak elosztatva olajban (pl. heptán). Ahhoz, hogy a stabil emulziót kapjunk szükség van valamilyen emulgeátorra, ami általában egy felületaktív anyag. Erre a célra legelterjedtebben a nátrium-bisz(2-etilhexil)szulfoszukcinátot (aerosol OT, AOT) használják. A vízcseppek mérete (R_w) a víz és az emulgeátor koncentrációinak arányával $\omega = [H_2O]/[AOT]$ lineárisan változik: $R_w \propto \omega$. A vizes fázis cseppjei dinamikusan összeolvadnak és szétválnak, ez biztosítja az ionos komponensek transzportját.



12.20. ábra. Transzportfolyamatok szemléltetés víz-az-olajban emulzióban: az apoláris molekulák az olajfázison keresztül is diffundálhatnak, a poláris, ionos komponensek pedig a vízcseppekkel együtt mozognak.

Az apoláris molekulák azonban az olajfázison keresztül is képesek diffundálni. Ez azt eredményezi, hogy az apoláris molekulák transzportja közel 10-100-szor gyorsabb mint a poláris molekuláké illetve ionoké amelyek csak a vízcseppekkel együtt mozognak. A vízcseppek jellemző diffúziós állandója $\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} cm²/s [19], míg az apoláris fázisban mozgó kis molekuláké $\sim 10^{-5}$ cm²/s. Ez a szeparáció lehetőséget ad diffúzió vezérelt instabilitások kialakulására. Ennek a módszernek a legfőbb hátránya, hogy olyan reakciók esetén használható, mint a BZ reakció, amelyek képesek zárt rendszerben is hosszán tartó tranziens dinamikai jelenségeket produkálni.

4.3. Támpontok és kísérleti terv reakció-diffúzió mintázatok előállításához

Az aktivátor-inhibitor rendszerek univerzális tulajdonságai segítséget adnak ahhoz, hogy a kísérleti munka során a megfelelő reakció, reaktor kiválasztása után megkeressük azt a paramétertartományt, ahol a kívánt dinamikai jelenségek létrejöhetnek. Egy nyitott reaktorban (pl. OSFR) végzett kísérlet során ezek a paraméterek a

kiindulási anyagok betáplálási koncentrációi (c_0), a reaktorra jellemző tartózkodási idő τ , a hőmérséklet, a porózus közegeként használt gél vastagsága (w). Az eddig tárgyaltak alapján három kontrollparamétert célszerű kiválasztanunk: szükséges a pozitív és a negatív visszacsatolás időskáláinak, illetve a távolságskálák szétválasztásának szabályozása. Az, hogy ezekre a feladatokra melyik kísérleti paraméter a legalkalmasabb, az adott rendszer viselkedése alapján dönthető el. Használhatjuk három különböző kémiai komponens betáplálási koncentrációját kontrollparaméterként: az autokatalitikus és az inhibíciót kiváltó komponensekét illetve a az autokatalitikus részecskét reverzibilisen kötő polimerét. A szisztematikus kísérleti munka első lépése ezután a reakció vizsgálata kádreaktorban. Ilyen körülmények között az autokatalitikus reakció egy jól definiált bevezető szakaszt (t_i ; a 12.21. ábrán) követően hirtelen megy végbe. Praktikus megfontolásokból olyan kísérleti körülményeket érdemes keresni, ahol a reakció bevezető szakasza néhány perces. Amennyiben az autokatalitikus és a kellően késleltetett negatív visszacsatolási reakciót egyszerre hajtjuk végre, megfigyelhetjük a két ellentétes folyamat időbeli szétválását (kék görbe a 12.21. ábrán).



12.21. ábra. Tipikus kinetikai görbék autokatalizist (piros) és autokatalizist és inhibíciót is tartalmazó (kék) rendszerben.

Ezek alapján megadható egy megfelelő kémiai összetétel és a hőmérséklet, azaz a fontos kinetikai paraméterek.

A következő lépés a nyitott reaktor (OSFR) jól kevert tankreaktorára (CSTR) jellemző paraméterek beállítása, illetve az arra jellemző dinamikai viselkedés feltérképezése. A CSTR-re jellemző tartózkodási idő hosszát az autokatalitikus reakció bevezető szakaszának hosszához érdemes igazítani. Ez lehetővé teszi, hogy változtatva a betáplálási árambeli koncentrációkat, a binstabilitás és az időbeli oszcilláció paramétertartományát egyszerűen megtaláljuk. Tipikus esetben „X-alakú” fázisdiagramot kapunk (12.22. ábra), a binstabilitás tartományának szűkülését és eltűnését követi az oszcilláció megjelenése [20].



12.22. ábra. Az aktivátor-inhibitor rendszerek CSTR-ban megfigyelhető viselkedését bemutató tipikus fázisdiagram.

Ezzel megtaláltuk azokat a kísérleti körülményeket, ahol a RD rendszerben is érdekes dinamikai jelenségek megjelenése várható. A RD jelenségek megfigyeléséhez a CSTR-t a korábban említettek szerint az F stacionárius állapotban tartjuk, ezzel biztosítjuk a gél számára a friss reagensek utánpótlását.

A harmadik lépésben a gélben kialakuló RD rendszer viselkedését vizsgáljuk, mely tipikus esetben szintén „X-alakú” fázisdiagram-elrendeződést mutat (12.23. ábra).



12.23. ábra. Az aktivátor-inhibitor rendszerek OSFR-ban megfigyelhető viselkedését bemutató tipikus fázisdiagram.

Az autokatalitikus reakció térbeli binstabilitás kialakulásához vezet, ami éles kémiai frontok megjelenésével jár, amikor az egyik homogén stacionárius állapotból a másikba megy át a rendszer. A két homogén stacionárius állapot stabilitásának tartománya átfed, ez a térbeli binstabilitás. A kellő erősségű negatív visszacsatolás bekapcsolása pedig térbeli oszcillációhoz vezet.

Ahhoz, hogy stacionárius mintázatokat kapjunk, a korábban tárgyalt módon egy célszerűen megválasztott makromolekuláris komplexképzőt kell a rendszerbe juttatni. Ez a módszer negyedik, záró lépése. Így már egy háromdimenziós paramétertérben kell kísérleteinkkel célt érünk (12.24. ábra).



12.24. ábra. A makromolekuláris komplexképző hatása az aktivátor-inhibitor rendszerek OSFR-ban megfigyelhető viselkedésére.

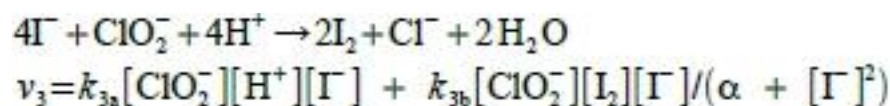
Ahogy korábban tárgyaltuk, a makromolekuláris komplexképző eltolja a Hopf bifurkáció stabilitási tartományát. Ez egy kezdetben térbeli oszcillációt mutató rendszerben, makromolekula jelenlétében a periodikus

jelenség megszűnését jelenti. Ezzel eljutunk végül abba a paramétertartományba, ahol a stacionárius (Turing) mintázatok megjelenése várható.

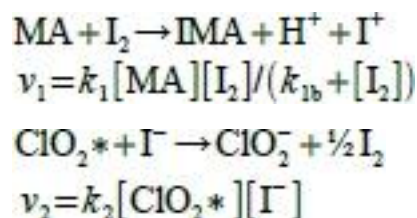
Ennek a kísérleti módszernek az egyik előnye, hogy nem kívánja meg a kémiai mechanizmus részletes ismeretét. A megfelelő kontrollparaméterek kiválasztása után a kádreaktorban, a CSTR-ban, majd végül az OSFR-ban megfigyelhető dinamikai jelenségekre, illetve azok univerzális jellegére épít: arra, hogy a bistabil alrendszerből a negatív visszacsatolás segítségével oszcilláció, az oszcillációkból pedig a szelektív makromolekuláris komplexképzéssel mintázatok hozhatók létre.

4.4. Mintázatok a kloritron-jód-malonsav illetve a klórdioxid-jodidion-malonsav rendszerekben

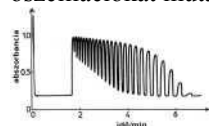
Az első kísérleti rendszer, amelyben kémiai Turing mintázatok sikerült előállítani, a kloritron-jodidion-malonsav (CIMA) reakcióra épült [14]. Ebben a pozitív visszacsatolást a kloritron és a jodidion közötti sajátinhibíciót mutató reakció adja:



A reakció további lényeges lépései a következők:

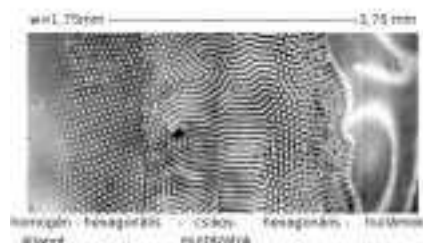
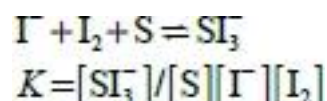


A CIMA reakció különleges tulajdonsága, hogy hasonlóan a BZ reakcióhoz még kádreaktorban is hosszan tartó oszcillációkat mutat.



12.25. ábra. Kádreaktorban megfigyelhető oszcilláció a CIMA reakcióban.

Makromolekuláris komplexképzőként keményítőt kell a rendszerbe juttatni, ami reverzibilisen köti a trijodidionokat, és mivel a képződő komplex színes, így indikátorként is szolgál.

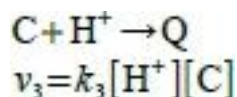
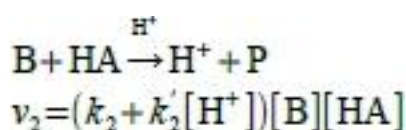
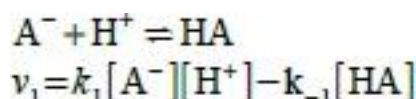


12.26. ábra. Mintázatképződés a CIMA reakcióban. A változó gélvastagság lehetővé teszi, hogy egyszerre lássuk a rendszerre jellemző viselkedésmódokat a homogén stacionárius állapotból indulva a mintázatokon keresztül az kémiai hullámokkal bezárólag. (Forrás: Beáta Rudovics doktori disszertációja, L'Université de Bordeaux I, 1995.)

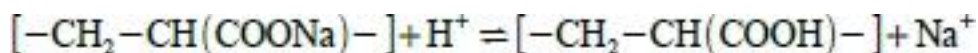
A 12.26. ábra egy olyan speciális TSFR-ben végzett kísérlet eredményét mutatja, ahol folyamatosan növekvő vastagságú gélt használva egymás mellett láthatjuk a jellemző mintázatokat. A gél vastagság itt a kontrollparaméterünk. A legvékonyabb régiónál még homogén stacionárius állapotot láthatunk, ezt követi a hexagonális pontokból álló, majd a csíkos mintázat. Ez megfelel az elmélet által megadott bifurkációs szekvenciának. Tovább haladva újra pöttyös mintázatok jelennek meg, végül a legvastagabb régióban mozgó kémiai hullámokat látunk. A CIMA és a vele rokon klórdioxid-jód malonsav RD rendszerekben kialakuló mintázatokat és azok tulajdonságait az elmúlt évtizedekben részletesen vizsgálták.

4.5. Mintázatok hidrogénionra autokatalitikus rendszerekben

A pH-oszcillátorok családjába tartozó rendszerek, melyek jellemzően a szulfition oxidációján alapulnak, változatos RD mintázatokat képesek produkálni. Ezeknek a rendszereknek a kémiai mechanizmusa a következő egyszerű sémában összegezhető [21]:



Ahol A⁻ a szulfitiont, B az oxidálószer (pl. jodátion, bromátion, hidrogén-peroxid . . .) jelöli, C pedig egy olyan reaktáns, ami egy hidrogénion elvonó reakciót indít be (pl. [hexaciano-ferrát(II)]-ion, tiokarbamid, karbonátion . . .). A pozitív visszacsatolást az első két lépés adja. Kémiaiilag a folyamat lényege az, hogy egy gyenge savat erős savvá oxidálunk úgy, hogy a gyenge sav protonált formában gyorsabban oxidálódik. A hidrogénionok, mint a pozitív visszacsatolási folyamat kulcsszereplőinek megkötésére például nátrium-poliakrilátot lehet használni.



Öt ide tartozó reakcióban mutattak ki eddig mintázatképződést, ezek a jodátion - szulfition - [hexaciano-ferrát(II)]-ion [22, 23], a jodátion-szulfition-tiokarbamid [24], a jodátion - szulfition - tiosulfátion [25], a hidrogén-peroxid - szulfition - [hexaciano-ferrát(II)]-ion [23] és a hidrogén-peroxid--szulfition-hidrogénkarbonátion [23] rendszerek. Poliakrilát mentes körülmények között ezek a rendszerek térbeli bistabilitást és oszcillációt mutatnak. Az oszcilláció során kialakuló kémiai hullámokat a 12.27. ábra reprezentálja.



12.27. ábra. Kémiai hullámok a jodátion-szulfition-[hexaciano-ferrát(II)]-ion és a jodátion-szulfition-tiokarbamid reakciókban.

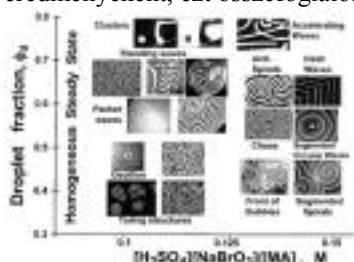
Egy kritikus értéket meghaladó mennyiségű poliakrilát jelenlétében pedig stacionárius, Turing, labirintus vagy lokalizált mintázatok kialakulása egyaránt megfigyelhető ezekben a rendszerekben. Néhány stacionárius szerkezetet az 12.28. ábra illusztrál.



12.28. ábra. Stacionárius mintázatok a jodátion-szulfition-[hexaciano-ferrát(II)]-ion és a jodátion-szulfition-tiokarbamid reakciókban

4.6. Mintázatképződés a BZ-AOT rendszerben

A BZ reakció azon tulajdonsága, hogy a kádreaktorban is hosszan tartó oszcillációkat mutat, lehetőséget teremt arra, hogy akár egy egyszerű petri csészében összeöntve a komponenseket RD mintázatokat állítsunk elő. Igazán gazdag dinamikai viselkedés figyelhető meg, ha a vizes közeget víz-az-olajban emulzióra cseréljük le (BZ-AOT rendszer). Ezzel számottevő különbséget hozunk létre a poláris és ionos, illetve az apoláris anyagok transzportfolyamatainak egymáshoz viszonyított sebességében. Közegre jellemző egyik fontos paraméter a víz és az emulgeátor össztérfogathoz viszonyított térfogataránya (ϕ_d , „droplet fraction”). A BZ reakció fontos köztitermékei közül a BrO_2^* és a Br_2 jól oldódik az apoláris közegben. Mivel az előbbi a pozitív, az utóbbi pedig a negatív visszacsatolásban játszik szerepet, így van egy viszonylag gyorsan diffundáló aktivátor és inhibitor a rendszerben. A vízben jól oldódó HBrO_2 és Br^- révén pedig van egy viszonylag lassan, a vízecseppekkel együtt diffundáló aktivátor-inhibitor páros [26]. Ez az összetett helyzet rendkívül gazdag RD dinamikához vezet, ahol a jól ismert kémiai hullámok és Turing mintázatok mellett számos egzotikus jelenség megfigyelhető részben Turing-Hopf instabilitások kölcsönhatásának, részben pedig szubkritikus instabilitások kialakulásának eredményeként, ezt összefoglalóan a 12.29. ábra mutatja.



12.29. ábra. Mozgó és álló térbeli struktúrák a BZ-AOT rendszerben. Forrás: I. R. Epstein, V. K. Vanag Chaos 15, 047510 (2005)

5. Összefoglalás

Az előzőkben röviden áttekintettük, hogy a RD rendszerek milyen változatos dinamikai viselkedésmódokat képesek produkálni. Ezek közül is különösen érdekesek a Turing instabilitás útján előálló stacionárius szerkezetek. Turing cikkében az embrionális fejlődés egyik lehetséges mechanizmusaként tárgyalja a RD rendszereket, és ez a gondolat a mai napig meghatározza ennek a területnek a fejlődését [27]. Ahogy a bevezetőben említettük, számos megalapozott kísérleti eredmény mutat a Turing által javasolt mechanizmus valós biológiai szerepére. Természetesen az embrionális alak- és mintázatképződés sokkal összetettebb folyamat annál, hogy egyszerű kétváltozós RD rendszerekkel leírható lenne. Az is világos, hogy a kémiai reakciók és a diffúzió mellett számos egyéb fizikai és kémiai folyamattal számolnunk kell egy valós biológiai rendszerben, többek között fázis szeparációval, marangoni hatással, konvekcióval és elasztikus deformációkkal [28, 29]. A Turing instabilitás révén spontán módon kialakuló mintázatok feltehetően fontos szerepet játszhattak az evolúció korai szakaszában, hiszen ennek előfeltételei között nem szerepel semmilyen bonyolult biokémiai struktúra megléte. Később azonban ezt robusztusabb mechanizmusok váltották fel, például diffúziósan csatolt genetikai oszcillátorok hálózata által [29, 30]. A természetben megfigyelhető mintázatok mögött álló mechanizmusok sokfélék lehetnek. Közülük a kémia RD rendszerek alapvető jellegét egyértelműen jelzi azok viszonylagos egyszerűsége és az általuk létrehozott térbeli struktúrák változatossága.

6. Ellenőrző kérdések

1. Melyek a Turing instabilitás kialakulásának feltételei?
2. Mit nevezünk aktivátor-inhibitor rendszernek?
3. Milyen struktúrát mutatnak a kémiai RD rendszerekre jellemző kétdimenziós stacionárius mintázatok?
4. Mivel magyarázható a hexagonális mintázatok preferenciája?
5. Miért van szükség nyitott reaktorok használatára a RD rendszerek vizsgálatára?

6. Mi a makromolekuláris komplexképző szerepe a stacionárius mintázatok kísérleti előállításában?
7. Milyen reakciókban sikerült eddig stacionárius mintázatok kialakulását megfigyelni?

7. Irodalomjegyzék

1. A. M. Turing, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series B, Biological Sciences* 237, 37 (1952).
2. I. Prigogine, I. Stengers, *Order Out of Chaos*, Bantam Book (1984).
3. H. Meinhardt, *Models of Biological Pattern Formation*, Academic Press, London (1982).
4. J. D. Murray, *Mathematical Biology*, Springer-Verlag Berlin (2002).
5. S. Kondo, R. Asai, *Nature* 376, 765 (1995).
6. P. Müller, K. W. Rogers, B. M. Jordan, J. S. Lee, D. Robson, S. Ramanathan, A. F. Schier, *Science* 336, 721 (2012).
7. H. S. Jung et al., *Dev. Biol.* 196, 11 (1998).
8. S. Sick, S. Reinker, J. Timmer, T. Schlake, *Science* 314, 1447 (2006).
9. S. A. Newman, H. L. Frisch, *Science* 205, 662 (1979).
10. S. P. De Langhe et al., *Dev. Biol.* 277, 316 (2005).
11. A. D Economou et. al, *Nature Genetics* 44, 348 (2012).
12. R. Augustin et al., *Dev. Biol.* 296, 62 (2006).
13. F. Borgogno, P. D'Odorico, F. Laio, L. Ridolfi, *Reviews of Geophysics* 47 RG105 (2009).
14. V. Castets V., E. Dulos E., J. Boissonade J., P. De Kepper P. *Phys. Rev. Lett.* 64, 2953 (1990).
15. L. M. Pismen, *Patterns and Interfaces in Dissipative Dynamics*, Springer (2006).
16. M. C. Cross, P. C. Hohenberg, *Reviews of Modern Physics* 65, 851 (1993).
17. B. S. Kerner, V. V. Osipov, *Autosolitons: A New Approach to problems of Self-Organization and Turbulence*, Kluwer Academic Press (1994).
18. P. Swietach, M. Zanibonia, A. K. Stewarta, A. Rossinia, K. W. Sitzerc, R. D. Vaughan-Jones, *Progress in Biophysics/Molecular Biology* 83, 69 (2003).
19. L. J. Schwartz, C. L. DeCiantis, S. Chapman, B. K. Kelley, J. P. Hornak, *Langmuir* 15, 5461 (1999).
20. J. Boissonade P. De Kepper J. *Phys. Chem.* 84, 501 (1980).
21. Gy. Rábai, *ACH Models Chem* 135, 381 (1998).
22. K. J. Lee, D. McCormick, Q. Ouyang, H. L. Swinney, *Science* 261, 192–194 (1993).
23. I. Szalai, J. Horvath, N. Takacs, P. De Kepper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 20228 (2011).
24. J. Horváth, I. Szalai, P. De Kepper, *Science*, 324, 772 (2009).
25. H. Liu , J. A. Pojman , Y. Zhao , C. Pan , J. Zheng , L. Yuan , A. K. Horváth, Q. Gao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14., 131 (2012).
26. V. K. Vanag, I. R. Epstein, *Phys. Rev. Lett.* 87, 228301 (2001).

27. L. G. Morelli, K. Uriu, S. Ares, A. C. Oates, *Science* 336, 187 (2012).
28. G. Forgacs, S. A. Newman, *Biological Physics of the Developing Embryo*, Cambridge University Press (2005).
29. I. Salazar-Ciudad, J. Jernvall, S. A Newman, *Development*, 130, 2027 (2003).
30. E. Szathmáry, *Nature* 411, 143 (2001).

13. fejezet - Hidrodinamikai instabilitás a mintázatokban

Célkitűzés

A fejezet célja, hogy leírja a közegmozgás hatását autokatalitikus rendszerekben létrejövő mintázatokra. A rész elsajátításához szükséges fogalmak ismertetése után először a reakciók lejátszódása miatt fellépő konvekció, majd a kívülről szabályozott áramlás hatását vizsgáljuk meg. A sűrűségkülönbség okozta konvektív instabilitás jelenségét az arzénessav jodáttionnal, illetve a kloritfelesleggel történő tetrationát oxidációján lehet illusztrálni a legegyszerűbben.

1. Bevezetés

A hidrodinamikai instabilitás létrejötté a természeti jelenségek mozgatórugójaként a mindennapi életünkre is igen nagy hatással van. Elég ha csak visszaemlékezünk az elmúlt évekre, és a Föld számos pontjáról tudunk találni példákat. Gondoljunk a mexikói-öbölbeli olajszennyezésre, az izlandi Eyjafjallajökull tűzhányó aktivitásának felerősödésére, az ajkai vörösiszap-katasztrófára, vagy éppen Japán északkeleti partvidéke mellett bekövetkező földrengésre és az azután fellépő pusztító szökőárra, amelyeknek nagymértékű ökológiai, élettani és gazdasági befolyásuk volt a minket körülvevő világra. Kialakulásukban fontos szerepet játszottak a különböző transzportfolyamatok, amelyek során az anyag, az energia, a töltés vagy valamilyen más extenzív jellegű mennyiség képes eljutni egyik helyről a másik helyre [1].

2. A konvektív instabilitás kialakulásának lehetőségei

A részecskék helyváltoztatása, vagyis az anyagtranszport létrejöhet a koncentrációgradiens hatására megvalósuló diffúzió révén, a gravitációs erőterben kialakuló közegmozgás következtében, valamint külső elektromos tér által ionokra gyakorolt migráció által is. A konvekciót három tényező, a sűrűségkülönbség, a viszkozitás és a felületi feszültség változása befolyásolja. A közegmozgás és az autokatalitikus kémiai reakciók kölcsönhatásának köszönhetően egy éles, folyamatosan vándorló határvonal alakul ki a termékek és a reaktánsok között [2]. Egy autokatalitikus reakció tér- és időbeli lejátszódásakor megjelenő határvonalat kémiai frontnak nevezzük.

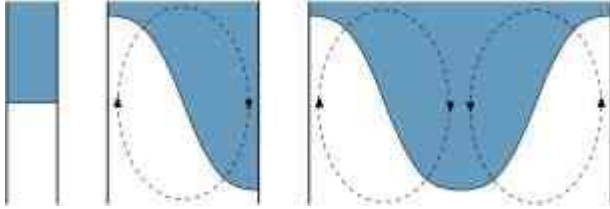
2.1. Sűrűségkülönbség változása

A jelenség megértését Rayleigh elméleti munkája alapozta meg [3]. Két egymásra rétegzett, de egymással nemelegyedő folyadék között létrejövő határfelület gravitációs erő irányától függő változását vizsgálta meg. Ha az eltérő sűrűségű folyadékok közül a nagyobb sűrűségű helyezkedik el alul, akkor a kezdetben sík határvonal megőrzi hidrodinamikai stabilitását, míg ellenkező esetben közegmozgás indukálódhat a rendszerben. Ezt a munkát Taylor folytatta a különböző sűrűségű folyadékok határfelületének gyorsulás hatására történő destabilizálódásának tanulmányozásával [4], éppen ezért a gravitációs erőter hatására az eltérő sűrűségekből adódóan kialakuló stabilitásvesztést **Rayleigh-Taylor instabilitásnak** nevezzük. A folyadékok közötti határfelület viselkedésének kísérleti eredményeit Lewis víz-benzol, víz-glicerín és víz-szén-tetraklorid rendszerekben [5] végzett kutatómunkája szolgáltatta.

A sűrűségkülönbség által generált közegmozgás termikus úton is előidézhető, és ekkor már ezt **Bénard-instabilitásnak** nevezzük. A jelenség kimutatásához Bénard [6] egy vízszintesen elhelyezett fűthető fémlapot alkalmazott, amelyre a milliméternél is vékonyabb olajréteget vitt fel. A kísérletek során az olajréteg levegővel érintkező felületén fűtés hatására hexagonális rács alakú mintázat jött létre, amelynek a különlegessége az volt, hogy a szabályos hatszögek közepén az olajfelszín bemélyedt, míg a szélein kiemelkedett. Ennek az a magyarázata, hogy a fémfelszínnel érintkező melegebb folyadék-rész a kisebb sűrűsége miatt felfelé áramlik, miközben a hidegebb és nagyobb sűrűségű, levegővel közvetlenül határos folyadék-rész lefelé mozogva konvekciót kelt. Ez alapján értelmezhető a levegő folyamatos keveredése is, amikor a meleg levegő feláramlása és a hideg, nagyobb sűrűségű levegő lesüllyedése következik be.

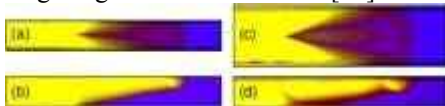
A konvektív instabilitás kialakulása függ a front haladási irányától és az alkalmazott cső átmérőjétől is a gravitációs erőterben [7–9]. A kapillárisokban kifejlődő reakció-diffúzió frontok vizsgálatakor azt tapasztalták, hogy egy töltet nélküli vékony csőben, mikor a nagyobb sűrűségű folyadék a kisebb sűrűségű folyadék felett

helyezkedik el, a kialakult front a reakció előrehaladtával mindvégig megőrzi stabilitását (lásd az 13.1. ábrát). Az adott sűrűségkülönbség esetében a közegmozgáshoz nem áll rendelkezésre elegendő tér, hiszen egyetlen konvekciós gyűrű képződésére sincs hely. A csőátmérő növelésével először aszimmetrikus, majd szimmetrikus alakzatok jelennek meg [10–12], mivel a nagyobb sűrűségű folyadék belenyomul a kisebb sűrűségű folyadékba. A létrejövő mintázatot nagymértékben befolyásolja a konvekciós gyűrűk száma, ami az edény keresztmetszetétől függ.



13.1. ábra. A mintázat változása a csőátmérő növekedésével, amikor a nagyobb sűrűségű oldat felül, míg kisebb sűrűségű alul található. A konvekciós gyűrűket az ellipszisek szemléltetik.

A vizsgálatok megállapították, hogy a hidrodinamikai instabilitást kétféle sűrűségkülönbség is befolyásolja. Az egyik a kémiai összetétel megváltozásából adódó sűrűségkülönbség, a másik pedig a hőfelszabadulás miatt fellépő oldatsűrűség-változás. Egyszerű konvekcióról beszélünk abban az esetben, ha a kémiai összetétel megváltozásából adódó sűrűségkülönbség a meghatározó [10], míg ha a kémiai reakció során jelentős hőmérséklet-változás is felléphet, akkor összetett konvekcióról. A második esetben a kétféle sűrűségváltozás mennyisége összemérhetővé válik [13]. A kloritronok tetrationsionokkal történő autokatalitikus reakciója során sűrűségváltozás következik be, még hozzá úgy, hogy a képződött termékoldat sűrűsége nagyobb lesz a kiindulási reaktánséhoz képest. A folyamat során fellépő exotermicitás viszont a reakciófront közelében hőmérséklet-emelkedést idéz elő, ami lokális sűrűségcsökkenéshez vezet. Vastag oldatrétegekben igen jelentős a hőfejlődés a front mentén, amit nem képes a környezet elvezetni, ezért a rendszerben adott körülmények között a hőmérséklet-változás okozta lokális sűrűségváltozás lesz a domináns [14]. Ennek hatására a reaktánsoldat alá csúszik a termékoldatnak, és állandó sebességgel terjedő állandó mintázat jön létre. Az így kialakult háromdimenziós hullám vízszintes terjedése figyelhető meg az 13.2. ábrán. Az eredmények alapján elmondható, hogy hasonló alakzatot tudtak létrehozni a jódát-arsénessav rendszerben is az oldatréteg magasságának változtatásával [15].



13.2. ábra. Balról jobbra haladó frontok oldal- (b)-(d) és felülnézeti (a)-(c) képei 100 másodperc után 11 (a)-(b) és 21 mm (c)-(d) széles küvettában elvégzett kísérletek esetén. Baloldalt helyezkedik el a kék színű termék-, míg jobboldalt a sárga színű reaktánsoldat [14].

Autokatalitikus rendszerekben háromdimenziós szerkezetek megvalósulására további példaként lehet megemlíteni a Morris és társai által tanulmányozott gombaszerű képződményeket [16]. Viszkózus közegben egy vékony kapillárison keresztül egy pontból indítják el a reakciót. A front felfele halad mindaddig, míg a "fej" mérete el nem ér egy kritikus értéket. Numerikus szimulációk során megvizsgálták a különböző paraméterek hatásait is a kialakult alakzatra [17, 18].

Huang és Edwards jártak élen az elméleti alapok megalkotásában. A számításaik során vékonyfront-közelítést alkalmaztak, ami azt jelenti, hogy csak egy nagyon vékony front mentén vették figyelembe a vizsgált kémiai reakció lejátszódását két különböző sűrűségű folyadék esetében [19,20]. Ma már De Wit és munkatársai numerikus leírásaiknál elhanyagolásmentesen az egész frontot tanulmányozzák [21–25]. A mennyiségi leírás fejlődése lehetővé tette a számolások és az empirikus vizsgálatok közti kapcsolat létrejöttét.

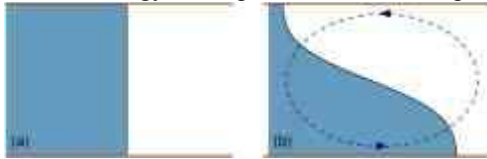
2.2. Felületi feszültség változása

A konvektív instabilitás előidézhető a felületi feszültséggradiens hatására létrejövő anyagátvitellel is a folyadék/gáz határvonal mentén, és ekkor a közegmozgás a **Marangoni instabilitás** formájában nyilvánulhat meg. Ennek hatására a nagyobb felületi feszültségű folyadék magára húzza a kisebb felületi feszültséggel rendelkező folyadékot a határfelületnél. A jelenséget egy olasz származású fizikusról, Marangoniról nevezték el, mivel ezt ő publikálta először 1865-ben. A "bor könnyeként" is szokták azonosítani, ugyanis az alkohol és víz elegyéből álló borban az előbbi anyag gyorsabban párolog, és mivel kisebb a felületi feszültsége a víznél, a pohár falánál, a levegő határfelületnél az alkohol koncentrációja kisebbé válik, mint a tömbfázisban. A pohár

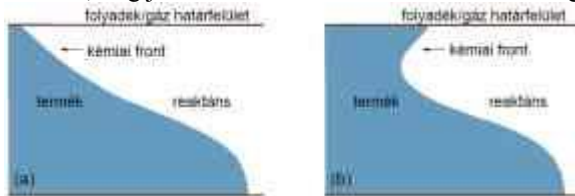
szélénél előforduló oldatréteg vízben töményebbé válik, és az elegy felületi feszültsége nagyobb lesz. Így, ebbe az irányba történő folyadékáramlás figyelhető meg, hiszen a kisebb felületi feszültségű belső rész magára húzza a nagyobb felületi feszültségűt. Ennek a következtében a pohár falánál a folyadékszint megemelkedése észlelhető, majd egy idő után a cseppek a saját súlyuknál fogva visszazuhannak a tömbfázisba (lásd a 13.3. ábrát).



13.3. ábra. Egy boros pohár oldalnézeti képe.



13.4. ábra. Balról jobbra haladó függőleges reakciófront sematikus rajza. Baloldalt helyezkedik el a kék színű termék-, míg jobboldalt a reaktánsoldat: nincs sűrűségkülönbség a termék és a reaktáns között (a), $\rho_t > \rho_r$ (b).

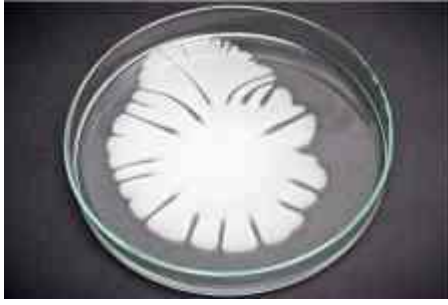


13.5. ábra. A reakciófront módosulása, ha a $\gamma_t > \gamma_r$ (a), illetve ha a $\gamma_t < \gamma_r$ (b).

A megalkotott elméleti modellek kidolgozásában Rongy és De Wit élen jártak [26, 27]. Vízszintes irányban haladó reakció-diffúzió frontok esetében is előfordulhat stabilitásvesztés, ahogyan azt az 13.4. ábra is szemlélteti, ha a lejátszódó reakció során megváltozik az oldatsűrűség [28, 29]. Ha a függőleges térállású reakcióedényben a reaktáns- és a termékoldat között nem áll fenn sűrűségbeli különbség, a front a reakció során végig megtartja a kezdeti sík alakját. Ha viszont van sűrűségkülönbség a két oldat között, akkor a gravitációs mező hatására a front elveszíti a stabilitását. Ekkor a nagyobb sűrűségű termék alá csúszik a kisebb sűrűségű reaktánsanyag (lásd az 13.4. ábrán). Léteznek olyan anyagok, mint például a tenzidek, amelyek képesek megváltoztatni a kezdetben fennálló felületi feszültség értékek közti egyenlőséget. Ilyen esetekben a reakciófront az 13.5. (a) vagy (b) ábra szerint torzul, hiszen a rendszerhez hozzáadott anyag növeli vagy csökkenti a termékoldat felületi feszültségét (γ_t), vagy éppen ellenkezőleg hat, és a reaktánsoldat felületi feszültségét (γ_r) befolyásolja valamelyik irányban.

2.3. Viskozitás változása

A mintázatképződés szintén érdekes megjelenési formája, mikor egy viszkózus folyadékba belefecskendezünk egy kisebb viszkozitású, az előzővel nem elegyedő másik folyadékot. A határfelület ilyen jellegű stabilitásvesztése ujjszerű alakzatok kialakulását eredményezi, és ez az úgynevezett viszkózus ujjasodás, amelyet az 13.6. ábrán látható kísérleti kép illusztrál. A jelenséget először Hill tanulmányozta és jegyezte le [30]. Taylor és Saffman mind kísérletileg, mind pedig elméletileg is megvizsgálta víz–olaj és glicerin–olaj rendszerben azt, hogy ha a nagyobb viszkozitású folyadék helyezkedik el a kisebb viszkozitású folyadék fölött, akkor metastabil határfelület jön létre [31]. A felület viszkozitáskülönbség hatására történő deformációjának vizsgálatakor azt tapasztalták, hogy a képződő mintázat hullámhossza esetében van egy olyan kritikus érték, amely alatt a felületi feszültség még képes stabilizálni az alakzatot. Az így előidézett közeget mozgást Saffman–Taylor instabilitásnak szokás nevezni.



13.6. ábra. Viskózus ujjasodás kísérleti bemutatása.

A kétdimenziós viszkózus ujjasodás kísérleti tanulmányozása történhet Hele-Shaw cellában – ami két egymással párhuzamosan elhelyezett plexilap és a közéjük tett távtartó –, illetve pórusos közegben is [32]. A ilyen kísérletet legegyszerűbben úgy lehet szemléltetni, hogy két lap közé viszkózus folyadékot rakunk, majd az egyik plexilap közepébe fűrt lyukon keresztül egy kevésbé viszkózus folyadékot, például vizet áramoltatunk a cellába. A nyomás hatására behatoló folyadék nem kör alakban, hanem elágazó alakzatban fog előrenyomulni a közegben a felület instabilitása következtében. A bonyolult geometria kialakításában fontos szerepet játszik, hogy a felület mentén több lehetőség is kínálkozik a jelenség megvalósulására. A kifejlődő struktúrák szerkezete függ a két folyadék viszkozitásának különbségétől, a befecskendezés sebességétől, illetve a két folyadék határán fellépő felületi feszültség nagyságától [33].

Ezek a homogén anyagokban önszerveződő mechanizmus következtében kialakuló, részletekben gazdag struktúrák a fraktál alakzatok közé sorolhatóak. Úgy lehet a fraktálokat legkönnyebben definiálni, hogy geometriailag nagyon összetett formák, amelyeknek egy kisebb részletét ha közelebbről megvizsgáljuk, akkor ugyanolyan struktúrát észlelünk, mint ha egy nagyobb részt vizsgálnánk meg belőle. A természetben előforduló legtipikusabb példaként megemlíthető a levélen kialakuló erezet, a fák ágai, a dielektromos kisülés, vagyis a villámlás mintázata, a felhők formája, a hópelyhek alakja, a hegyek csipkézete, és még tovább lehetne sorolni. A viszkózus ujjasodás a fraktálok egyik alapvető típusa.

A viszkozitásváltozás következtében létrejövő mintázatok elméleti modellezésre is sor került [34, 35]. A numerikus szimulációk során barázdáltság figyelembe vételével tudták közelíteni a pórusos közeg jelenlétét [36, 37].

3. Áramlás indukált instabilitás

Ebben az esetben a kémiai mintázat képződésének az alapja a részecskék külső áramlása során kialakuló vándorlási sebesség különbsége. Előnye, hogy csak a komponensek egymáshoz viszonyított véges áramlási sebessége idézi elő a destabilizációt, és így széles reakcióterületben vizsgálható a jelenség. A **DIFICI** (Differential Flow-Induced Chemical Instability), vagyis az **eltérő áramlás okozta kémiai instabilitás** révén térben periodikusan mozgó kémiai hullámok kialakulása figyelhető meg [38]. Ezt a jelenséget különböző áramlások következtében a természetben is felfedezhetjük az egyes plankton ökoszisztémáknál [39].

Egy térbeli (csőbeli) áramlás hatását leíró differenciálegyenlet-rendszer a következőképpen írható fel:

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= f(X, Y) - v_r \frac{\partial X}{\partial r} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= g(X, Y)\end{aligned}$$

ahol az X inhibitor nagyobb sebességgel áramlik az Y aktivátornál. Az f és a g az X és Y koncentrációjának változását leíró függvényekként definiálhatók. Az X komponens koncentrációjának a helykoordináta (r) szerinti egységnyi idő alatti változását a $v_r \partial X / \partial r$ tag fejezi ki, amiben a v_r a lineáris áramlási sebességet jelöli [40].

Az áramlás indukált instabilitást kísérletileg először 1993-ban Rovinskij és Menzinger figyelte meg a Belousov-Zhabotinsky-reakcióban [41]. A DIFICI-instabilitás konvektív jellegét, vagyis azt, hogy az egyenletes térbeli eloszlású, áramló rendszer egyensúlyi állapotból kibillen, és az egész rendszeren végighalad, majd újra visszaáll az eredeti állapot, már 1996-ban igazolták [42]. A kísérleteik során egy hosszú, vékony csőbe ferroint tartalmazó kationcserélő gyantát töltöttek, míg a többi reaktánsoldatot nitrogéngáz túlnyomással

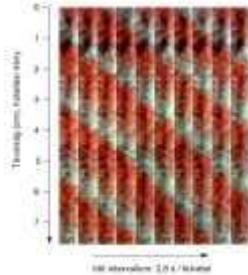
különböző áramlási sebességgel áramoltatták keresztül a csövön, mint ahogyan azt az 13.7. ábra szemlélteti. Ennek segítségével érték el az áramlási sebességek közti különbözőséget. Az áramlás hatására vékony kék sávok (DIFI-hullámok) jelentek meg a kezdetben piros színű gyantán, amelyek az áramlással egyező irányba haladtak.



13.7. ábra. A DIFI-mintázatoknál alkalmazott elrendezés sematikus rajza, ahol az 5 mm átmérőjű, 29 cm hosszú csőben az áramlás fentről lefelé valósult meg.

A kísérletek során készült fényképeket az 13.8. ábra mutatja be, amely Tóth Rita disszertációja alapján [40] készült. Lineáris összefüggést találtak a hullámok sebessége, illetve hullámhossza esetében a nitrogéngáz túlnyomásának függvényében. A modellszámítások és a kísérleti eredmények jobb egyezése érdekében Tóth és munkatársai megismélték a kísérleteket hasonló berendezést alkalmazva, és megállapították, hogy a hullámok sebessége és hullámhossza egyenesen arányos az áramlási sebességgel is [43]. A centiméteres nagyságrendű hullámhossz csökkent, míg a terjedési sebesség szinte nem is változott a bromátion-koncentráció növelésével. Az áramlás irányába a közege végigvonuló hullámsorozat után újra kialakult a kezdeti egyensúlyi állapot.

Andresen és munkatársai megjósolták [44], hogy oszcilláló rendszerben azonos áramlási sebesség és diffúziós együtthatók mellett is kell stacionárius mintázatnak képződnie, ahol az oszcilláció periódusideje és a térbeli mintázat hullámhossza egyenesen arányos az áramlás sebességével egy kritikus sebesség felett. Az **FDO** (Flow Distributed Oscillation) típusú mintázatképződés nem más, mint az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására. A kialakulásának a feltétele, hogy oszcilláció lépjen fel egy jól kevert, zárt rendszerben.



13.8. ábra. Balról jobbra a kék színű oxidációs DIFI hullámokról 2,8 másodpercenként készült felvételek a BZ-közegben.

Az ekkor felírható parciális differenciálegyenlet-rendszer a következőképpen néz ki:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = f(X, Y) + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} - v_r \frac{\partial X}{\partial r}$$

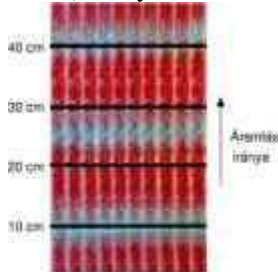
$$\frac{\partial Y}{\partial t} = g(X, Y) + D \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2} - v_r \frac{\partial Y}{\partial r}$$

ahol D a diffúziós együtthatót jelöli, míg a többi paraméter már korábban definiálva volt, és a jelentésük nem változott. Ha az oszcillációs ciklus periódusideje T , akkor a térben periodikusan tovaterjedő alakzat hullámhossza egyenesen arányos lesz vele [45], azaz

$$\lambda = v_r T$$

Kaern és Menzinger igazolta, hogy a BZ-reakcióban az időben állandó mintázatok kialakulásához egy kritikus értéknél nagyobb áramlási sebesség alkalmazása szükséges, mert az az alatti érték esetében mozgó hullámok jönnek létre [46].

Bamforth és munkatársai először elvégezték a modell stabilitásvizsgálatát, illetve megadták az FDO-mintázatok képződésének feltételeit [47], majd kísérleti úton is bebizonyították a mozgó és az állóhullámok létezését olyan rendszerben, ahol az aktivátor és az inhibitor áramlási sebessége azonos volt [48]. Ez figyelhető meg az 13.9. ábrán, amely Tóth Rita disszertációja alapján [40] készült.



13.9. ábra. Állandósult mintázatról két percnként készült felvételek, ahol a kék színű hullámok periodikusan váltakoznak a piros színű gyanta résszel. A kialakult mintázat hullámhossza $\lambda = 15$ cm.

A kísérleti berendezés egy folytonosan kevert átáramlásos tankreaktorból (CSTR), valamint ennek a kivezető nyílásához kapcsolódó, üveggyöngyökkel töltött üvegcsőből állt (lásd a 13.10. ábrát). Így biztosították az állandó térfogati sebességgel történő, dugószerű áramlást. A modellszámítások és a kísérleti eredmények jó egyezést mutattak, ugyanis mindkét esetben azt tapasztalták, hogy a hullámhossz lineárisan nőtt az áramlási sebesség növekedésével, míg a bromát- és a hidrogénion koncentrációjának négyzetgyökével fordítottan volt arányos.



13.10. ábra. Az FDO-mintázatok kísérleti berendezése. Az áramlás letről fölfelé történt.

Az FDO-mechanizmus biológiai jelentőségét kutatva a 2000-es évek elején alátámasztották, hogy az embrionális állapotbeli axiális fejlődés során bekövetkező szegmentációban fontos szerepet játszik ez a folyamat [49]. A csirkeembrió növekedésekor keletkező génterjedési hullámok hasonló tér- és időbeli viselkedést mutatnak az FDO-hullámokkal [50].

4. Összefoglalás

Hidrodinamikai instabilitás kialakulására számos példát lehet felfedezni nemcsak laboratóriumi körülmények között, hanem a természetben is. Leginkább különböző közegek határfelülete mentén fellépő sűrűségkülönbség, viszkozitás- és felületi feszültségváltozás következtében jöhet létre a közegmozgás. A jelenségek megértésére végzett első kísérleteket üvegcsővekben, kapillárisokban és cellákban hajtották végre, amelyek során a frontterjedés és a frontmenti mintázatképződés sajátosságait tanulmányozták a kutatók. A számítógépek rohamos fejlődésének köszönhetően a kísérleti eredményeket egyre több elméleti modell felállításával is sikerült alátámasztani.

A kémiai alakzatok kifejlődhetnek a kívülről szabályozott áramlás indukálta instabilitás eredményeképpen gerjeszthető és oszcilláló rendszerekben is. A jelenség kialakulásának hajtóereje a részecskék közötti áramlási sebességkülönbség. Az áramló kémiai rendszerekben felfedezhető mintázatképződés két típusa került bemutatásra az előző fejezetben. Az egyik az eltérő áramlás indukálta kémiai instabilitás (DIFICI) volt, míg a másik az oszcilláció térbeli terjedése áramlás hatására (FDO). Mind a DIFICI, mind pedig az FDO kísérleti megvalósítása a Belouszov-Zsabotyinszkij-reakcióban valósult meg. Az első esetben mozgó hullámok

megjelenése volt tapasztalható, míg a másodikban mozgó hullámokat és stacionárius mintázatokat figyeltek meg a kutatók megfelelő körülmények között.

5. Ellenőrző kérdések

1. A sűrűségbeli különbség hogyan alakítja a mintázatot gravitációval párhuzamosan terjedő front esetén?
2. A sűrűségbeli különbség hogyan alakítja a mintázatot gravitációra merőlegesen terjedő front esetén?
3. Mi a DIFICI és kísérletileg hogy valósítható meg?
4. Mi az FDO és kísérletileg hogy valósítható meg?

6. Irodalomjegyzék

1. P. W. Atkins, Fizikai kémia III: Változás, Tankönyvkiadó, Budapest (1992).
2. G. Póta, G. Stedman, Exotic behaviour of chemical reaction systems, *Models in Chemistry* 131, 229–268 (1994).
3. L. Rayleigh, Investigation of the character of the equilibrium of an incompressible heavy fluid of variable density, *Proc. Math. Soc.* 14, 170–177 (1883).
4. G. Taylor, The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. I., *Proc. Roy. Soc. A* 201, 192–196 (1950).
5. D. J. Lewis, The instability of liquid surfaces when accelerated in a direction perpendicular to their planes. II., *Proc. Roy. Soc. A* 202, 81–96 (1950).
6. C. Normand, Y. Pomeau, M. G. Velarde, Convective instability: A physicist's approach, *Rev. Mod. Phys.* 49, 581–624 (1977).
7. Gy. Bazsa, I. R. Epstein, Traveling waves in the nitric acid-iron(II) reaction, *J. Phys. Chem.* 89, 3050–3053 (1985).
8. I. Nagypál, Gy. Bazsa, I. R. Epstein, Gravity-induced anisotropies in chemical waves, *J. Am. Chem. Soc.* 108, 3635–3640 (1986).
9. J. A. Pojman, I. R. Epstein, Convective effects on chemical waves. 1. Mechanisms and stability criteria, *J. Phys. Chem.* 94, 4966–4972 (1990).
10. J. A. Pojman, I. R. Epstein, T. J. McManus, K. Showalter, Convective effects on chemical waves. 2. Simple convection in the iodate-arsenous acid system, *J. Phys. Chem.* 95, 1299–1306 (1991).
11. J. Masere, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, J. W. Wilder, K. Showalter, Nonaxisymmetric and axisymmetric convection in propagating reaction-diffusion fronts, *J. Phys. Chem.* 98, 6505–6508 (1994).
12. D. A. Vasquez, J. M. Little, J. W. Wilder, B. F. Edwards, Convection in chemical waves, *Phys. Rev. E* 50, 280–284 (1994).
13. J. A. Pojman, I. P. Nagy, I. R. Epstein, Convective effects on chemical waves. 3. Multicomponent convection in the iron(II)-nitric acid system, *J. Phys. Chem.* 95, 1306–1311 (1991).
14. É. Pópty-Tóth, D. Horváth, Á. Tóth, Horizontally propagating three-dimensional chemo-hydrodynamic patterns in the chlorite-tetrathionate reaction, *Chaos* 22, 037105 (2012).
15. L. Šebestíková, M. J. B. Hauser, Buoyancy-driven convection may switch between reactive states in three-dimensional chemical waves, *Phys. Rev. E* 85, 036303 (2012). 11 12 IRODALOMJEGYZÉK
16. M. C. Rogers, S. W. Morris, Buoyant plumes and vortex rings in an autocatalytic chemical reaction, *Phys. Rev. Lett.* 95, 024505 (2005).

17. M. C. Rogers, A. Zebib, S. W. Morris, Autocatalytic plume pinch-off, *Phys. Rev. E* 82, 066307 (2010).
18. M. C. Rogers, S.W.Morris, The heads and tails of buoyant autocatalytic balls, *Chaos* 22, 037110 (2012).
19. J. Huang, D. A. Vasquez, B. F. Edwards, P. Kolodner, Onset of convection for autocatalytic reaction fronts in a vertical slab, *Phys. Rev. E* 48, 4378–4386 (1993).
20. J. Huang, B. F. Edwards, Pattern formation and evolution near autocatalytic reaction fronts in a narrow vertical slab, *Phys. Rev. E* 54, 2620–2627 (1996).
21. A. De Wit, Fingering of chemical fronts in porous media, *Phys. Rev. Lett.* 87, 054502 (2001).
22. J. Martin, N. Rakotomalala, D. Salin, M. Böckmann, Buoyancy-driven instability of an autocatalytic reaction front in a Hele-Shaw cell, *Phys. Rev. E* 65, 051605 (2002).
23. L. Šebestíková, J. D’Heroncourt, M. J. B. Hauser, S. C. Müller, A. De Wit, Flow-field development during finger splitting at an exothermic chemical reaction front, *Phys. Rev. E* 75, 026309 (2007).
24. J. Yang, A. D’Onofrio, S. Kalliadasis, A. DeWit, Rayleigh-Taylor instability of reaction-diffusion acidity fronts, *J. Chem. Phys.* 117, 9395–9408 (2002).
25. D. A. Vasquez, A. De Wit, Dispersion relations for the convective instability of an acidity front in Hele-Shaw cells, *J. Chem. Phys.* 121, 935–941 (2004).
26. L. Rongy, A. DeWit, Steady Marangoni flow traveling with chemical fronts, *J. Chem. Phys.* 124, 164705 (2006).
27. L. Rongy, A. De Wit, Solitary Marangoni-driven convective structures in bistable chemical systems, *Phys. Rev. E* 77, 046310 (2008).
28. A. Keresztessy, I. P. Nagy, Gy. Bazsa, J. A. Pojman, Traveling waves in the iodate-sulfite and bromatesulfite systems, *J. Phys. Chem.* 99, 5379–5384 (1995).
29. L. Rongy, N. Goyal, E. Meiburg, A. De Wit, Buoyancy-driven convection around chemical fronts traveling in covered horizontal solution layers, *J. Chem. Phys.* 127, 114710 (2007).
30. S. Hill, Channelling in packed columns, *Chem. Eng. Sci.* 1, 247–253 (1952).
31. P. G. Saffman, G. Taylor, The penetration of a fluid into a porous medium or Hele-Shaw cell containing a more viscous liquid, *Proc. Roy. Soc. A* 245, 312–329 (1958).
32. G. M. Homsy, Viscous fingering in porous media, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 19, 271–311 (1987).
33. Vicsek M., Vicsek T., Fraktálok a fizikában II: Mintázatképződés növekedési jelenségekben, *Fizikai Szemle* 43, 96 (1993).
34. A. DeWit, G.M. Homsy, Viscous fingering in reaction-diffusion systems, *J. Chem. Phys.* 110, 8663–8675 (1999).
35. T. Gérard, A. De Wit, Miscible viscous fingering induced by a simple $A + B \rightarrow C$ chemical reaction, *Phys. Rev. E* 79, 016308 (2009).
36. A. De Wit, G. M. Homsy, Viscous fingering in periodically heterogeneous porous media. I. Formulation and linear stability, *J. Chem. Phys.* 107, 9609–9618 (1997). IRODALOMJEGYZÉK 13
37. A. De Wit, G. M. Homsy, Viscous fingering in periodically heterogeneous porous media. II. Numerical simulations, *J. Chem. Phys.* 107, 9619–9628 (1997).
38. A. B. Rovinsky, M. Menzinger, Chemical instability induced by a differential flow, *Phys. Rev. Lett* 69, 1193–1196 (1992).

39. A. B. Rovinsky, H. Adiwidjaja, V. Z. Yakhim, M. Menzinger, Patchiness and enhancement of productivity in plankton ecosystems due to the differential advection of predator and prey, *OIKOS* 78, 101–106 (1997).
40. Tóth R., Mintázatképződés reakció-diffúzió és áramló kémiai rendszerekben, PhD disszertáció, Debrecen (2002).
41. A. B. Rovinsky, M. Menzinger, Self-organization induced by the differential flow of activator and inhibitor, *Phys. Rev. Lett* 70, 778–781 (1993).
42. X. Wu, S. Nakata, M. Menzinger, A. Rovinsky, Differential flow instability in tubular flow reactor: Its convective nature, *J. Phys. Chem.* 100, 15810–15814 (1996).
43. R. Tóth, A. Papp, V. Gáspár, J. H. Merkin, S. K. Scott, A. F. Taylor, Flow-driven instabilities in the Belousov-Zhabotinsky reaction: Modelling and experiments, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 957–964 (2001).
44. P. Andresen, M. Bache, E. Mosekilde, G. Dewel, P. Borckmanns, Stationary space-periodic structures with equal diffusion coefficients, *Phys. Rev. E* 60, 297–301 (1999).
45. M. Kaern, M. Menzinger, Flow-distributed oscillations: Stationary chemical waves in a reacting flow, *Phys. Rev. E* 60, 3471–3474 (1999).
46. M. Kaern, M. Menzinger, Pulsating wave propagation in reactive flows: Flow-distributed oscillations, *Phys. Rev. E* 61, 3334–3338 (2000).
47. J. R. Bamforth, J. H. Merkin, S. K. Scott, R. Tóth, V. Gáspár, Flow-distributed oscillation patterns in the Oregonator model, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 3, 1435–1438 (2001).
48. J. R. Bamforth, R. Tóth, V. Gáspár, S. K. Scott, Scaling and dynamics of "flow distributed oscillation patterns" in the Belousov-Zhabotinsky reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 1299–1306 (2002).
49. M. Kaern, M. Menzinger, A. Hunding, Segmentation and somitogenesis derived from phase dynamics in growing oscillatory media, *J. theor. Biol.* 207, 473–493 (2000).
50. M. Kaern, M. Menzinger, A. Hunding, A chemical flow system mimics waves of gene expression during segmentation, *Biophys. Chem.* 87, 121–126 (2000).