

Zárójelentés – szakmai beszámoló

A pályázat címe:

Csatolt kémiai rendszerek dinamikája: koherens viselkedés, kontroll és szinkronizáció

1. A témaválasztás rövid indoklása, célkitűzések

A periodikus (oszcillációs) és az aperiodikus (kaotikus) jelenségek kialakulásának és törvényszerűségeinek vizsgálatával a múlt század utolsó évtizedeiben kezdtek foglalkozni a kémikusok. E kutatási irányhoz kapcsolódva – korábbi OTKA pályázatok támogatásával – a kaotikus viselkedés kémiai és elektrokémiai rendszerekben történő kialakulását illetve a káoszszabályozás lehetőségeit vizsgáltam a jelen pályázatot megelőző 15 évben. Amint arra a 2006. évi Polányi Mihály ördj átadásakor tartott előadásomban [1] rámutattam, az egzotikus viselkedés egyik alapvető oka a részrendszerek (részreakciók) erősen nemlineáris jellege. Az oszcilláció, káosz és mintázatképződés törvényszerűségeinek tanulmányozására ideálisnak bizonyultak a kémiai (elektrokémiai) rendszerek, mert a dinamikát befolyásoló paraméterek (koncentrációk, hőmérséklet, tápáram illetve áramlási sebesség, elektródpotenciál, stb.) mind könnyen és jól ismert módon szabályozhatók.

Az elmúlt évtizedek nemlineáris kémiai kutatásait az is motiválta, hogy segítségükkel próbáltuk megérteni, „modellezni” a biológia rendszerek működését, hisz azokban is gyakran megfigyelhető bonyolult dinamikai viselkedés (pl. sejtciklus, hormonális ciklusok, Krebs-ciklus, napi ritmus, szívritmus és ritmuszavar, ideg- és agyhullámok, epilepszia, Alzheimer-kór stb.). A kutatási pályázatban megfogalmazott célokat annak felismerése motiválta, hogy az élő rendszerek (pl. izom- vagy agyszövet) alapvető jellemzője a nagyszámú nemlineáris egység szinkronizált viselkedése. A kollektív, koherens dinamika kialakulásában pedig központi szerepet játszik az egyes elemek kölcsönhatása, csatolása.

Az Európai Tudományos Alap (ESF) által támogatott „Funkcionális dinamika komplex kémiai és biológiai rendszerekben (FUNCDYN)” című programhoz kapcsolódva célul tűztem ki:

- a globálisan csatolt rendszerek dinamikai vizsgálatát,
- a koherens dinamika kialakulását szabályozó törvényszerűségek megismerését,
- és szabályozott dinamikai viselkedést előidéző kontroll eljárások kidolgozását.

E célok eléréte 1) csatolt elektrokémia rendszerek illetve 2) csatolt reakció-diffúzió rendszerek kísérletekre és modellszámításokra alapozott vizsgálatával terveztem.

Ahogy az a korábbi jelentésekben leírtam, a csatolt reakció-diffúzió rendszerekkel kapcsolatos terveimet csak részben sikerült megvalósítani. A kutatási tervnek megfelelően megteremttem a kémiai hullámok és egyéb mintázatok vizsgálatához szükséges „hadveres” feltételeket (membránreaktor, optika, stb...), azonban a digitális képfeldolgozáshoz szükséges számítógépes programokat (elsősorban rátermett hallgatók hiánya miatt) csak az egy évvel meghosszabbított pályázati időszak utolsó hónapjaira sikerült telepíteni és beüzemelni. Ezért a fényérzékeny kémiai hullámok gyűrűalakú gerjeszthető közegben való terjedésének vizsgálatára vonatkozó kutatási tervet nem tudtam megvalósítani.

2. Elért eredmények

2.1. Elektrokémiai rendszerek (egyedi oszcillátorok) dinamikai vizsgálata [2]

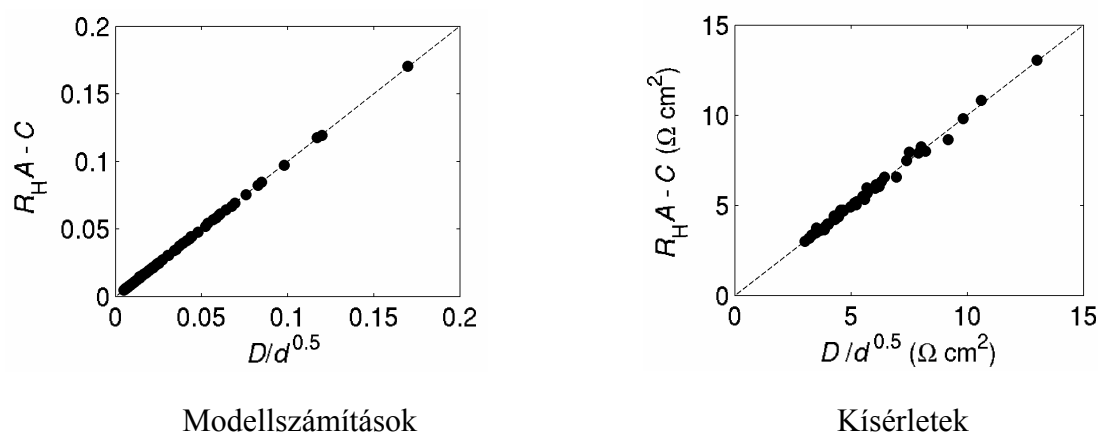
Mivel a csatolt rendszerek esetében az egyedi oszcillátorok tulajdonságai általában eltérőek, (a cél az ún. nemazonos oszcillátorok szinkronizációja), a terveknek megfelelően továbbfejlesztettük az elektrokémia oszcillátorok vizsgálatára alkalmazott kísérleti berendezésünket.

Célunk az volt, hogy jobban megismerjük, mi és hogyan befolyásolja az egyedi oszcillátorok tulajdonságait, s ezek a tulajdonságok hogyan „tervezhetők”, szabályozhatók a paraméterek alkalmas megválasztásával. Ennek elérése érdekében új potenciosztát vezérlőprogramokat írtunk és teszteltünk. Vizsgálataink során felfedeztük, hogy az elektrokémiai oszcillátorok fázisdiagramjának függése a forgó korong-elektrod méretétől és forgási sebességétől egy ún. skálatörvényel írható le. Az alábbiakban röviden összefoglalom a Phys. Chem. Chem. Phys. című folyóiratban (IF 4,064) megjelent közleményünkben [2] közzétett új tudományos eredményeket.

Az oszcilláló elektrokémiai rendszerek dinamikáját a rendszer *kémiai* és *fizikai* tulajdonságai egyaránt befolyásolják. A kémiai tulajdonságokon értjük az elektrokémiai reakció típusát, az elektrod anyagát, az elektrolit összetételét, stb., a fizikai tulajdonságokon pedig az oldat ellenállását, a cellaállandót, az elektrod méretét, a forgási sebességet, a külső ellenállást, stb. Egy korábbi munkánkban [3] javaslatot tettünk egy cellageometriától független fázisdiagram alkalmazására az oszcilláció tartományának kijelölésére az elektrod-potenciál vs. külső ellenállás paraméter síkon. A pályázati támogatással elvégzett kutatás során azt vizsgáltuk, hogy miként módosul az ilyen haranggörbe alakú fázisdiagram az elektrod méretének (sugár) és az elektrod forgási sebességének változtatásával. Az ún. negatív differenciális ellenállást mutató, NDR-típusú elektrokémiai oszcillátorok általános, kétváltozós modelljének lineáris stabilitás vizsgálatával (lásd a részleteket a [2] közlemény Appendixében) egy új skálatörvényre tettünk javaslatot:

$$R_H A - C = \frac{D}{d^{0.5}} \quad (1)$$

Az (1) egyenletben R_H az ún. Hofp-bifurkációval kialakuló áramoszcilláció megjelenéséhez rendelhető, kritikus áramköri soros ellenállás értéke (beleértve az oldat ellenállását is) az adott kísérleti körülmények között (kettősréteg potenciál, elektrod méret, forgási sebesség, elektrolit koncentráció, hőmérséklet), A az elektrod felülete, d az elektrod forgási sebessége, C és D pedig a fázisdiagramok (haranggörbék) ismeretében megszerkeszthető $R_H A$ vs. $d^{0.5}$ egyenesek paraméterei (tengelymetszet ill. meredekség). Az (1) skálatörvény következménye az, hogy az áramoszcilláció megjelenését jellemző paraméterek kritikus értékeiből (ellenállás és potenciál) származó, skálázott mennyiségként ábrázolt pontok mind ugyanazon az egyenesre fognak esni, függetlenül az elektrod méretétől és annak forgási sebességétől. A jóslat érvényességét a réz o-foszforsavban történő elektrokémiai oldódására vonatkozó modellszámításokkal és kísérletekkel ellenőriztük illetve igazoltuk (1. ábra)



1. ábra Az (1) skálatörvény érvényességének igazolása modellszámításokkal és kísérletekkel.

A közleményben megállapítottuk, hogy a forgási sebességtől való inverz négyzetgyökös függés abból származik, hogy az ún. Nernst-féle diffúziós réteg a vastagsága hasonló összefüggés szerinti változik a forgási sebességgel:

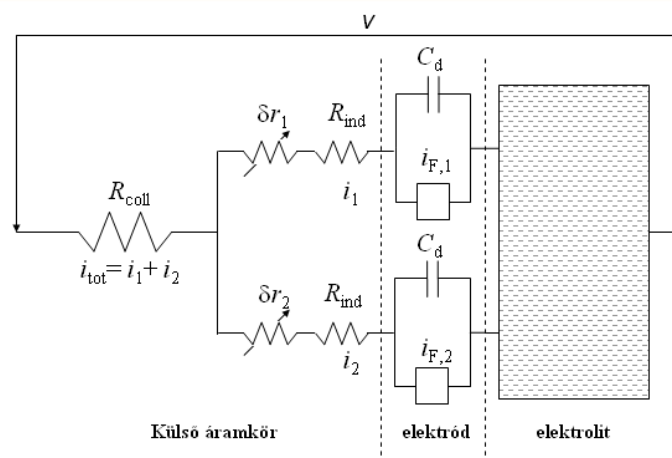
$$a = \frac{\beta}{d^{0.5}} \quad (2)$$

ahol β a diffúziós határáram értékét definiáló Levich-egyenletben szereplő állandó. Ezért az analitikus módszerekkel levezetett és modellszámításokkal ill. kísérletekkel igazolt új skálátörvényt az elektrokémiai oszcillátorok dinamikai Levich-típusú egyenletének tekinthetjük.

2.2. Csatolt elektrokémia rendszerek (oszcillátorok) dinamikai vizsgálata: szinkronizáció [4].

Kutatásunk célja azon törvényszerűségek megismerése volt, amelyek globálisan csatolt elektródok koherens viselkedését, a szinkronizáció megszületését eredményezik. Globális csatolás során a rendszer egy tetszőlegesen kiválasztott elemének megváltozása egyformán hat a hozzá közeli és távoli elemekre. Például, egynél több elektródot tartalmazó elektrokémiai cellával sorba kötött külső ellenállás globális csatolást okoz. A csatolás abból származik, hogy amikor változik az egyik elektródon átfolyó áram, akkor a külső, kollektív ellenálláson eső feszültség ($I_{\text{tot}}R_{\text{coll}}$) is megváltozik. Ez a változás pedig minden további elektródra visszahat.

A globális csatolást legegyszerűbben két elektródot tartalmazó rendszerben lehet tanulmányozni. Egy ilyen rendszer ekvivalens áramkörét a 2. ábra mutatja (V az alkalmazott állandó feszültség, R_{coll} a kollektív ellenállás, R_{ind} az elektródokhoz kapcsolt állandó egyedi ellenállás, δr_1 és δr_2 változtatható egyedi ellenállások, i_{tot} a cellán átfolyó teljes áram, i_1 és i_2 az 1. és 2. elektródon átfolyó egyedi áram, $i_{F,1}$ és $i_{F,2}$ az 1. és 2. elektród Faraday-árama, C_d pedig az elektródok kettősréteg kapacitása).



2. ábra: A globális csatolás vizsgálatára alkalmas ekvivalens áramkör két elektród esetében.

Az egyszerűség kedvéért egységnyi felületűnek tekintett elektródok kettősréteg potenciáljának (e_1 és e_2) időbeli változását leíró differenciál-egyenletek a következők:

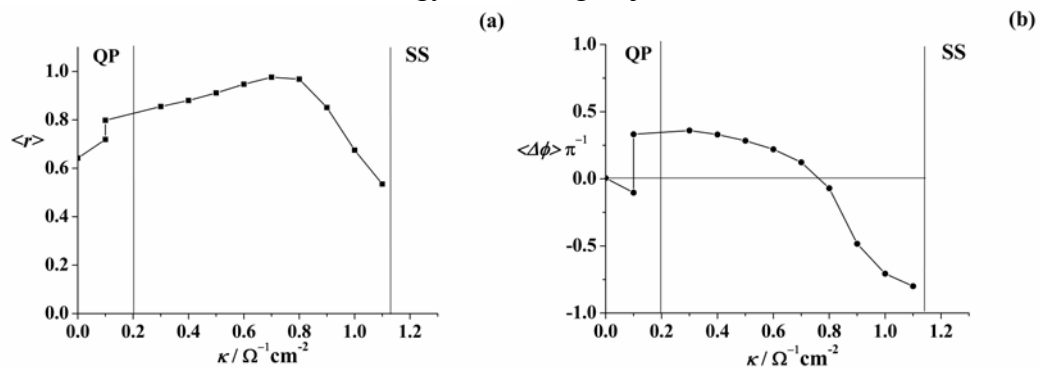
$$C_d \frac{de_1}{dt} = \frac{V - e_1}{R_{ekv}} - i_{F,1}(e_1, \theta_{11}, \theta_{21}, \dots) + \kappa(e_2 - e_1), \quad (1.1)$$

$$C_d \frac{de_2}{dt} = \frac{V - e_2}{R_{ekv}} - i_{F,2}(e_2, \theta_{12}, \theta_{22}, \dots) + \kappa(e_1 - e_2), \quad (1.2)$$

ahol θ_{ij} különböző elektroaktív részecskék (i) általi felületi borítottság az adott elektródon (j), R_{ekv} az egyedi és kollektív ellenállásokból számított „ekvivalens” ellenállás, κ pedig az ún. csatolási állandó. A csatolás erősségét az egyedi és kollektív ellenállások változtatásával tudjuk befolyásolni [5].

Élve egy kiegészítő magyar-román Tét együttműködés lehetőségeivel, közös kutatást kezdeményeztem Adrian Birzuval (A.I. Cuza University, Iasi, Románia). FORTRAN nyelven kifejlesztett programcsomag alkalmazásával modellszámításokat végeztünk két illetve 128 csatolt S-NDR típusú nemazonos (tulajdonságaiban szisztematikusan eltérő) elektrokémiai oszcillátor kollektív viselkedésének jellemzésére [4]. Az oszcillátor típusának elnevezésében megjelenő S betű a polarizációs görbe jellegzetes alakjára utal. Az ilyen típusú elektrokémiai oszcillátorokra az jellemző, hogy ezekben a rendszerekben az elektródpotenciál ún. negatív visszacsatolást (feedback) előidéző dinamikai változó. A számításokhoz a Zn elektrokémiai leválasztásának Lee és Jorné által kidolgozott sémáját [6] alkalmaztuk. Az elektródok között globális csatolás erősségét szisztematikusan változtatva vizsgáltuk a részleges illetve teljes szinkronizáció kialakulását. A rendszer kollektív dinamikáját az átlagos rendparaméterrel, valamint az ún. Hilbert-transzform segítségével megszerkesztett fázisportrékkal illetve az időtől függő fázisok eloszlási diagramjával jellemeztük.

A paramétereiktől függően két globálisan csatolt nemazonos Zn elektród esetén azonos illetve ellentétes fázisban szinkronizált (3. ábra), részlegesen szinkronizált illetve 2-periódusonként szinkronizált oszcillációt figyeltünk meg és jellemeztünk.



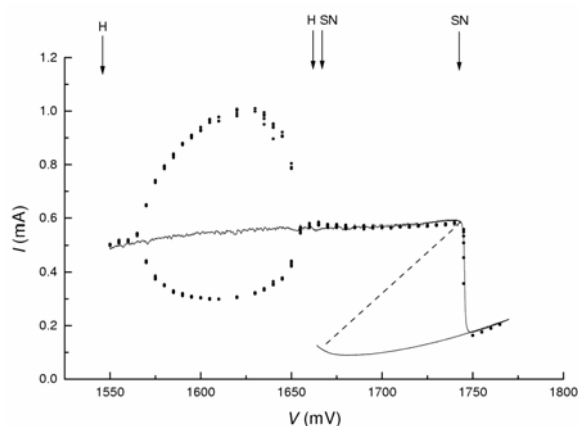
3. ábra: (a) Az átlagos rendparaméter $\langle r \rangle$ és (b) az átlagos fáziskülönbség $\langle \Delta \phi \rangle$ változása a csatolás erősségének függvényében két globálisan csatolt nemazonos Zn elektród esetén. Jól megfigyelhető az azonos fázisú, szinkronizált oszcilláció „átalakulása” ellentétes fázisú oszcillációvá [4].

A 128 darab globálisan csatolt nemazonos Zn elektródra vonatkozó modellszámítások eredményeként teljes szinkronizációt, ún. dinamikai klaszterképződést, és a Hilbert-transzformációval előállított jelsorozat amplitudójának és fázisának eloszlásában egyfajta hullámszerű dinamika szerinti változást figyeltünk meg. Ezeket az új dinamikai jelenségeket közleményünk online változatában animációk segítségével lehet alaposabban tanulmányozni (<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.01.041>).

2.3. Szabályozott dinamikai viselkedést előidéző kontroll eljárás kidolgozása [7]

A pályázat lehetővé tette, hogy megújítsam szakmai együttműködésemet egykori PhD hallgatómmal, Kiss István Zalánnal (ma a Saint Louisi Egyetem, USA, professzora). Mivel az egyedi oszcillátorok dinamikájának vezérlése rendkívül fontos a kollektív dinamika tervezhetősége szempontjából is, kutatásokat végeztünk az ún. késleltetett visszacsatolási algoritmusok alkalmazhatóságára vonatkozóan.

A Chaos című folyóiratban megjelent cikkünkben [7] az ún. késleltetett visszacsatolási algoritmus sikeres kísérleti alkalmazásáról számoltunk be. A módszer segítségével vizsgáltuk a Ni elektrokémiai oldódására vonatkozó bifurkációs diagramjának változását a kísérleti körülmények megváltoztatásával. Az ilyen diagramban (4. ábra) nyomon tudjuk követni az instabilis steady-state állapot illetve az oszcillációhoz rendelhető periodikus pálya változását.



4. ábra: A Ni elektrokémiai oldódásának kísérleti bifurkációs diagramja. Az ábrán jól látható az oszcilláció kialakulásához illetve megszűnéséhez rendelhető Hopf-bifurkációk (H) illetve a multistabilitást eredményező nyereg-csomó (SN) bifurkációk kialakulása [7].

A kidolgozott új kísérleti eljárással sikeresen azonosítottuk az ún. Hopf-bifurkációs pontokat, a nyereg-csomó illetve nyereg-hurok bifurkációs pontokat. A módszert alkalmazva a réz elektrokémiai oldódására instabil egyperiódusú illetve kétperiódusú pályákat is sikerrel nyomon tudtunk követni a kaotikus tartományon belül is. A kidolgozott módszer előnye a korábbi szabályozási módszerekkel szemben az, hogy nem követel bonyolult számításokat és ennek ellenére a módszer stabil. Úgy gondoljuk, hogy a kidolgozott nyomkövető algoritmus egyszerűsége és robusztussága miatt széleskörűen alkalmazható lesz a technológiailag is fontos kísérleti rendszerek bifurkációs diagramjának feltérképezésére, s ezzel egyidőben lehetővé válik a rendszer dinamikai viselkedésének tervezése, vezérlése.

3. Költségvetéstől való eltérés indoklása

Az OTKA Műszaki és Természettudományi Kollégiuma MIK-03966/2009.10.12. sz. levelében – indokaimat elfogadva – hozzájárult a K60417. számú kutatási támogatás 2009. évi maradványának átcsoportosításához. Az engedélyezett átcsoportosításokat követően a túlköltségek ill. eltérések megszűntek.

4. Hivatkozások:

[1] Gáspár V.: *Káosz és rend kémiai rendszerekben: káoszszabályozás és mintázatképződés*, Az MTA Fizikai Kémiai és Szervetlen Kémiai Bizottságának ülése, Budapest, Polányi Mihály fődjé előadás, 2006.

[2] I. Z. Kiss, Z. Kazsu, V. Gáspár: *Scaling Relationship for Oscillating Electrochemical Systems: Dependence of Phase Diagram on Electrode Size and Rotation Rate*, Phys. Chem. Chem. Phys., 11, 7669–7677, 2009. IF 4.064

[3] Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; Nyikos, L.: *Stability Analysis of the Oscillatory Electrodeposition of Copper with Impedance Spectroscopy*, J. Phys. Chem. A, 102, 909-914, 1998.

[4] A. Birzu, **V. Gáspár**: *Synchronization of electrochemical oscillators of S-NDR type*, Electrochimica Acta, 55, 383-394, 2009. IF 3.078

[5] Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; Hudson, J. L.: *Experiments on Synchronization and Control of Chaos on Coupled Electrochemical Oscillators*, J. Phys. Chem. B, 104, 7554-7560, 2000.

[6] Lee, M.G.; Jorné, J.: *On the Kinetic Mechanism of Zinc Electrodeposition in the Region of Negative Polarization Resistance*, J. Electrochem. Soc., 139, 2841-2844, 1992.

[7] I. Z. Kiss, Z. Kazsu, **V. Gáspár**: *Tracking Unstable Steady States and Periodic Orbits of Oscillatory and Chaotic Electrochemical Systems Using Delayed Feedback Control*, Chaos, 16, 033109, 2006. IF 1.760