

Reakció és reakció-diffúzió rendszerek nemlineáris dinamikája

OTKA 60867 zárójelentés

A jelen pályázat témavezetője és munkatársai az 1970-es évek vége óta foglalkoznak kémiai nemlineáris dinamikával. Ezek a kutatások a '90-es évek eleje óta OTKA támogatással folynak, és a jelen pályázat célja is ezen eredményes kutatások továbbvitele volt.

A pályázat címe arra utal, hogy a kémiai nemlineáris dinamikai kutatásokon belül két, ma már klasszikusnak tekinthető területtel kívántunk foglalkozni:

- I) Homogén, vagy „jól kevert” reakció-rendszerrel, ahol a komponensek diffúziója, vagy más térbeli transzportja nem játszik szerepet, csak a kémiai kinetika, és
- II) olyan reakció rendszerrel, ahol a koncentráció-eloszlás inhomogén, és ezért a diffúzió, avagy a diffúzió mellett az ionos migráció is szerepet játszik a dinamikában.

Négy területen végeztünk kutatómunkát, amelyek közül az első kettő homogén, a második kettő pedig inhomogén reakciórendszerekkel foglalkozik. A négy témakör:

I) HOMOGEN RENDSZEREK

- 1) Az oszcillációs Belouszov-Zsabotyinszkij és Briggs-Rauscher reakciók mechanizmusának vizsgálata [1-9]
- 2) Kémiai dinamikai rendszerek analízise a parametrikus reprezentáció módszerével (PRM) [10]

II) INHOMOGEN RENDSZEREK

- 3) Kémiai hullám-kísérletek inhomogén közegben és az eredmények interpretációja a geometriai hullámelmélet alapján. Liesegang mintázatok tanulmányozása [11-16]
- 4) Elektrolit diódák létrehozása gyenge savakkal és bázisokkal, és más sav-bázis dióda kutatások [17-19]

Kutatómunkánk során elért eredményeinket a munkaterv fenti négy pontját követve ismertetjük, azt is megemlítve, hogy a terveinktől hol és mennyiben térünk el, és mi volt ezeknek az eltéréseknek a tudományos indoka. Továbbá két előre nem látható esemény: Dr. Farkas Henrik kollégánk korai és váratlan halála, valamint a tanszék teljes átépítése is terveink módosítására kényszerített bennünket. Az előbbi miatt a 2-es kutatási iránnyal (PRM) fel kellett hagynunk, az utóbbi miatt pedig a jelen pályázat időtartamát egy évvel meg kellett hosszabbítanunk.

1) Az oszcillációs Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) [1-4] és Briggs-Rauscher (BR) reakció mechanizmusának vizsgálata [5-9]

A BZ és BR reakciók ún. „szervetlen” alrendszerait jól ismertnek szokás tekinteni, viszont sok fontos részlet még hiányzik a szerves alrendszereket illetően. Jelen pályázatban ilyen kérdésekkel foglalkoztunk.

A klasszikus BZ reakció szerves alrendszerében 3 problémát vizsgáltunk [1-3], amelyeket a BZ1)-BZ3) pontokban ismertetünk. A BZ reakcióval kapcsolatos munkásságunkhoz tartozik az is, hogy brazil kutatók kommentárjára válaszoltunk a JPC A hasábjain [4]. Ezt azért tartjuk fontosnak megemlíteni, mivel jelzi, hogy munkáinkat külföldi

kollégák is figyelemmel kísérik. Viszont maga a kommentár még egy korábbi BZ mechanizmus-javaslatunkhoz, azaz korábbi eredményeinkhez kapcsolódik, ezért itt nem ismertetjük.

A BR reakció tanulmányozását eredetileg nem terveztük, de fontos analógiák miatt célszerűnek látszott vizsgálatainkat kiterjeszteni erre a reakcióra is. Elsősorban a CO és CO₂ fejlődés ilyen analógia, amely mindkét reakcióban előfordul, és amelyet a BR reakcióban a jelen munka során mi fedeztünk fel. A BR reakció esetében 5 témakört vizsgáltunk [5-9], amelyeket a BR1)-BR5) pontokban ismertetünk.

Belouszov-Zsabotyinszkij reakció

BZ1) Nem katalizált folyamatok a BZ reakcióban [1]

A klasszikus BZ reakció ún. nem katalizált folyamatait a korábbiakban nem kutatták. Feltételezték, hogy a BZ katalizátor redukált formáját (pl. Ce³⁺, ferroin) a savas bromát oxidálja, majd pedig az így oxidált katalizátor (pl. Ce⁴⁺, ferriin) reagál a szerves szubsztrátummal (a malonsavval, illetve brómmalonsavval), azt a kérdést azonban nem vizsgálták, hogy vajon a bromát közvetlenül képes-e oxidálni a malonsavat. Ezért mi ilyen vizsgálatokat végeztünk.

Bebizonyítottuk, hogy a savas bromát katalizátor nélkül is képes mérhető sebességgel oxidálni a malonsavat, mégpedig két párhuzamosan zajló folyamatban. Méréseink szerint a malonsav és a savas bromát direkt reakciójának első lépésében glioxilsav és széndioxid, illetve mezoxálsav képződik. A mérésekhez egy új analitikai technikát fejlesztettünk ki. Fontos, hogy mindkét párhuzamos reakció brómosavat is termel, amely a BZ reakció autokatalitikus intermediere.

BZ2) A ferriin-brómmalonsav és a ferriin-malonsav reakció termékei [2]

A ferroin-katalizált BZ reakció jelenleg elfogadott mechanizmusában fontos szerepet játszik a brómmalonsavnak a ferriin általi oxidációja. HPLC technikával tanulmányoztuk ennek a reakciónak a termékeit, mivel ezt megelőzően ezeket még nem azonosították. A brómmalonsav ferriin általi oxidációja bromo-etén-trikarbonsavat eredményez, ugyanúgy, mint amikor az oxidálószer Ce⁴⁺. A ferriin-malonsav reakcióban azonban nem találtunk semmiféle oxidált szerves terméket, széndioxidot sem. A ferriinben lévő Fe³⁺ minden valószínűség szerint nem a malonsavat, hanem a ligandumterében lévő fenetrolint oxidálja, és ezt a folyamatot a malonsav mint egy másik komplexképző ligandum indítja el, illetve katalizálja. Ugyanez a folyamat zajlik le akkor is, amikor a kék ferriin oldatot pusztán csak vízzel hígítjuk, és eközben a ferroin (vagyis a redukált forma) piros színe jelenik meg.

BZ3) A CO-fejlődés forrása a klasszikus BZ reakcióban [3]

CO- és CO₂-fejlődést mértünk a cérium- és a ferroin-katalizált BZ reakcióban. Ugyanolyan katalizátor-koncentrációk mellett az egy periódus alatt képződött CO mennyisége a katalizátor minőségétől nem nagyon függött. A CO₂ mennyisége viszont a cérium-katalizált reakcióban több mint egy nagyságrenddel nagyobb volt, jelezve, hogy a Ce⁴⁺ – a ferriintől eltérően – intenzíven oxidálja a malonsav szubsztrátumot. A CO képződése viszont egyik rendszerben sem magyarázható az oxidált katalizátor - malonsav vagy az oxidált katalizátor - brómmalonsav reakcióval, mivel a malonsav esetén egyáltalán nem képződik CO, a brómmalonsav esetében pedig csak nyomnyi (a BZ-ben megfigyelt mennyiségnél több mint 2 nagyságrenddel kevesebb) CO keletkezik. További kísérletekkel sikerült bebizonyítani, hogy a CO mind a ferroin-, mind pedig a cérium-katalizált reakcióban a brómmalonsav - BrO₂ gyök reakcióban képződik, az első lépésben képződő acil gyök dekarbonileződése révén.

Briggs-Rauscher reakció

BR1) Periodikus CO- és CO₂-fejlődés felfedezése a BR reakcióban [5]

A BR reakció éppen azzal vonta magára a figyelmünket, hogy amikor megvizsgáltuk, rendkívül erős – a BZ reakcióban mérténél jóval erősebb – periodikus CO- és CO₂-fejlődést tudunk regisztrálni benne. (A klasszikus BR reakciót vizsgáltuk, ahol a szerves szubsztrátum szintén a malonsav, a BZ rendszertől eltérően azonban nem savas bromát, hanem savas jodát van benne, továbbá hidrogénperoxid, a katalizátor pedig Mn²⁺.) A periodikus gázfejlődés mellett egy monoton növekvő gázfejlődést is tapasztaltunk, amire a periodikus komponens mintegy „ráült”.

Az intenzív CO- és CO₂-fejlődés arra utalt, hogy valószínűleg itt is szerves gyökök játszanak szerepet, amelyek dekarbonileződnek, illetve dekarboxileződnek. Így feltételezhető volt, hogy a BZ és BR reakciók között több analógia van, és ezeknek az analógiáknak a vizsgálata mindkét reakció mechanizmusának a feltárását segítheti. A további kísérleteinkben ezen a nyomon indultunk el.

BR2) A CO- és CO₂-fejlődés teljes inhibíciója rezorcinnal és I(+1) transzfer a dijódmalonsavtól a malonsavra [6]

A BZ analógia alapján várható volt, hogy a CO és CO₂ elsősorban nem a malonsavból, hanem a jódmalonsavból, esetleg a dijódmalonsavból keletkezik, ezért ezeket a savakat szintetizáltunk. E közben vettük észre, hogy a dijódmalonsav spontán dekarboxileződik. (Ez a folyamat analóg a dibrómmalonsav spontán dekarboxileződésével, amelyet szintén mi figyeltünk meg elsőként.)

Ezután felvetődött, hogy a BR reakcióban a periodikus gázfejlődés mellett megfigyelt monotonan növekvő széndioxid-fejlődésért esetleg a reakcióban képződő dijódmalonsav a felelős. Ezért rezorcint adtunk a rendszerhez (10 mikromol/liter körüli koncentrációban), amelyről köztudott volt, hogy az oszcillációkat gátolja. Feltételeztük, hogy a rezorcin az oszcilláló gázfejlődést meg fogja szüntetni, és így a monoton komponenst külön tudjuk majd mérni. Meglepetésünkre azonban a rezorcin hatására a gázfejlődés teljesen megszűnt (pontosabban az igen érzékeny detektálási módszerünknek a kimutathatósági határa alá csökkent), majd több mint egy órás inhibíciós periódus letelte után (ami alatt a rezorcin átalakul valamilyen inaktív terméké) az oszcilláló és a monoton növekvő gázfejlődés együtt állt vissza.

Megfigyeltük továbbá, hogy a dijódmalonsavhoz adott malonsav a spontán dekarboxileződést erősen csökkent, amit avval lehet magyarázni, hogy a dijódmalonsav jódozni képes a malonsavat, és így a dijódmalonsav jódmalonsavvá alakul, amely már nem képes spontán dekarboxileződni. Meghatároztuk e reakció egyensúlyi állapotját, valamint az oda- és visszamenő reakciók sebességi állandóit is.

BR3) A CO- és CO₂-fejlődéshez vezető reakcióutak a BR reakcióban. Analógiák a BR és BZ reakciók között [7]

Fenton-típusú reakciókkal szervesen szabad gyököket generáltunk, amelyek a reaktorban jelenlévő malonsavval, illetve jódmalonsavval tudtak reagálni, és közben mértük a CO/CO₂-fejlődést. Az alkalmazott fémionok Fe²⁺, vagy Ti³⁺, vagy Mn²⁺ voltak, melyeket hidrogénperoxiddal vagy nátriumperoxidiszulfáttal oxidáltunk. Ezek a kísérleteink, valamint olyan BR rendszerekkel végzett kísérleteink, ahol a szubsztrátum nem malonsav, hanem a malonsav és jódmalonsav 1:1 arányú keveréke volt, azt igazolták, hogy gyakorlatilag minden CO és CO₂ a jódmalonsavból jön.

A jódmalonsav és a különféle szervesen szabad gyökök reakciójában különféle jodomalonnil gyökök keveréke keletkezik, majd egyes gyökök dekarbonileződnek, míg mások

dekarboxileződnek, így keletkezik a CO és a CO₂. Ez a mechanizmus hasonló ahhoz, amikor a BZ reakcióban a BrO₂ gyökök a brómmalonsavval reagálnak, és a különböző típusú bromomalonil gyökök dekarbonileződnek, illetve dekarboxileződnek.

BR4) A jódmalonsav mint anti-inhibítor a rezorcin-inhibeált BR reakcióban [8]

A BR reakciónak a rezorcin általi igen erős inhibíciója (látszólag szinte minden reakció leáll egy hosszú időre néhány mikromol/l-es rezorcin hatására) felkeltette az érdeklődésünket. Elképzelhetőnek tűnt ugyanis, hogy a rezorcin a BR reakció autokatalitikus közti termékével reagálva éri el ezt a hatást. Elkezdtek tehát a rezorcin-inhibíció tanulmányozását.

Azt tapasztaltuk, hogy a rezorcin inhibíciós hatása a BR reakció előrehaladtával fokozatosan csökken. Amikor például a BR indítása után több perccel már erős CO/CO₂-fejlődés mutatkozik, és a rezorcint ebben a szakaszban adjuk a reakciókeverékhez, ilyenkor a rezorcinnak már vagy nincs hatása, vagy sokkal többet kell belőle adagolni még ahhoz is, hogy a gázfejlődés intenzitása némileg csökkenjen. Ebből arra következtettünk, hogy valamilyen intermedier felhalmozódása gátolja az inhibítor működését.

Kézenfekvő volt feltételezni, hogy ez az intermedier a jódmalonsav, ami folyamatosan keletkezik és így felhalmozódhat a BR reakcióban. Valóban, ha jódmalonsavat adtunk a reakciókeverékhez a kezdet kezdetén, akkor már mikromolos jódmalonsav koncentráció elegendő volt a rezorcin okozta inhibíciós idő jelentős csökkentéséhez, illetve nagyobb jódmalonsav koncentrációk esetén a rezorcin már nem volt képes inhibeálni a BR reakciót. Továbbá rezorcin nélkül azt is meg lehetett figyelni, hogy a kezdetben hozzáadott jódmalonsav jelentősen felgyorsította a BR reakció kezdeti gázfejlődését.

Mindez azt sugallja, hogy vagy a jódmalonsav, vagy még sokkal inkább a jódmalonsav hidrolízisével keletkező hipójódossav a BR reakció autokatalitikus intermedierje lehet. Ezt a lehetőséget a folyó OTKA kutatásunkban jelenleg is intenzíven tanulmányozzuk.

BR5) Antioxidáns meghatározás a BR reakció segítségével folyamatosan táplált kevert tankreaktorban [9]

Különböző többértékű fenolok (pl. a vörösborsban lévő nevezetes rezveratrol) fontos szerepet töltenek be az élő szervezetben mint antioxidánsok. Ezek az antioxidánsok éppen úgy inhibeálják a BR reakciót, mint pl. rezorcin. Erre az inhibíciós hatásra alapozva Cervelati és munkatársai eljárásokat dolgoztak ki az antioxidánsok meghatározására zárt kádreaktorban.

A zárt kádreaktorral történő meghatározásnál azonban hibaforrás lehet, hogy a BR reakció kezdeti állapotát (amikor hozzáadjuk az inhibítort) pontosan kell tartani, hiszen az inhibíciós hatás ettől is függ. Ennél reprodukálhatóbb és érzékenyebb a módszer, ha kádreaktor helyett folyamatosan táplált kevert tankreaktort (CSTR) alkalmazunk, ahol az egyik tápáram tartalmazza az inhibítort, melynek koncentrációját meg akarjuk határozni. Egy ilyen berendezést fejlesztettünk ki, amelyet rezorcinnal teszteltünk. Azt tapasztaltuk, hogy az oszcillációk amplitúdója és periódusideje szuperkritikus Hopf-bifurkációt mutatott a rezorcin koncentráció függvényében. Az oszcillációk amplitúdójának a négyzete így a rezorcin koncentráció lineáris függvénye volt, ez képezte az analitikai meghatározás alapját.

2) Kémiai dinamikai rendszerek analízise a parametrikus reprezentáció módszerével [10]

Ezeket a kutatásokat terveink szerint Farkas Henrik kollégánk irányította volna. Volford András és Simon Péter cikke [10] volt az utolsó, amely e témakörben megjelent, ezért tettük be az irodalmak közé. A szerzők a Farkas Henrik által kifejlesztett parametrikus reprezentáció módszerével sikeresen vizsgálták a cirkadián ritmusnak (a napi biológiai órának) egy John Tyson által javasolt modelljében az abban előforduló lokális és globális bifurkációkat. Munkájukat azóta többen idézték.

3) Kémiai hullám-kísérletek inhomogén közegben és az eredmények interpretációja a geometriai hullámelmélet alapján. Liesegang mintázatok tanulmányozása [11-16]

A reakció-diffúzió rendszereket jelenleg elsősorban azért tanulmányozzák a világ sok laboratóriumában, mivel spontán mintázatképződés figyelhető meg bennük. A kémiai hullámok ilyen mozgó mintázatok. E témakörben egy közleményünk [11] jelent meg, ahol a Farkas Henrik kollégánk által javasolt geometriai hullámelméletet alkalmaztuk. Az elért eredményeket a W1) pontban tárgyaljuk.

Legújabbban azonban a nanoszerkezetek előállítása miatt a reakció-diffúzió rendszerekben képződő sztatikus mintázatok – mint amilyenek pl. a Liesegang mintázatok – kerültek a figyelem középpontjába. Többek között ezért határoztuk el – bár eredeti terveinkben nem szerepelt –, hogy a Liesegang szerkezeteket kutatásába is belefogunk. Itt az elméleti háttérrel Rácz Zoltán akadémikussal való együttműködés biztosította számunkra. A Liesegang szerkezetekkel kapcsolatos kutatási eredményeinket az L1)-L5) pontokban ismertetjük.

Kémiai hullámok

W1) Kémiai hullámok terjedése körszimmetrikus inhomogén közegben [11]

Korábbi kutatásaink során vizsgáltunk olyan heterogén elrendezéseket, amelyeknél a kémiai hullám terjedési sebessége egy külső körgyűrűben nagyobb, mint a belsőben. Ennek kézenfekvő általánosítása egy folytonosan, de körszimmetrikusan változó terjedési sebességgel rendelkező közeg. A geometriai hullámelmélet segítségével kiszámoltuk egy ilyen közegben kör alakú akadály körül forgó kémiai hullám stacionárius alakját.

Egy ilyen elrendezést kísérletileg is megvalósítottunk. Ehhez két, az egyes komponenseket különböző koncentrációban tartalmazó BZ-oldatot áramoltattunk a hullám terjedésére szolgáló membrán külső és belső széle alatti csatornáknak, ezzel közel körszimmetrikus, folytonosan változó koncentrációkat és hullámterjedési sebességet sikerült előállítanunk.

A kémiai hullám terjedési sebességének meghatározásához egy számítógépes programot fejlesztettünk, amely sűrűn egymás után készített felvételekből meghatározza mind a hullámfront alakját, mind a lokális terjedési sebességét. Az így kapott terjedési sebesség térképen a korábban fejlesztett, a geometriai hullámelméleten alapuló számítógépes modellünkkel is szimuláltuk a kémiai hullámok terjedését. Az elméleti, kísérleti és szimulált hullámfrontok között jó egyezést tapasztaltunk.

Liesegang mintázatok

L1) Szisztematikus front-torzulás és konszekutív frontok egy csapadékképző rendszerben [12]

A mintázatképződés vizsgálatánál első lépésként arra koncentráltunk, hogy egymás után mozgó csapadékfrontokat hozzunk létre. A klasszikus Liesegang mintázatokban a csapadékfrontok statikusak, azaz kialakulásuk után már nem mozdulnak el. E cikkünkben arra fókuszáltunk, hogy dinamikus mozgó csapadékfrontokat hozzunk létre, majd ezen frontok alakját változtassuk. Egyetlen egy csapadékfront létrehozására már voltak korábban is ismert módszerek, mi ellenben több egymás után haladó csapadékfrontot hoztunk létre kihasználva az alumínium hidroxid amfoter tulajdonságát. Ezek után pedig a frontok alakját változtattuk pH mező segítségével. A frontok alakjának kontrollált változtatása a reakció-diffúzió rendszerek nanotechnológiai felhasználásában kaphat fontos szerepet.

L2) Mintázatképződés és önszerveződés egy egyszerű csapadékképző rendszerben [13]

A korábbi (L1) cikkünkben közölt alumínium hidroxid rendszerben egy teljesen új önszerveződésre lettünk figyelmesek. Míg korábban magukat a 2D csapadékfrontok alakját

változtattuk, most 3 dimenziós mozgó csapadékfelületet hoztunk létre, a mozgó csapadékfrontokban (csapadékfelületen) pedig kémiai hullámokhoz hasonló önszerveződést figyeltünk meg. Ezt a jelenséget – csapadékfrontokban terjedő kémiai hullámokat – még senki sem észlelte korábban. További érdekessége a rendszernek, hogy nagyon egyszerű, pár szerves kémiai komponensből áll. A csapadékfrontban, a frontra merőlegesen terjedő kémiai hullámok újdonságuk miatt rengeteg kérdést vetnek fel mind elméleti, mind gyakorlati szempontból. Hogy csak a legfontosabbakat említsük: Mi az a feltétel, ami ahhoz szükséges, hogy ilyen csatolódás létrejöhessen, és miért nem észleltünk korábban ilyet? Milyen más kémiai-biológiai rendszerek képesek ilyen önszerveződést létrehozni? Ezen kérdések megválaszolására természetesen csak hosszú kutatómunka adhatja meg a választ, melynek középpontjában valószínűleg az alumínium amfoter jellege áll.

L3) Gerjeszthető rendszerek modellezése sztochasztikus sejtautomatával [14]

Sztochasztikus sejtautomatát fejlesztetünk ki a gerjeszthető közegben terjedő hullámok modellezéséhez. A hullámok főbb tulajdonságai, mint a front alakja, a terjedési sebessége, a görbületi hatás, sőt a céltábla mintázatok spontán megjelenése is jól reprodukálható a javasolt modellel. Néhány, már jól megértett jelenséget is sikerrel szimuláltunk az új modellel, például a pontszerű forrásból induló és a kettős spirál hullámokat, továbbá a különböző alakú akadályok körül keringő hullámokat. Fontos, hogy a determinisztikus megközelítésetől eltérően a jelen modell jól visszaadja a görbületi hatást, vagy a permanens gerjesztés nélkül megjelenő céltábla mintázatok. A sztochasztikus sejtautomatával jól reprodukálhatóak azok a spontán megjelenő mintázatok, amelyeket egy új kísérleti rendszerben figyeltünk meg, és ugyancsak jól leírja a nemrég publikált kémiai lencsehatást. Valamennyi esetben a jelen modell gyors számítógépes szimulációkat tett lehetővé.

L4) Tervezett mintázatok: a csapadékképződés rugalmas szabályozása elektromos árammal [15]

A reakció-diffúzió folyamatokban képződő csapadékmintázatok megértése és szabályozása alapvető fontosságú, és nagy lehetőségekkel bír a technikai alkalmazásokat illetően. E cikkünkben egy olyan elméletet mutatunk be, amely szerint ha egy csapadék elektromosan töltött részecskék reakciójában képződik, akkor a folyamatot megfelelően tervezett időfüggő árammal szabályozni lehet. A cikkben példákat mutatunk be olyan áram-dinamikákra, amelyek előre meghatározott hullámhosszúságú periodikus sávokat, vagy ennél bonyolultabb struktúrákat eredményeznek. A mintázat-szabályozást kísérletileg a $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KNO}_3$ reakció-diffúzió folyamat segítségével demonstráltuk.

L5) Csapadékmintázatok durvulása egy mozgó reakció-diffúzió frontban [16]

A korábbi (L2) cikkünkben közölt alumínium hidroxid rendszerben nemcsak kémiai hullámok terjedhetnek a csapadékfrontban, hanem bizonyos koncentrációtartományban a csapadékfront durvulása figyelhető meg. A durvulás modellezésére az ismert Cahn-Hilliard egyenletet csatoltuk a reakció-diffúzió rendszerhez. Kísérleteinkben a durvulás során megfigyelhető karakterisztikus hossz, ζ , az idő négyzetgyökével arányosan nő, amit a modellezés során sikerült reprodukálnunk. Érdemes megjegyeznünk, hogy a numerikus számolás során a grafikai processzorok (GPU) által nyújtott erős számolási kapacitás tette lehetővé, hogy modellezéseink pár nap alatt lefussanak. Hagyományos CPU alapú számolás esetén a modellezési idő hetekben, vagy akár hónapokban lenne mérhető még a legújabb többmagos gépek használata esetén is.

4) Elektrolit diódák létrehozása gyenge savakkal és bázisokkal, és más sav-bázis dióda kutatások [17-19]

D1) Hidrogélek integrálása kemény és puha mikroszerkezetekbe [17]

A sav-bázis dióda egy sav- és egy lúgtartályból áll, amelyet egy géldarabka köt össze. A gél megakadályozza, hogy az összekötő elembe konvekció keletkezzen. Ugyanakkor a diffúzió és az ionos migráció egy hidrogélben nagyjából olyan, mint a folyékony vízben. Egy ilyen összeállítást azért nevezünk elektrolit diódának, mivel a feszültség - áramerősség karakterisztikája a félvezető dióda karakterisztikájával analóg viselkedést mutat.

Ezt a kutatást a Ronald A. Siegel, a Minnesotai Egyetem professzorával együttműködésben végeztük. A Minnesotai Egyetem fotolitográfiai eljárásával szilícium lapocskákra olyan mikrosztruktúrákat lehet kialakítani, amelyek hossza és átmérője is 0,1 mm alatt marad. Amennyiben a csatorna egy csillag alakú elemet tartalmaz, a sav-bázis dióda gélfázisa ebben a csatornában rögzíthető. (A síma falú csatornában lévő gélhengert a rákapcsolt feszültség ki tudná nyomni a helyéről, a csillag ezt akadályozza meg.) A kis hosszúság azért előnyös, mert így a dióda válaszüvege gyors lesz. A kis átmérő pedig azért fontos, hogy a hidrogél nagy ellenállású legyen, mert ekkor a rákapcsolt feszültség zömében a gélen esik.

A Minnesotában készült mikrochipek jól működtek mint sav-bázis diódák, de a szilícium átvezetése némileg módosította a karakterisztikát. A későbbiekben ezért az itt bevált „sok rövid, de kis átmérőjű csatorna” elvet egy polimer membránon alkalmaztuk [19], melynek anyaga nem elektronvezető, mint amilyen a szilícium.

D2) Negatív sóhatás egy sav-bázis diódában: szimulációk és kísérletek [18]

A cikkben a sav-bázis diódában felfedezett új jelenséget ismertettünk. Példaként az 0,1 M KOH – 0,1 M HCl diódát vizsgáltuk, ahol a lúgos és savas tartályokat egy kis hidrogél henger köti össze.

Először a szokásos, vagy más néven pozitív sóhatást diszkutáltuk. Ebben az esetben, amikor sót adagolunk egy záróirányba kapcsolt dióda a lúgtartályába, az átfolyó áram a só koncentrációjával először lassan nő, majd egy kritikus sókoncentrációhoz közeledve az áram meredeken megugrik.

Az újonnan felfedezett negatív sóhatás a pozitív sóhatás ellenhatásaként jöhet létre. Először numerikus szimulációkban figyeltük meg, majd pedig kísérletekkel is igazoltuk, hogy a lúgtartály kritikushoz közeli sótartalma okozta nagy áramot a savtartályba adagolt kis sókoncentrációval majdnem az eredeti (sószenyezés nélküli) záróirányú áramra lehet visszaszorítani. Ennek a negatív sóhatásnak egy közvetlen alkalmazásaként kínálkozik a nem-hidroxónium kationok érzékeny detektálása egy savas közegben (pl. ionkromatográfiában).

D3) Mikro-mintázatos polivinil butirál membrán sav-bázis diódákhoz [19]

Az elektrolit diódákban majdnem kizárólag térhálósított polivinil alkohol (PVA) hidrogél hengereket szokás alkalmazni a lúgos és savtartályok összekötő elemeként. A gélhenger geometriai méretei azonban néhány tized mm alá nem csökkenthetők, ezért gyors válaszra nem képes. Egy gélből készült vékony membrán ellenállása viszont túlságosan kicsi, így nem lehet polarizálni. (Azaz a rendszerre kapcsolt feszültségnek csak elhanyagolható része jutna a gélmembránra.) Ezért olyan membrán anyagot kerestünk, amely ionvezető, de nagy ellenállással bír.

E közleményünkben egy olyan új membránról számolunk be, amely megfelel a fenti kritériumnak. Az új összekötő elem egy ún. „lehelet-mintázatos” polivinil butirál (PVB) membrán. A membránt úgy készítettük, hogy egy üveg tárgylemezt a polimer diklórmetános oldatába mártottunk és a feltapadt filmet vízgőzt tartalmazó atmoszférában szárítottuk. Az

eljárással 1,5-2 μm vastag hatszögmintázatos membránt kapunk. Savas marás után a membránban körülbelül 1 μm hosszú ionvezető csatornákat lehet kialakítani, amelyek gyors válaszidővel rendelkeznek, de ugyanakkor kellően nagy ellenállásúak ahhoz, hogy a membránt könnyen lehessen polarizálni.

Mértük és összehasonlítottuk a PVA gélhenger és a PVB membrán feszültség – áramerősség karakterisztikáit és dinamikus tulajdonságait. A PVB membrán gyorsabban reagált az ugrásszerű feszültségváltoztatásokra, mint a PVA gél henger. Mindkét esetben azonban a mért áram lassú driftjét tapasztaltuk, vagyis igazi stacionárius állapot csak igen hosszú idő után lenne elérhető. Ezért a feszültséget ciklikusan változtattuk, és ekkor a mért kvázistacionárius áramok már jól reprodukálhatóak voltak.

Az OTKA kutatások kapcsán elnyert PhD fokozatok:

2006: Hegedűs László, a BZ reakció mechanizmusa
2006: Pelle Krisztina, a BZ reakció mechanizmusa
2006: Lavinia Onel, a BZ reakció mechanizmusa
2007: Kály-Kullai Kristóf, kémiai hullámok
2010: Norbert Muntean, a BR reakció mechanizmusa
2010: Roszol László, kémiai hullámok és sav-bázis diódák

Az OTKA kutatásokhoz kapcsolódó hallgatói munka és TDK tevékenység:

Várnai Anikó, TDK 3. hely, 1 közlemény, diplomamunka
Fülöp János, szakdolgozat, 2 közlemény
Lorántffy Bettina, TDK dicséret, 1 közlemény
Koncz Viktória, TDK 1 hely, 1 közlemény
Gaál Eszter, folyamatban lévő TDK munka

Az OTKA kutatáshoz kapcsolódó Gordon konferencia előadások

Noszticzius Zoltán (2006), BZ reakció
Volford András (2010), csapadék hullámok

Fontos közleményjegyzék a 60867 sz. OTKA 2006-2010 zárójelentéshez

- [1] L. Onel, G. Bourceanu, I. Bitter, M. Wittmann, Z. Noszticzius: Uncatalyzed Reactions in the Classical Belousov-Zhabotinsky System. 2. The Malonic Acid - Bromate Reaction in Acidic Media, *J. Phys. Chem. A*, 110, 990-996, 2006
- [2] L. Hegedűs, H.-D. Försterling, L. Onel, M. Wittmann, Z. Noszticzius: Contribution to the Chemistry of the Belousov-Zhabotinsky Reaction. Products of the Ferriin - Bromomalonic Acid and the Ferriin - Malonic Acid Reactions, *J. Phys. Chem. A* 110(47), 12839 - 12844, 2006
- [3] L. Onel, M. Wittmann, K. Pelle, Z. Noszticzius, L. Sciascia: The Source of the Carbon Monoxide in the Classical Belousov-Zhabotinsky Reaction, *J. Phys. Chem. A*. 111, 7805-7812, 2007
- [4] M. Wittmann, Z. Noszticzius: Reply to the "Comment on 'Mechanistic Investigations on the Belousov-Zhabotinsky Reaction with Oxalic Acid Substrate. 2. Measuring and Modeling the Oxalic Acid-Bromine Chain Reaction and Simulating the Complete Oscillatory System'" *J. Phys. Chem. A* 114, 3742, 2010
- [5] G. Szabó, A. Csavdári, L. Onel, G. Bourceanu, Z. Noszticzius, M. Wittmann: Periodic CO and CO₂ Evolution in the Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction, *J. Phys. Chem. A*. 111, 610-612, 2007
- [6] L. Onel, G. Bourceanu, M. Wittmann, Z. Noszticzius, and G. Szabó: I(+1) Transfer from Diiodomalonic Acid to Malonic Acid and a Complete Inhibition of the CO and CO₂ Evolution in the Briggs-Rauscher Reaction by Resorcinol, *J. Phys. Chem. A*, 112 (46), 11649-11655, 2008
- [7] N. Muntean, G. Szabó, M. Wittmann, T. Lawson, J. Fülöp, Z. Noszticzius, L. Onel: Reaction Routes Leading to CO₂ and CO in the Briggs-Rauscher Oscillator: Analogies between the Oscillatory BR and BZ Reactions, *J. Phys. Chem. A*, 113(32), 9102-9108, 2009
- [8] T. Lawson, J. Fülöp, M. Wittmann, Z. Noszticzius, N. Muntean, G. Szabó, L. Onel: Iodomalonic Acid as an Anti-Inhibitor in the Resorcinol Inhibited Briggs-Rauscher Reaction, *J. Phys. Chem. A*, 113(51), 14095-14098, 2009
- [9] N. Muntean, I. Bâldea, G. Szabó, Z. Noszticzius: Antioxidant capacity determination by the Briggs-Rauscher oscillating reaction in a flow system. An application of functional dynamics in analytical chemistry, *Studia Univ. Babeş-Bolyai* 2010(1), 121-132, 2010
- [10] P. L. Simon, A. Volford: Detailed study of limit cycles and global bifurcations in a circadian rhythm model, *Int. J. Bifurcation and Chaos* 16(2), 349-367, 2006
- [11] L. Roszol, K. Kály-Kullai, A. Volford: Chemical waves in inhomogeneous media with circular symmetry, *Chem. Phys. Lett.* 478, 75-79, 2009
- [12] A. Volford, F. Izsák, M. Ripszám, I. Lagzi: Systematic front distortion and presence of consecutive fronts in a precipitation system, *J. Phys. Chem. B* 110, 4535-4537, 2006

- [13] A. Volford, F. Izsák, M. Ripszám, I. Lagzi: Pattern formation and self-organization in a simple precipitation system, *Langmuir* 23(3), 961-964, 2007
- [14] T. Szakály, I. Lagzi, F. Izsák, L. Roszol, A. Volford: Stochastic cellular automata modeling of excitable systems, *Central European Journal of Physics* 5, 471-486. 2007
- [15] 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
- [16] A. Volford, I. Lagzi, F. Molnár, Z. Rácz: Coarsening of precipitation patterns in a moving reaction-diffusion front, *Phys. Rev. E.* 80, 055102, 2009
- [17] M. Lei, B. Ziaie, E. Nuxoll, K. Iván, Z. Noszticzius, R.A. Siegel: Integration of hydrogels with hard and soft microstructures, *J. Nanoscience and Nanotechnology* 7, 780-789 Special Issue for the International Symposium on Soft-Nanotechnology, 2007
- [18] L. Roszol, A. Várnai, B. Lorántfy, Z. Noszticzius, M. Wittmann: Negative salt effect in an acid-base diode: Simulations and experiments, *J. Chem. Phys.* 132, 064902, 2010
- [19] L. Roszol, T. Lawson, V. Koncz, Z. Noszticzius, M. Wittmann, T. Sarkadi, P. Koppa: A micro-patterned polyvinyl butyral membrane for acid-base diodes, *J. Phys. Chem. B.* 114, 13718-25, 2010