

A TARTALOMBÓL:

MOL Gumibitumen

Heparinoid szulfonsavak  
szintézise

Amikor a kockák  
istent játszanak

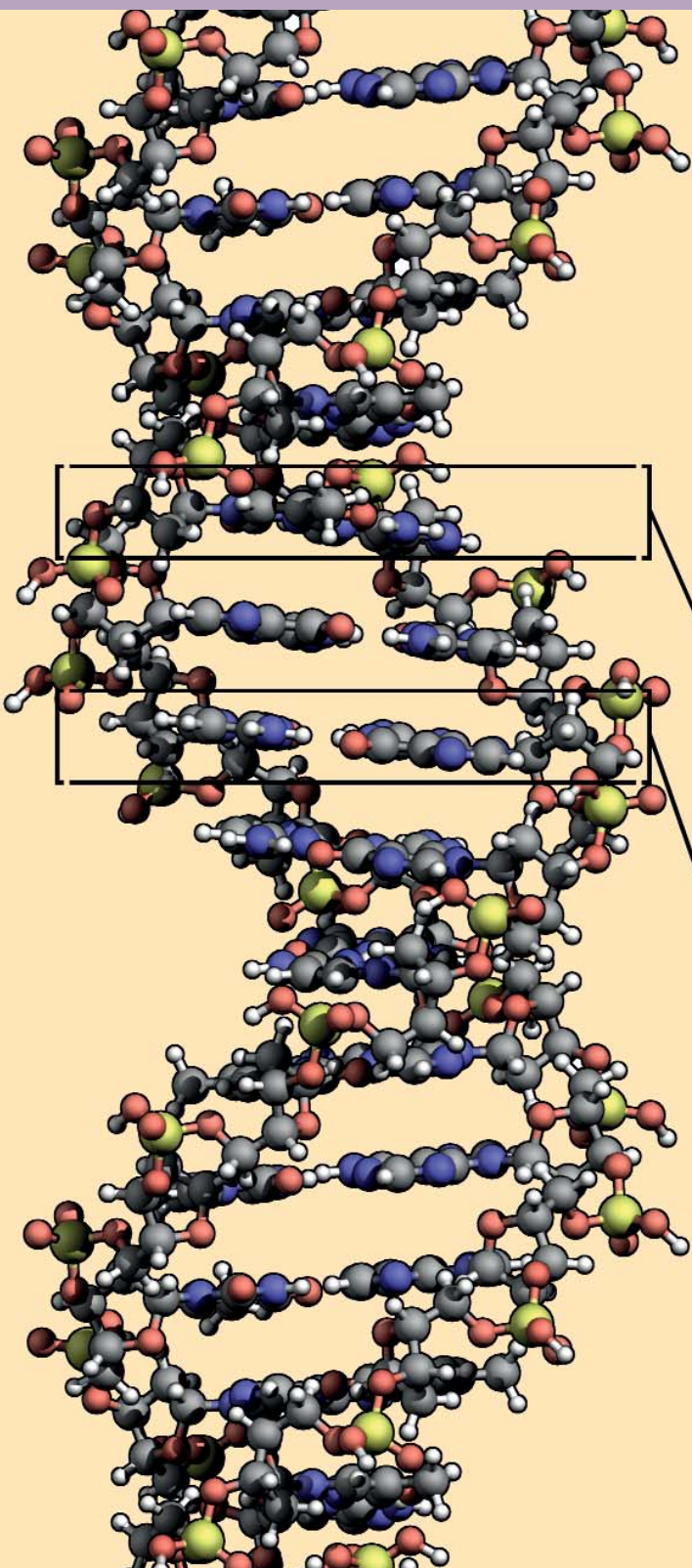
Az év ismeretterjesztő  
tudósa



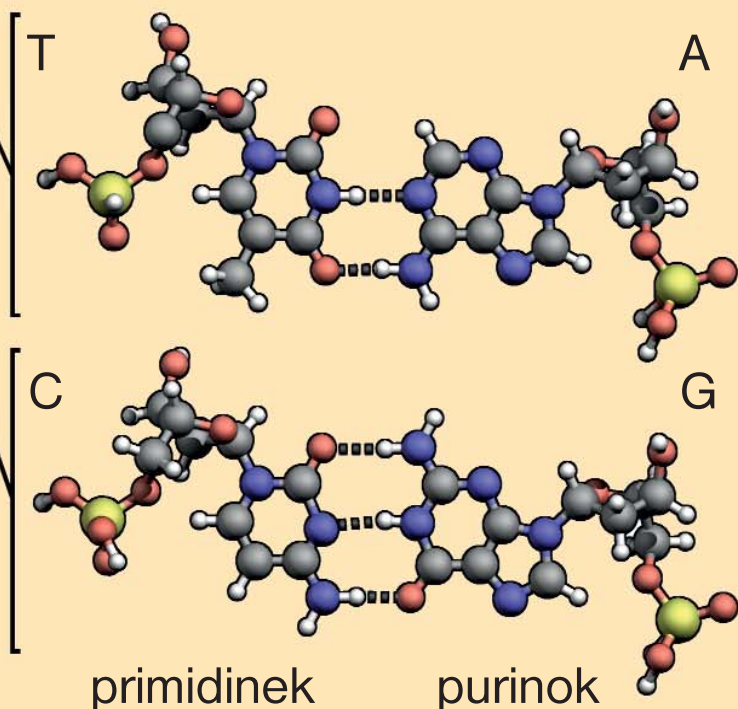
# MAGYAR KÉMIKUSOK LAPJA

A MAGYAR KÉMIKUSOK EGYESÜLETE HAVONTA MEGJELENŐ FOLYÓIRATA • LXVIII. ÉVFOLYAM • 2013. SZEPTEMBER • ÁRA: 850 FT

*60 éve írták le  
a DNS szerkezetét*



- hidrogén
- oxigén
- nitrogén
- szén
- foszfor



A lap megjelenését  
a Nemzeti Kulturális Alap  
támogatja

20 éves  
az nka

# Egy drámaian más ICP-MS

A **Thermo Scientific iCAP Q ICP-MS** analitikai teljesítményben és az egyszerű kezelhetőségben drámaian különbözik a korábbi készülékektől. Az új Q Cell flatapal technológia a jelenleg elérhető legjobb kimutatási határokat biztosítja a teljes analízis idő akár 50%-os csökkenése mellett. A néhány kattintással elérhető automatizált beállítások segítségével gyorsan fejleszhet megbízható mérési módszereket, anélkül hogy az ICP-MS technika szakértője lenne. Az egyszerű karbantartás és a rendkívül kompakt méretek költséghatékony üzemeltetést biztosítanak.

## nyomelem analízisre

• [thermoscientific.com/dramatic](http://thermoscientific.com/dramatic)



**iCE 3000 AA család**  
Innovatív dizájn, automatikus váltás a láng és grafitkemence üzemmódok között



**iCAP 7000 ICP-OES család**  
Az elérhető legnagyobb teljesítményű ICP-OES megbízható rutin multielemes analízisre



**iCAP Q ICP-MS**  
Kiemelkedő teljesítményre, termelékenységre és egyszerű használatra tervezve

*Kizárólagos képviselő:*

**UNICAM Magyarország Kft.**, 1144 Budapest, Kőszeg utca 27.

Telefon: +36 1 221 5536 • Fax: +36 1 221 5543

E-mail: [unicam@unicam.hu](mailto:unicam@unicam.hu) • Web: [www.unicam.hu](http://www.unicam.hu)

20 éves



**UNICAM**  
Magyarország Kft.



A Magyar Kémikusok Egyesületének  
– a MTE SZ tagjának –  
tudományos ismeretterjesztő  
folyóirata és hivatalos lapja

**Szerkesztőség:**

Felelős szerkesztő: KISS TAMÁS  
Olvasószerkesztő: SILBERER VERA

**Szerkesztők:**

ANDROSITS BEÁTA, BANAI ENDRE,  
JANÁKY CSABA, LENTE GÁBOR,  
NAGY GÁBOR, PAP JÓZSEF SÁNDOR,  
ZÉKÁNY ANDRÁS

Szerkesztőségi titkár: SÜLI ERIKA

**Szerkesztőbizottság:**

SZÉPVÖLGYI JÁNOS,  
a szerkesztőbizottság elnöke,  
[SZEKERES GÁBOR] örökös főszerkesztő,  
ANTUS SÁNDOR, BECK MIHÁLY,  
BIACS PÉTER, BUZÁS ILONA,  
GÁL MIKLÓS, HANCSÓK JENŐ,  
JANÁKY CSABA, JUHÁSZ JENŐNÉ,  
KALÁSZ HUBA, KEGLEVICH GYÖRGY,  
KOVÁCS ATTILA, KÖRTVÉLYESSY ZSOLT,  
KÖRTVÉLYESSY GYULA,  
LIPTAY GYÖRGY, MIZSEY PÉTER,  
MÜLLER TIBOR, NEMES ANDRÁS,  
RÁCZ LÁSZLÓ, SZABÓ ILONA,  
SZEBÉNYI IMRE, TÖMPE PÉTER,  
ZÉKÁNY ANDRÁS

Kapják az Egyesület tagjai és a megrendelők  
A szerkesztésért felel: KISS TAMÁS

Szerkesztőség: 1015 Budapest, Hattyú u. 16.  
Tel.: 36-1-225-8777, 36-1-201-6883,  
fax: 36-1-201-8056  
E-mail: mkl@mke.org.hu

Kiadja a Magyar Kémikusok Egyesülete  
Felelős kiadó: ANDROSITS BEÁTA  
Nyomdai előkészítés: Planta-2000 Bt.  
Nyomás és kötés: Mester Nyomda  
Felelős vezető: ANDERLE LAMBERT  
Tel./fax: 36-1-455-5050

Terjeszti a Magyar Kémikusok Egyesülete  
Az előfizetési díjak befizethetők a CIB Bank  
10700024-24764207-51100005 sz.  
számlájára „MKL” megjelöléssel  
Előfizetési díj egy évre 10 200 Ft  
Egy szám ára: 850 Ft. Külföldön terjeszti  
a Batthyany Kultur-Press Kft.,  
H-1014 Budapest, Szentháromság tér 6.  
1251 Budapest, Postafiók 30.  
Tel./fax: 36-1-201-8891, tel.: 36-1-212-5303

Hirdetések-Anzeigen-Advertisements:  
SÜLI ERIKA

Magyar Kémikusok Egyesülete,  
1015 Budapest, Hattyú u. 16.  
Tel.: 36-1-201-6883, fax: 36-1-201-8056,  
e-mail: mkl@mke.org.hu

Aktuális számaink tartalma,  
az összefoglalók és egyesületi híreink,  
illetve archivált számaink honlapunkon  
(www.mkl.mke.org.hu) olvashatók

Index: 25 541  
HU ISSN 0025-0163 (nyomtatott)  
HU ISSN 1588-1199 (online)



A nagy nyári hőség elmúltával, az iskolakezdésre színes összeállítással örvendeztet meg bennünket a Magyar Kémikusok Lapja szeptemberi száma. A felelős szerkesztő jóvoltából a kiadvány vegyipari és kémiai vonatkozású témákat tartalmaz, elkalandozik a kémia határterületeire is, ahonnan magazinszerűen érdekességeket mutat be.

Az ipari témákat Geiger András és szerzőtársainak írása nyitja, amely a MOL Csoport és a Pannon Egyetem egyik sikeresnek ígérkező, ipari megvalósítást nyert kutatási témáját, a hulladék gumiabroncsok gumiőrleményéből és bitumből kiinduló gumibitumen előállításának és alkalmazásának első eredményeit ismerteti. Ehhez is kapcsolódhat Körtvélyessy Gyula biztonsági adatlapokkal foglalkozó sorozatának hulladékokkal és visszanyert anyagokkal foglalkozó újabb fejezete.

A kémia és határterületei részben először, a Bruckner-termi előadások sorozatban, a Debreceni Egyetem két karának kutatói, Herczeg Mihály és szerzőtársai, köztük Antus Sándor akadémikus, a heparinoid szulfonsav (stabilabb, szulfonsav típusú véralvadásgátló) szintézisének újabb eredményeiről írnak. A Szegedi Egyetem két munkatársa, Tóbiás Roland és Tasi Gyula docens ismerteti – Andrej Kolmogorov és Neumann János (az egyik „marslakó”) munkásságába betekintve – a kémiai reakciók determinisztikus kinetikai modelljét és annak általános megoldását Taylor-sor segítségével, valamint a kémiai reakciók sztochasztikus kémiai modelljét és annak Monte-Carlo-módszerrel történő megoldását. Ezután Schiller Róbert fizikai kémikus, „az év ismeretterjesztő tudósa” dolgozatával találkozunk, aki a röntgensugár 1895. évi felfedezésének és alkalmazásának tudománytörténeti áttekintése mellett irodalmi forrásokat idéz és képzőművészeti alkotásokat mutat a röntgenkép misztériumáról. Fűri Mária ezt követő közleménye a DNS („a kettős spirál”) hatvan évvel ezelőtti felfedezésének lépéseit idézi fel. Silberer Vera interjújában, amelyet Kovács József csillagággal készített, a Naprendszeren belüli víz felismerésének módszereiről, valószínűsíthető keletkezéséről és sorsáról olvashatunk. Papp Sándor József Vegyészkalendárium rovatában ezúttal két Dewar (az 1918-ban született Michael James Steuart, a szemempirikus kvantum-kémiai modellek művelője) és az 1842-es születésű Sir James (a Dewar-edény feltalálója) életét és kémiai munkásságát foglalja össze. Lente Gábor a Vegyészleletekben a szokásos rövid hírek mellett most egyoldalas ismertetést közöl a 2012. szeptemberi IgNobel-díjak tíz kategóriájának átadásáról (e díj a Nobel-díj egyesült államokbeli paródiája, a hasonló hangzású ignoble szó magyarul meglehetősen negatív minősítésre utal). Olvasóink többek között megtudhatják, hogy a vélekedés szerint mitől zöldülhet meg az emberek szőrzete (a megoldásért a felfedező kémiai IgNobel-díjat kapott).

A kiadványból nem hiányzik Banai Endre szokásos iparihír-összefoglalója, és az egyesületi híreket is elolvashatjuk.

Szeretettel ajánlom tagságunk figyelmébe a Magyar Kémikusok Lapja sokoldalú és olvasmányos 2013. szeptemberi számát.

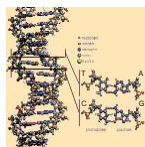
*Rácz L.*

Rácz László  
a szerkesztőbizottság tagja

## TARTALOM

### VEGYIPAR ÉS KÉMIATUDOMÁNY

- Geiger András, Holló András, Szalmásné Pécsvári Gabriella, Pavol Fehér, Gergő Péter, Bartha László:** MOL Gumibitumen **258**
- Körtvélyessy Gyula:** Biztonsági adatlapok. Hetedik rész.  
Hulladékok és visszanyert termékek **262**
- Bruckner-termi előadás**
- Herczeg Mihály, Mező Erika, Eszenyi Dániel, Pataki Richárd, Borbás Anikó, Antus Sándor:** Újabb eredményeink a heparinoid szulfonsavak szintézisében **264**
- Tóbiás Roland, Tasi Gyula:** Amikor a kockák istent játszanak.  
110 éve született Neumann János és Andrej Kolmogorov **267**



**Címlap:**  
60 éve írták le a DNS szerkezetét (grafika: Richard Wheeler)



2013. július 25-én a Google-doodle Rosalind Franklin 93. születésnapját köszöntötte

### KITEKINTÉS

- Schiller Róbert:** Röntgenkép és szerelem **271**
- Fűri Mária:** Egy hatvanéves felfedezés **273**
- Víz a Naprendszerben. Beszélgetés **Kovács József** csillagággal **276**

### VEGYIPAR- ÉS KÉMIATÖRTÉNET

- Vegyészkalendárium (Papp József Sándor rovata) **280**

### VEGYÉSZLELETEK

- Lente Gábor rovata **282**

### EGYESÜLETI ÉLET

- A HÓNAP HÍREI** **284**



## Tóbiás Roland–Tasi Gyula

■ Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék | tasi@chem.u-szeged.hu

# Amikor a kockák istent játszanak

## 110 éve született Neumann János és Andrej Kolmogorov



NEUMANN JÁNOS (1903–1957)



ANDREJ KOLMOGOROV (1903–1987)

**K**i ne hallotta volna már Albert Einstein (1879–1955) híres mondatát: „Isten nem kockázik.” Einstein kijelentése a kvantummechanika valószínűség-elméleti értelmezésére vonatkozott, amit egész életében nem tudott elfogadni.

Werner Heisenberg (1901–1976) bizonytalansági relációja és az állapotfüggvény valószínűség-elméleti értelmezése, amiért Max Born (1882–1970) fizikai Nobel-díjat kapott 1954-ben, a modern fizika és a modern kémia alapkövévé tette a valószínűség-elméletet a 20. században.



BLAISE PASCAL (1623–1662)

A valószínűség-elmélet alapjait Blaise Pascal (1623–1662) és Pierre de Fermat (1601–1665) fektette le a 17. században de Méré lovag kockajátékokkal kapcsolatos problémáinak megoldása során [1]. Rényi Alfréd a „Levelek a valószínűségről” című – nagyközönségnek szánt – lebilincselő művében megpróbálta felidézni a tudománytörténeti hátteret [2]. A kialakulóban lévő elmélet a 18. és a 19. században nem játszott meghatározó szerepet a fizikában.

A valószínűség-elmélet a véletlen matematikai tudománya: véletlen kísérletekkel foglalkozik. Véletlen kísérlet alatt olyan kísérlet értünk, amelynek kimenetelét az általunk ismert – vagy figyelembe vett – okok nem határozzák meg egyértelműen. A továbbiakban kísérlet alatt ilyen kísérletet értünk, s feltételezzük, hogy egy kísérletet egymástól függetlenül, tetszőlegesen sokszor meg tudunk ismételni. Egy kísérlet kimeneteleit elemi eseményeknek nevezzük. Az elemi események összessége alkotja az  $\Omega$  eseményteret. Az összes lehetséges eseményt pedig az  $\Omega$  halmaz részhalmazaként kapjuk meg:  $F = \{A \mid A \subseteq \Omega\}$ . Minden  $A$  eseményhez hozzárendelünk egy nemnegatív valós számot,  $P(A)$ -t, amit a kérdéses esemény valószínűségének nevezünk. Az  $\Omega$  mindig bekövetkezik, hiszen az összes kimenetelt tartalmazza, ezért biztos eseménynek nevezzük, s a valószínűségét 1-nek vesszük:  $P(\Omega) = 1$ . Ennek következtében egy tetszőleges esemény valószínűsége 0 és 1 közé esik. Ha két,  $A$  és  $B$  esemény együtt sosem következik be, azaz kizárják egymást, akkor  $P(A+B) = P(A) + P(B)$ . Az  $(\Omega, F, P)$  objektumot valószínűségi mezőnek nevezzük. Ez a bekezdés Andrej Nyikolajevics Kolmogorov (1903–1987) szovjet tudós érdeme, aki az 1930-as

években kidolgozta a valószínűség-elmélet axiomatikus rendszerét [3].

Vegyünk egy tökéletes – nem cinkelt – kockát. Egy ilyen kocka tömegeloszlása egyenletes, s tömegközéppontja pontosan egybeesik geometriai középpontjával. Az elemi események – azaz a dobott számok – száma véges (6), és minden elemi esemény azonos valószínűséggel ( $1/6$ ) következik be. Az ilyen valószínűségi mezőt klasszikus valószínűségi mezőnek nevezzük. A statisztikus mechanika eloszlásmodelljei (Maxwell–Boltzmann, Bose–Einstein, Fermi–Dirac) is klasszikus valószínűségi mezőnek felelnek meg. Egy adott makroállapot termodinamikai valószínűsége – a matematikai valószínűséggel szemben – azonban igen nagy szám is lehet, mivel a biztos esemény valószínűségét itt nem vesszük 1-nek, azaz nem normáljuk a termodinamikai valószínűséget.

### Neumann János mint a matematikusok fejedelme



K. FRIEDRICH GAUSS (1777–1855)

Karl Friedrich Gauss (1777–1855) kortársai a matematikusok fejedelmének (latinul princeps mathematicorum) nevezték. Őt Henri Poincaré (1854–1912) és David Hilbert (1862–1943) követte a trónon. Haláluk után ezt a megtisztelő címet egyértelműen Neumann János (1903–1957) örökölte.



HENRI POINCARÉ (1854–1912)

Az 1920-as években Neumann János Zürichben vegyészetet, Budapesten matematikát és Berlinben fizikát tanult párhuzamosan [4–6]. Vegyész mérnöki oklevelet 1925-ben kapott. David Hilbert asszisztenseként kvantummechanikával kezdett foglalkozni, s megszületett a kvantummechanika absztrakta Hilbert-teres megfogalmazása [7]. Kurt Gödel (1906–1978) nemteljességi tétele azonban „kiüzte őt a paradicsomból”: felhagyott az axiomatikus elméletek kreálásával. A nemteljességi tétel szabad megfogalmazásában a következőt állítja: Minden véges sok axiómán alapuló deduktív elméletben megfogalmazhatók olyan állítások, amelyek az



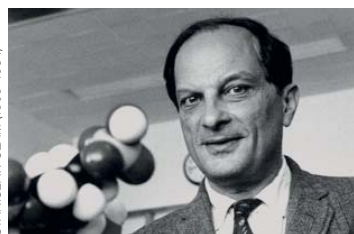
DAVID HILBERT (1862–1943)



elméleten belül se nem igazolhatók, se nem cáfolhatók. A tétel természetudományi konzekvenciáiról jelenleg keveset tudunk. Mindenesre létezése árnyékot vet az axiomatikus elméletek sikerére.

Az 1930-as évek elején Neumann János útja – az egyre rosszabbodó európai helyzet miatt – Amerikába vezetett, ahol hamarosan számos katonai kutatásba kapcsolódott be: a tiszta matematika területéről fokozatosan áttért az alkalmazott matematika területére. Nagy olvasottsággal rendelkező, sziporkázó társasági ember volt. Amerikában megtanult kocsit vezetni és pókerezni. Az utóbbiról tanulmányt is írt, s pókerjátékot neveztek el róla. Ő lett a játékelmélet megteremtője [8].

A II. világháború idején Neumann János és Stanislaw Ulam (1909–1984) Los Alamosban tanulmányozták neutronok elnyelődését különböző anyagokban.



STANISLAW ULAM (1909–1984)

A feladatot azonban nem tudták analitikusan megoldani: véletlen jelenségekre alapozott számítógépes szimulációt alkalmaztak [9]. Neumann és Ulam a Monte-Carlo nevet adták a projektnek, utalva a

véletlennek a projektben játszott alapvető szerepére, valamint a véletlen és a szerencsejátékok kapcsolatára.

A számítógépek kitűnően alkalmazhatók véletlen kísérletek szimulációjára és Monte-Carlo-számítások végzésére [10]: csak jó véletlenszám-generátorra van szükségünk. Egy számítógépen igen sok kísérletet tudunk végrehajtani rövid idő alatt. Ennek megfelelően a valószínűség-elméleti problémák analitikus megoldásával kapott eredményeinket számítógépes szimulációval numerikusan ellenőrizni tudjuk. Sőt, akkor is meghatározhatjuk a helyes választ szimulációval, ha a probléma analitikus megoldása nincs a kezünkben.

A véletlenszámoknak alapvetően három típusát különböztetjük meg: igazi véletlenszámok, pseudo-véletlenszámok és kvázi-véletlenszámok. Az igazi véletlenszámok statisztikus értelemben véletlenek. A sorozat bármely része független az előző számoktól. Az ilyen sorozatok természetesen megismételhetetlenek. Előállításukhoz speciális berendezésre és sok időre van szükség. Sajnos, szisztematikus hibákat ezek is tartalmazhatnak. Ha Monte-Carlo-módszerekben igazi véletlenszámokat alkalmazunk, akkor az eredmények egzaktak lesznek! Ez a jelentőségük. Szerencsére, a Monte-Carlo-módszerek általában pseudo-véletlen számokkal is jól működnek. Ezeket a számokat megfelelő numerikus algoritmussal generáljuk, így a sorozatuk előre jósolható. Általában csak a sorozat előző tagjától függ az aktuális szám. Ugyanaz a kezdőérték mindig ugyanazt a sorozatot generálja. Napjaink FORTRAN fordítói rendelkeznek megfelelő véletlenszám-generátor függvénnyel: `r and ( )`. A kérdéses FORTRAN könyvtári függvény a  $[0,1)$  intervallumban, egyenletes eloszlásban szolgáltat véletlen, duplapontos való számokat.

A következőkben először röviden bemutatjuk a kémiai reakciók determinisztikus és sztochasztikus kinetikai modelljét, majd egy példán keresztül illusztráljuk a Monte-Carlo-módszer egyszerűségét és teljesítőképességét.

### Kémiai reakciók determinisztikus kinetikai modellje

A kémia legfőbb feladata kémiai reakciók tanulmányozása. A kémiai reakció összetett, ha van legalább egy köztitermék, elemi, ha nincs. Az összetett reakciók elemi reakciókból állnak. Az ösz-

szetett reakciót alkotó elemi reakciók a kémiai rendszer reakciólépései. A reakciólépések összessége alkotja a rendszer kemizmusát, azaz a kémiai mechanizmusát [11].

A meghatározott súlyviszonyok törvénye a kémiai reakciók kvantumosságát fejezi ki. Eszerint egy kémiai reakcióban részt vevő kémiai komponensek anyagmennyiségeinek megváltozásai úgy viszonylanak egymáshoz, mint kis egész számok. Ezeket az egész számokat nevezzük a kérdéses kémiai komponensek adott reakcióra vonatkozó sztöchiometriai együtthatóinak. Az egyértelműség érdekében a lehető legkisebb abszolút értékű egész számokat választjuk.

Tegyük fel, hogy egy homogén rendszerben, állandó hőmérsékleten és nyomáson  $K$  számú kémiai komponens között  $R$  számú elemi kémiai reakció játszódik le! A reakciórendszer kemizmusát kifejező sztöchiometriai egyenletrendszer:

$$\sum_{j=1}^K (g_{ij} - d_{ij}) A_j = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, R),$$

ahol  $g_{ij}$  megmutatja, hogy az  $i$ -ik reakcióban a  $j$ -ik komponensből,  $A_j$ -ből mennyi keletkezett,  $d_{ij}$  pedig azt, hogy mennyi fogyott. A  $\mathbf{G} = \{g_{ij}\}$  mátrixot forrásmátrixnak, a  $\mathbf{D} = \{d_{ij}\}$  mátrixot nyelőmátrixnak nevezzük ( $\dim(\mathbf{G}) = \dim(\mathbf{D}) = R \times K$ ). A  $\mathbf{D}$  és a  $\mathbf{G}$  nemnegatív mátrixok, azaz egyik elemük sem kisebb zérusnál.

Bevezetve az  $\mathbf{S} \equiv \{v_{ij}\} = \mathbf{G} - \mathbf{D}$  sztöchiometriai mátrixot ( $\dim(\mathbf{S}) = R \times K$ ), a fenti összefüggés az alábbi formára egyszerűsödik:

$$\mathbf{S}\boldsymbol{\alpha} = \mathbf{0},$$

ahol  $\boldsymbol{\alpha} = \{A_j\}$  a kémiai komponensek szimbólumainak vektora ( $\dim(\boldsymbol{\alpha}) = K \times 1$ ),  $\mathbf{0}$  pedig a nullvektor ( $\dim(\mathbf{0}) = R \times 1$ ). Jelölje  $\mathbf{N}(t) = \{n_i(t)\}$  a reakcióban részt vevő komponensek anyagmennyiségeinek vektorát a  $t$  időpillanatban ( $\dim(\mathbf{N}) = K \times 1$ ),  $\mathbf{N}_0 = \mathbf{N}(t=0)$  a kémiai komponensek kiindulási anyagmennyiségét,  $\boldsymbol{\Xi}(t) = \{\xi_i(t)\}$  pedig az extenzív reakciókoordinátákból alkotott vektort ( $\dim(\boldsymbol{\Xi}(t)) = R \times 1$ )! Az  $\mathbf{N}(t)$  vektor következőképpen állítható elő:

$$\mathbf{N}(t) = \mathbf{N}_0 + \mathbf{S}^T \boldsymbol{\Xi}(t),$$

ahol  $\mathbf{S}^T$  a sztöchiometriai mátrix transzponáltja. Ha a rendszerünk  $V$  térfogata állandó, akkor érdemes azzal osztani, s bevezetni a következő plauzibilis jelöléseket:

$$\mathbf{C}(t) \equiv \frac{\mathbf{N}(t)}{V} = \{c_j(t)\}$$

$$\mathbf{C}_0 \equiv \frac{\mathbf{N}_0}{V} = \{c_{0j}\}$$

$$\mathbf{X}(t) \equiv \frac{\boldsymbol{\Xi}(t)}{V} = \{x_i(t)\},$$

ahol  $\mathbf{X}(t)$  az intenzív reakciókoordinátákból alkotott vektor. A komponensek koncentrációinak vektorára a következő kifejezést kapjuk:

$$\mathbf{C}(t) = \mathbf{C}_0 + \mathbf{S}^T \mathbf{X}(t).$$

Differenciálva az idő szerint ezt az egyenletet, megkapjuk a reakciórendszer differenciális anyagmérlegegyenlet-rendszerét:

$$\dot{\mathbf{C}}(t) \equiv \frac{d\mathbf{C}(t)}{dt} = \mathbf{S}^T \boldsymbol{\rho}(t)$$

$$\boldsymbol{\rho}(t) = \{r_i(t)\} \equiv \{\dot{x}_i(t)\},$$

ahol a mennyiségek fölé tett pont idő szerinti differenciálást jelöl, s  $\boldsymbol{\rho}(t)$  a reakciósebességek vektora ( $\dim(\boldsymbol{\rho}(t)) = R \times 1$ ). A reakciósebesség  $e$  definíciója pontosan megfelel az IUPAC – állandó térfogatra vonatkozó – ajánlásának [12,13].



A tömeghatás törvénye alapján az  $i$ -ik elemi reakció sebességére a következő összefüggés írható fel:

$$r_i = k_i \prod_{j=1}^K c_j^{d_{ij}}$$

ahol  $k_i$  a reakciósebességi együttható (állandó), melynek értéke függ a kérdéses reakciótól, a hőmérséklettől és (esetleg) a nyomástól;  $d_{ij}$  pedig az  $A_j$  komponens fogyási együtthatója az  $i$ -ik reakcióban (a már megismert nyelőmátrix  $(i,j)$  eleme). Abban az esetben, ha az  $i$ -ik reakció nem autokatalitikus,  $d_{ij} = |v_{ij}|$ . Az  $i$ -ik reakció  $\mu_i$  molekularitása alatt az  $i$ -ik reakcióban részt vevő komponensek fogyási együtthatóinak összegét értjük:

$$\mu_i = \sum_{j=1}^K d_{ij}$$

Fontos megjegyezni, hogy az elemi reakciókra vonatkozó sebességi egyenletek egyszerű kombinatorikai eszközök segítségével levezethetők [14]. Erről a tényről a reakciókinetikával foglalkozó tankönyvek általában megfélekednek.

Vezessük be a  $\mathbf{k} = \{k_i\}$  sebességi együtthatóvektort ( $\dim(\mathbf{k}) = R \times 1$ ) és az  $\mathbf{M} = \{\mu_i\}$  molekularitás-vektort ( $\dim(\mathbf{M}) = R \times 1$ )! Ekkor a  $t$  időpillanatbeli koncentrációk vektora a  $\mathbf{C} = \mathbf{F}(\mathbf{S}; \mathbf{D}; \mathbf{C}_0; \mathbf{k}; \mathbf{M}; R; t)$  vektorfüggvénnyel egyértelműen megadható.

### A determinisztikus modell általános numerikus megoldása Taylor-sor segítségével

Az előzők szerint a determinisztikus modell egy csatolt, autonóm (időtől explicite nem függő), polinomiális, közönséges differenciálegyenlet-rendszert eredményez. Ennek a megoldása általában numerikus integrálással történik, mivel az esetek többségében analitikus megoldás nem létezik, vagy nem ismert. A következőkben egy olyan általános numerikus módszert mutatunk be a megoldására, amiben csak deriválni szükséges. Az elemi matematikai analízis két alapvető formuláját használjuk fel: a Taylor-sort és a szorzatfüggvények deriválására vonatkozó Leibniz-formulát. Ezekkel a fogalmakkal minden vegyész legalább egyszer találkozott az élete során.

Ha  $\mathbf{C}(t)$ -t sima vektorfüggvénnyek (végtelenszer differenciálhatóknak) tekintjük, felírhatjuk Taylor-sor formájában:

$$\mathbf{C}(t) = \sum_{l=0}^{\infty} \mathbf{C}^{(l)}(t_0) \frac{(t-t_0)^l}{l!},$$

$$\mathbf{C}^{(l)}(t_0) = \left. \frac{d^l \mathbf{C}(t)}{dt^l} \right|_{t=t_0}$$

Mivel  $\dot{\mathbf{C}}(t_0) = \mathbf{S}^T \mathbf{p}(t_0)$ , a fenti egyenlet az alábbi alakot ölti:

$$\mathbf{C}(t) = \mathbf{C}(t_0) + \sum_{l=0}^{\infty} \mathbf{S}^T \mathbf{p}^{(l)}(t_0) \frac{(t-t_0)^{l+1}}{(l+1)!},$$

$$\mathbf{p}^{(l)}(t_0) = \left. \frac{d^l \mathbf{p}(t)}{dt^l} \right|_{t=t_0}$$

A  $\mathbf{p}(t)$  vektor elemei koncentrációsorzatok, így azok analitikus deriváltjai előállíthatók a Leibniz-formula alkalmazásával. Ehhez azonban definiáljuk a  $\lambda_{im}$  indexet ( $i = 1, 2, \dots, R$ ,  $m = 1, 2, \dots, \mu_i$ ) a következő módon:  $\lambda_{im}$  legyen az  $i$ -ik reakciósebességben szereplő koncentrációsorozat  $m$ -ik tényezőjének az indexe. Például ha  $r_i = k_i c_1 c_2^2 c_3^3$ , akkor  $\mu_i = 6$ ,  $\lambda_{i1} = 1$ ,  $\lambda_{i2} = 2$ ,  $\lambda_{i3} = 3$ ,  $\lambda_{i4} = 3$ ,  $\lambda_{i5} = 3$ , és  $\lambda_{i6} = 3$ . A  $\lambda_{im}$  paraméter segítségével az  $i$ -ik elemi reakció sebessége a következő alakot ölti:

$$r_i = k_i \prod_{j=1}^K c_j^{d_{ij}} = k_i \prod_{m=1}^{\mu_i} c_{\lambda_{im}}$$

Ennek révén az  $r_i = r_i(t)$  függvények tetszőleges rendű deriváltjai előállíthatók a többszörös szorzatra vonatkozó Leibniz-szabály segítségével:

$$\left. \frac{d^l r_i(t)}{dt^l} \right|_{t=t_0} = k_i \frac{d^l}{dt^l} \left[ \prod_{m=1}^{\mu_i} c_{\lambda_{im}} \right]_{t=t_0}$$

A  $\{\mathbf{C}^{(n)}(t_0), n = 0, 1, \dots, l\}$  vektorokból rekurzive számítható

$\frac{d^l}{dt^l} \left[ \prod_{m=1}^{\mu_i} c_{\lambda_{im}} \right]_{t=t_0}$  deriváltak generálják a  $\mathbf{C}^{(l+1)}(t_0)$  vektorokat, melyek révén  $\mathbf{C}(t)$  előállítható, így tetszőleges – állandó térfogatban végbemenő – reakciórendszer koncentrációeloszlását számíthatjuk. Érdemes megemlíteni, hogy a kérdéses numerikus módszer autokatalitikus reakciók esetén is alkalmazható.

### Kémiai reakciók sztochasztikus kinetikai modellje

Az előzőekben bemutatott determinisztikus modell numerikus megoldására alkalmazhatunk egyszerű Monte-Carlo-módszert is [15–18]. Sőt, abban az esetben, ha kevés molekula ( $N < 10^8$ ) van a rendszerben, a determinisztikus modell érvényét veszti: a közönséges differenciálegyenlet-rendszert sztochasztikus differenciálegyenlet-rendszerrel kell helyettesítenünk [19].

Legyen továbbra is állandó a rendszerünk térfogata! Először is a determinisztikus modellben szereplő mennyiségekkel analóg sztochasztikus mennyiségeket vezetünk be:

$$\mathbf{N}^p(t) = N_A \mathbf{N}(t) = \{n_i^p(t)\},$$

$$\mathbf{k}^p = \{k_i^p : k_i^p = k_i (N_A V)^{1-\mu_i}\},$$

$$\mathbf{p}^p(\mathbf{N}^p) = \left\{ r_i^p : r_i^p = k_i^p \prod_{j=1}^K n_j^{d_{ij}} \right\},$$

ahol  $\mathbf{N}^p(t)$  a molekulák számának a vektora,  $N_A$  az Avogadro-szám,  $V$  a rendszer térfogata,  $\mathbf{k}^p$  a sztochasztikus sebességi együtthatóvektor, és  $\mathbf{p}^p(\mathbf{N}^p)$  a sztochasztikus sebességvektor. Az  $\mathbf{S}$  és a  $\mathbf{D}$  mátrixot, illetve az  $\mathbf{M}$  vektort nem kell transzformálni.

A  $P(\mathbf{N}^p, t | \mathbf{N}_0^p, t_0)$  jelentse annak a valószínűségét, hogy  $\mathbf{N}^p(t) = \mathbf{N}^p$  adott  $\mathbf{N}^p(t_0) = \mathbf{N}_0^p$  mellett! A kérdéses valószínűség idő szerinti változását a következő egyenlet írja le [19]:

$$\frac{\partial P(\mathbf{N}^p, t | \mathbf{N}_0^p, t_0)}{\partial t} = \sum_{i=1}^R \left[ r_i^p(\mathbf{N}^p - \mathbf{v}_i^p) P(\mathbf{N}^p - \mathbf{v}_i^p, t | \mathbf{N}_0^p, t_0) - r_i^p(\mathbf{N}^p) P(\mathbf{N}^p, t | \mathbf{N}_0^p, t_0) \right],$$

ahol  $\mathbf{v}_i^p$  az  $\mathbf{S}$  mátrix  $i$ -ik sorából készített oszlopvektor. Ezt az egyenletet – néhány egyszerű esettől eltekintve – igen nehéz megoldani: általában egy ezzel ekvivalens Monte-Carlo-szimulációt alkalmaznak [17–19]. Ezek közül itt a legegyszerűbb – Moebs és munkatársai által közölt [17] – Monte-Carlo-szimulációs algoritmust mutatjuk be:

1.  $t = 0$ ;  $\mathbf{N}^p = \mathbf{N}_0^p$ .
2. Kiszámítjuk az  $\dot{\mathbf{N}} = \mathbf{S}^T \mathbf{p}^p(\mathbf{N}^p)$  vektort.
3. Meghatározzuk az  $n_{\max}^p = \max_{j=1}^K |n_j^p|$  értéket, és azt az  $\epsilon$  indexet, amelyre  $n_{\epsilon}^p = n_{\max}^p$ .
4. Megkeressük az  $r_{\max}^p = \max_{i=1}^R |r_i^p(\mathbf{N}^p)|$  értéket.
5. Generálunk egy  $r^*$  pszeudo-véletlenszámot.
6. Módosítjuk a sebességvektort:  $r_i^p(\mathbf{N}^p) = \begin{cases} 1, & \text{ha } r_i^p(\mathbf{N}^p) > r^* r_{\max}^p \\ 0, & \text{különben} \end{cases}$ .
7. Előállítjuk a  $\delta \mathbf{N}^p = \mathbf{S}^T \mathbf{p}^p(\mathbf{N}^p)$  vektort.



8. Meghatározzuk az időbeli ellépést:  $\delta t = \frac{\delta n_{\epsilon}'}{\dot{n}_{\epsilon}'}$ .

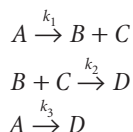
9.  $t \leftarrow t + \delta t; N^p \leftarrow N^p + \delta N^p$ .

10. Visszatérés a 2. ponthoz, amíg el nem érjük a maximális iterációs számot.

A módszerben  $\delta t$  számítása egy kissé pontatlan, így – ha pontosabb számítási eredményekhez szeretnénk jutni – érdemes a Gillespie-féle algoritmust [19] alkalmazni. A sztochasztikus kinetikai modelleknek jelentős szerepük lehet a biológiai kiralítás eredetének értelmezésében [20].

## Alkalmazás

Illusztrációként tekintsünk egy – már korábban részletesen tanulmányozott – egyszerű reakciórendszert [15,16,21]:

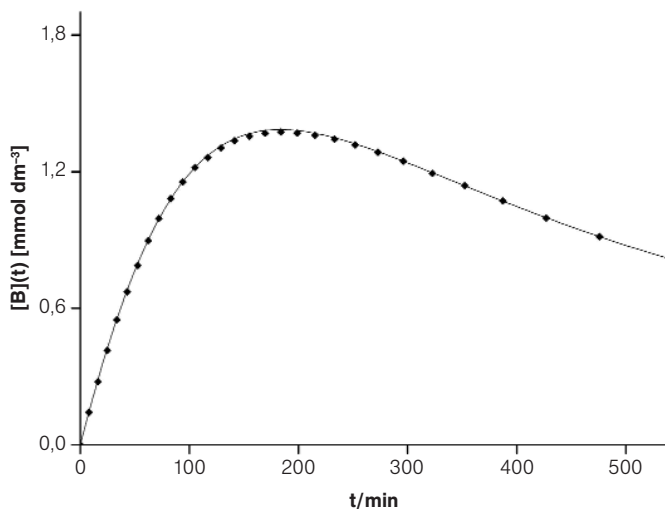
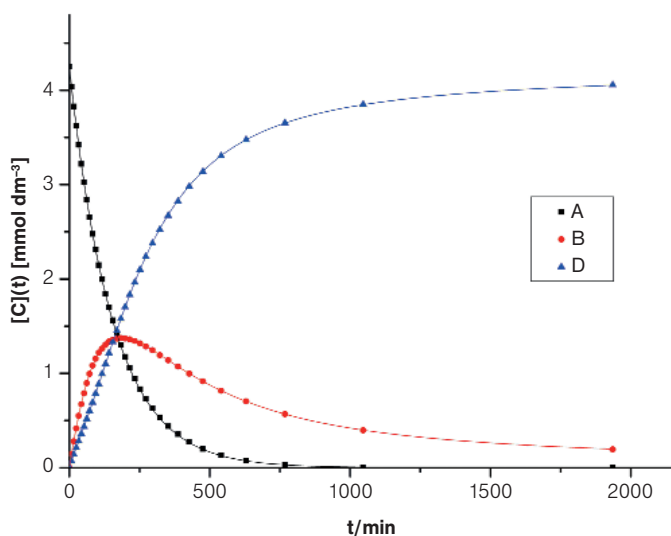


ahol  $k_1 = 0,0044 \text{ min}^{-1}$ ,  $k_2 = 2,96 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ , és  $k_3 = 0,0021 \text{ min}^{-1}$ . A  $t = 0$  időpillanatban legyen  $[A] = [A]_0 = 4,25 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ , továbbá  $[B]_0 = [C]_0 = [D]_0 = 0$ . Látható, hogy az adott feltételek mellett  $[B] = [C]$  minden időpillanatban teljesül. A feladatot analitikusan is sikerült megoldani, bár a  $B$  komponens koncentráció-idő függvényében nulladrendű és elsőrendű Bessel- és Hankel-függvények is szerepelnek [21]. A Monte-Carlo-szimulációhoz  $VN_A$ -t  $10^7$ -nek vettük, s a komponensek koncentrációjának az időbeli változását mind a determinisztikus, mind a sztochasztikus modell segítségével numerikusan meghatároztuk. Az eredmények az **1. ábrán** láthatók. A **2. ábrán** a  $B$  komponensre külön is bemutatjuk a számítási eredményeket az irodalommal való könnyebb összehasonlítás végett. A Taylor-sor segítségével kapott numerikus számítási eredmények tökéletesen megegyeznek az analitikus eredményekkel. A Monte-Carlo-módszer hibája pedig kisebb, mint 0,2% a teljes időtartományban. ●●●

### KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS.

A szerzők köszönik a munkájukhoz nyújtott TÁMOP pályázati támogatást (TÁMOP-4.2.2.A-11/1/KONV-2012-0047).

**1. ábra.** Az A, a B és a D komponensek koncentrációjának változása az idő függvényében. A diszkrét értékek Monte-Carlo-szimulációval, a vonalak Taylor-sor segítségével adódtak



**2. ábra.** A B komponens koncentrációjának alakulása az idő függvényében. A diszkrét értékek Monte-Carlo-szimulációval, a vonalak Taylor-sor segítségével adódtak

### IRODALOM

- [1] Tasi, Gy., Matematikai kémia. JATEPress, Szeged, 2009.
- [2] Rényi, A., Levelek a valószínűségről. Typotex, Budapest, 1994.
- [3] Kolmogorov, A.N., A valószínűség-számítás alapfogalmai. Gondolat, Budapest, 1982.
- [4] Marx, Gy., Marslakók érkezése. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2000.
- [5] Hargittai, I., Az öt világformáló marslakó. Vince Kiadó, Budapest, 2006.
- [6] Aspray, W., Neumann János és a modern számítástechnika kezdetei. Vince Kiadó, Budapest, 2004.
- [7] Neumann, J., A kvantummechanika matematikai alapjai. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1980.
- [8] Leonard, R., Von Neumann, Morgenstern, and the Creation of Game Theory: From Chess to Social Science, 1900–1960. Cambridge University Press, Cambridge, 2012.
- [9] Manno, I., Introduction to the Monte-Carlo Method. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1999.
- [10] Tasi, Gy., Számítógépes kémia. JATEPress, Szeged, 2010.
- [11] Turányi, T., Reakciómechanizmusok vizsgálata. Akadémiai Kiadó, Budapest, 2010.
- [12] Schmitz, G., Journal of Chemical Education (2005) 82, 1091.
- [13] Le Vent, S., Journal of Chemical Education (2001) 80, 89.
- [14] Perkins, R.S., Journal of Chemical Education (1974) 51, 254.
- [15] Schaad, L.J., Journal of American Chemical Society (1963) 85, 3588.
- [16] Rabinovitch, B., Journal of Chemical Education (1969) 46, 262.
- [17] Moebs, W.D., E.A. Haglund, Journal of Chemical Education (1976) 53, 506.
- [18] Moebs, W.D., Mathematical Biosciences (1974) 22, 113.
- [19] Gillespie, D.T., Annual Review of Physical Chemistry (2007) 58, 35.
- [20] Lente, G., Symmetry (2010) 2, 767.
- [21] Pearson, R.G., L.C. King, S.H. Langer, Journal of American Chemical Society (1951) 73, 4149.

### ÖSSZEFOGLALÁS

Tóbiás Roland, Tasi Gyula: **Amikor a kockák istent játszanak.**

**110 éve született Neumann János és Andrej Kolmogorov**

Neumann János és Andrej Kolmogorov tevékeny szerepet játszott a valószínűség-elmélet és a sztochasztika mai arculatának kialakításában. A Neumann János közreműködésével létrejött Monte-Carlo-módszerek sikeresen alkalmazhatók szinte a kémia minden területén: a reakciókinetikában, az enzimmatalízisben, a heterogén katalízisben, az adszorpció folyamatának kinetikai tanulmányozásában stb. Jelen cikk a determinisztikus kinetikai modell Taylor-soros általános numerikus megoldását és a sztochasztikus kinetikai modell egy Monte-Carlo-módszerrel történő megoldását mutatja be. A Taylor-soros módszer autokatalitikus reakciók esetén is alkalmazható.