

Nemlineáris dinamika a kémiában

Noszticzius Zoltán, Kály-Kullai Kristóf és Iván Kristóf
BME Fizikai Intézet, Kémiai Fizika Tanszék

Megjelent a Természet Világa 2005. I. (kémiai) különszámában.

Bevezetés

A nemlineáris dinamika, így a nemlineáris kémia is fiatal tudomány. Bár egyes elszigetelt felfedezések korábban is történtek, mégis ez a tudományág csak a számítógépek fokozatos elterjedésével, nagyjából a 20. század utolsó harmadában került a figyelem középpontjába. E cikkben kémiai példákat fogunk tekinteni, de köztudott, hogy a nemlineáris dinamikát a fizika, a biológia, a meteorológia, a társadalom- és gazdaságtudomány sok meglepő jelenségének leírásánál is sikerrel alkalmazták. Elsőként néhány egyszerű alapfogalmat magyarázunk el, majd ezután az oszcillációs reakciókról mint időbeli disszipatív szerkezetekről lesz szó, és arról, hogy milyen feltételek szükségesek ilyen egzotikus jelenségek létrejöttéhez, végül pedig igen röviden szót ejtünk a térbeli mintázatokról.

Néhány alapfogalom

Kémiai dinamikai rendszerek

Mindenekelőtt mit értünk a „dinamikai rendszer” fogalmán? Ez a megjelölés nem csak a mechanikából ismert pontrendszerek és kiterjedt testek dinamikájára vonatkozik, hanem általánosan minden olyan rendszerre, ahol időbeli változásokról, illetve azok leírásáról van szó. Ennek szemléltetésére máris hozunk fel egy kémiai példát. Tekintsünk egy reaktort, amelyben kémiai anyagok reagálnak. Az egyszerűség kedvéért egy izoterm, zárt, jól kevert reaktorról legyen szó. (A keverésre a reakcióhő elvezetésén kívül még azért is szükségünk van, hogy a kémiai összetétel az egész reaktorban egységes legyen. Ha ugyanis az összetétel a helytől is függ, akkor jóval bonyolultabb lesz a rendszer leírása.) A reakció során a kiindulási anyagok különféle köztitermékeken keresztül részben vagy egészben végtermékeké alakulnak. Itt tehát – az esetleges inert komponensektől eltekintve – valamennyi, a reakcióban résztvevő kémiai komponens c_i koncentrációja változik az időben,

$$c_i = c_i(t) \quad i = 1, 2, \dots, n$$

vagyis egy dinamikai rendszerrel állunk szemben (t-vel az időt, n-nel pedig a kémiai komponensek számát jelöltük).

Fázistér, állapotvektor, trajektória

A fent említett reaktor pillanatnyi állapotát akkor ismerjük, ha tudjuk mind az n darab kémiai komponensének a koncentrációját az adott pillanatban. A pillanatnyi állapot geometriai megjelenítéséhez vegyünk fel egy olyan n dimenziós koordinátarendszert, ahol az első tengelyre az első, a második tengelyre a második, az n-edik tengelyre pedig az n-edik kémiai komponens koncentrációját mérjük fel. Kémiai dinamikai rendszerünk pillanatnyi állapotát ebben az ún. fázistérben egy geometriai pont fogja ábrázolni. Tudjuk, hogy háromdimenziós geometriai térben egy pont helyzetét az origótól a kérdéses pontig vont helyvektorral lehet megadni. Analóg módon beszélhetünk az n dimenziós fázistérben a rendszer pillanatnyi állapotát megadó n dimenziós \underline{c} állapotvektorról, amelynek komponensei az egyes c_i koncentrációk, és amelynek a bevezetése a komponenses felírás helyett az alábbi tömör írásmódot teszi lehetővé:

$$\underline{c} = \underline{c}(t).$$

Amikor a kémiai reakciók miatt az összetétel változik, akkor ezt az állapotvektor folyamatos mozgása mutatja. A rendszer állapotát jellemző pont a fázistérben ekkor egy pályát ír le, amit a dinamikai rendszer (egyik) trajektóriájának nevezünk.

Determinisztikus dinamikai rendszer

A kémiai rendszerek gyakran determinisztikusak, vagyis a végeredmény szempontjából a véletlenszerű események elhanyagolhatóak. Ez azt jelenti, hogy adott kiindulási összetétel t idő elteltével mindig ugyanahoz az összetételhez vezet, akárhányszor is ismétljük meg a kísérletet. Vagyis létezik olyan Φ függvény, amelynek segítségével a rendszer kezdeti $\underline{c}(0)$ összetételéből az eltelt t idő ismeretében az új $\underline{c}(t)$ koncentráció kiszámítható:

$$\underline{c}(t) = \Phi(\underline{c}(0), t).$$

A Φ függvény konkrét alakjára egyszerű példaként hozhatjuk fel valamilyen kémiai komponens, avagy egy radioaktív izotóp elsőrendű bomlását. Itt csak egyetlen komponens van, és ennek mindenkor $c(t)$ koncentrációja a $c(0)$ kezdeti koncentráció és az idő függvényeként a következő alakban adható meg:

$$c(t) = c(0) \cdot e^{-k \cdot t}$$

A fenti formulában k a bomlási reakció sebességi állandója (annak az időnek a reciproka, amely alatt e -ed részére csökken a kiindulási koncentráció).

Differenciálható dinamikai rendszerek

A determinisztikus dinamikai rendszerek Φ függvénye azonban általában nincs megadva explicit formában. Ehelyett – így a kémiai dinamikai rendszereknél is – **a változás sebessége** ismeretes. Egy sebesség megadásának szükséges feltétele, hogy a kérdéses állapothatározó – kémiában ez a koncentráció – az idő szerint deriválható legyen, ezért ilyen esetben differenciálható dinamikai rendszerről szokás beszélni. A kémiai dinamikai rendszerek általában ilyenek. Példaként tekintsünk ismét egy zárt reaktort, ahol valami kiindulási anyag alakul át végtermékké. Zárt reaktorban a kiindulási anyag koncentrációjának változási sebessége:

$$\frac{dc}{dt} = r(c),$$

ahol $r(c)$ a reakció sebessége, amely a kiindulási anyagot fogyasztó reakció esetén negatív. (Determinisztikus rendszerrel feltételezhető ugyanis, hogy a reakció sebessége egyedül csak a rendszer pillanatnyi állapotától függ, ezért írható, hogy $r = r(c)$. Továbbá a reakció folyamán az időtől függő külső beavatkozásokat nem tételezünk fel, ezért r közvetlenül nem függhet az időtől, csakis a koncentrációtól, vagy más szóval a rendszer autonóm.) Az előbbieken tárgyalt elsőrendű reakció esetére a reakciósebesség a koncentráció lineáris függvénye:

$$r(c) = -k \cdot c,$$

tehát ebben az esetben az alábbi lineáris differenciálegyenletet kapjuk:

$$\frac{dc}{dt} = -k \cdot c,$$

amelynek jól ismert megoldását a fentiekben már ismertettük. A Φ függvényhez itt a fenti differenciálegyenlet integrálásával jutottunk, ahol a kezdeti feltételt – a koncentrációnak a 0 időpontban mért $c(0)$ értékét – is figyelembe vettük.

Nemlineáris dinamika és nemlineáris kémia

Az előzőekből kiindulva több változó esetére is általánosíthatjuk a differenciálható és determinisztikus kémiai dinamikai rendszer fogalmát: a \underline{c} koncentrációvektor változási sebessége egyedül csak \underline{c} -től függ:

$$\frac{d\underline{c}}{dt} = \underline{r}(\underline{c}).$$

Tehát ekkor egy n változós differenciálegyenlet-rendszert kapunk, ahol pl. az i -edik komponens koncentrációjának változási sebessége általában a sajátán kívül még valamennyi többi komponens koncentrációjának is a függvénye:

$$\frac{dc_i}{dt} = r_i(c_1, c_2, \dots, c_i, \dots, c_n).$$

Ebből a felírásból azonnal látszik, hogy a kapott differenciálegyenlet-rendszer az esetek nagy részében nem lesz lineáris, hiszen ha a tömeghatás törvényére gondolunk, akkor a $c_i \cdot c_k$ tagok előfordulása törvényszerű, amikor egymással reagáló kémiai komponensekről van szó. Sőt nemlinearitás már egyetlen komponens esetében is megjelenik, ha ez a komponens önmagával reagál. Például bróm atomok rekombinációja bróm molekulává egy ilyen folyamat. Ha más reagens nincs jelen, zárt rendszerben a brómatomok b koncentrációja az alábbi nemlineáris differenciálegyenlet szerint változik:

$$\frac{db}{dt} = -k \cdot b^2.$$

A kémiai dinamikai rendszerek tehát általában erősen nemlineárisak. Amikor világossá vált, hogy nemlineáris dinamikai rendszerekben sok olyan érdekes jelenség figyelhető meg, ami a lineáris rendszerekben nem, a kaotikus dinamika két klasszikusa, Ruelle és Takens külön felhívta a figyelmet arra, hogy a kémia az egyik legígéretesebb terepe a nemlineáris dinamikai kutatásoknak. Hogy a nemlineáris rendszerek miért tekinthetők „érdekesebbnek”, mint a lineárisak, arról kicsit később ejtünk majd szót.

Disszipatív, konzervatív és explozív rendszerek. Attraktorok

A valóságban valamennyi dinamikai rendszer disszipatív, a kémiai rendszerek pedig különösképpen azok szoktak lenni. Mít is jelent a disszipatív viselkedés? Jelöljük ki a fázistérben egy kis kezdeti térfogatot. Ahogy az idő múlik, a térfogatot alkotó fázispontok elmozdulnak, és egy új térfogatot töltenek ki. Disszipatív rendszer esetén, hosszú távon ez a térfogat mindig csak csökkenhet. Gyakran ez odáig fokozódhat, hogy aszimptotikusan egyetlen pont felé tart valamennyi trajektória. A fázistérnek ezt a pontját a dinamikai rendszer attraktorának nevezzük. Zárt reaktorban ez a kémiai egyensúlynak megfelelő összetétel. Nyílt rendszerek esetén (lásd később) azonban más attraktorok is lehetségesek. A trajektóriák ilyenkor tarthatnak pl. egy zárt görbéhez – ez az ún. határciklus –, vagy 3 és több dimenziós tórusz felületekhez (kváziperiodikus attraktorok), avagy bonyolult, fraktáldimenziókkal jellemezhető geometriai objektumokhoz. Ez utóbbiak az ún. „különös attraktorok”. A fázistérfogat csökkenése azonban ilyen esetekben is mindig érvényes. A disszipatív rendszerek időbeli fejlődését ennek megfelelően két szakaszra bonthatjuk: a tranziens viselkedés szakaszára, amikor még a rendszer az attraktortól jól mérhető távolságra van és fokozatosan közeledik hozzá, valamint az aszimptotikus viselkedésre, amikor a dinamikai rendszer már annyira megközelítette az attraktort, hogy praktikus szempontból úgy tekinthető, hogy az attraktoron mozog – vagy ott áll, amennyiben pontattraktorról van szó. Fontos különbség ugyanis, hogy míg a pontattraktor esetén a rendszer végső aszimptotikus állapotában valamennyi változó (esetünkben koncentráció) értéke állandó, addig határciklus illetve különös attraktor esetén periodikusan illetve kaotikusan változnak a koncentrációk.

Konzervatív rendszerek (pl. a mechanikából ismert harmonikus oszcillátor) esetén a fázistérfogat nem zsugorodik, hanem állandó: minden kezdeti állapot egyben végső állapot is. Explozív viselkedés esetén pedig a fázistérfogat expandál, a trajektóriák a végtelen felé tartanak. A rendszer ilyenkor tulajdonképpen végig átmeneti állapotban van. Hosszabb-rövidebb ideig konzervatív, sőt explozív modellek is jól közelíthetik a valódi rendszerek viselkedését, de hosszú távon mindig a disszipatív viselkedés a jellemző.

Disszipatív struktúrák – egzotikus viselkedés.

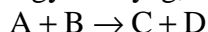
A nemlineáris kémia kezdetei: a Belouszov-Zsabotyinszkij (BZ) reakció

Eddigi általános és elvi megközelítésünket most tegyük félre egy időre: konkrét történet fog következni, ahogyan azt többek között Zsabotyinszkij professzor személyes elbeszéléseiből megtudhattuk. Az ötvenes évek elején egy Borisz P. Belouszov nevű orosz kémikusnak különös gondolata támadt. Az élő szervezet Szentgyörgyi-Krebs ciklusát – amit citromsav ciklusnak is szokás nevezni – kívánta utánozni egy másfajta reakciórendszerrel. Belouszov gondolata az volt, hogy a citromsav oxidációjában résztvevő oxigént savas bromát oldattal helyettesíti, katalizátorként pedig cériumot alkalmaz. A citromsav ugyanis csak igen lassan reagál a bromáttal, viszont a Ce(IV) ionok gyorsan oxidálják. A savas bromát pedig képes újra oxidálni a keletkező Ce(III) ionokat. Vagyis a cérium ionok itt a homogén katalizátor szerepét töltik be: közvetítik a bromát oxidáló hatását a citromsav felé. Homogén katalízisnél általában egy stabil stacionárius állapot beállása várható. Ez a konkrét esetben azt jelentené, hogy a Ce(IV) és a Ce(III) ionok koncentrációja csak addig változik, amíg el nem érik stacionárius értéküket, amikor is az Ce(III) oxidációjának és a Ce(IV) redukciójának a sebessége éppen megegyezik. A kísérlet azonban meglepő eredménnyel járt: nem állt be ilyen stabil stacionárius koncentráció, a Ce(IV) koncentráció időről-időre ugrásszerűen megnőtt, majd minden ugrás után lassan közel nullára csökkent. Mivel a Ce(IV) sárga színű, a Ce(III) pedig színtelen, ezért ezeket a kémiai oszcillációkat szabad szemmel is jól lehetett követni: az oldat hirtelen sárga színűre váltott, majd fokozatosan elhalványult, és ez a ciklus akár több százszor is megisméltődhetett. Természetesen Belouszov ezt a felfedezését publikálni szeretne volna, de 7 hosszú évig ezt mégsem tudta megtenni, mivel kéziratát a tudományos folyóiratok nem fogadták el. Végül Snoll professzor, a Puscsinói Biofizikai Intézet vezetője lehetővé tette, hogy egy orvosi radiológiai kongresszus anyagának a végére betegyék Belouszov kéziratát is, ami végül így tudott csak megjelenni. Anatol Zsabotyinszkij nem is innen szerzett tudomást erről a reakcióról, hanem témavezetőjén - Snoll professzoron – keresztül egy kis cédulán érkezett hozzá a recept. Belouszovval Zsabotyinszkij személyesen sohasem találkozott. Telefonon is csak egyszer tudtak beszélni egymással, mivel Belouszov feltételezhetően valamilyen titkos kutatóintézetben dolgozott, és Zsabotyinszkij ennek tulajdonította, hogy a későbbiekben semmilyen módon sem tudott kapcsolatba lépni vele. (Zsabotyinszkij elbeszélése szerint még a telefonszámot is megszüntették, amelyen egyszer hívni tudta Belouszovot.)

Mi történik egy oszcillációs reakcióban?

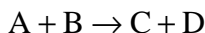
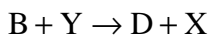
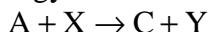
Belouszov lektorai elutasító véleményüket arra alapozták, hogy a termodinamika II. főtételének értelmében kémiai oszcillációk nem lehetségesek. Természetesen tévedtek, de ennek kapcsán érdemes belegondolni, hogy mi is egy oszcilláló kémiai reakció.

Mondjuk reagáljon egymással egy A és egy B anyag, a végtermék pedig legyen C és D:

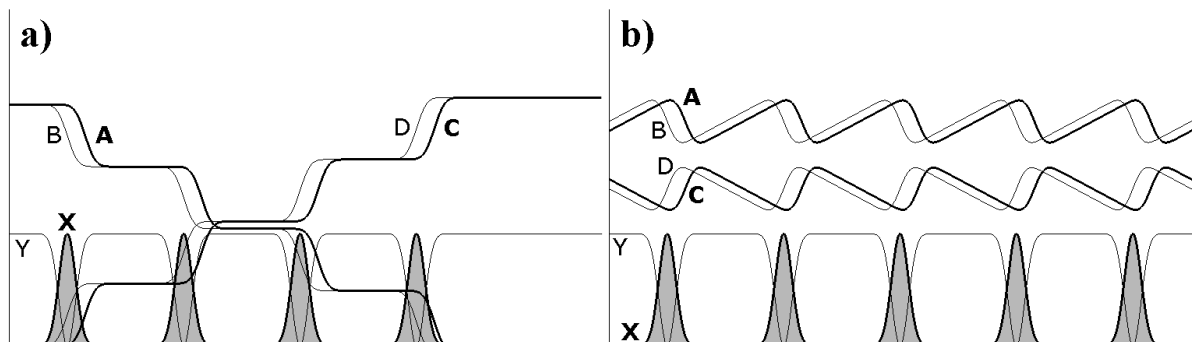


Olyasfajta oszcilláció, mint amilyen pl. a mechanikából ismert ingamozgás – tehát, hogy miután az A és B anyag átalakult a C és D végtermékekké, azok maguktól ismét visszaalakuljanak a kiindulási anyagokká – nos, ilyen valóban nem lehetséges. A kémiai

egyensúlyon – éppen az erős disszipáció miatt – „túllendülni” lehetetlen, ez valóban ellentmondana a II. főtételeknek. Lássuk akkor egy igen erősen leegyszerűsített elvi sémán keresztül, hogy mi is történik egy oszcillációs reakcióban. (A BZ reakció részleteit ugyanis nem szükséges tudnunk a lényeg megértéséhez.) Tételizzük fel, hogy A a citromsav (vagy lehet malonsav is, Zsabotyinszkij ezt használta a későbbiekben), B a savas bromát. X-szel jelöljük a Ce(IV)-et, Y-nal a Ce(III)-at. Egyelőre tételizzük fel két reakciót:



Egy ilyen séma önmagában még nem garantálja az oszcillációt: a homogén katalitikus reakciók többségében stabil stacionárius állapot jön létre. (Pontosabban zárt reaktorban – a kiindulási anyagok lassú fogyása miatt – minden koncentráció lassan változik ugyan, de a megszokott monoton módon, vagyis nincsen oszcilláció.) A kémiai instabilitást – a stacionárius állapot destabilizálását – egy különleges, ún. öngyorsuló reakciónak kell biztosítania, és az ilyen ritka. (Az öngyorsuló kémiai folyamat az esetek zömében autokatalitikus, de lehet ún. szubsztrát inhibeált reakció is. Az első esetben a keletkező termékek gyorsítják, a másodikban a kiindulási anyagok lassítják a reakciót. Mindkét esetre az a jellemző, hogy a reakció előrehaladtával a reakció gyorsul.) Tételizzük fel tehát, hogy a második reakció ilyen öngyorsuló fajta. Ennek következtében a Ce(III) (az Y komponens) zöme ugrásszerűen Ce(IV)-gyé fog alakulni. Fenn is maradna ez a magas Ce(IV) szint, ha az első reakciónak nem lenne még egy olyan terméke (ez általában a bromidion, de lehet más is), ami az öngyorsuló reakciót késleltetve bár, de leállítja, azaz inhibeálja. (Az inhibeáló komponens és annak reakciói az egyszerűség kedvéért nem szerepelnek a sémánkban.) Az inhibíció következtében a második reakció leáll, az első pedig fogyasztani kezdi a Ce(IV)-et. Végül a Ce(IV) koncentráció annyira lecsökken, hogy az első reakcióban termelődő kevés inhibítor többé már nem tudja megakadályozni az öngyorsuló reakció beindulását, és a ciklus újraindul. A koncentrációk kvalitatív változását mutatja az 1.a) ábra.

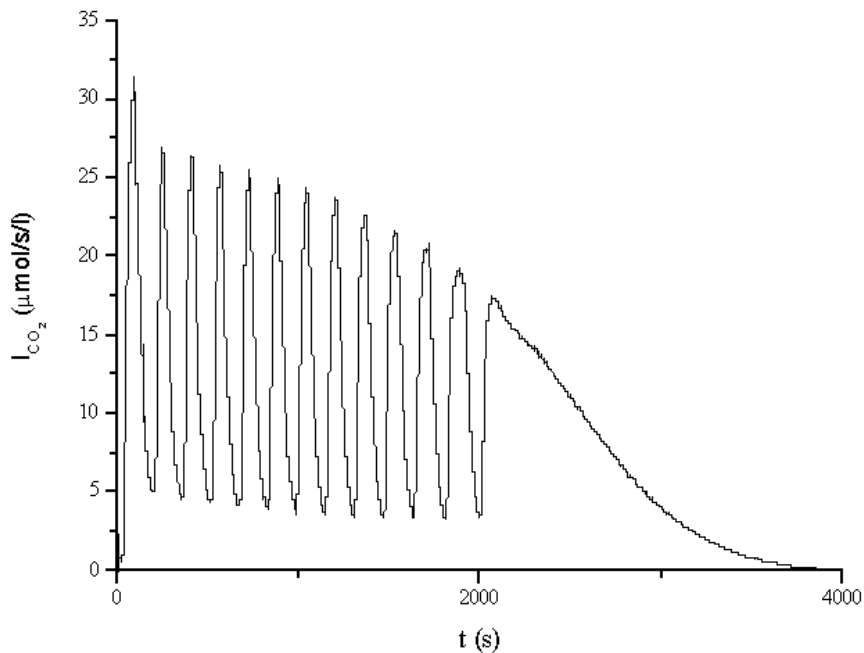


1. ábra:

- a) Az A, B, C, D, X és Y koncentrációk alakulása egy zárt reaktorban oszcillációs reakció esetén.
 b) ugyanezen koncentrációk alakulása egy folyamatosan táplált kevert tankreaktorban (CSTR). A különféle koncentráció görbék additív konstansok erejéig el vannak csúsztatva a jobb láthatóság érdekében.

Látható, hogy ebben a sémában valamennyi reakció irreverzibilis, tehát a visszafelé menő reakciók nélkül is lehetséges a kémiai oszcilláció. Az X köztitermék koncentrációjának ingadozását az okozza, hogy az X-et termelő reakció időnként felgyorsul, majd majdnem teljesen leáll, és ezután egy darabig az X-et fogyasztó reakció dominál. Vagyis a reakciók **sebessége** ingadozik periodikusan, és ennek az a következménye, hogy bizonyos komponensek koncentrációja is ezt a periodikus változást követi. A következő 2. ábrán ezt

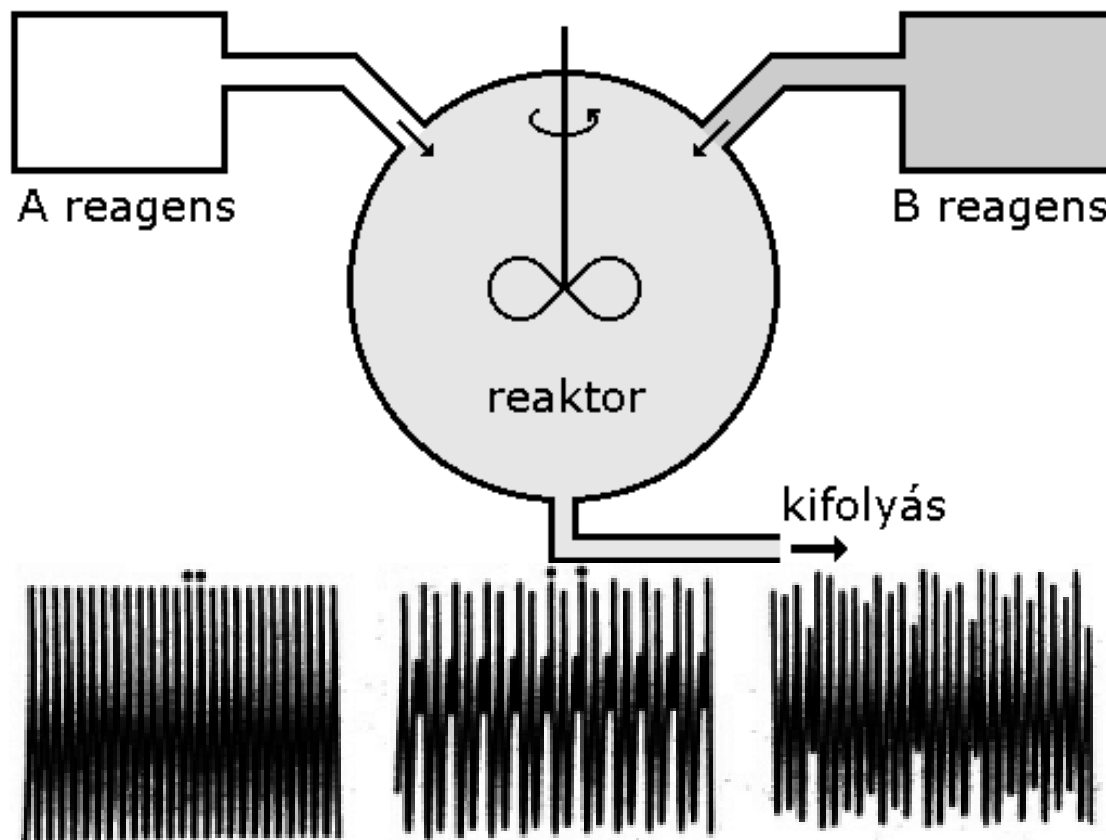
egy, a laboratóriumunkban készült kísérlettel illusztráljuk. Az ábra a széndioxid-fejlődés sebességét mutatja az oszcilláló BZ reakció egy változatában.



2. ábra: Periodikus CO₂ fejlődés az oxálsav szubsztrátumú oszcillációs BZ reakcióban. Az oxálsav a BZ reakció legegyszerűbb szerves szubsztrátuma.

Hogyan lehet a periodikus viselkedést tetszés szerinti ideig fenntartani?

Az 1a) ábrából az is világos, hogy egy zárt rendszerben nem folyhat tetszés szerinti ideig az oszcilláció. Ha viszont valamilyen mechanizmussal biztosítjuk az A és B kiindulási anyagok állandó utánpótlását, valamint a C és D végtermékek folyamatos elvezetését, akkor az oszcilláció vég nélkül fenntartható. Erre a legegyszerűbb megoldás a folyamatosan táplált, kevert tankreaktor. Ha az A, B és az Y komponenst pl. egy perisztaltikus pumpa segítségével folyamatosan betápláljuk a kevert tankreaktorba, a reakciókeverékből pedig a befolyt térfogatnak megfelelő mennyiséget folyamatosan elvezetjük, akkor az 1 a) helyett az 1 b) ábrán látható koncentráció – idő diagramot kaphatjuk. A kísérlet megvalósítására szolgáló reaktort CSTR-nak szokás nevezni (ez a Continuously fed, Stirred Tank Reactor rövidítése). Egy, a BZ reakcióhoz használt kísérleti variánsa a 3a) ábrán látható.



3. ábra:

- Folyamatosan táplált kevert tankreaktor (CSTR) elvi elrendezése.
- A reaktorban megfigyelhető egyszerű, komplex és kaotikus oszcilláció.

CSTR alkalmazása esetén a rendszer differenciálegyenlete csak egy additív taggal módosul:

$$\frac{d\mathbf{c}}{dt} = \mathbf{r}(\mathbf{c}) + k_w(\mathbf{c}_0 - \mathbf{c}).$$

Itt k_w az ún. térsebesség

$$k_w = \sum \frac{w_i}{V},$$

ahol w_i az i -edik komponens hordozó befolyás térfogatárama, V pedig a reaktor térfogata. A \mathbf{c}_0 vektor pedig egy olyan elképzelt stacionárius koncentráció, amely akkor jönne létre a reaktorban, ha a betáplált reagensek nem reagálnának egymással.

CSTR kísérletek a k_w térsebesség mint paraméter változtatásával. Komplex és kaotikus oszcillációk. Bifurkációk

Vizsgáljuk meg, hogyan változik a reaktorunk aszimptotikus viselkedése, ha fokozatosan növeljük a térsebességet, mint paramétert! (A paraméterre jellemző, hogy bár egy adott kísérletben állandó értéken tartjuk, egy másik kísérletben ezt az állandót más értéken is tarthatjuk.) Ha $k_w = 0$, azaz ha nem tápláljuk a reaktort, akkor az aszimptotikus állapot a kémiai egyensúly. Igen kis térsebességeknél a reaktor aszimptotikus állapota egy olyan stabil stacionárius állapot lesz, amely csak kicsit különbözik az egyensúlytól. Tovább növelve a térsebességet, az aszimptotikus állapot egyre távolabb fog kerülni az egyensúlytól, de egy darabig ez a stacionárius állapot még továbbra is stabil. Ha a stacionárius állapotokat ábrázoljuk a térsebesség függvényében (elegendő csak az egyik komponens stacionárius koncentrációját felvinni erre a diagramra), akkor egy folytonos görbét kapunk, amely a

termodinamikai egyensúlytól indul. Szokás ezért ezt a görbét „termodinamikai ág”-nak is nevezni. Megfelelő c_0 (azaz megfelelő reagenskoncentrációk) megválasztásával azonban elérhetünk egy olyan térsebességet, amikor végülis a stacionárius állapot elveszti stabilitását. Ez sokféleképpen történhet, de ahhoz nem fér kétség, hogy az eddigi pontattraktorunk helyett most egy másik attraktornak kell megjelennie, mivel a kémiai rendszerek mindig disszipatívok. Ez a váltás az aszimptotikus viselkedés minőségi megváltozásával jár együtt, amit bifurkációnak neveznek. A BZ reakció esetén például gyakori az ún. superkritikus Hopf bifurkáció. Ilyen esetben a kritikus térsebesség felett az instabillá vált stacionárius állapotot körülölelő apró stabil határciklus jelenik meg a fázistérben, amely a paraméter további növelésével rohamosan „hízik”. Tehát azt fogjuk látni, hogy rendszerünk a kritikus térsebesség felett annál nagyobb amplitúdóval oszcillál, minél nagyobb a térsebesség a kritikus értéknél.

A térsebességet változtatva más érdekes dinamikai jelenségeket is megfigyelhetünk. A 3b) ábrán olyan kísérletek eredményét láthatjuk, ahol térsebességtől függően egyszerű periodikus, majd periódus-kettőzött (egy nagyobb és egy kisebb oszcillációból álló periodikus), végül pedig kaotikus oszcillációkat lehetett megfigyelni. Itt jegyezzük meg, hogy kaotikus jelenségekkel egy 2002-ben indult cikksorozat keretében rendszeresen foglalkozik a Természet Világa [1]

Egzotikus viselkedés, disszipatív struktúrák

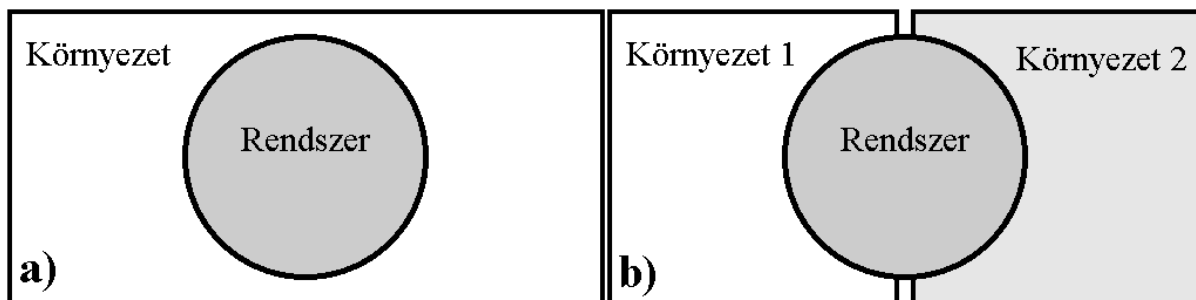
Nem könnyű megfogalmazni, hogy mi is az egzotikus viselkedés. (Egy eszkimó számára bizonyára sok minden egzotikus, ami számunkra egyáltalán nem az.) Mindenesetre valamilyen, a szokásostól való eltérést jelent. Az egyszerűség kedvéért a továbbiakban is korlátozzuk magunkat a kémiára. Kétségtelen, hogy az egyik legalapvetőbb különbség a természetben az, ami az élő és élettelen anyag viselkedését elválasztja egymástól. Wöhler óta tudjuk azonban, hogy nincs olyan „életerő”, amely az élőlények anyagát, vagy kémiai folyamatait különlegessé tenné. Az önszerveződés, az önmagát fenntartani képes időbeli és térbeli struktúra az, amely az élőlényeket elsősorban jellemzi, és amely megkülönbözteti őket az élettelen környezettől. Meglepődünk tehát, ha egy élettelen rendszer ilyen tulajdonságokat mutat: joggal tekinthetjük az ilyet egzotikus viselkedésnek. Prigogine ezeket a jelenségeket disszipatív struktúráknak nevezte. (A kémiai Nobel díjat is a disszipatív struktúrákért kapta 1977-ben.) Az oszcillációs reakciók például időbeli disszipatív struktúráknak tekinthetők. A struktúra (szerkezet) a rendszer csökkent szimmetriájára utal. Hasonlítsunk össze ugyanis két aszimptotikus állapotban lévő reaktort, ahol az egyikben kémiai egyensúly van, míg a másikban egy határciklusos oszcilláció zajlik. Kémiai egyensúly esetén teljes az időbeli szimmetria: bármennyit is lépünk előre avagy hátra az időben, mindenkor ugyanazt az állapotot találjuk. Oszcillációs reakció esetén azonban csökken a szimmetria: kizárólag csak a periódusidő egészszámú többszöröse után kerül a reaktor ismét ugyanabba az állapotba, más időintervallumra nem érvényes ez a szimmetriareláció. Kaotikus oszcilláció esetén pedig elvileg egyáltalán nincs is olyan időintervallum, ami után visszatérne a kezdeti vagy bármely más állapot. Minél bonyolultabban strukturált tehát egy rendszer, annál kevésbé szimmetrikus.

Mi kell az egzotikus viselkedéshez?

Mivel a disszipatív rendszerek erői általában erodálják és eltüntetik a meglévő struktúrákat, valóban szokatlan viselkedés az, amikor ezek az erők struktúrákat építenek. Vizsgáljuk meg, milyen feltételeknek kell teljesülni ahhoz, hogy ilyen egzotikus viselkedést láthassunk!

1) Először is valamilyen trükkel a rendszert (pl. esetünkben a kémiai reaktort) a termodinamikai egyensúlytól tartósan távol kell tartani, hiszen a termodinamikai

egyensúlyban maximális a szimmetria. Ha rendszerünket egyetlen környezet veszi körül (4a) ábra), akkor a termodinamikai egyensúly beállása elkerülhetetlen. Nem ez a helyzet azonban, ha a rendszerünk két különböző, egymástól elszigetelt környezettel érintkezik. (4b) ábra).



4. ábra: Termodinamikai rendszer

- a) egy környezettel.
b) két környezettel.

Ilyen esetben rendszerünk nem kerülhet mindkét környezettel egyensúlyba, ezért aszimptotikus állapotban is fenn¹maradhatnak időbeli, sőt térbeli disszipatív struktúrák. Gondoljunk csak a földi élővilágra: ennek a Nap sugárzó melege és a világűr jeges hidege egyaránt feltétele. Ha a Földet ugyanaz a mégoly kellemes, mondjuk 20 °C-os környezet venné körül minden oldalról, akkor a földi élet megszűnne [*]. A már említett CSTR esetében a két környezetet az A és a B reagenst tartalmazó tartályok képviselik. (Persze lehet több tartály és több környezet is.)

2) Ha a rendszerünk két környezettel érintkezik, akkor nem kerülhet egyensúlyba, csak stacionárius állapotba. A stacionárius állapot pedig már nem szükségszerűen stabil, instabilitás esetén pedig megjelenhetnek a disszipatív struktúrák. De az instabilitás nem törvényszerű, egy stabil stacionárius állapot pedig dinamikai szempontból teljesen olyan, mint az egyensúly. Itt tehát még egy további feltételnek kell teljesülnie, ez pedig nem más, mint a már említett öngyorsuló reakciók megléte, ami a kémiai disszipatív struktúrák létrejöttének második fontos feltétele.

3) A harmadik feltétel a már a címben is említett nevezetes nemlinearitás. Miért kell ez? Tekintsünk egy egyszerű példát, amelyre teljesüljön az első és második kritériumunk, de a harmadik nem, vagyis a rendszer legyen lineáris. Erre a célra megfelelhet az $A + X \rightarrow 2X + B$ típusú autokatalitikus reakció, ha azt egy folyamatosan táplált kevert tankreaktorba helyezzük, és ha az A komponens nagy feleslegben van jelen. (Az autokatalitikus reakcióra kémiai példákat is fel lehet hozni, de talán szemléletesebb egy élesztőgomba osztódásos szaporodását tekinteni egy táptalajon vagy egy bioreaktorban.) Az egyszerűség kedvéért csak az A komponenst folyassuk be a reaktorba. Ha az A tápanyag nagy feleslegben van jelen, akkor az autokatalitikus reakciót egy pszeudo-elsőrendű reakciónak lehet tekinteni, mivel a reakció sebessége ilyenkor az X komponens x -szel jelölt koncentrációjától közel lineárisan függ:

$$r(x) = k^* \cdot a \cdot x \approx k \cdot x,$$

tekintettel arra, hogy az A tápanyag a koncentrációja közelítőleg állandó. (A vektori írásmódtól azért tekintettünk el, mert az egyszerűség kedvéért most csak az X komponensre kívánunk figyelni.) A CSTR differenciálegyenlete az X komponensre ilyenkor lineáris:

[*] A 20 °C-os környezet ugyanis azt jelentené, hogy az egész égbolt mindenütt 20 °C-os, beleértve a Napot is, amely így nem sugározna fényt. De az is ugyanilyen nagy baj volna, ha az egész Földet egy 5500 °C-os (ez kb. a Nap felszíni hőmérséklete) sugárzó felület venné körül.

$$\frac{dx}{dt} = (k - k_w) \cdot x .$$

Az is látható, hogy a stacionárius állapotban az x koncentrációja nulla, a térébességtől függetlenül, kivéve a $k_w = k$ esetet. (Ezek a következtetések a stacionaritás $dx/dt = 0$ feltételéből vonhatók le.) Azonban ami igazán érdekes, az a stacionárius állapot stabilitása. Ez megfelelően nagy térébességek esetén (ha $k_w > k$) aszimptotikusan stabil (vagyis ha egy kevés X komponens bejuttatásával megzavarjuk a stacionárius állapotot, az magától vissza fog állni, mert a kellően nagy térébesség gyorsabban mossa ki az X komponenst, mint ahogy az szaporodni tud). Az origó ilyen esetben disszipatív rendszerünk egyetlen, ún. globális attraktora: minden trajektória ide igyekszik. Csökkentsük fokozatosan a térébességet! A $k_w = k$ eset különleges: itt a koncentráció változási sebessége tetszés szerinti x_0 koncentráció esetén zérussá válik. Vagyis ilyenkor bármely kezdeti koncentráció fennmarad: rendszerünk ebben az esetben konzervatív. Ha ennél is tovább csökkentjük a térébességet, akkor a stacionárius állapot instabillá válik, és a legkisebb x_0 kezdeti koncentráció is azt eredményezi, hogy megindul az X komponens korlátlan növekedése. Ezt a robbanást lineáris rendszer esetén nem korlátozza semmi. A korlátlan robbanást csak akkor kerülhetjük el, ha az instabillá vált stacionárius pont mellett létezik még egy stabil stacionárius állapot is (vagy valamilyen más attraktor), ahová befuthatnak a trajektóriák. Ehhez pedig az egyenletünknek nemlineárisnak kell lenni, csak ekkor lehet több gyök, és így több stacionárius állapot.

Belátható, hogy többváltozós lineáris rendszerekre is jellemző az irreális disszipatív \rightarrow konzervatív \rightarrow explozív átmenet, ezt elkerülendő tehát a nemlinearitásra mindenképpen szükség van.

4) Komplexitás. A valóságban természetesen a robbanást előbb-utóbb korlátozza az, hogy nem áll végtelen sok kiindulási anyag rendelkezésre. De ettől még nem válik feltétlenül egzotikussá a viselkedés. Például, ha az előbb említett modellben most már a kiindulási anyag fogyását is figyelembe vesszük, akkor megszűnik ugyan az explózió, de a rendszer továbbra sem mutat egzotikus viselkedést, mert tetszés szerinti térébességnél mindig csak egy stabil stacionárius állapottal rendelkezik. (Ez a stacionárius koncentráció $x_s = a_0 - k_w/k^*$, ha $k_w/k^* < a_0$, egyébként 0.) A stabil stacionárius állapot pedig ugyanolyan pontattraktor, mint a termodinamikai egyensúly, vagyis ebben a viselkedésben semmi „érdekes” nincs. A nemlinearitás önmagában tehát nem elég: annak „megfelelőnek” is kell lennie. Gray és Scott Autokatalátor modelljében [2] például feltételezik, hogy a reakciósebesség az alábbi alakú:

$$r(x) = k \cdot a \cdot x^2 ,$$

vagyis az X koncentrációjától nem lineárisan, hanem négyzetesen függ. (Ez a fajta lényegében köbös nemlinearitás sok más egzotikus modellben, pl. a Brüsszelátorban [3] is szerepet játszik.) Ekkor a CSTR modell már sokféle nemlineáris jelenséget mutat, többek között határciklusos oszcillációt is.

Van, amikor egy további intermedier bevezetése (tehát a differenciálegyenlet-rendszer dimenziójának a növelése) ér el ugyanilyen hatást, pl. így hoztuk létre a Lotka-Volterra modellből az Explodátort [4]. Vagyis ez a negyedik kritérium sokféleképpen kielégíthető, és ezért nehezen általánosítható. A lényeg az, hogy az első három kritérium szükséges, de nem elégséges feltétele az egzotikus viselkedésnek. A fenti negyedik kritérium helyett szokás azt is mondani, hogy a rendszer legyen megfelelően „komplex”. Ez azt jelenti, hogy a teljes rendszer olyan kollektív tulajdonsággal bírjon, amely összetevőinek viselkedésétől karakterisztikusan különbözik. A szükséges komplexitást pl. további reagensek bevitelével lehet biztosítani, erre igen hatásos stratégiákat dolgoztak ki Orbán Miklós és munkatársai (legújabb közleményük [5] nemrég látott napvilágot a Nature hasábjain), vagy az ún. pH-oszcillátorok esetén Rábai Gyula, aki számos periodikus oszcillációt mutató reakciórendszer

mellett kaotikus dinamikájú rendszereket is össze tudott állítani egyszerű kémiai reakciókból [6].

Összefoglalólag elmondhatjuk, hogy a fenti 4 kritériumunk közül csak az öngyorsuló reakció megléte jelent lényeges korlátozást, a többi feltétel kémiai rendszerek esetén aránylag könnyen teljesíthető.

Térbeli struktúrák: mintázatok

Reakció-diffúzió rendszerek

Mindeddig jól kevert rendszerekről volt szó: egy CSTR-ban a homogén koncentráció-eloszlás miatt csak időbeli disszipatív szerkezetek alakulhatnak ki, térbeliek nem. A táplálás azonban nem csak a friss reagensek bekeverésével történhet, hanem diffúzióval is. Ha például egy gélreaktort készítünk, amely a peremén két különböző reagensoldattal érintkezik, akkor megvalósíthatjuk a 4b) ábra sémáját a két környezettel, anélkül, hogy magában a reaktorban keverést alkalmaznánk. A gélben (mondjuk egy hidrogélben) ugyanis a kémiai komponensek diffúziója általában nem sokkal lassúbb, mint az azt duzzasztó oldószerben (ami hidrogél esetén a víz). Ez volt az alap gondolata a gélgyűrű reaktornak is [7], amely az első folyamatosan táplált nem kevert reaktor volt, angol rövidítéssel CFUR (Continuously Fed Unstirred Reactor).

A reakció-diffúzió rendszerek esetén a koncentrációk nemcsak az időtől, hanem a helytől is függenek. Az ilyen rendszereket ún. parciális differenciálegyenletekkel írhatjuk le [**]. A két legtöbbet kutatott reakció-diffúzió mintázat a kémiai hullám és az ún. Turing szerkezet.

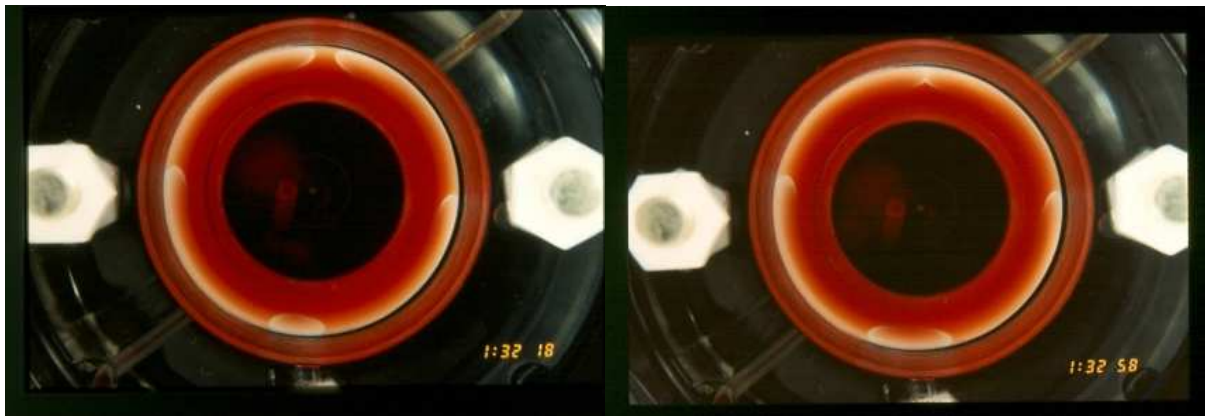
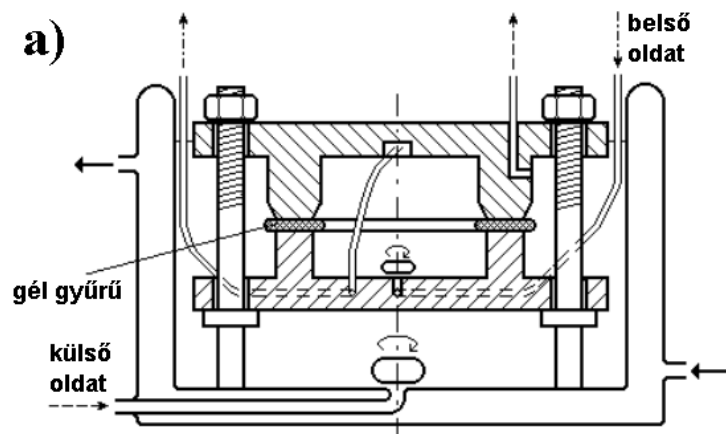
Kémiai hullámok

Ha az egzotikus viselkedés kritériumai teljesülnek, akkor egy CFUR-ban kémiai hullámok jöhetnek létre, amikor is egy öngyorsuló reakció frontszerűen mozog egy ún. gerjeszthető közegen keresztül. Szemléletes példának a prérítüzet hozhatjuk fel, ahol a tűz frontszerűen terjed a préri kiszáradt fűvén keresztül. Ha még azt is elképzeljük, hogy a kiégett részen a fű ismét a valóságban² elképzelhetetlen sebességgel kisarjad, megnő és kiszárad, akkor előttünk áll egy gerjeszthető közeg. A szívbén terjedő ideg ingerület hullámok is ilyenek. A kémiai megvalósítást az 5. ábrán láthatjuk. Itt a BZ reakciónak a gélgyűrű külső és belső pereméről bediffundáló kémiai komponensei szolgáltatják a gerjeszthető közeg.

[**] A reakció-diffúzió rendszereket az alábbi parciális differenciálegyenlet-rendszerrel írhatjuk le:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = r_i(\mathbf{c}) + D_i \cdot \Delta c_i$$

Itt Δ a Laplace operátor ($\Delta = \partial^2 / \partial x^2 + \partial^2 / \partial y^2 + \partial^2 / \partial z^2$), D_i pedig az i -edik komponens diffúziós koefficiense. (A fenti egyenlet úgy adódik, hogy az i -edik komponens j_i diffúziós áramsűrűségéről feltételezzük, hogy $j_i = -\text{grad}(c_i)$). Mivel a táplálás most a peremeken történik, ezért ezt a peremfeltételekkel lehet figyelembe venni.



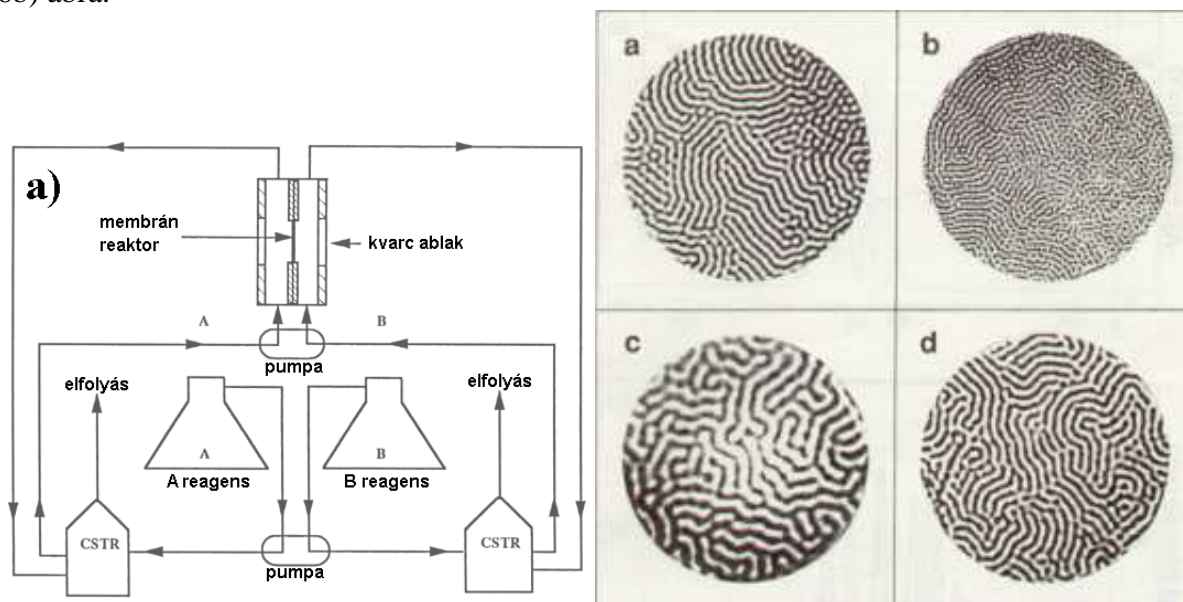
5.Ábra:

- a) Gélgyűrű reaktor felépítése.
b) Hullámfrontok mozgása a reaktorban.

Turing szerkezetek

A komplexitás kritériumát úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az öngyorsuló reakciót előbb-utóbb valaminek le kell lassítania. (Ha ugyanis csak a reagensek fogyása miatt lassul le az öngyorsuló reakció, akkor túlságosan közel fogunk kerülni az egyensúlyhoz.) Ez a lassító komponens az inhibítor, ami fontos szerepet kap a kémiai disszipatív struktúrák létrejöttében, így a Turing szerkezetek képződésében is. Forduljunk ismét a prérítűz szemléletes példájához, de a tűz mellett – amit aktivátor komponensnek fogunk nevezni – most vegyük figyelembe a füstöt is, ez lesz az inhibítor. (A valóságban a füst nem szokta elfojtani a tüzet, de most képzeljünk el egy ilyen tűz-fojtogató füstöt.) Ha az aktivátor gyorsabban diffundál, mint az inhibítor (nagyobb a D diffúziós koefficiense), akkor a már ismert frontszerűen terjedő prérítűz esetét kapjuk. A fordított esetben azonban egymástól szabályos távolságokban égő kis tüzek is létrejöhetnek. (A fű gyors növése miatt ez stacionárius állapot lehet.) Vagyis ilyenkor a kémiai instabilitás destabilizálja a homogén állapotot, és egy stacionárius mintázat jelenik meg: ezek a nevezetes Turing szerkezetek. Alain Turing, a híres matematikus ezek létét már 1952-ben megjósolta, mint a biológiai morfogenezis egyik lehetséges mechanizmusát, de akkor erre senki sem figyelt fel. A felfedezés jelentősége csak jóval később tudatosodott a tudományos közvéleményben, elsősorban a már említett Prigogine munkássága következtében. Kémiai Turing szerkezeteket végülis csak 1990-ben sikerült létrehozni Patrick DeKeppernek és munkatársainak a már említett texasi gyűrűreaktor konstrukciót alkalmazva. A klorit-jodid-malonsav (CIMA) reakciót alkalmazták, és keményítőt is adtak a gélhez. Eredetileg a keményítőnek csak indikátor szerepet szántak:

remélték, hogy a jódkeményítő sötétkéék színe rajzolja ki a struktúrákat. A keményítő végülis ennél sokkal fontosabb szerepet játszott, mivel makromolekula lévén ez egy olyan reakciókomponens, amelynek diffúziós koefficiense nagyságrendekkel kisebb, mint a többi reakciókomponensé. Így a hozzá kötődő aktivátor diffúzióját oly mértékben lelassította, hogy a Turing mintázat megfigyelése könnyen lehetővé vált. A gyűrűreaktorban a Turing szerkezet kis szigetei csak egy szűk sávban voltak megfigyelhetők. Egy ún. membránreaktor (6a) ábra) konstruálva azonban sikerült kétdimenziós Turing szerkezeteket is létrehozni. Ilyet mutat a 6b) ábra.



6. ábra:

a). Membránreaktor.

b) Turing szerkezetek. A keményítő és a poli(vinil)alkohol nem csak az indikátor szerepét játssza, ugyanis különböző indikátorokkal és ugyanazon indikátor más koncentrációja esetén is más a mintázat karakterisztikus távolsága. Turing mintázatok kicsiny (a), nagy (b) keményítő –, illetve kicsiny (c), nagy (d) poli(vinil)alkohol koncentráció esetén.

A struktúrák karakterisztikus távolságát (ami ezeknél a kísérleteknél néhány tized mm volt) a reakciósebességi állandók és a diffúziós koefficiensek szabják meg, és a reaktor mérete csak akkor szól ebbe bele, ha ilyen nagyságrendbe esik, vagy ennél kisebb. Tehát itt valóban kémiai morfogenezisről van szó.

További egzotikus kémiai jelenségek

Az utóbbi évtizedben olyan sok új egzotikus kémiai jelenséget figyeltek meg, hogy itt még a felsorolásuktól is el kell tekintenünk, csak néhány magyar vonatkozásút említünk. Gáspár Vilmos és munkatársai [8] elsőként szabályozták a kémiai káoszt: számítógép vezérelte visszacsatolással stabilizálták egy CSTR-ban kaotikusan oszcilláló BZ rendszer instabil periodikus pályáit. A reakció-diffúzió rendszereken belül külön osztályt alkotnak a katalitikus felületeken megfigyelhető jelenségek: a kísérletek mellett az ilyen kétdimenziós heterogén közegben terjedő kémiai hullámok elméletével is foglalkozunk [9]. A kémiai reakció és diffúzió mellé újabb transzportfolyamatként járulhat az ionos migráció. Ilyen rendszerekkel hoztunk létre ún. elektrolit diódákat, sőt tranzisztorokat is [10]. Ha az előbbi transzportokhoz még konvekció is társul, akkor a legegyszerűbb reakciókban is érdekes mintázatok alakulhatnak ki, melyeket Tóth Ágota, Horváth Dezső és tanítványaik is tanulmányoznak [11]. Turányi Tamás és munkatársai pedig a reakció-diffúzió-konvekció és más nemlineáris kémiai dinamikai rendszerek számítógépes modellezésében értek el komoly

eredményeket. Megmutatták [12], hogy erősen nemlineáris kémiai dinamikai rendszerek a paraméterek változtatására lineárisan viselkedhetnek, amennyiben a kémiai reakcióra és a reakció körülményeire bizonyos, gyakran előforduló feltételek teljesülnek.

Nemlineáris kémia Magyarországon

Magyar kutatók az elsők között kapcsolódtak be a világon az ilyen irányú kutatásokba. Már a hetvenes évek elején nemlineáris kémiai iskolák alakultak ki egyrészt Debrecenben Beck Mihály, másrészt Budapesten Kőrös Endre vezetésével. A mai kutatók mindegyike valamilyen formában hozzájuk vezetheti vissza a „gyökereit”. Az oszcillációs reakciók területén e cikk egyik szerzője (N.Z.) is az ő tanítványuknak vallhatja magát. Bazsa György szerkesztésével magyar nyelvű egyetemi jegyzet [13] jelent meg már a 90-es évek elején. A magyar eredmények elismerése volt, hogy a European Science Foundation által támogatott ötéves REACTOR program indításában, lebonyolításában és irányításában is fontos szerep jutott hazai kutatóknak. A program keretében – sok egyéb mellett – a már klasszikusnak tekinthető BZ reakció különböző variánsainak kutatása is folytatódott, saját laboratóriumunkon kívül Orbán Miklós, Szalai István és Kurin Krisztina [14], továbbá Nagy Zsuzsa, Burger Mária és tanítványaik, valamint a velük együttműködő külföldi kollégák révén [15].

Mint az elmondottakból látható, a nemlineáris kémia életének első szakaszában az egzotikus jelenségek felfedezésére koncentrált. A dinamikai szemléletmódnak a terjedésével azonban rövidesen várható a gyakorlati alkalmazások megjelenése és elterjedése is.

Köszönetnyilvánítás

A szerzők köszönetüket fejezik ki Farkas Henriknek, Wittmann Máriának, Volford Andrásnak és Pelle Krisztinának a velük folytatott hasznos diszkusszióért, valamint az OTKA éveken át tartó támogatásáért (legutóbb T-42708 számon), amely lehetővé tette a szerzők nemlineáris kémiai kutatásait.

Irodalom

1. A káosz természete, http://www.chemonet.hu/TermVil/fizika_eve/fizika/kaosz.html
2. P. Gray and S. Scott, Chemical Oscillations and Instabilities. Nonlinear Chemical Kinetics. 8. fejezet, Clarendon, Oxford, (1994).
3. Nicolis, G. and Prigogine, I. Self-organization in nonequilibrium systems. Wiley 1977.
4. Noszticzius Z., Farkas H., Schelly Z.A., J. Chem. Phys. 80, 6062-6070 (1984).
5. K. Kurin-Csörgei, I.R. Epstein, M. Orbán, Nature, 413, 139-142 (2005).
6. Rábai, Gy., J. Phys. Chem. A 7085, 101, (1997).
7. Noszticzius Z., Horsthemke W., McCormick W.D., Swinney H.L., Tam W.Y., Nature 329, 619-620 (1987).
8. V. Petrov, V. Gáspár, J. Masere, K. Showalter, Nature 361, 240-243 (1993).
9. K. Kály-Kullai, A. Volford, H. Farkas, Banach Center Publications 62, 143-158 (2004).
10. Iván, K., Wittmann, M., Simon, P., Noszticzius, Z., Vollmer, J., Phys. Rev. E 70, 061402-1-11 (2004).
11. Horváth, D.; Bánsági, Jr., T.; Tóth, Á., J. Chem. Phys. 117, 4399-4402 (2002).
12. Zsély I. Gy., Zádor J., Turányi T. J. Phys. Chem. A, 107, 2216-2238 (2003).
13. Bazsa György (szerk.), Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben, KLTE Fizikai Kémiai Tanszék, 1992.
14. Szalai, I., Kurin-Csörgei, K., Orbán, M., J. Phys. Chem. A, 107, 10074 - 10081 (2003).
15. Kumli, P. I.; Burger, M.; Hauser, M. J. B.; Müller, S. C.; Nagy-Ungvárai, Zs., Phys. Chem. Chem. Phys. 5, 5454 (2003).