

SZEGEDI TUDOMÁNYEGYETEM

Bolyai Intézet

Analízis Tanszék

Matematikai BSc

SZAKDOLGOZAT

Kémiai modellek strukturális  
tulajdonságainak reakciókinetikai  
programcsomaggal segített vizsgálata

Vizi Zsolt

Témavezető: Dr. Vajda Róbert

2011

## Bevezetés

Dolgozatom célja, hogy a matematikai reakciókinetika gráfelméleti eszközeivel kémiai modellek dinamikai tulajdonságait írja le. A kémiai mechanizmusokhoz és a modellekhez rendelt FHJ-gráfokhoz tartozó mennyiségek meghatározásával eldönthetjük, hogy a tárgyalt reakcióban résztvevő belső komponensek koncentrációváltozása milyen viselkedést mutat az idő függvényében. A Zéró Deficiencia Tétel és az Egy Deficiencia Tétel alkalmazásához számos feltétel szükséges, de a tételt állítása tartósan stacionárius viselkedést garantál.

Az 1. fejezetben a kémiai reakciókinetika szemléletmódja és fogalmai kerülnek elő. Ebben a fejezetben tárgyalom a matematikai reakciókinetika legfontosabb elemeit, bemutatva egy konkrét példán; emellett az indukált kinetikai differenciálegyenlet tulajdonságainak leírása kapcsán megfogalmazom a  $QT$ -tulajdonságot.

A 2. fejezet célja, hogy kimondjuk a Zéró - és Egy Deficiencia Tételt; a gráfelméleti bevezető után relációkat fogalmazunk meg a komplexek halmazán. Ezután az FHJ-gráfot definiálom, majd az indukált kinetikai differenciálegyenlet egyensúlyi pontjainak stabilitása és az FHJ-gráfhoz tartozó láncosztályok közötti kapcsolatot fogalmazom meg a deficiencia segítségével.

A 3. fejezetben az előző fejezet két főtételenek alkalmazására láthatunk példát: először a zéró deficienciájú, majd a magasabb deficienciájú reakciókra ellenőrizzük a tételek feltételeit. Láthatunk olyan modelleket is, amelyekre nem alkalmazhatók a tételek: ezek kapcsán látni fogjuk, hogy a reakció “egzotikus” viselkedést mutathat bizonyos kinetika esetén.

Az Appendixben a ReactionKinetics1 csomagot mutatom be a teljesség igénye nélkül: egy példán keresztül szemléltetem a CCD modellel kapcsolatos függvények. Emellett arra is választ kaphatunk, hogy a csomag fejlesztői miért a *Mathematica* fejlesztői környezetét választották.

A dolgozat írása közben alakult ki bennem, hogy ezzel a témával a későbbiekben is foglalkozni akarok. A csomag jelenleg fejlesztés alatt áll: ezekhez a munkálatokhoz szeretnék csatlakozni és - többek közt - érzékenység-analízissel kapcsolatos modulokat írni. Emellett célkitűzésem, hogy farmakokinetikával foglalkozzak, amelyhez a dolgozat írása közben megszerzett tapasztalatokat tudom majd hasznosítani.

## Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőmnek, Vajda Róbertnek a szakdolgozat írása alatt nyújtott értékes tanácsait. Ezúton köszönöm dr. Tóth Jánosnak irányadó segédleteit és a ReactionKinetics1 programcsomagot.

# 1. Reakciókinetika és a matematikai formalizmus

## 1.1. Reakciókinetikai alapfogalmak

Az első részben megismerkedünk a reakciókinetika tárgyával, alapvető fogalmaival: előkerül a reakciósebesség és az ehhez tartozó további fogalmak: sebességi egyenlet, sebességi együttható és reakciórend. Emellett bevezetjük a kinetikai differenciálegyenlet fogalmát.

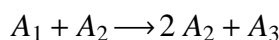
A *reakciókinetika* a kémia alapvető része: minthogy a kémia a reakciók tudománya, ezért azok lejátszódásának sebessége (kinetikája) központi jelentőségű. A reakciókinetika klasszikus értelemben a kémiai reakciók időbeli lefutásának törvényszerűségeivel foglalkozó tudományág. A kinetikai kísérletek eredményei (azaz a reakciók sebességei és a sebességi együtthatók) többféleképpen hasznosíthatók:

- Számos fontos kémiai folyamat van (pl.: az égés, az ózon bomlása), amely nagyon sok reakciólépésből áll. Ezek megértéséhez ismernünk kell minden lépés sebességi együtthatóját; ezen információkkal hatékonyabb égési folyamatokat tervezhetünk, csökkenthetjük az ózon bomlását.
- A *farmakokinetika* feladata az, hogy az élő szervezetbe bekerült anyagfeleségek (gyógyszerek, drogok) vándorlását, egyes szervekben történő átalakulásait az idő függvényében leírja. E tudományág gyakran alkalmazza a reakciókinetikában megszokott jelöléseket, módszereket, eredményeket.
- Kísérleti eredmények szerepet kapnak az élelmiszerek eltarthatóságának vizsgálatában, a gyógyszerek adagolási rendjében, de ma már a gyermekfogkrémek összeállításában is (mivel fontos tényező az összetétel szempontjából a fogmosásra szánt idő).

A vizsgálatunk tárgya az *egyirányú (irreverzibilis) reakciók*; a megfordítható (reverzibilis) reakciókat két, egymással ellentétes, egyirányú reakció együtteseként fogjuk tekinteni. A kiindulási anyagokat *reaktánsnak*, a termékeket *produktumnak* szokás nevezni - előfordul, hogy egyes anyagfajták reaktánsként és produktumként is szerepelnek a reakcióegyenletben. Ezen megfontolásból a *kémiai reakció általános egyenlete* a következőképpen írható fel:



ahol  $\nu_j^-$  és  $\nu_j^+$  az  $A_j$  anyagfajta *sztoichiometriai együtthatóját* jelenti rendre reaktánsként és produktumként (olyan reakciókat tekintünk, ahol az együttható reaktánsként és produktumként különböző). Ezen sztoichiometriai együtthatók egyike sem lehet negatív, csak nulla vagy pozitív. Tehát az

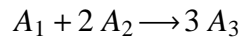


reakcióban az  $A_1$ ,  $A_2$  és  $A_3$  sztoichiometriai együtthatója reaktánsként rendre 1,1,0 produktumként pedig rendre 0,2,1.

Az (1) általános kémiai reakció jelölésével a *reakciósebesség* definíciója:

$$v(t) = \frac{1}{v_j^+ - v_j^-} \frac{d}{dt} c_j(t)$$

hol  $c_j(t)$  az  $A_j$  moláris koncentrációját jelöli a  $t$  időpontban. E definíció szerint a  $v(t)$  - a reakcióban érvényesülő sztöchiometria miatt - független a  $j$  indextől, azaz bármelyik anyagfajta koncentrációváltozásával mérjük is, mindig ugyanazt az értéket kapjuk. Az



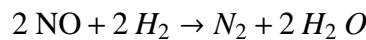
reakcióban például

$$v(t) = -\frac{d}{dt} c_1(t) = -\frac{1}{2} \frac{d}{dt} c_2(t) = \frac{1}{3} \frac{d}{dt} c_3(t)$$

A kísérleti eredményekből származtatott sebesség-koncentráció függést leíró egyenletet *empirikus sebességi egyenletnek* nevezzük. Pontosabban: a sebességi egyenlet olyan kísérletileg meghatározott egyenlet, amely a reakciósebesség és az összes jelenlévő részecske koncentrációja közötti összefüggést írja le. A sebességi egyenletnek sokféle alakja lehet, központi szerepe van azonban a

$$v(t) = k \prod_j (c_j(t))^{\alpha_j}$$

sebességi egyenletnek, ahol  $c_j(t)$  a  $j$ -edik reaktáns koncentrációja a  $t$  időpontban,  $k$  a *sebességi együttható*,  $\alpha_j$  pedig a reakció  $A_j$  reaktánsra vonatkozó *részrendje*. Az  $\alpha_j$  kitevők összege a reakció *bruttó rendje*. Például a



sztöchiometriai egyenletű reakció sebességi egyenlete:

$$v = k(c_{\text{NO}}(t))^2 c_{\text{H}_2}(t)$$

A reakció NO-ra és H<sub>2</sub>-ra vonatkozó részrendje rendre 2 és 1, a reakció bruttó rendje pedig 3. Ez egyúttal azt is mutatja, hogy a reakció sztöchiometriai egyenletében szereplő együtthatók nem mindig egyeznek meg a sebességi egyenlet megfelelő kitevőivel, azaz a megfelelő részrendekkel.

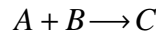
A sebességi egyenlet legáltalánosabb gyakorlati alkalmazása, hogy ismeretében a reakciósebességet kiszámíthatjuk bármilyen összetételű reakcióelegy esetében; emellett azt is meghatározhatjuk, hogy milyen lesz a reakcióelegy összetétele egy későbbi időpontban.

Ezen dolgozatban nem írok részletesen arról, hogyan lehet meghatározni a sebességi egyenletben lévő részrendeket, azonban többféle módszer létezik arra, hogy a kísérleti adatokból hogyan lehet ezeket meghatározni. Ilyen módszerek:

- van't Hoff-féle ábrázolás
- kezdeti sebességek módszere
- pszeudo-zérus rendek módszere
- felezési idők módszere
- hibanégyzetösszeg-függvény módszere

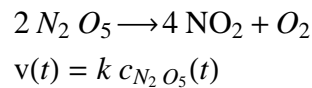
A legtöbb reakció egymást követő lépésekben játszódik le, ezeket *elemi reakcióknak*

nevezzük. Elemi reakció esetében például az

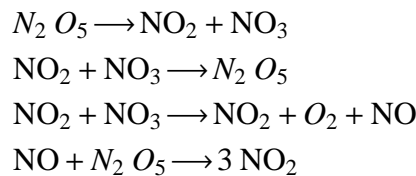


reakció nem csupán a sztöchiometriai viszonyokat jelenti, hanem a tényleges molekuláris történet is: vagyis 1 darab A részecske és 1 darab B részecske találkozott és ennek eredményeképp 1 darab C részecskévé alakultak át. *Összetett reakciók* elemi reakciókból tevődnek össze - azonban sokszor előfordul, hogy egy összetett reakció kielégítően jellemezhető egyetlen "bruttó" reakció- és sebességi egyenlettel. Ezen esetekben a ránézésre egyszerű reakciók igazából több, egymás utáni elemi reakció lejátszódásának eredményeképp jönnek létre. Az összetett reakciót előállító elemi reakciók összességét *mechanizmusnak* nevezzük.

Tekintsük példaként az  $N_2 O_5$  gázfázisú bomlását, amelynek kísérletileg tapasztalt bruttó reakcióegyenlete és sebességi egyenlete:



Azonban ennek a reakciónak az Ogg által javasolt mechanizmusa:



Az elemi reakciók sebessége mindig leírható a (*kinetikai*) *tömeghatás törvényével*, azaz a

$$v(t) = k \prod_j (c_j(t))^{v_j^-}$$

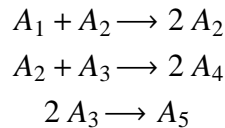
formulával, ahol  $k$  a sebességi együttható,  $c_j(t)$  a  $j$ -edik reaktáns koncentrációja a  $t$  időpontban,  $v_j^-$  ugyanezen reaktáns sztöchiometriai együtthatója a reakcióegyenletben. A reagáló részecskék számát tekintve beszélünk unimolekulás (1 részecske), bimolekulás (2 részecske), trimolekulás (3 részecske), stb. elemi reakciókról. (A háromnál több részecske egyidejű találkozása gyakorlatilag sosem következik be.)

Tételezzük fel, hogy ismerjük a vizsgált rendszerben lejátszódó reakciók sztöchiometriai illetve sebességi egyenleteit. A rendszert alkotó anyagfajták koncentrációinak időbeli változását a *kinetikai differenciálegyenletek* felírásával és megoldásával adhatjuk meg. Általánosságban az  $A_i$  anyagfajta  $c_i$  moláris koncentrációjára vonatkozó kinetikai differenciálegyenlet a következő:

$$\frac{d}{dt} c_i(t) = \sum_r (v_{i,r}^+ - v_{i,r}^-) v_r(t) = \sum_r (v_{i,r}^+ - v_{i,r}^-) k_r \prod_j (c_j(t))^{v_{j,r}^-}; \quad i = 1, 2, \dots$$

ahol  $v_{i,r}^+$  és  $v_{i,r}^-$  a  $i$ -edik anyagfajta (azaz  $A_i$ ) sztöchiometriai együtthatói az (1) szerint felírt  $r$ -edik reakcióban,  $c_j(t)$  az  $j$ -edik anyagfajta koncentráció-időfüggvénye,  $k_r$  az  $r$ -edik reakció sebességi együtthatója. Az egyes anyagfajtákra vonatkozó egyenletek összessége differenciálegyenlet-rendszert alkot.

Például az

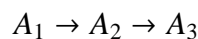


rendszerhez tartozó kinetikai differenciálegyenlet a következő (felhasználva, hogy a rendszerben lévő reakciók elemi reakciók):

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} c_1(t) &= -v_1(t) = -k_1 c_1(t) c_2(t) \\ \frac{d}{dt} c_2(t) &= v_1(t) - v_2(t) = k_1 c_1(t) c_2(t) - k_2 c_2(t) c_3(t) \\ \frac{d}{dt} c_3(t) &= -v_2(t) - 2 v_3(t) = -k_2 c_2(t) c_3(t) - 2 k_3 (c_3(t))^2 \\ \frac{d}{dt} c_4(t) &= 2 v_2(t) = 2 k_2 c_2(t) c_3(t) \\ \frac{d}{dt} c_5(t) &= v_3(t) = k_3 (c_3(t))^2\end{aligned}$$

A kinetikai differenciálegyenlet-rendszernek (matematikai értelemben) sok megoldása lehet. Bennünket azok a megoldások érdekelnek, amelyek a kísérlet kezdetén, vagyis a  $t = 0$  pillanatban az általunk előre megadott kezdeti értékeket veszi fel vagy másképp: eleget tesznek az általunk előre megállapított kezdeti feltételeknek. Tehát bennünket a kinetikai differenciálegyenlet-rendszer és a hozzá tartozó kezdeti értékek által meghatározott kezdetiérték probléma megoldása érdekel.

*Példa:* A részben tárgyalt fogalmak szemléltetésére tekintsük a következő egyszerű reakciótípust:



Ez egy sorozatos (másnéven konszekutív) reakció prototípusa. Ha felírjuk a kinetikai differenciálegyenleteket:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt} c_1(t) &= -k_1 c_1(t) \\ \frac{d}{dt} c_2(t) &= k_1 c_1(t) - k_2 c_2(t) \\ \frac{d}{dt} c_3(t) &= k_2 c_2(t)\end{aligned}$$

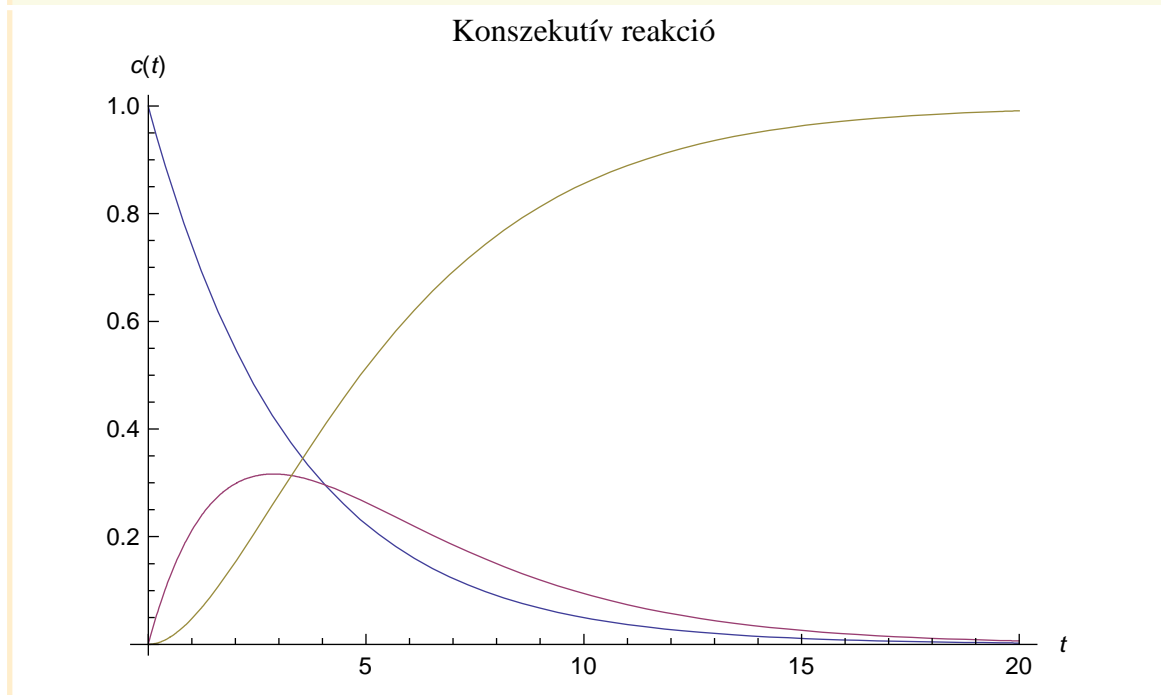
Látjuk, hogy az  $A_1$  anyagfajta a reakcióban elreagál, vagyis a mennyisége fokozatosan csökken; az  $A_3$  anyagfajta folyamatosan termelődik, így mennyisége fokozatosan nő. Az  $A_2$  anyagfajta, ami a reakcióban átmenetileg képződik, köztiterméknek nevezzük. A koncentráció-idő görbékből kiderül, hogy a köztitermék mennyiség kezdetben nő, majd egy maximális koncentráció után szigorúan csökken. Ez összhangban van sejtésünkkel: a kiindulási anyag folyamatosan a közti terméké alakul, majd a közti termékből a végső termék keletkezik. Attól függően, hogy a két reakció sebessége között milyen eltérés van, a köztes anyag mennyisége a kiindulási anyag elfogyása után már csak csökken, így valamilyen időpillanatban elér egy legnagyobb mennyiséget. A szemléltetés kedvéért konkrét kezdeti adatokat és sebességi együtthatókat adunk meg ( $c_1(0) = 1$ ,  $c_2(0) = c_3(0) = 0$ ,  $k_1 = 0.3$ ,  $k_2 = 0.4$ )

```
spec = {c1[t], c2[t], c3[t]} /. NDSolve[
  {c1'[t] == -0.3 c1[t], c2'[t] == 0.3 c1[t] - 0.4 c2[t], c3'[t] == 0.4 c2[t],
```

```

c1[0] == 1, c2[0] == 0, c3[0] == 0}, {c1[t], c2[t], c3[t]}, {t, 0, 20}};
Plot[spec, {t, 0, 20}, AxesLabel -> {t, c[t]},
PlotLabel -> Text["Konszekutív reakció"]

```



## 1.2. Matematikai formalizmus: a formális reakciókinetika

Ennek a résznek a célja, hogy definiáljuk a formális kémiai reakciót; ehhez előbb a formális kémiai mechanizmus elméletét kell precízen kidolgoznunk.

Vizsgálatunk tárgya a *formális (kémiai) reakció*. A következőkben a szemünk előtt a következő kép legyen: tekintünk egy jól kevert edényt (lombikot, reaktort, élőlényt) állandó térfogaton, hőmérsékleten és nyomáson. Ebben az edényben véges sokféle anyagfajta van: ezek alapvetően két csoportra oszthatók. Azok a reakciópartnerek, amelyek koncentrációja időtől független (ezek lehetnek nagymennyiségben beáramló anyagok vagy oldószerek), ezeket *külső komponenseknek* nevezzük (a későbbiek során sokat használt angol elnevezés az *external species*). A többi anyagfajta (molekulák, ionok, gyökök) a *belső komponens*. Az anyagfajták között (*reakció*)lépések mennek végbe, amelyek következtében az anyagfajta mennyisége az idő folyamán megváltozik. Érdeklődésünk középpontjában a *kémiai anyagfajta mennyiségének időbeli megváltozása* áll.

*Formális (kémiai) mechanizmusnak* egy  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  rendezett négyest fogunk nevezni, ahol:

(i)  $\mathcal{M}$  és  $\mathcal{R}$ , egy  $M$ , illetve  $R$  elemű halmaz ( $M, R \in \mathbb{N}$ ),  $\mathcal{R} := \{1, 2, \dots, R\}$ , az  $\mathcal{M}$  halmaz pedig  $\mathcal{R}$ -től diszjunkt és elemeit  $X_1, X_2, \dots, X_M$  jelöli.

(ii)  $\alpha$  és  $\beta$   $M \times R$ -es, nemnegatív, egész elemű mátrixok (elemeik a *sztoichiometriai együtthatók*), amelyekre teljesül, hogy:

(a) minden  $r \in \mathcal{R}$ , esetén az  $\alpha_r \neq \beta_r$

(b) ha  $\alpha_r = \alpha_{r'}$  és  $\beta_r = \beta_{r'}$ , akkor  $r = r'$



(c) minden  $m \in \mathcal{M}$  esetén létezik  $r \in \mathcal{R}$ , amellyel  $\alpha_{m,r} \neq 0$  vagy  $\beta_{m,r} \neq 0$ .

Az  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  formális mechanizmust így szokás ábrázolni:

$$\sum_{m=1}^M \alpha_{m,r} X_m \longrightarrow \sum_{m=1}^M \beta_{m,r} X_m ; r \in \mathcal{R} \quad (2)$$

és (2)  $r$ -edik elemére úgy hivatkozunk, mint  $r$ -edik reakciólépés. Az  $\mathcal{M}$  halmaz  $X_m \in \mathcal{M}$  elemére úgy hivatkozunk, mint az  $m$ -edik (formális kémiai) anyagfajtára (ez a belső komponens).

A definíció (ii) (a) pontjában szereplő feltétel kifejezi azt, amit egy reakciótól elvárunk: minden reakciólépésnek van valamilyen hatása az anyagfajtára. Egyszerű következmény, hogy minden reakció esetén van olyan anyagfajta, amely részt vesz a reakcióban, azaz

$$\forall r \in \mathcal{R}, \exists m \in \mathcal{M} : \alpha_{m,r} \neq 0 \vee \beta_{m,r} \neq 0.$$

A definíció (ii) (b) pontjában megfogalmazott követelmény szerint a sztöchiometriai együtthatók egyértelműen meghatározzák a reakciólépést.

A definíció (ii) (c) pontja szerint pedig minden anyagfajta esetén van olyan reakciólépés, amelyben (formális kémiai) anyagfajtaként részt vesz.

Az (2) formális mechanizmusban az  $r$ -edik lépés megfordítható (reverzibilis), ha a formális mechanizmusban szerepel a

$$\sum_{m=1}^M \alpha_{m,r} X_m \longleftarrow \sum_{m=1}^M \beta_{m,r} X_m ; r \in \mathcal{R}$$

lépés is. Egy reverzibilis mechanizmusban minden reakciólépés reverzibilis.

Definiáljuk a  $\gamma := \beta - \alpha$  mátrixot: ennek  $\gamma_r$ ,  $r \in \mathcal{R}$  oszlopait reakcióvektoroknak nevezzük. Az oszlopok által generált lineáris teret sztöchiometriai térnek nevezzük és  $S_\gamma$ -val jelöljük; a sztöchiometriai tér dimenzióját a következőkben  $s$ -sel fogjuk jelölni. Lineáris algebrai ismereteink alapján tudjuk, hogy az  $s$  megegyezik a  $\gamma$  mátrix rangjával. Tetszőleges  $x_0 \in (\mathbb{R}_0^+)^M$  pont esetén az  $(x_0 + S_\gamma) \cap (\mathbb{R}_0^+)^M$  halmaz neve: az  $x_0$ -hoz tartozó reakciószimplex.

Az  $r$ -edik reakciólépés bal és jobb oldalán található formális lineáris kombinációkat komplexeknek nevezzük: a bal oldalon lévőket reaktáns komplexeknek, a jobb oldalon lévőket produktum komplexeknek. A komplexeknek megfelelő  $\alpha_r$ ,  $r \in \mathcal{R}$  vektorokat reaktáns komplex vektoroknak, míg a megfelelő  $\beta_r$ ,  $r \in \mathcal{R}$  vektorokat produktum komplex vektoroknak nevezzük. Ha egy komplex a nullvektor, akkor a megfelelő komplexet üres komplexnek nevezzük, ennek jele:  $\emptyset$ . Komplexek halmazának nevezzük a  $\mathcal{K} = \{y_1, y_2, \dots, y_n\}$  halmazt, amelynek elemei páronként különböző reaktáns- és produktum komplex vektorok. A  $\mathcal{K}$  elemszámát a következőkben  $n$ -nel fogjuk jelölni.

Az  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  formális mechanizmus konzervatív, ha

$$\exists \rho \in (\mathbb{R}^+)^M : \rho^T \gamma = \mathbf{0}^T$$

Matematikailag a definíció a következőt jelenti: van olyan  $\rho$  vektor, amely merőleges az összes reakcióvektorra, vagyis létezik  $\rho \in S_\gamma^\perp$ .

*Kémiai szempontból* a definíció a következőt mondja: egy konzervatív formális mechanizmus esetén van olyan komponensstόμεgekből álló vektor ( $\rho$ ), amely esetén minden reakcióban a tömegváltozás 0. Ez pedig pont azt fejezi ki, hogy a konzervatív mechanizmusban érvényesül a tömegmegmaradás törvénye. A külső komponenseket nem tartalmazó, valóságos kémiai rendszerek teljesítik ezt a feltételt.

(*Formális kémiai*) *reakciónak* egy  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta, w \rangle$  rendezett ötöst nevezünk, ahol  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  egy formális mechanizmus,  $w$  pedig egy  $\mathbb{R}^M$  elemeihez  $\mathbb{R}^R$  bizonyos elemeit rendelő (folytonosan differenciálható) függvény. Azt mondjuk, hogy a  $w$  kinetika *tömeghatás típusú (mass type)*, ha léteznek olyan  $k_1, k_2, \dots, k_R$  pozitív valós számok, amelyekkel tetszőleges  $c \in \mathbb{R}^M$  mellett fennáll, hogy

$$w_r(c) = k_r \prod_{p=1}^M c_p^{\alpha_{p,r}}, \quad r = 1, 2, \dots, R$$

Ez a  $w$  függvény formalizálja a tömeghatás törvényét, vagyis - az  $r$ -edik reakciót tekintve -  $w_r(c)$  a reakciósebesség,  $k_r$  a - korábban már definiált - sebességi együttható,  $\alpha_{p,r}$  a  $p$ -edik anyagfajta sztöchiometriai együtthatója,  $c_p$  pedig a  $p$ -edik anyagfajta koncentrációja.

A továbbiakban *kizárólag* tömeghatás típusú kinetikákkal fogunk foglalkozni. A (2) formális mechanizmus szokásos *folytonos idejű, folytonos állapotterű, determinisztikus* (szakirodalomban *CCD*, amely a *continous, continous and deterministic* rövidítése) *modelljén* az alábbi differenciálegyenlet-rendszert értjük:

$$\frac{d}{dt} c_m(t) = \sum_{r=1}^R (\beta_{m,r} - \alpha_{m,r}) w_r(c(t)) = \sum_{r=1}^R (\beta_{m,r} - \alpha_{m,r}) k_r \prod_{k=1}^M c_k^{\alpha_{k,r}}(t), \quad (3)$$

$$m = 1, 2, \dots, M$$

ahol  $c_m(t)$  az  $m$ -edik formális kémiai anyagfajta koncentrációváltozásának időfüggvénye. Azt is szokás mondani, hogy ez a (2) formális reakció *indukált kinetikai differenciálegyenlete*. Matematikai szempontból ez egy autonóm, polinomiális differenciálegyenlet. Felvetődhet a kérdés: vajon minden autonóm, polinomiális egyenlet indukálható összetett kémiai reakcióval? (Ha indukálható, akkor nevezhetjük *kinetikainak*.) A válasz nem. Ahhoz, hogy lássuk a szükséges és elégséges feltételt arra, hogy egy polinomiális egyenletrendszer mikor kinetikai, tekintsük a Lorenz-egyenlet példáját:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} x(t) &= \sigma (y(t) - x(t)) \\ \frac{d}{dt} y(t) &= r x(t) - y(t) - x(t) z(t) \\ \frac{d}{dt} z(t) &= -bz(t) + x(t) y(t) \end{aligned}$$

ahol  $\sigma$ ,  $r$  és  $b$  pozitív állandók. Ebben az egyenletben a  $-x(t) z(t)$  tag azt fejezi ki, hogy az  $y$  csökken egy olyan folyamatban, amelyben nem vesz részt. Ilyen tag nem szerepelhet kinetikai egyenletben. Belátható, hogy ha ilyen tag nem szerepel egy autonóm, polinomiális differenciálegyenletben, akkor az kinetikai. Ezt az irodalomban úgy mondják, hogy egy polinomiális egyenlet pontosan akkor kinetikai, ha nem tartalmaz *negatív kereszthatást*.

*Állítás:* Ha  $c$  a (3) differenciálegyenlet megoldása a  $c(0) = c_0 \in (\mathbb{R}^+)^M$  kezdeti feltétel

mellett, akkor minden  $t \in D_c \cap \mathbb{R}_0^+$  esetén  $c(t) \in (\mathbb{R}^+)^M$ .

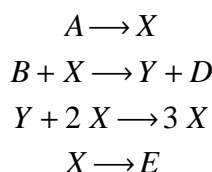
*Állítás:* Ha  $c$  a (3) differenciálegyenlet megoldása a  $c(0) = c_0 \in (\mathbb{R}_0^+)^M$  kezdeti feltétel mellett, akkor minden  $t \in D_c \cap \mathbb{R}_0^+$  esetén  $c(t) \in (\mathbb{R}_0^+)^M$ .

Ez előző két állítás kifejezi, hogy a tömeghatás kinetikájú differenciálegyenlet rendelkezik azzal a tulajdonsággal, ami jól modellezi a koncentrációváltozást formális reakciókban: tehát a modell kizárja a negatív koncentrációértékeket. Látjuk, hogy ez a tulajdonság nem egy fizikai feltevés, hanem a modell alakjából származó matematikai következmény. Erre az eredményre támaszkodva már nem megszorítása az általánosságoknak, ha kiinduláskor feltesszük, hogy a kinetika értelmezési tartománya az első ortáns.

### 1.3. Egy konkrét példa

Az előző részben definiált fogalmakat, jelöléseket most egy konkrét példán keresztül szemléltetem.

Tekintsük a következő kémiai rendszert:



Ez a *Brüsszelátor-modell*, ami az oszcilláló kémiai reakciók során jelentős állomásnak bizonyult; a modellt két brüsszeli kutató, Prigogine és Lefever alkotta meg, nevét a kutatóegyetem székhelye után kapta. Ezen a modellen mutatjuk be az előzőekben megalkotott elméletet. A modellben az  $X$  és az  $Y$  belső komponensek, az  $A$ ,  $B$ ,  $D$  és  $E$  anyagok külső komponensek. Tehát a belső komponensek száma  $M = 2$ . A reakciók száma  $R = 4$ .

$$\begin{aligned} M &= 2 \\ R &= 4 \end{aligned}$$

A formális kémiai mechanizmus  $\alpha$  és  $\beta$  mátrixa a következő:

$$\begin{aligned} \alpha &= \{\{0, 1, 2, 1\}, \{0, 0, 1, 0\}\}; \\ \beta &= \{\{1, 0, 3, 0\}, \{0, 1, 0, 0\}\}; \\ \text{MatrixForm}[\alpha] \\ \text{MatrixForm}[\beta] \end{aligned}$$

$$\begin{pmatrix} 0 & 1 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 3 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

A reakcióvektorok mátrixát ( $\gamma$ ) a két mátrix különbségeként kapjuk meg:

$$\begin{aligned} \gamma &= \beta - \alpha; \\ \text{MatrixForm}[\gamma] \end{aligned}$$

A  $\gamma$  mátrix oszlopai által generált sztöchiometriai tér dimenzióját megkapjuk a mátrix rangjának meghatározásával; sztöchiometriai tér dimenziója  $s = 2$ :

```
MatrixRank[ $\gamma$ ]
```

```
2
```

Láthatjuk, hogy a fenti kémiai rendszer nem konzervatív, mivel a sztöchiometriai tér dimenziója megegyezik  $(\mathbb{R}^+)^M$ , vagyis  $(\mathbb{R}^+)^2$  dimenziójával. A komplexek halmaza a következő:

```
K = {"A", "X", "B+X", "Y+D", "Y+2X", "3X", "E"}
```

A komplexek halmazának elemszáma:  $n = 7$ .

```
Length[K]
```

```
7
```

A modellhez tartozó indukált kinetikai differenciálegyenlet-rendszer ( $c_1$  jelöli  $X$  koncentrációját,  $c_2$  jelöli  $Y$  koncentrációját, a külső komponensek koncentrációját állandónak tekintjük):

```
Table[
```

```
Sum[ $\gamma[[i]][r] * k_r * Product[(c_m[t])^{(\alpha[[m]][r])}, \{m, 1, M\}], \{r, 1, R\}],$ 
```

```
{i, 1, M}]
```

```
{ $k_1 - k_2 c_1[t] - k_4 c_1[t] + k_3 c_1[t]^2 c_2[t], k_2 c_1[t] - k_3 c_1[t]^2 c_2[t]}$ }
```

## 1.4. A QT-tulajdonság

Ebben a részben az indukált kinetikai differenciálegyenlettel kapcsolatos fontos fogalmak kerülnek elő. A rész célja, hogy megfogalmazzuk a  $QT$ -tulajdonságot, amellyel a későbbiekben sokat fogunk foglalkozni.

Az első igazi, kémiai kinetikai vizsgálatok óta teljesen általános tapasztalat volt, hogy a kémiai reakciók a kezdeti állapotból a végső állapotig monoton módon játszódnak le az időben. Ez precízebben azt jelenti, hogy szinte minden esetben azt találták, hogy a kiindulási anyagok koncentrációja fokozatosan csökkent, a végtermékek koncentrációja fokozatosan nőtt, míg a közttermékek koncentrációja (ha egyáltalán mérték a közbülső termékek koncentrációját) pontosan egy szélsőértéket, természetesen maximumot mutatott az időben (ahogy láttuk az 1.1 részben bemutatott konszekutív reakció esetén). Szórványosan találunk olyan észleléseket, amikor periodikus viselkedést tapasztaltak, de

ezt sokáig inkább csak "kísérleti műterméknek" gondolták. Nem célja a dolgozatnak, hogy a periodikus viselkedést mutató, több szélsőértékkel rendelkező, ún. egzotikus kémiai jelenségekkel foglalkozzon. Azt, hogy az egyes anyagfajták hogyan viselkednek a reakció során, az indukált kinetikai differenciálegyenlet egyensúlyi pontjainak és ezek stabilitásának vizsgálatával tárgyaljuk.

Az  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta, w \rangle$  formális kémiai reakcióhoz tartozó (3) indukált kinetikai differenciálegyenlet *egyensúlyi pontjait* (vagy *stacionárius pontjait*) a

$$\sum_{r=1}^R (\beta_{m,r} - \alpha_{m,r}) k_r \prod_{k=1}^M c_k^{\alpha_{k,r}}(t) = 0, \quad m = 1, 2, \dots, M$$

egyenletrendszer megoldásával kapjuk. Sok helyen a stacionárius jelző használják, hogy termodinamikai szempontból ne okozzon félreértést.

A bennünket körülvevő rendszerek jelentős része stacionáriusnak, vagyis időtől független állapotúnak tekinthető. Valamely rendszer stacionárius állapota akkor lehet tartós, ha a rendszer képes arra, hogy a kívülről érkező, zavaró hatásokat kiegyenlítse. A zavaró hatások után visszaálló stacionárius állapotot a mindennapos szóhasználat szerint stabilisnak nevezzük; az e tulajdonsággal nem bíró stacionárius állapotot pedig instabilisnak. A differenciálegyenletekkel leírható rendszerekben ezen egyensúlyi pontok stabilitása vagy instabilitása nagymértékben meghatározza a rendszer sajátosságait. A stabilitás vizsgálatára leggyakrabban alkalmazott matematikai elméletet A. M. Ljapunov dolgozta ki, ennek elemeit ismertetem.

A (3) indukált kinetikai differenciálegyenlet  $x$  egyensúlyi pontját *stabilisnak* nevezzük, ha tetszőleges  $U$  környezetéhez létezik olyan  $U_1 \subset U$  környezete, hogy az  $U_1$  halmaz pontjaiból induló megoldások minden  $t > 0$  értékre értelmezve vannak, s teljes értékűségükkel az  $U$  halmazban fekszenek.

Ha  $U$  megválasztható úgy, hogy az előbbi sajátosságok mellett  $t \rightarrow \infty$  esetén  $c(t) \rightarrow x$  is teljesüljön, akkor az  $x$  pontot *aszimptotikusan stabilisnak* nevezzük.

A nemstabilis  $x$  egyensúlyi pontot *instabilisnak* mondjuk. Az instabilis pontnak tehát van olyan  $U$  környezete, hogy bárhogy is választjuk az  $U_1$  környezetet, mindig találunk olyan  $U_1$ -ből induló trajektóriát (a rendszer megoldását szemléltető fázis térbeli görbét, amelyen a növekvő értékek esetén a mozgásirányt is feltüntetjük), amely nincs teljesen  $U$ -ban.

A következő példában szemléltetjük, mit jelentenek a fenti definíciók.

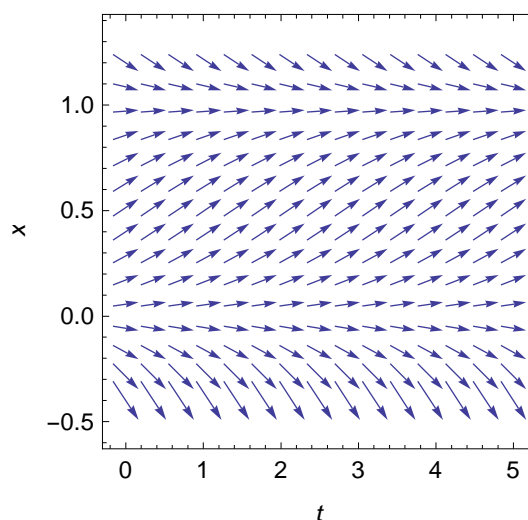
*Példa:* Tekintsük a következő differenciálegyenletet (ún. logisztikus egyenlet):

$$x' = x(1 - x)$$

A differenciálegyenlet egyensúlyi pontjait az  $x(1 - x) = 0$  egyenlet megoldásaival kapjuk:  $x_1 = 0$  és  $x_2 = 1$ . Be lehet bizonyítani, hogy az  $x_1$  instabilis, az  $x_0$  aszimptotikusan stabilis egyensúlyi pont. Szemléltetésként nézzük meg az iránymezőt:

```
VectorPlot[{1, x(1 - x)}, {t, 0, 5},
```

```
{x, -.4, 1.2}, ImageSize -> {200, 200}, FrameLabel -> {t, x}]
```



Láthatjuk, hogy az aszimptotikusan stabilis egyensúlyi pont körül indított megoldás egy idő után a pont körül stabilizálódik. Valójában a legegyszerűbb viselkedés, amit egy reakció mutathat, hogy egy kezdeti, átmeneti fázis után minden koncentráció egy konkrét értékhez tart - ezt steady state koncentrációnak szokás hívni. Ez az egyensúlyi koncentráció független a kezdeti koncentrációktól például, ha az *aszimptotikusan stabilis*.

M. Feinberg, F. Horn és R. Jackson a matematikai reakciókinetika úttörői voltak; több cikket kiadtak, melyek során olyan eredményeket kaptak, amelyek párhuzamba állíthatók a fizikai termodinamika eredményeivel; ennek kapcsán fogalmazták meg a kvázi-termodinamikus (*quasi-thermodynamic, röviden QT-tulajdonság*) viselkedést tömeghatás típusú kémiai rendszerekben:

*QT-tulajdonság:* Minden pozitív reakciószimplex pontosan egy egyensúlyi pontot tartalmaz; minden egyensúlyi pont a saját reakciószimplexében aszimptotikusan stabilis. Az indukált kinetikai differenciálegyenletnek nincs periodikus megoldása az  $(\mathbb{R}^+)^M$  pozitív

ortánsában (kivéve a  $c(t) \equiv$  konstans triviális megoldás).

## 2. Az FHJ-gráf

### 2.1. Gráfelméleti alapok

Egy  $G$  *irányítatlan gráf* alatt egy  $(\mathcal{V}, \mathcal{E}, \mathbb{I})$  hármast értünk, ahol  $\mathcal{V}$  egy véges halmaz, elemei a *csúcsok*;  $\mathcal{E}$  a csúcsok rendezetlen párjainak halmaza, elemei az *élek*;  $\mathbb{I}$  egy reláció  $\mathcal{V} \times \mathcal{E}$ -n, ezt *illeszkedési reláció*nak nevezzük. Azt mondjuk, ha  $x \in \mathcal{V}$ ,  $e \in \mathcal{E}$  és  $x \mathbb{I} e$ , akkor  $x$  *illeszkedik* az  $e$ -re vagy  $e$  *illeszkedik* az  $x$ -re. Az egy élre illeszkedő csúcsokat *szomszédos csúcsoknak* nevezzük. *Sétának* nevezzük csúcsok egy olyan  $v_0, v_1, \dots, v_k$  sorozatát, ahol a sorozat bármely két egymást követő tagja szomszédos csúcs (a sorozat tagjai nem feltétlenül különbözőek): a  $v_0$  csúcs a séta *kezdőpontja*, a  $k \in \mathbb{N}_0$  a séta *hossza*. Legyen  $u, v \in \mathcal{V}$ . Azt mondjuk, hogy  $u$ -ból *elérhető* (irányítatlan értelemben)  $v$ , ha létezik  $u$ -ból  $v$ -be vezető séta. Ez a reláció, a később irányított gráfoknál előforduló elérhetőség relációhoz hasonlóan ekvivalenciareláció; az ehhez tartozó osztályozásból kapott osztályokat *összefüggő komponenseknek* nevezzük.

Egy  $G$  *irányított gráf* alatt egy  $(\mathcal{V}, \vec{\mathcal{E}})$  párt értünk, ahol  $\mathcal{V}$  egy véges halmaz, elemei a *csúcsok*;  $\vec{\mathcal{E}}$  a csúcsok rendezett párjainak halmaza, elemei az *irányított élek*. Azt mondjuk egy  $(u, v) \in \vec{\mathcal{E}}$  él esetén, hogy  $u$ -ból indul és  $v$ -be megy. Egy  $(u, v) \in \vec{\mathcal{E}}$  él *hurokél*, ha  $u = v$ . Egy  $u$ -ból  $v$ -be vezető *irányított út*  $G$ -ben egy olyan  $v_0, v_1, \dots, v_k$  sorozat, ahol  $u = v_0$ ,  $v = v_k$ ,  $v_i \neq v_j$ , ha  $i \neq j$ , továbbá  $u = v = v_0$  vagy  $\forall i \in \{1, 2, \dots, k\}$  esetén  $(v_{i-1}, v_i) \in \vec{\mathcal{E}}$ : ekkor a  $k \in \mathbb{N}_0$  az út *hossza*. Azt mondjuk, hogy  $u$ -ból *elérhető*  $v$  (vagyis  $u \sim v$ ), ha létezik  $u$ -ból  $v$ -be vezető és  $v$ -ből  $u$ -ba vezető irányított út. A  $\sim$  reláció ekvivalenciareláció: a  $\sim$  reláció által definiált ekvivalenciaosztályokat a  $G$  gráf *erősen összefüggő komponenseinek* nevezzük. A  $G$  gráf *gyengén összefüggő komponenseinek* az irányítás eltávolításával kapott irányítatlan gráf összefüggő komponenseit nevezzük

### 2.2. Relációk a komplexek halmazán

Legyen egy formális kémiai mechanizmusban szereplő komplexek halmaza  $\mathcal{K}$ . Az 1.2 rész jelöléseit használva fogalmazzuk meg a következő relációkat  $\mathcal{K} \times \mathcal{K}$ -n. (A jelölések és elnevezések a [H1] cikkből származnak.)

Az "elreagál" ( $\rightarrow$ ) reláció a következőképp definiálható:



$y_i \rightarrow y_j$ , ha  $i = j$  vagy  $k_{i,j} > 0$ , ahol  $k_{i,j}$  a  $y_i \rightarrow y_j$  reakció sebességi együtthatója.

A ( $\rightarrow$ ) reláció hasonló a kémiai reakcióegyenletekben használt relációhoz; kivéve, hogy a ( $\rightarrow$ ) reláció reflexív tulajdonsággal is rendelkezik.

A ( $\Rightarrow$ ) relációban áll két komplex ([F] jegyzetben használt kifejezés: *véglegesen elreagál*):

$y_i \Rightarrow y_j$ , ha létezik olyan  $y_{i_1}, y_{i_2}, \dots, y_{i_\alpha}$  komplexekből álló sorozat, melyre

$$y_i = y_{i_1} \rightarrow y_{i_2} \rightarrow \dots \rightarrow y_{i_\alpha} = y_j.$$

A ( $\leftrightarrow$ ) relációban áll két komplex ([F] jegyzetbeli terminológia: *közvetlen láncolt*):

$$y_i \leftrightarrow y_j, \text{ ha } y_i \rightarrow y_j \text{ vagy } y_i \leftarrow y_j.$$

A ( $\equiv$ ) relációban áll két komplex ([F] jegyzetben: *láncolt*):

$y_i \equiv y_j$ , ha létezik olyan  $y_{i_1}, y_{i_2}, \dots, y_{i_\alpha}$  komplexekből álló sorozat, melyre

$$y_i = y_{i_1} \leftrightarrow y_{i_2} \leftrightarrow \dots \leftrightarrow y_{i_\alpha} = y_j.$$

*Állítás:* A ( $\equiv$ ) ekvivalenciareláció.

A ( $\equiv$ ) reláció által meghatározott ekvivalenciaosztályokat a formális kémiai mechanizmus *láncosztályainak* nevezzük és  $L_1, L_2, \dots, L_l$ -lel jelöljük.

A formális kémiai reakció *megfordítható*, ha a ( $\rightarrow$ ) reláció szimmetrikus, azaz  $y_i \rightarrow y_j$  esetén  $y_i \leftarrow y_j$ .

A formális kémiai reakció *gyengén megfordítható*, ha a ( $\Rightarrow$ ) reláció szimmetrikus, azaz  $y_i \Rightarrow y_j$  esetén  $y_i \Leftarrow y_j$ .

## 2.3. Az FHJ-gráf

Az ( $\rightarrow$ ) reláció a komplexek halmazán felfogható egy irányított gráfként, ahol a csúcsok a komplexek, az irányított él pedig az "elreagál" reláció. Pontosabban: a *Feinberg-Horn-Jackson-gráf* (röviden: *FHJ-gráf*) egy olyan irányított gráf, amely a következőképpen definiálható egy adott formális kémiai mechanizmus esetén:

(a) Az irányított gráf csúcsait megfeleltetjük a formális kémiai mechanizmusban résztvevő reaktáns- és produktum komplexeknek.

(b) Egy  $y_i$  komplexből irányított él indul és egy  $y_j$  komplexbe megy pontosan akkor, ha

$$y_i \rightarrow y_j \text{ és } i \neq j.$$

Bár a FHJ-gráf az ( $\rightarrow$ ) reláció gráfja, azonban a reláció reflexív tulajdonságát nem őrzi meg, mivel kizárja a hurokéleket (amelyeket a komplexek önmagukkal vett relációi okozná-

nak). Ebben a formában már valóban a vegyészek által a reakcióegyenletek felírására használt gráfot kapjuk; a kémiai reakciókban a csúcsok helyébe a komplexek képletét használják (például:  $\text{HCl} + \text{NaOH}$ ). A 2.2 részben tárgyalt további relációkat mostmár a 2.1 rész terminológiájával lehet tárgyalni.

A komplexek halmazán látott ( $\Rightarrow$ ) reláció az FHJ-gráfban az elérhetőség fogalmával ekvivalens, azaz:  $y_i \Rightarrow y_j$  pontosan akkor, ha az  $y_i$  komplexből elérhető az  $y_j$  komplex. Két komplex ( $\equiv$ ) relációban áll, ha a gráfban a komplexek megegyeznek vagy a gráf irányításának elhagyásával kapott irányítatlan gráfban létezik közöttük út. Pontosabban:  $y_i \equiv y_j$  akkor és csak akkor, ha  $i = j$  vagy  $y_i$  komplexből (irányítatlan értelemben) elérhető az  $y_j$  komplex. Vagyis a 2.2 részben definiált láncosztályok az FHJ-gráfban lévő gyengén összefüggő komponensek. Emellett a formális kémiai mechanizmus gyengén megfordítható pontosan akkor, ha a láncosztályok az erősen összefüggő komponensek. Más szóval: egy formális kémiai mechanizmus akkor és csak akkor gyengén megfordítható, ha az FHJ-gráfot olyan komponensekre lehet szeparálni, amelyeken belül bármelyik csúcsból bármelyik másik csúcsba vezet irányított út és a komponensek között nem fut él (ezeket a komponenseket Feinberg *szélsőségesen erősen láncolt komponenseknek* nevezi [F]). A következőképp is meg lehet fogalmazni a gyengén megfordíthatóságot: minden irányított él rajta van egy irányított körön, vagyis: ahányszor  $y_i \rightarrow y_j$ , annyiszor  $y_i \leftarrow y_j$ .

## 2.4. Az FHJ-gráf és a QT-tulajdonság kapcsolata

Ebben a részben a fejezetben eddig definiált fogalmak és az indukált kinetikai differenciálegyenlet tulajdonságai között fogalmazunk meg összefüggéseket; az itt következő elmélet fontosságát az is mutatja, hogy a formális kémiai reakció CCD modelljéről dinamikai állításokat fogalmazhatunk meg kizárólag az FHJ-gráf strukturális tulajdonságai alapján.

Ahhoz, hogy az 1.4. részben látott QT-tulajdonsággal kapcsolatban megfogalmazzuk a fejezet legfontosabb eredményeit, előbb egy olyan fogalmat definiálunk, ami kapcsolatot teremt az előző fejezetben lefektetett elmélet és az FHJ-gráf között.

Egy formális kémiai mechanizmus *deficienciáját* (jelölés:  $\delta$ ) a következőképp írhatjuk fel:

$$\delta = n - l - s$$

ahol  $n$  a reakcióban szereplő különböző komplexek száma (vagyis a komplexek halmazának elemszáma),  $l$  a láncosztályok száma az FHJ-gráfban,  $s$  pedig a formális kémiai mecha-

nizmus sztöchiometriai terének dimenziója. Egy formális kémiai *reakció deficienciája* alatt a hozzátartozó formális kémiai mechanizmus deficienciáját értjük. Belátható, hogy egy formális kémiai mechanizmus deficienciája mindig nemnegatív szám. (Az ezzel kapcsolatos állítás az [F] jegyzet 4. fejezetében található.) Ha jobban végiggondoljuk, ebben a fejezetben ez az első fogalom, amely kapcsolódik a formális kémiai mechanizmus sztöchiometriai tulajdonságaihoz; hiszen a gráf megalkotásához a komplexeket csúcsokként kezeltünk. Tudjuk, hogy a komplexek sztöchiometriai együtthatókból álló vektorok, vagyis a gráf vizsgálata során háttérbe szorultak az együtthatók. Azonban a deficiencia fogalmához szükségünk van a sztöchiometriai tér dimenziójára, amely a  $\gamma$  mátrix oszlopai által kifeszített altér.

Mostmár minden fogalmat lefektettünk ahhoz, hogy kimondjuk a Zéró Deficiencia Tételt:

**Tétel (Zéró Deficiencia Tétel):**

Legyen  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta, w \rangle$  egy formális kémiai reakció. Tegyük fel, hogy a formális kémiai reakció deficienciája nulla.

- (a) Ha a reakció gyengén megfordítható, akkor rendelkezik a  $QT$ -tulajdonsággal.
- (b) Ha a reakció nem gyengén megfordítható, akkor az indukált kinetikai differenciálegyenletnek nincs pozitív egyensúlyi pontja és nem lehet  $QT$ -tulajdonságú.

A tétel bizonyítása ezen dolgozat keretein túlmutat; a teljes bizonyítás megtalálható az [F] jegyzetben, illetve összefoglalása a [H1] cikkben. Arra vonatkozóan, hogy egy reakció deficienciája mikor nulla, számos lemmát mond ki Horn szintén a [H1] cikkben. Ebben a cikkében Horn még nem használja a deficiencia fogalmát, helyette a kiinduló feltevése:  $n - l = s$ , ami nyilvánvalóan ekvivalens a zéró deficienciával. Feinberg az [F] jegyzetében már Zéró Deficiencia Tételnek nevezi, kimond és bizonyít a tétel bizonyításához szükséges lemmákat és állításokat, majd egy külön fejezetben, önállóan tárgyalja a bizonyítást. Az [F] jegyzet 3. fejezetében, ahol a tétel kimondása és illusztrálása található, rengeteg példát találunk arra vonatkozóan, milyen fontosak a feltételek és hogyan használható a tétel állítása. Javarást ezeket a példákat mutatom be a dolgozat 3. fejezetében, azonban a számoláshoz egy *Mathematica*-hoz fejlesztett csomagot, a *ReactionKinetics1*-et fogom használni.

A deficiencia megalkotásánál olyan fogalmakat használtunk fel, mint a láncosztályok

száma, a sztöchiometriai tér dimenziója, a komplexek száma; ebből az utóbbiak olyan fogalmak, amelyek szűkebb halmazon (altér, "komplexek egy halmaza") is definiálhatók. Természetes tehát az ötlet, hogy például *láncosztály* esetén is bevezessünk olyan mennyiségeket, mint az  $s$  vagy az  $n$ .

Precízebben: legyenek a  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  formális kémiai mechanizmus láncosztályai  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \dots, \mathcal{L}_l$ . Ekkor jelölje  $n_\theta$  az  $\mathcal{L}_\theta$ -ban - csúcsocként - szereplő komplexek számát. Továbbá: tekintsük az  $\mathcal{L}_\theta$ -ban azon komplexeket, amelyek reaktánsként szerepelnek valamilyen reakcióban és vegyük az ezekhez tartozó oszlopokat a  $\gamma$  mátrixból. Az  $\mathcal{L}_\theta$ -hoz tartozó reakcióvektorok által kifeszített altér dimenzióját a továbbiakban  $s_\theta$  fogja jelölni, vagyis:

$$s_\theta = \dim \left\{ \gamma_r \in \mathbb{R}^M : \sum_{m=1}^M \alpha_{m,r} X_m \in \mathcal{L}_\theta, r \in \mathcal{R} \right\}$$

Ezek után már lehetőségünk van egy láncosztály deficienciáját megfogalmazni: tekintsük az  $\mathcal{L}_\theta$  láncosztályt, ekkor az  $\mathcal{L}_\theta$  deficienciáját a következő összefüggés adja:

$$\delta_\theta = n_\theta - 1 - s_\theta$$

Vagyis ezek a mennyiségek a a komplex halmazának egy részhalmazát jellemzik; ezt a részhalmazt pedig a formális kémiai reakció FHJ-gráfja alapján alkotjuk meg. Ha a láncosztályokhoz tartozó deficienciákat összegezzük:

$$\sum_{\theta=1}^l \delta_\theta = \sum_{\theta=1}^l (n_\theta - 1) - \sum_{\theta=1}^l s_\theta = n - l - \sum_{\theta=1}^l s_\theta.$$

Másrészt, tudjuk, hogy

$$\delta = n - l - s.$$

Lineáris algebrai ismereteink alapján azt is megállapíthatjuk, hogy  $\sum_{\theta=1}^l s_\theta \geq s$ . Ebből következik, hogy

$$\sum_{\theta=1}^l \delta_\theta \leq \delta.$$

Látjuk, hogy egyenlőség csakis akkor teljesül, ha  $\sum_{\theta=1}^l s_\theta = s$ . A következőkben olyan reakciókat fogunk vizsgálni, ahol az egyenlőség teljesül:

### Tétel (Egy Deficiencia Tétel):

Legyen  $\langle \mathcal{M}, \mathcal{R}, \alpha, \beta \rangle$  egy formális kémiai mechanizmus. Legyenek a mechanizmus láncosztályai  $\mathcal{L}_1, \mathcal{L}_2, \dots, \mathcal{L}_l$ ; jelölje  $\delta_\theta$  a  $\theta$ -adik láncosztály deficienciáját ( $\theta \in \{1, 2, \dots, l\}$ ). Tegyük fel, hogy a formális kémiai mechanizmusra teljesül az alábbi két feltétel:

- (i)  $\delta_\theta \leq 1, \theta \in \{1, 2, \dots, l\}$

$$(ii) \sum_{\theta=1}^l \delta_{\theta} = \delta.$$

Ha a formális kémiai mechanizmus gyengén megfordítható is, *akkor* bármilyen tömeghatás típusú kinetika esetén az indukált kinetikai differenciálegyenletnek pontosan egy egyensúlyi pontja van.

Látható, hogy a tétel csak bizonyos feltételeket kielégítő mechanizmusokra használható; például attól, hogy egy mechanizmus deficienciája egy, attól még nem biztos, hogy alkalmazható rá a tétel. Másrészt, ezzel a tétellel lehetőségünk nyílik olyan mechanizmusok vizsgálatára, amelyek deficienciája nagyobb, mint egy. A tétel alkalmazhatóságára szintén a következő fejezetben láthatunk példákat.

## 3. Alkalmazások

### 3.1. A ReactionKinetics1

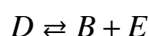
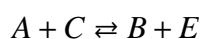
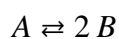
Miután lefektettük az elméleti alapokat, meg kell vizsgálnunk, hogy az eddigi fogalmak és tételek hogyan alkalmazhatók konkrét reakciókra. A következőkben bemutatásra kerülő reakciókat a *Mathematica*-hoz fejlesztett *ReactionKinetics1* csomag segítségével fogom vizsgálni. A package-et a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetemen tanuló és kutató matematikusok fejlesztik - élükön Tóth János professzorral, akinek több művét felhasználtam kutatásaim során. A csomag fejlesztője Papp Dávid volt, aki diplomadolgozatának [PD] keretein belül mutatta be az általa, a *Mathematica* 5-höz készített *ReactionKinetics* csomagot. A dolgozatom során felhasznált, csomagban implementált szolgáltatások leírása és egy példán keresztül történő bemutatása az *Appendix*ben található. A következő részekben található reakciókhoz tartozó mennyiségek kiszámítására a *ReactionKinetics1* erre a célra fejlesztett függvényeit fogom alkalmazni, elhallgatva - és ezen dolgozat keretein belül nem tárgyalva - a függvények implementációját.

### 3.2. A Zéró Deficiencia Tétel alkalmazása

A 2.4 részben foglalmaztuk meg a fejezet egyik legfontosabb eredményét, a Zéró Deficiencia Tételt. Ez az állítás bizonyos feltételeket kielégítő formális kémiai mechanizmusok esetén kimondja, hogy rendelkeznek a *QT*-tulajdonsággal. Ebben a részben példát láthatunk arra, hogyan működik a tétel, illetve arra is, hogy valamely feltétel nem teljesülése esetén a rendszer milyen viselkedést mutat.

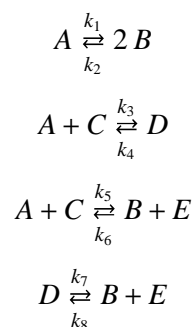
#### 3.2.1. példa:

Tekintsük a következő reakciót:



Vegyük észre, hogy reverzibilis reakciólépésekről van szó; már korábban említettük, hogy ezeket a reakciókat két, ellentétes irányú reakciólépésként kezeljük. A csomagban található szolgáltatások azonban a kétirányú reakciókat is tudja kezelni, így nem szükséges irreverzibilis reakciókat megadnunk paraméterként. A célunk az, hogy megállapítsuk, a

reakcióban szereplő komponensek koncentrációváltozása hogyan zajlik: ehhez a reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenletet kell felírunk. Azonban ebben a reakcióban még nem tüntettük fel, melyik reakciólépésnek mennyi a sebességi együtthatója. Paraméterekkel megadva legyen a következő a reakció:



Ekkor a reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenletet is fel tudjuk írni; ehhez egy ReactionKinetics1-ben található függvényt fogunk használni:

```

Reaction321 = {"A" ⇌ 2 "B", "A" + "C" ⇌ "D", "A" + "C" ⇌ "B" + "E", "D" ⇌ "B" + "E"};
DeterministicModel[Reaction321]

```

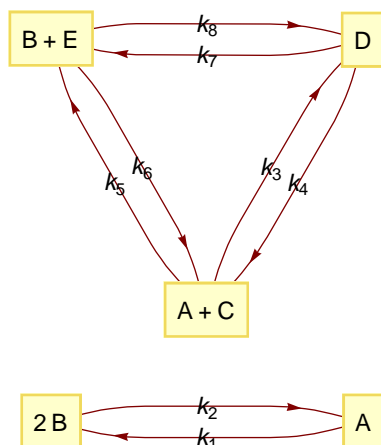
```

{ { (c_A)' [t] == -k_1 c_A [t] + k_2 c_B [t]^2 -
  k_3 c_A [t] c_C [t] - k_5 c_A [t] c_C [t] + k_4 c_D [t] + k_6 c_B [t] c_E [t], (c_B)' [t] ==
  2 k_1 c_A [t] - 2 k_2 c_B [t]^2 + k_5 c_A [t] c_C [t] + k_7 c_D [t] - k_6 c_B [t] c_E [t] - k_8 c_B [t] c_E [t],
  (c_C)' [t] == -k_3 c_A [t] c_C [t] - k_5 c_A [t] c_C [t] + k_4 c_D [t] + k_6 c_B [t] c_E [t],
  (c_D)' [t] == k_3 c_A [t] c_C [t] - k_4 c_D [t] - k_7 c_D [t] + k_8 c_B [t] c_E [t],
  (c_E)' [t] == k_5 c_A [t] c_C [t] + k_7 c_D [t] - k_6 c_B [t] c_E [t] - k_8 c_B [t] c_E [t] },
  { c_A [t], c_B [t], c_C [t], c_D [t], c_E [t] } }

```

Látható, hogy a vizsgálatunk tárgya egy ötismeretlenes, öt egyenletből álló, nyolc paramétert tartalmazó differenciálegyenletrendszer. Bár a *Mathematica* képes ilyen rendszer vizsgálatára, mi olyan módon közelítjük meg a feladatot, amely akár kézzel is elvégezhető, emellett gyors és könnyen algoritmizálható. A vizsgálat alapjául az eddigi elmélet szolgál. A tervünk a következő: ábrázoljuk az FHJ-gráfot, majd a gráf kapcsán definiált mennyiségeket kiszámoljuk. Megvizsgáljuk továbbá a gyengén megfordíthatóságot és ezek alapján eldöntjük, hogy tudjuk-e használni a Zéró Deficiencia Tétel állítását. Ha a feltételeknek megfelel a reakció, akkor megkapjuk, hogy a reakció *QT*-tulajdonságú. Először ábrázoljuk az FHJ-gráfot; ehhez külön függvényt fogunk használni:

```
ShowFHJGraph[Reaction321, Array[k#, &, 8],
VertexLabeling -> True, DirectedEdges -> True, ImageSize -> {150, 150}]
```



Az ábra alapján is megállapíthatjuk, hogy a reakcióban mennyi a láncosztályok száma; ennek számolására azonban beépített függvényünk van:

```
l = ReactionsData[Reaction321][ "l" ]
```

```
2
```

A `ReactionsData` az egyik legfontosabb függvény a CCD modell vizsgálata szempontjából; az Appendixben található leírásból kiderül, hogy az összes, a reakcióhoz kapcsolódó információt megadja.

A következő, deficienciához szükséges mennyiség a reakcióban szereplő komplexek száma; az ábra alapján ezt is könnyedén leolvashatjuk, de a `ReactionsData` függvény ezt is kiszámolja:

```
n = ReactionsData[Reaction321][ "n" ]
```

```
5
```

A deficienciához még a sztöchiometriai tér dimenziójára is szükségünk van; az "s" paraméterrel ez is lekérdezhető:

```
s = ReactionsData[Reaction321][ "s" ]
```

```
3
```

Ezek után már ki tudjuk számolni a deficienciát is:

```
 $\delta = n - l - s$ 
```

```
0
```

Felvetődhet a gondolat, hogy a csomag kitudja-e számolni a deficienciát csak a reakció alapján; az Appendixben is látható, hogy a `ReactionsData`-nak "deficiency"



paramétert adva, a deficienciát kapjuk vissza (a következő példákban már csak ezt fogjuk meghívni):

$$\delta = n - 1 - s = 5 - 2 - 3 = 0$$

A Zéró Deficiencia Tétel első feltétele teljesül; ha a reakció gyengén megfordítható is, akkor használhatjuk a tételt. A gráf alapján is meg tudjuk állapítani, hogy gyengén megfordítható, sőt megfordítható; azonban ennek ellenőrzésére is van függvény:

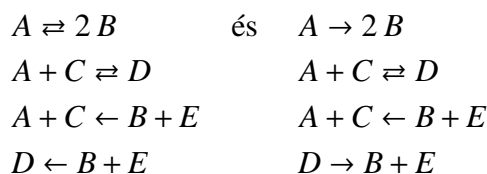
```
WeaklyReversibleQ[Reaction321]
```

```
True
```

Vagyis a Zéró Deficiencia Tételt felhasználva elmondhatjuk, hogy a reakció *QT*-tulajdonságú.

### 3.2.2. példa:

Tekintsük az előző példa két módosítását:



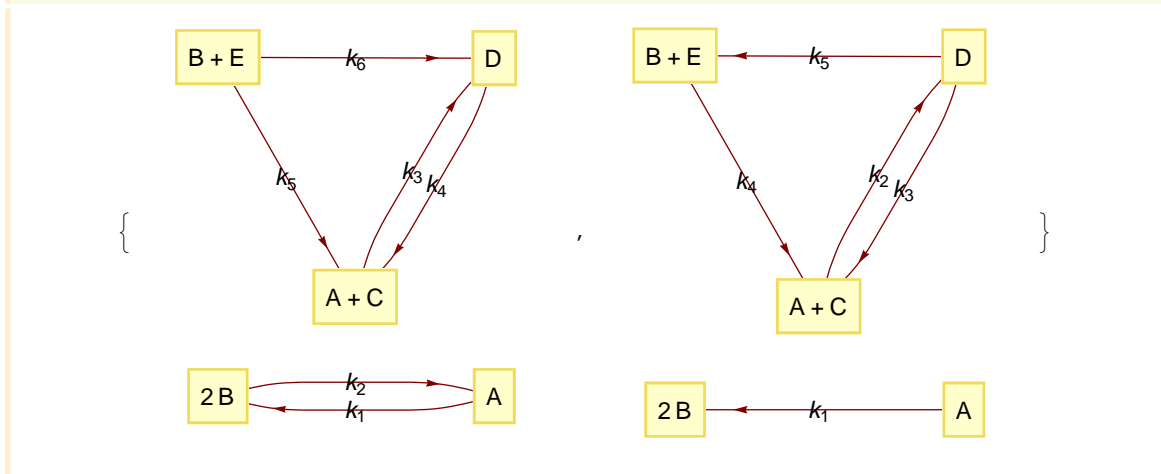
Szemmel láthatóan csak annyi történt mindkét esetben, hogy a rendszerben néhány reakciót megszüntettünk. Azt gondolhatnánk, hogy ezen reakciók elhagyása nem befolyásolja nagymértékben a reakció tulajdonságait - a következőkben látni fogjuk, hogy ez nem így van.

Elsőként ábrázoljuk mindkét reakció FHJ-gráfját:

```

Reaction322a = {"A" ⇌ 2 "B", "A" + "C" ⇌ "D", "A" + "C" ← "B" + "E", "D" ← "B" + "E"};
Reaction322b = {"A" → 2 "B", "A" + "C" ⇌ "D", "A" + "C" ← "B" + "E", "D" → "B" + "E"};
{ShowFHJGraph[Reaction322a, Array[k_# &, 6],
  VertexLabeling → True, DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}],
  ShowFHJGraph[Reaction322b, Array[k_# &, 5], VertexLabeling → True,
  DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}]}

```



Láthatjuk, hogy a láncosztályok száma változatlan maradt: mindkét reakcióban kettő a láncosztályok száma. Természetesen a komplexek száma is változatlan maradt, hiszen új komplex nem került be, az eredetiek közül sem szüntettünk meg egyet sem. Vagyis a deficiencia változása attól függ, hogy a sztöchiometriai terek dimenziója változott-e:

```

{ReactionsData[Reaction322a][ "deficiency" ],
  ReactionsData[Reaction322b][ "deficiency" ]}
{δ=n-1-s=5-2-3=0, δ=n-1-s=5-2-3=0}

```

Úgy tűnik, a deficiencia is változatlan maradt. Tehát alkalmazhatjuk a Zéró Deficiencia tételt; már csak azt kell látnunk, hogy a reakciók gyengén megfordíthatók vagy sem:

```

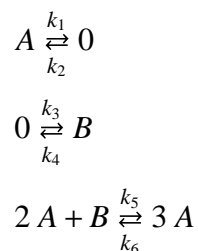
{WeaklyReversibleQ[Reaction322a], WeaklyReversibleQ[Reaction322b]}
{False, False}

```

Azonban a reakciók - az eredetitől eltérően - nem rendelkeznek a gyengén megfordíthatósággal, így a tétel második részét használjuk: a fenti reakciók közül egyiknek sincs pozitív egyensúlyi pontja és nem rendelkezhetnek a  $QT$ -tulajdonsággal. Az első reakció esetén ennek van magyarázata: vegyük észre, hogy az E belső komponens nem képződik egyik reakcióban sem és amíg a B jelen van, addig az E mennyisége csökken. A második reakció esetén az eredmény nem magyarázható ilyen megfontolásokból: ugyanis minden anyagfajta vesz részt olyan lépésben, amelyben elreagál és olyanban is, amelyben képződik.

## 3.2.3. példa:

Tekintsük a következő reakciót:



A reakcióban két anyagfajta vesz részt, emellett folyamatos ki- és beáramlást is tartalmaz (ezt szimbolizálja a 0, ami az üres komplex). Az indukált kinetikai differenciálegyenlet a következőképp áll elő:

```

Reaction323 = {"A" ⇌ 0, 2 "A" + "B" ⇌ 3 "A", 0 ⇌ "B"};
DeterministicModel[Reaction323]

```

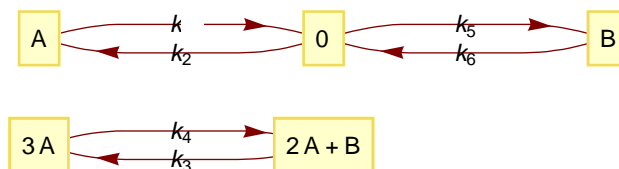
$$\left\{ \left\{ \begin{array}{l} (c_A)'[t] = k_2 - k_1 c_A[t] - k_4 c_A[t]^3 + k_3 c_A[t]^2 c_B[t], \\ (c_B)'[t] = k_5 + k_4 c_A[t]^3 - k_6 c_B[t] - k_3 c_A[t]^2 c_B[t], \end{array} \right\}, \{c_A[t], c_B[t]\} \right\}$$

Látjuk, hogy bár kétdimenziós rendszerről van szó, nem lineáris, mivel magasabb fokú- és vegyes tagokat is tartalmaz. Alkalmazva az eddigi eljárást gyorsan választ kaphatunk arra vonatkozóan, hogy a reakció *QT*-tulajdonságú vagy sem. Először ábrázoljuk az FHJ-gráfot:

```

ShowFHJGraph[Reaction323, Array[k#, &, 6],
VertexLabeling → True, DirectedEdges → True, ImageSize → {250, 250}]

```

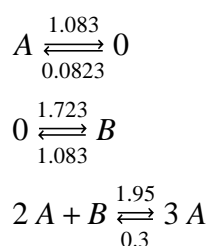


Látható, hogy két láncosztályunk van és öt komplexünk van. A deficienciát kell még kiszámolnunk:

```
ReactionsData[Reaction323][ "deficiency" ]
```

```
δ=n-1-s=5-2-2=1
```

A deficienciára egyet kaptunk: ez azt jelenti, hogy a Zéró Deficiencia Tétel most nem alkalmazható, mivel annak kiindulási feltétele, hogy a reakció deficienciája nulla legyen. Azonban azt is vegyük észre, hogy a reakció nemcsak gyengén megfordítható, hanem reverzibilis is. A következőkben azt fogjuk látni, hogy a gyengén megfordíthatóság közel sem elég a *QT*-tulajdonság teljesüléséhez. Tekintsük a reakciót a következő kinetikával:



Egy ReactionRatesNotebook segítségével bevisszük az egyes reakciólépések sebességi együtthatóját.

```
ReactionRatesNotebook[Reaction323]
```

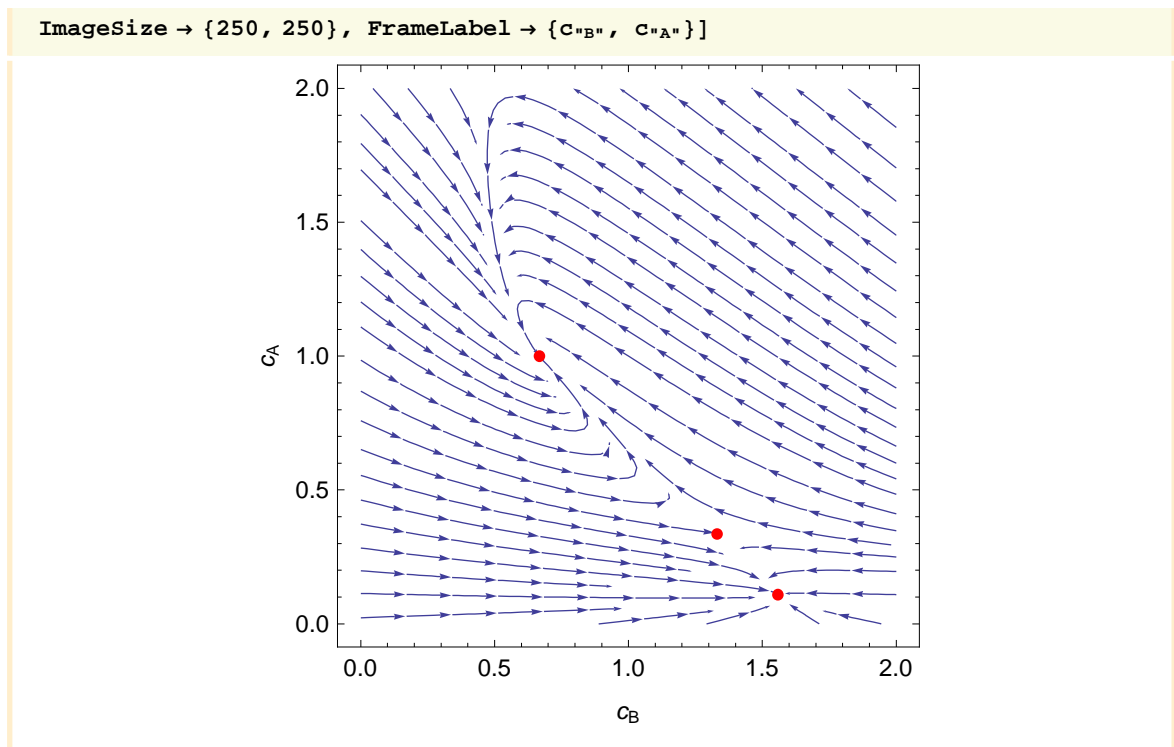
A csomag lehetőséget ad arra, hogy az egyensúlyi helyzeteket kiszámoljuk az indukált kinetikai differenciálegyenlet esetén:

```
StationaryPoints[Reaction323, Reaction323Rates]
```

```
{{(cA)*, (cB)*}, {(cA)* → 0.10891, (cB)* → 1.55803},  
{(cA)* → 0.335895, (cB)* → 1.33105}, {(cA)* → 0.99988, (cB)* → 0.667064}}
```

Látható, hogy a rendszernek három egyensúlyi pontja van, ami nyilván ellentmond a *QT*-tulajdonságnak. Az indukált kinetikai differenciálegyenlet fázisképén láthatóak az egyensúlyi pontok (az [F] jegyzet 3. fejezetében található ábrához hasonlóan, a függőleges tengelyen az A anyagfajta koncentrációja, a vízszintes tengelyen a B anyagfajta koncentrációja van):

```
rhs323 = RightHandSide[Reaction323, Reaction323Rates] /. {cB → cB, cA → cA};  
sp323 =  
  {(cB)*, (cA)*} /. StationaryPoints[Reaction323, Reaction323Rates][[2]];  
plist323 = Map[Point[#] &, sp323];  
StreamPlot[Reverse[rhs323], {cB, 0, 2},  
  {cA, 0, 2}, Epilog → {Red, PointSize[.02], plist323},
```

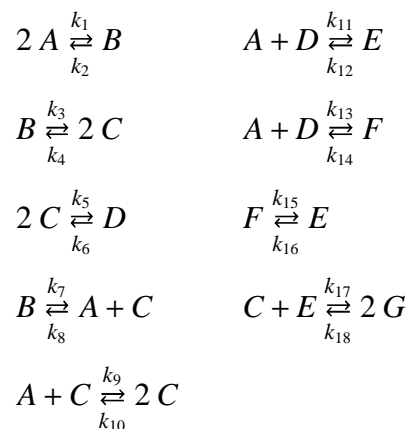


### 3.3. Az Egy Deficiencia Tétel alkalmazása

Ebben a részben az Egy Deficiencia Tétellel kapcsolatos problémákra fogunk példát látni. A 2.4 részben láthattuk, hogy ezen tétel alkalmazásához a formális kémiai mechanizmusnak számos feltételnek meg kell felelnie. A következő reakciók kapcsán nem lesz olyan szigorú elvárásunk, mint a  $QT$ -tulajdonság: csak arra a kérdésre akarunk választ kapni, hogy a sebességi együtthatók választásától függetlenül az indukált kinetikai differenciálegyenletnek pontosan egy egyensúlyi pontja van-e.

#### 3.3.1. példa:

Tekintsük a következő reakciót:



A reakciólépések számából már látjuk, hogy a reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenlet nagyon sok paramétert fog tartalmazni:

```

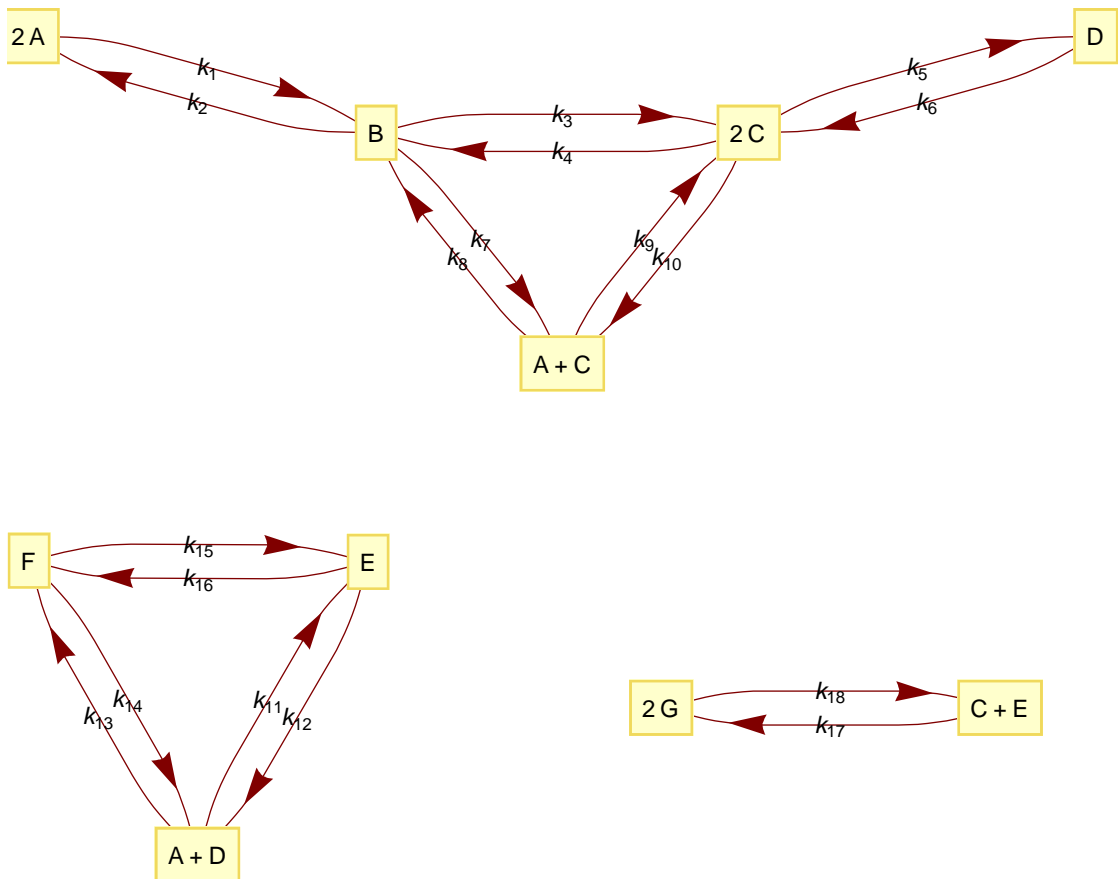
Reaction331 = {2 "A" ⇌ "B", "B" ⇌ 2 "C", 2 "C" ⇌ "D", "B" ⇌ "A" + "C",
  "A" + "C" ⇌ 2 "C", "A" + "D" ⇌ "E", "A" + "D" ⇌ "F", "F" ⇌ "E", "C" + "E" ⇌ 2 "G"};
DeterministicModel[Reaction331]

```

$$\left\{ \left\{ \begin{aligned}
(c_A)'[t] &= -2 k_1 c_A[t]^2 + 2 k_2 c_B[t] + k_7 c_B[t] - k_8 c_A[t] c_C[t] - k_9 c_A[t] c_C[t] + \\
& k_{10} c_C[t]^2 - k_{11} c_A[t] c_D[t] - k_{13} c_A[t] c_D[t] + k_{12} c_E[t] + k_{14} c_F[t], \\
(c_B)'[t] &= k_1 c_A[t]^2 - k_2 c_B[t] - k_3 c_B[t] - k_7 c_B[t] + k_8 c_A[t] c_C[t] + k_4 c_C[t]^2, \\
(c_C)'[t] &= 2 k_3 c_B[t] + k_7 c_B[t] - k_8 c_A[t] c_C[t] + k_9 c_A[t] c_C[t] - 2 k_4 c_C[t]^2 - \\
& 2 k_5 c_C[t]^2 - k_{10} c_C[t]^2 + 2 k_6 c_D[t] - k_{17} c_C[t] c_E[t] + k_{18} c_G[t]^2, \quad (c_D)'[t] = \\
& k_5 c_C[t]^2 - k_6 c_D[t] - k_{11} c_A[t] c_D[t] - k_{13} c_A[t] c_D[t] + k_{12} c_E[t] + k_{14} c_F[t], \\
(c_E)'[t] &= k_{11} c_A[t] c_D[t] - k_{12} c_E[t] - k_{16} c_E[t] - k_{17} c_C[t] c_E[t] + k_{15} c_F[t] + \\
& k_{18} c_G[t]^2, \quad (c_F)'[t] = k_{13} c_A[t] c_D[t] + k_{16} c_E[t] - k_{14} c_F[t] - k_{15} c_F[t], \\
(c_G)'[t] &= 2 k_{17} c_C[t] c_E[t] - 2 k_{18} c_G[t]^2 \end{aligned} \right\}, \\
\{c_A[t], c_B[t], c_C[t], c_D[t], c_E[t], c_F[t], c_G[t]\}$$

A fenti kérdés megválaszolásához egy hétismeretlenes, tizennyolc paramétert tartalmazó egyenletrendszer kellene vizsgálnunk. Ehelyett megpróbáljuk alkalmazni az előzőekben tárgyalt elméletet. Elsőként ábrázoljuk az FHJ-gráfot:

```
ShowFHJGraph[Reaction331, Array[k#, &, 18],
VertexLabeling -> True, DirectedEdges -> True]
```



Kiszámolva a deficienciát:

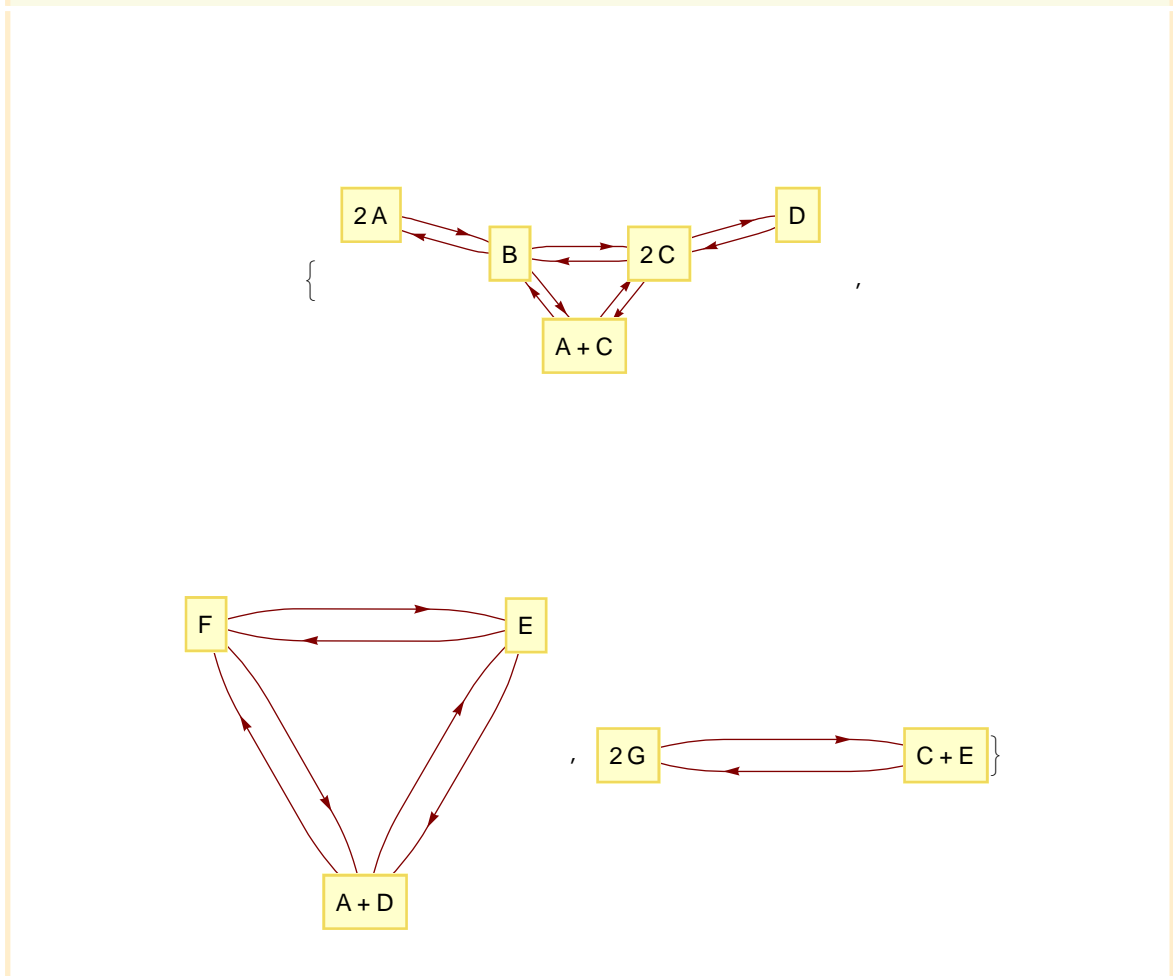
```
ReactionsData[Reaction331][ "deficiency" ]
```

$$\delta = n - l - s = 10 - 3 - 6 = 1$$

Azt látjuk, hogy a Zéró Deficiencia Tétel nem alkalmazható; bár ez a reakció is reverzibilis, vagyis gyengén megfordítható is. Ebben az esetben nincs olyan könnyű dolgunk, mint a 3.2.3 példánál, ahol a kétdimenziós rendszert vizsgálva megkaptuk, hogy van olyan tömeghatású kinetika, melynél a reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenlet-

nek több egyensúlyi pontja van. Azonban látjuk, hogy a deficiencia egy; emiatt az a természetes gondolatunk támadhat, hogy ellenőrizzük le, vajon az Egy Deficiencia Tétel feltételeit teljesíti-e a reakció. Azt már tudjuk, hogy a reakció deficienciája 1; már csak a láncosztályokhoz tartozó deficienciákat kell kiszámolnunk. Ehhez csak arra van szükségünk, hogy a láncosztályoknak, mint reakciónak kiszámoljuk a deficienciáját. Bár a csomag lehetőség ad arra, hogy a láncosztályokban szereplő komplexeket megkapjuk, de arra nem, hogy kiszelektáljuk azokat a reakciókat, amelyekben ezek a komplexek szerepelnek. Most kézzel bevisszük a láncosztályok reakcióit:

```
Linkage11 =
  {2 "A" ⇌ "B", "B" ⇌ 2 "C", 2 "C" ⇌ "D", "B" ⇌ "A" + "C", "A" + "C" ⇌ 2 "C"};
Linkage12 = {"A" + "D" ⇌ "E", "A" + "D" ⇌ "F", "F" ⇌ "E"};
Linkage13 = {"C" + "E" ⇌ 2 "G"};
{ShowFHJGraph[Linkage11, VertexLabeling → True,
  DirectedEdges → True, ImageSize → {200, 200}], ShowFHJGraph[Linkage12,
  VertexLabeling → True, DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}],
  ShowFHJGraph[Linkage13, VertexLabeling → True,
  DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}]}
```



Számoljuk ki az egyes láncosztályokhoz tartozó deficienciákat:



```
{ReactionsData[Linkage1] ["deficiency"],
 ReactionsData[Linkage2] ["deficiency"], ReactionsData[Linkage3] ["deficiency"]}
{ $\delta=n-1-s=5-1-3=1$ ,  $\delta=n-1-s=3-1-2=0$ ,  $\delta=n-1-s=4-2-2=0$ }
```

Látjuk, hogy az egyes láncosztályok deficienciája legfeljebb egy, az összegük pedig pontosan egy; tehát az Egy Deficiencia Tétel feltételei teljesülnek. Vagyis a reakcióra teljesül a tétel állítása, nevezetesen: bármilyen tömeghatás típusú kinetika esetén a reakciónak egyetlen egyensúlyi pontja van - ez pedig éppen a válasz a kérdésünkre.

Felvetődhet a kérdés, hogy az Egy Deficiencia Tétel feltételei nem gyengíthetők-e. A következőkben olyan reakciókat fogunk vizsgálni, amelyek a feltételek szükségességét illusztrálják.

### 3.3.2. példa:

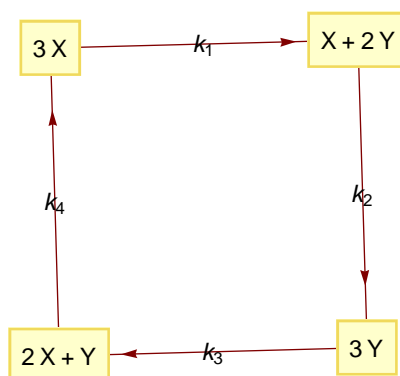
A csomag nem csak függvényeket tartalmaz, hanem beépített modelleket is (ld. Appendix). Most egy olyan reakciót vizsgálunk, amely a modellek listájában szerepel: ezt a reakciót Feinberg, Horn és Jackson vizsgálták részletesebben 1974-ben:

```
Reaction332 = GetProblem["Feinberg-Horn I"]
```

```
{3 X → X + 2 Y → 3 Y → 2 X + Y → 3 X}
```

Az eddigi lejárást alkalmazva, először ábrázoljuk az FHJ-gráfot, majd kiszámoljuk a deficienciát:

```
ShowFHJGraph[Reaction332, Array[k#, &, 4],
 VertexLabeling → True, DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}]
ReactionsData[Reaction332] ["deficiency"]
```



```
 $\delta=n-1-s=4-1-1=2$ 
```

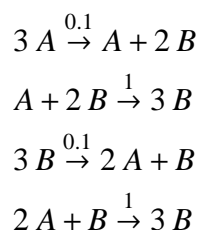
Látjuk, hogy a deficiencia kettő, így a Zéró Deficiencia Tétel nem alkalmazható. Azt is látjuk a reakció kapcsán, hogy egyetlen láncosztályt tartalmaz: az Egy Deficiencia Tétel (i) feltétele nem teljesül, mivel az egyetlen láncosztály deficienciája nagyobb, mint egy. Az

(ii) feltétel teljesül, mivel egyetlen láncosztály van. A gráfról látjuk, hogy a gyengén megfordíthatóság is teljesül, de ellenőrizzük is le:

```
WeaklyReversibleQ[Reaction332]
```

```
True
```

Mivel az (i) feltétel nem teljesül, ezért nem tudjuk alkalmazni az Egy Deficiencia Tételt sem. Ha a sebességi együtthatókat a következőképpen választjuk meg, a reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenletnek több egyensúlyi pontja lesz:



```
ReactionRatesNotebook[Reaction332]
```

A 3.2.3. példában elvégzett számításokhoz hasonlóan, most is kiszámíthatók az egyensúlyi pontok:

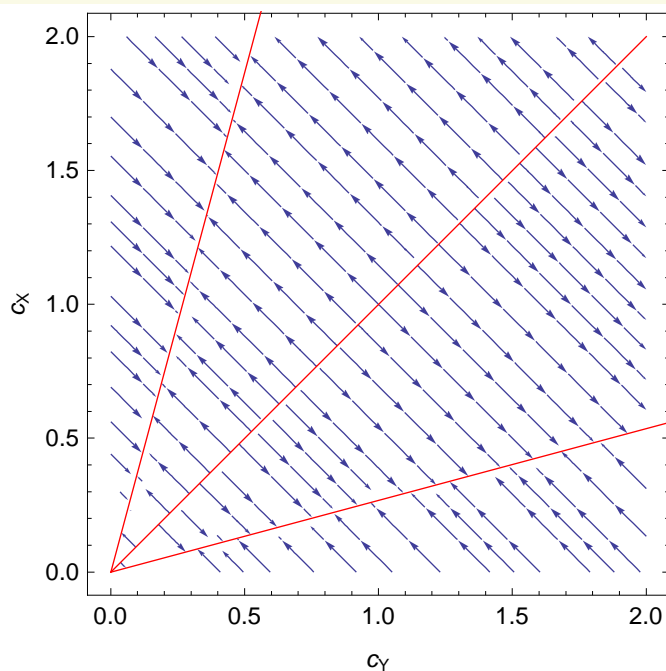
```
StationaryPoints[Reaction332, Reaction332Rates]
```

```
{ {(cX)*, (cY)*}, { {(cX)* → 0.5 ((cX)0 + (cY)0), (cY)* → 0.5 ((cX)0 + (cY)0)},
  {(cX)* → 0.166667 ( 3. (cX)0 + 3. (cY)0 - 1.73205 √((cX)0 + (cY)0)2 },
  (cY)* → 0.166667 ( 3. (cX)0 + 3. (cY)0 + 1.73205 √((cX)0 + (cY)0)2 ) },
  {(cX)* → 0.166667 ( 3. (cX)0 + 3. (cY)0 + 1.73205 √((cX)0 + (cY)0)2 },
  (cY)* → 0.166667 ( 3. (cX)0 + 3. (cY)0 - 1.73205 √((cX)0 + (cY)0)2 ) } } }
```

Láthatóan nem konkrét számokat kaptunk megoldásként, hanem a két koncentrációtól lineárisan függő kifejezéseket: vagyis a fenti kinetika esetén végtelensok egyensúlyi pontot kaptunk, amelyek három egyenesen helyezkednek el, ahogy a fáziskép ezt remekül szemlélteti (az implementáció során a  $(c_X)^0$  és  $(c_Y)^0$  változók értékeit a szemléltetés kedvéért lerögzítettük):

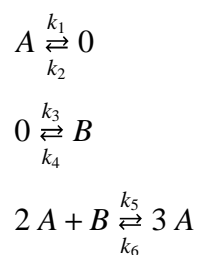
```
rhs332 = RightHandSide[Reaction332, Reaction332Rates] /. {cY" → cY, cX" → cX};
sp332 = ReplaceAll @@ StationaryPoints[Reaction332, Reaction332Rates] /.
  {cX"0 → 2, cY"0 → 2};
line332 = Map[Line[{{0, 0}, #}] &, sp332];
```

```
StreamPlot[Reverse[rhs332], {cY, 0, 2}, {cX, 0, 2},
  Epilog -> {Red, line332}, ImageSize -> {250, 250}, FrameLabel -> {c"Y", c"X"}]
```



### 3.3.3. példa:

Az előző részben már előkerült egy olyan reakció, amelynek nem nulla volt a deficienciája. A 3.2.3. példában szereplő reakciónak



a deficienciája egy volt; azt is láttuk, hogy a reakcióhoz található olyan sebességi együtthatók, amelyeknél az indukált kinetikai differenciálegyenletnek több egyensúlyi pontja van. A következőkben látni fogjuk, hogy ez nem mond ellent az Egy Deficiencia Tételnek: ehhez vizsgáljuk meg a láncosztályok deficienciáját:

```

Linkage21 = {"A" ⇌ 0, 0 ⇌ "B"};
Linkage22 = {2 "A" + "B" ⇌ 3 "A"};
{ShowFHJGraph[Linkage21, VertexLabeling → True,
  DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}], ShowFHJGraph[Linkage22,
  VertexLabeling → True, DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}]}
{ReactionsData[Linkage21]["deficiency"],
  ReactionsData[Linkage22]["deficiency"]}

```

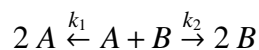


$$\{\delta=n-1-s=3-1-2=0, \delta=n-1-s=2-1-1=0\}$$

Azt látjuk, hogy az Egy Deficiencia Tétel (i) feltétele teljesül, a reakció gyengén megfordítható; azonban most a (ii) feltétel nem teljesül, ezért nem alkalmazható a tétel. Vagyis a korábban kapott eredmény nem mond ellent az eddigieknek.

### 3.3.4. példa:

Tekintsük a következő reakciót:

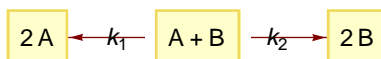


Vizsgáljuk meg az FHJ-gráfot és a deficienciát:

```

Reaction334 = {2 "A" ← "A" + "B", "A" + "B" → 2 "B"};
ShowFHJGraph[Reaction334, {k1, k2}, VertexLabeling → True,
  DirectedEdges → True, ImageSize → {150, 150}]
ReactionsData[Reaction334]["deficiency"]

```



$$\delta=n-1-s=3-1-1=1$$

Látjuk, hogy a Zéró Deficiencia Tétel megint nem használható; most is csak egy láncosztályunk van, annak legfeljebb egy a deficienciája, vagyis az Egy Deficiencia Tétel (i) és (ii)

feltétele teljesül. Azonban most a gyengén megfordíthatósággal nem rendelkezik a reakció, így ez a tétel sem alkalmazható. Írjuk fel az indukált kinetikai differenciálegyenletet:

**DeterministicModel[Reaction334]**

```
{(cA)'[t] == k1 cA[t] cB[t] - k2 cA[t] cB[t],
 (cB)'[t] == -k1 cA[t] cB[t] + k2 cA[t] cB[t]}, {cA[t], cB[t]}
```

Vegyük észre, hogy a két differenciálegyenlet egymás konstansszorososa; ha a sebességi együtthatók nem egyeznek meg, akkor nincs pozitív egyensúlyi pont (mivel ekkor  $c_A = 0$  vagy  $c_B = 0$ ). Viszont, ha a sebességi együtthatók egyenlőnek választjuk, akkor minden pozitív síknegyedbeli pont egyensúlyi pont, vagyis végtelensok egyensúlyi pont van.

## A. Appendix

### A.1. Miért éppen *Mathematica*?

A csomag fejlesztője Papp Dávid volt, aki a csomagot Petri-háló alapú modellezés számítógépes támogatására dolgozta ki a ReactionKinetics-et. Dolgozatában leírja, hogy a többi, Petri-háló analízissel és szimulációval foglalkozó programok használata során nyert tapasztalatokat számba véve egy *Mathematica* csomag (*add-on package*) elkészítése mellett döntött. Ennek a megvalósításnak számos előnye közül az alábbiakat emelte ki:

- jól olvasható, tömör, áttekinthető kód,
- rugalmas adatszerkezetek,
- matematikai szemléletmód, hatékony funkcionális programozási elemek,
- nagyteljesítményű beépített nagyszám-aritmetika, pontos egész és racionális aritmetika,
- nagyteljesítményű beépített szimbolikus és numerikus függvények,
- kiváló grafikai képességek, két- és háromdimenziós ábrák készítése egyaránt,
- platformfüggetlenség.

Emellett megemlíti a *Mathematica* legfőbb hátrányait is:

- költséges,
- nem nyílt forráskódú, néha körülményes a terméktámogatás,
- az elkészített programok nem fordíthatók, csak interpretáltan futtathatók.

Az első hátrány kutatóintézetekben és akadémiai környezetben nem áll helyt, hiszen ezeken a helyeken eléggé elterjedt a *Mathematica*. Emellett a *Mathematica* rendelkezik

olyan függvényekkel is, amelyek adatokat szolgáltatnak beépített kémiai elemekről.

## A.2. A ReactionKinetics1 package bemutatása

Ebben a részben a package szolgáltatásait mutatom be a teljesség igénye nélkül. A legfontosabb függvényeket részletesen jellemzem és működésüket egy példán keresztül szemléltetem.

Ahhoz, hogy használhassuk a csomagot, először be kell töltenünk. A betöltés után két felugró paletta áll a rendelkezésünkre: a *ReactionKinetics1 Palette* és a *ReactionKinetics1 Names*. A *ReactionKinetics1 Palette* olyan scripteket és nyilakat tartalmaz, amelyeknek a reakcióegyenletek bevitelénél vesszük hasznát és azokat a görög és latin betűket, amelyeket jelölésként használunk fel a matematikai formalizmus során. A *ReactionKinetics1 Names* azokat a kulcsszavakat tartalmazza, amelyeket a `ReactionsData` függvény `data` paraméterében adhatunk meg. (Ezek a paletták a későbbiek során is meghívhatók.) A csomagban található szolgáltatások:

```
<< ReactionKinetics1`;
```

?? ReactionKinetics1`\*

▼ ReactionKinetics1`

AbsoluteRobustness	GeneratedRateCoefficient	SimulationPlot
AtomConservingQ	GetProblem	SimulationPlot2D
Atoms	MassConservation	SimulationPlot3D
AtomsQ	MassConservationQ	SolveProbabilityGeneratingFunctionEquation
BioModels	MaxIteration	Species
BioReactions	Models	StationaryPoints
ChemicalMasterEquation	OpenReactionKineticsNamesPalette	StationaryProbabilityDensityEquation
CombinatorialMoments	OpenReactionKineticsPalette	StronglyConnectedComponentsColours
ComplexColours	PlotFunction	TimeLimit
Concentrations	Positivity	ToAtomMatrix
Conditions	ProbabilityGeneratingFunctionEquation	ToCanonicalForm
DependencyGraph	ReactionRatesNotebook	ToReversible
DetailedBalanced	Reactions	VolpertIndexing
DeterministicModel	ReactionsData	Volume
EigenvaluesJacobianMatrix	ReversibleQ	WeaklyReversibleQ
ExpectedvalueProcess	RightHandSide	\$Maybe
ExternalSpecies	ShowDependencyGraph	\$ReactionKinetics1
FixedStepSize	ShowFHJGraph	\$ReactionKineticsPackageLoaded
FormattedOutput	ShowVolpertGraph	\$ReactionKineticsVersionNumber
FromAtomMatrix	Simulation	

A dolgozatban nem használjuk fel az összes szolgáltatást: csak azokra fogunk szorítkozni, amelyek a determinisztikus modell vizsgálatával kapcsolatosak (például nem foglalkozunk sztochasztikus modellekkel). A szolgáltatások közül először tekintjük azokat, amelyek beépített adatok előhívására szolgálnak. Az `Atoms` lista az eddig ismert atomokat tartalmazza, amelyek a következők:

? `Atoms`

`Atoms` is the list of current names of currently known atoms from Ac through Uuh to Y.

**Atoms**

```
{Ubn, Ubu, Uub, Uue, Uuh, Uuo, Uup, Uuq, Uus, Uut, Ac, Ag, Al, Am, Ar,
As, At, Au, Ba, Be, Bh, Bi, Bk, Br, Ca, Cd, Ce, Cf, Cl, Cm, Co, Cr,
Cs, Cu, Db, Ds, Dy, Er, Es, Eu, Fe, Fm, Fr, Ga, Gd, Ge, He, Hf, Hg,
Ho, Hs, In, Ir, Kr, La, Li, Lr, Lu, Md, Mg, Mn, Mo, Mt, Na, Nb, Nd,
Ne, Ni, No, Np, Os, Pa, Pb, Pd, Pm, Po, Pr, Pt, Pu, Ra, Rb, Re, Rf,
Rg, Rh, Rn, Ru, Sb, Sc, Se, Sg, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Tc, Te, Th,
Ti, Tl, Tm, Xe, Yb, Zn, Zr, B, C, F, H, I, K, N, O, P, S, U, V, W, Y}
```

Ha egy reakciót viszünk be, ellenőrizhetjük, hogy a bevétel során olyan szimbólumot használunk-e fel, amely atomnév. Például:

**? AtomsQ**

`AtomsQ[list]` gives True if every elements of *list* are the name of an atom, that is member of the list `Atoms` and gives False otherwise.

```
AtomsQ[{"S", "Xe", "Xc"}]
```

```
False
```

Látható, hogy ha a lista valamely tagja nem atomnév, akkor a kimeneti érték False.

Nemcsak atomnevek listája található a csomagban, hanem beépített modelleket is tartalmaz. Ezek a mechanizmusok a legismertebb olyan kémiai és biológiai rendszerek, amelyeket a formális reakciókinetika alapvető problémáiként tartanak számon.

**? Models**

`Models` is a list of names of widespread mechanisms of reaction kinetics such as the Lotka–Volterra model, the Brusselator, the Explodator etc.

**Models**

```
{Autocatalator, Belousov–Zhabotinsky, Briggs–Rauscher, Brusselator, Colquhoun,
Decomposition, DeYoung–Keizer, Dimerization, Eigen, Érdi–Ropolyi,
Explodator, Feinberg–Horn I, Feinberg–Horn II, FKN mechanism,
Hudson–Rössler, Hyver, Inflow, Ivanova, Kliemann, Leonard–Reichl,
Lotka, Lotka–Volterra, Michaelis–Menten, Oregonator, Outflow, Schlögl,
Triangle reaction, Verhulst, Volpert, Wegscheider, Willamowski–Rössler}
```

Ezek a kémiai problémák; külön függvény hívja elő a biokémiai mechanizmusokat:

**? BioModels**

`BioModels` is a list of names of widespread used biochemical models such as Szent–Györgyi–Krebs cycle etc.



**BioModels**

{Calvin Cycle (Photosynthesis), Glycolysis,  
Glyoxylate Cycle, SzentGyörgyi-Krebs Cycle}

A modellek elnevezése mellett a reakciómechanizmus is kilistázható:

**? Reactions**

**Reactions** is a list of widespread mechanisms given as lists of reversible and irreversible reaction steps of reaction kinetics such as the Lotka–Volterra model, the Brusselator, the Explodator etc.

**Reactions**

{Autocatalator  $\rightarrow \{A \rightarrow X, X \rightarrow Y, X + 2 Y \rightarrow 3 Y, Y \rightarrow P\}$ ,

Belousov-Zhabotinsky  $\rightarrow \left\{ H + X + Y \rightarrow 2 V, A + 2 H + Y \rightarrow V + X, 2 X \rightarrow V, A + H + \frac{X}{2} \rightarrow X + Z, \right.$   
 $\left. X + Z \rightarrow \frac{X}{2}, M + Z \rightarrow Q, V + Z \rightarrow Y, V \rightarrow Y, X \rightarrow 0, Y \rightarrow 0, Z \rightarrow 0, V \rightarrow 0 \right\}$ ,

Briggs-Rauscher  $\rightarrow \{CH_2(CO_2H)_2 + H + 2 H_2O_2 + IO_3^- \rightarrow 3 H_2O + ICH(CO_2H)_2 + 2 O_2,$   
 $H + 2 H_2O_2 + IO_3^- \rightarrow 2 H_2O + HIO + 2 O_2, CH_2(CO_2H)_2 + HIO \rightarrow H_2O + ICH(CO_2H)_2,$   
 $2 H + I^- + IO_3^- \rightarrow HIO + HIO_2, H + HIO_2 + I^- \rightarrow 2 HIO,$   
 $H_2O_2 + HIO \rightarrow H + H_2O + I^- + O_2, H + HIO_2 + IO_3^- \rightarrow H_2O + 2 IO_2,$   
 $H_2O + IO_2 + Mn^{2+} \rightarrow HIO_2 + Mn(OH)^{2+}, H_2O_2 + Mn^{2+} \rightarrow H_2O + HO_2 + Mn^{2+},$   
 $2 HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2, 2 HIO_2 \rightarrow H + HIO + IO_3^-,$   
 $H + HIO + I^- \rightarrow H_2O + I_2, CH_2(CO_2H)_2 + I_2 \rightarrow H + I^- + ICH(CO_2H)_2\}$ ,

Brusselator  $\rightarrow \{X \leftarrow A, B + X \rightarrow D + Y, 2 X + Y \rightarrow 3 X, X \rightarrow E\}$ ,

Colquhoun  $\rightarrow \{AR \rightleftharpoons A + R \rightleftharpoons RA, A + AR \rightleftharpoons ARA \rightleftharpoons A + RA\}$ ,

Decomposition  $\rightarrow \{C \rightarrow A + B\}$ ,

DeYoung-Keizer  $\rightarrow \{S(000) \rightleftharpoons S(001) \rightleftharpoons S(100) \rightleftharpoons S(010),$   
 $S(100) \rightleftharpoons S(101) \rightleftharpoons S(110), S(001) \rightleftharpoons S(101) \rightleftharpoons S(011),$   
 $S(011) \rightleftharpoons S(010) \rightleftharpoons S(111), S(110) \rightleftharpoons S(010) \rightleftharpoons S(111), S(111) \rightleftharpoons S(101)\}$ ,

Dimerization  $\rightarrow \{A + B \rightarrow C\}$ , Eigen  $\rightarrow \{X \rightarrow 0, X \rightarrow 2 X\}$ ,

Érdi-Röpolyi  $\rightarrow \{R + 4 T \rightleftharpoons T_4R_1 \rightleftharpoons T_4R_2 \rightleftharpoons T_4R_3\}$ ,

Explodator  $\rightarrow \{A + X \rightarrow X(1 + aExplodator), X + Y \rightarrow Z, Z \rightarrow Y(1 + bExplodator), Y \rightarrow P\}$ ,

Feinberg-Horn I  $\rightarrow \{3 X \rightarrow X + 2 Y \rightarrow 3 Y \rightarrow 2 X + Y \rightarrow 3 X\}$ ,

Feinberg-Horn II  $\rightarrow \{X \rightarrow Y, X + Z \rightarrow T \rightarrow U + Y \rightarrow X + Z\}$ , FKN mechanism  $\rightarrow$   
 $\{Br^- + HBrO_2 \rightarrow 2 HOBr, Br^- + BrO_3^- \rightarrow HBrO_2 + HOBr, 2 HBrO_2 \rightarrow BrO_3^- + HOBr,$   
 $Br^- + HOBr \rightarrow Br_2 + H_2O, BrO_3^- + HBrO_2 \rightarrow 2 BrO_2 + H_2O, H_2O + HBrO_2 \rightarrow BrO_3^- +$   
 $Br_2 + MA \rightarrow Br^- + BrMA, 2 H_2O + MA \rightarrow 2 CO_2 + C, BrMA + 2 H_2O \rightarrow Br^- + 2 CO_2 + HCO_2H\}$ ,

Hudson-Rössler  $\rightarrow \{P \rightarrow A, Q \rightarrow B, A + B \rightarrow 2 B, B \rightarrow R, A \leftrightarrow C\}$ , Hyver  $\rightarrow \{\}$ ,

Inflow  $\rightarrow \{0 \rightarrow X\}$ , Ivanova  $\rightarrow \{X + Y \rightarrow 2 Y, Y + Z \rightarrow 2 Z, X + Z \rightarrow 2 X\}$ ,

Kliemann  $\rightarrow \{X \rightleftharpoons Y, 2 X \rightleftharpoons X + Y \rightleftharpoons 2 Y\}$ ,

Leonard-Reichl  $\rightarrow \{2 X \rightleftharpoons Y\}$ , Lotka  $\rightarrow \{A \rightarrow X, X + Y \rightarrow 2 Y, Y \rightarrow P\}$ ,

Lotka-Volterra  $\rightarrow \{A + X \rightarrow 2 X, X + Y \rightarrow 2 Y, B \leftarrow Y\}$ ,

Michaelis-Menten  $\rightarrow \{E + S \rightleftharpoons C \rightarrow E + P\}$ ,

Oregonator  $\rightarrow \{A + Y \rightarrow X, X + Y \rightarrow P, B + X \rightarrow 2 X + Z, 2 X \rightarrow Q, Z \rightarrow Y fOregonator\}$ ,

Outflow  $\rightarrow \{X \rightarrow 0\}$ , Schlögl  $\rightarrow \{0 \rightleftharpoons X, 2 X \rightleftharpoons 3 X\}$ ,

Triangle reaction  $\rightarrow \{A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow A\}$ , Verhulst  $\rightarrow \{X \rightleftharpoons 2 X\}$ ,

Volpert  $\rightarrow \{X + Y \rightarrow T, Y + Z \rightarrow U\}$ , Wegscheider  $\rightarrow \{A \rightleftharpoons B, 2 A \rightleftharpoons A + B\}$ ,

Willamowski-Rössler  $\rightarrow \{A + X \rightleftharpoons 2 X, X + Y \rightleftharpoons 2 Y, Q + Y \rightleftharpoons B, X + Z \rightleftharpoons C, P + Z \rightleftharpoons 2 Z\}$

**? BioReactions**

**BioReactions** is a list of widespread biochemical reactions given as lists of reversible and irreversible reaction steps such as the Calvin cycle or the Szent–Györgyi–Krebs cycle etc.

**BioReactions**

```
{Calvin Cycle (Photosynthesis) → {DG3P → GP, DF1,6BP → DG3P + GP,
  DF1,6BP + H2O → DF6P + Pi, DG3P + S7P → DR5P + DX5P, DR5P → DRL5P,
  DRL5P → DX5P, ATP + DRL5P → ADP + DRL1,5BP, 3PDG + 2 H+ → CO2 + DRL1,5BP + H2O,
  3PDG + ATP → 3PDGP + ADP, DG3P + NADP+ + Pi → 3PDGP + H+ + NADPH},
Glycolysis → {ATP + Glc → ADP + G6P + H+, G6P ⇌ F6P, ATP + F6P → ADP + F1,6BP,
  F1,6BP ⇌ DHAP + GADP, DHAP ⇌ GADP, GADP + NAD+ + Pi → 1,3BPG + H+ + NADH,
  1,3BPG → GADP, 1,3BPG + ADP → 3PG + ATP, 3PG ⇌ 2PG,
  2PG → H2O + PEP, PEP → 2PG, ADP + PEP → ATP + Pyr},
Glyoxylate Cycle → {NAD+ + SM → H+ + NADH + Oxc, ACoA + H2O + Oxc → C + H+ + HS-CoA,
  ACoA + G + H2O → H+ + HS-CoA + SM, IsoC → G + S, C → cA + H2O, cA + H2O → IsoC},
SzentGyörgyi-Krebs Cycle → {ACoA + H2O + Oc → C + CSH,
  C → cA + H2O → IsoC, IsoC + NAD+ → H+ + NADH + Os, Os → CO2 + αK,
  CSH + NAD+ + αK → CO2 + H+ + NADH + SCoA, GDP + Pi + SCoA → CSH + GTP + S,
  Q + S → F + QH2, F + H2O → LM, LM + NAD+ → H+ + NADH + Oc}}
```

Ezek a modellek jóval összetettebb mechanizmusok: olyan ciklikus jelenségek, amelyek rendkívüli fontossággal bírnak az élő szervezetben.

Lehetőségünk van arra, hogy a beépített mechanizmusok közül csak egy általunk kiválasztott reakciórendszerével dolgozzunk:

**? GetProblem**

**GetProblem**["Models"] gives all available built-in models.

**GetProblem**[*expr*] gives the mechanism with the name *expr*,  
if *expr* is a string and is one of the built-in models, it fails otherwise.

**GetProblem["Brusselator"]**

```
{X ← A, B + X → D + Y, 2 X + Y → 3 X, X → E}
```

Ha bevittük az általunk vizsgált problémát vagy kiválasztottuk a modellek listájából, lehetőségünk van a mechanizmus adatainak lekérésére. Ehhez a `ReactionsData` függvény lesz segítségünkre.

A `ReactionsData` függvénynek első paraméterként a reakciók listáját kell megadnunk: ha beépített modellel akarunk dolgozni, elegendő azt a következőképp megadnunk: {"Modell neve"}. Második paraméterként a külső komponensek listája adható meg. A

kapott jellemzők közül a következőkre lesz szükségünk:

species: a belső kémiai komponensek listája

M: a belső kémiai komponensek száma

externalspecies: a külső, állandó koncentrációjú anyagfajták listája

E: a külső kémiai komponensek száma

reactionsteps: a reakciólépések listája

R: a reakciólépések száma

complexes: a kémiai rendszerben előforduló komplexek listája

s: a kémiai mechanizmushoz tartozó sztöchiometriai tér dimenziója

$\alpha$ : a kémiai mechanizmus  $\alpha$  mátrixa

$\beta$ : a kémiai mechanizmus  $\beta$  mátrixa

$\gamma$ : a kémiai mechanizmus  $\gamma$  mátrixa

n: a komplexek száma

l: a láncosztályok száma

deficiency: a formális kémiai mechanizmus deficienciája

A ReactionsData függvénynek van még egy paraméterlistája, ebben adható meg, milyen jellemzőkre (data) van szükségünk a vizsgálatainkhoz - ezen adatok helyes megadásához nyújt segítséget a két paletta.

#### ? ReactionsData

```
ReactionsData[{"Brusselator"}, {"A", "B", "D", "E"}]
```

```
Dispatch[{species → {X, Y}, M → 2, externalspecies → {A, B, D, E},
  E → 4, reactionsteps → {A → X, B + X → D + Y, 2 X + Y → 3 X, X → E},
  R → 4, complexes → {A, E, X, 3 X, B + X, D + Y, 2 X + Y},
  fhjgraph → (- Graph:<4,7,Directed >-),
  fhjconnectedcomponents → {{A, X, E}, {B + X, D + Y}, {2 X + Y, 3 X}},
  fhjstronglyconnectedcomponents →
  {{E}, {X}, {A}, {D + Y}, {B + X}, {3 X}, {2 X + Y}},
  fhjterminalstronglyconnectedcomponents → {{E}, {D + Y}, {3 X}}, n → 7,
  l → 3, s → 2, deficiency →  $\delta = n - l - s = 7 - 3 - 2 = 2$ ,  $\alpha$  → {{0, 1, 2, 1}, {0, 0, 1, 0}},
   $\alpha$  sparsearray → SparseArray[<4>, {2, 4}],  $\beta$  → {{1, 0, 3, 0}, {0, 1, 0, 0}},
   $\beta$  sparsearray → SparseArray[<3>, {2, 4}],  $\gamma$  → {{1, -1, 1, -1}, {0, 1, -1, 0}},
  reactionorder → 3, variables → {cX, cY}, volpertgraph →
  {{A → X → X, 1}, {B + X → D + Y → Y, 1}, {X → B + X → D + Y, 1}, {2 X + Y → 3 X → X, 3},
  {X → 2 X + Y → 3 X, 2}, {Y → 2 X + Y → 3 X, 1}, {X → X → E, 1}}, -DispatchTables -]
```

```
ReactionsData[{"Brusselator"}, {"A", "B", "D", "E"}][{"M", "E", "R", "α",
"β", "γ", "variables", "reactionsteps", "n", "l", "s", "deficiency"]
{2, 4, 4, {{0, 1, 2, 1}, {0, 0, 1, 0}},
{{1, 0, 3, 0}, {0, 1, 0, 0}}, {{1, -1, 1, -1}, {0, 1, -1, 0}}, {cX, cY},
{A → X, B + X → D + Y, 2 X + Y → 3 X, X → E}, 7, 3, 2, δ=n-l-s=7-3-2=2}
```

A `variables` listába kerülnek azok a változók, amelyeket a függvény az adott anyag koncentrációjának jelzésére vesz fel.

A következőkben a CCD modell megalkotásánál felhasznált függvények működését mutatom be. A modellhez szükség van a formális kémiai reakcióhoz tartozó kinetika ismeretére: vagyis tudnunk kell, hogy az egyes reakciólépésekhez milyen reakciósebességek tartoznak. Először is probléma lehet, hogy milyen sorrendben kell a reakciósebességeket a listában felsorolnunk; bár ehhez segítséget nyújt a `ReactionsData` függvény, azonban nagyméretű rendszer esetén könnyű hibázni. Ezen probléma kiküszöbölésére a csomag egy külön felületet biztosít: a sebességi együtthatók kényelmesebb megadásához a `ReactionRatesNotebook` függvény áll rendelkezésünkre. A paraméterlista ugyanaz, mint a `ReactionsData` esetében.

```
? ReactionRatesNotebook
```

`ReactionRatesNotebook`[{reactions}, externalspecies] opens a new notebook with a command that assigns reaction rates to the given reaction network. The result is a list of reaction rates or functions in the same order as they have to be written in every command that uses reaction rates as parameter (This is the order the reactionsteps are enumerated in the reaction network).

```
ReactionRatesNotebook[{"Brusselator"}, {"A", "B", "D", "E"}]
```

Az új *Mathematica* munkafüzet vázlatosan tartalmazza a reakciólépéseket. Miután kitöltöttük a táblázatot, futtatjuk a cellát: ezzel egy olyan változót kapunk, amelyet felhasználhatunk azokban a függvényekben, ahol meg kell adnunk a reakciósebességeket. (Jelen esetben a `BrusselatorRates` változót fogjuk felhasználni.)

A CCD modell megalkotására alkalmas függvény a `DeterministicModel`. A függvény első paramétere a reakciók listája, a második paraméterben a reakciólépésekhez tartozó reakciósebességek listáját kell megadni. A harmadik paraméterben opcionálisan megadható a külső komponensek listája: ennek szintaktikája: `ExternalSpecies`→{"*első komponens neve*", "*második komponens neve*", ...}.

? **DeterministicModel**

**DeterministicModel**[{reactions}, reactionrates, options]

gives the symbolic form of the kinetic differential equations assigned to the chemical mechanism reactions... Several options...

**DeterministicModel**["Brusselator"],

**BrusselatorRates**, **ExternalSpecies** → {"A", "B", "D", "E"}]

{ {(c<sub>X</sub>)' [t] == 1 - 4 c<sub>X</sub> [t] + c<sub>X</sub> [t]<sup>2</sup> c<sub>Y</sub> [t], (c<sub>Y</sub>)' [t] == 3 c<sub>X</sub> [t] - c<sub>X</sub> [t]<sup>2</sup> c<sub>Y</sub> [t]},  
{c<sub>X</sub> [t], c<sub>Y</sub> [t]}}

Vannak olyan helyzetek, amelyeknél csak a differenciálegyenletek jobb oldalára van szükségünk (ld. 3. fejezet):

? **RightHandSide**

**RightHandSide**[{reactions}, reactionrates, options] gives

the right hand side of the kinetic differential equations assigned to the chemical mechanism reactions. The second argument contains the rate constants or rate functions of the reaction steps.

**RightHandSide**["Brusselator"],

**BrusselatorRates**, **ExternalSpecies** → {"A", "B", "D", "E"}]

{1 - 4 c<sub>X</sub> + c<sub>X</sub><sup>2</sup> c<sub>Y</sub>, 3 c<sub>X</sub> - c<sub>X</sub><sup>2</sup> c<sub>Y</sub>}

Természetesen a csomag nem csak a modell megalkotásához nyújt eszközöket: implementálva van olyan függvény, amely megoldja a formális kémiai reakcióhoz tartozó indukált kinetikai differenciálegyenletet. Ez a `Concentrations` függvény. A függvény paraméterlistája hasonló az eddig vizsgáltakhoz: az első paraméterben a reakciók listáját kell megadni, a második paraméterben a reakciósebességeket (itt felhasználhatjuk a `ReactionRatesNotebook` függvény által generált változót); a harmadik paraméterben a kezdeti koncentrációk listáját kell megadnunk - vagyis az indukált kinetikai differenciálegyenlethez tartozó kezdeti értékeket. Ha az analitikus megoldásra nincs szükségünk, a negyedik paraméterben megadhatjuk, milyen időintervallumon kívánjuk vizsgálni a koncentrációváltozást. Ekkor nem analitikus megoldást kapunk vissza, hanem `InterpolatingFunction` objektumo(ka)t. A ötödik paraméterben a `DeterministicModel` options paraméteréhez hasonlóan a külső komponensek listája adható meg.

**? Concentrations**

`Concentrations[{reactions}, reactionrates, initialvalues, options]` calculates the concentration–time functions of each species of the mechanism `mech` by solving the kinetic differential equations. The first argument is the list that describes the mechanism, the second is the list of reaction rates. (See also `ReactionRatesNotebook`.) The third argument sets the initial concentrations. `Options...` This way `Concentrations` uses `DSolve`, accepts symbolic parameters, and computes the symbolic solution. `Concentrations[{reactions}, reactionrates, initialvalues, {t0, t1}, options]` uses `NDSolve` to compute a numerical solution on the interval `[t0, t1]`.

```
brus = Concentrations[{"Brusselator"}, BrusselatorRates,
  {1, 1}, {0, 50}, ExternalSpecies -> {"A", "B", "D", "E"} ]
{{cX[t], cY[t]}, {cX[t] -> InterpolatingFunction[{{0., 50.}}, <>][t],
  cY[t] -> InterpolatingFunction[{{0., 50.}}, <>][t]}}
```

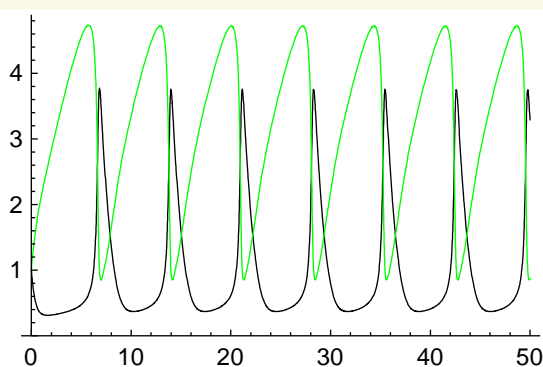
A megoldások mellett a rendszer egyensúlyi pontjait is meghatározhatjuk egy csomagban található szolgáltatással:

**? StationaryPoints**

```
StationaryPoints[{"Brusselator"},
  BrusselatorRates, ExternalSpecies -> {"A", "B", "D", "E"}]
{{{(cX)*, (cY)*}, {{(cX)* -> 1, (cY)* -> 3}}}
```

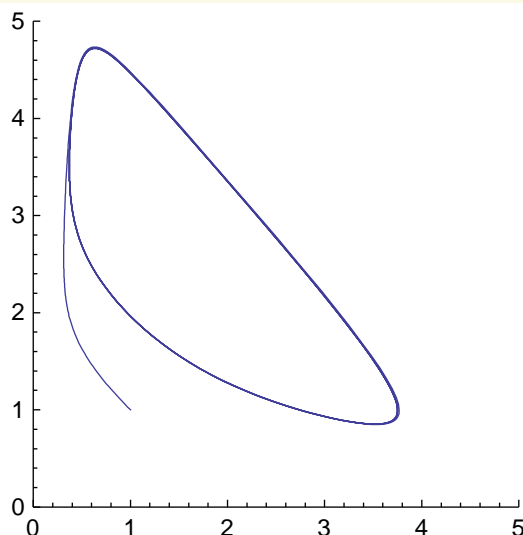
Sajnos a csomag hiányossága, hogy az grafikai megjelenítéshez nincsenek külön implementálva függvények, azonban a felhasználó a `Concentrations` függvény kimeneti listáját és a *Mathematica* beépített alkalmazásait felhasználva már egyszerűen tudja ábrázolni például a megoldásgörbéket:

```
Plot[Evaluate[(ReplaceAll @@ brus)], {t, 0, 50},
  PlotRange -> {0, All}, PlotStyle -> {Black, Green}, ImageSize -> 200]
```



A megoldásgörbék mellett a trajektóriák is fontos információkkal szolgálnak vizsgálataink szempontjából:

```
ParametricPlot[brus[[1]] /. brus[[2]], {t, 0, 50},  
PlotRange -> {{0, 5}, {0, 5}}, ImageSize -> {200, 200}]
```

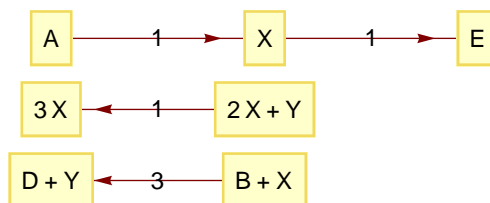


A 3. fejezetben a korábban lefektetett elmélet alkalmazása található: ahhoz, hogy a konkrét reakciókat az FHJ-gráf segítségével vizsgáljuk, szükségünk van két további függvényre. Látjuk, hogy a `ReactionsData` függvény megadja az FHJ-gráfot és a gráffal kapcsolatos mennyiségeket; emellett külön függvényünk van arra, hogy a gráfot ábrázoljuk:

```
? ShowFHJGraph
```

`ShowFHJGraph[{reactions},rates,options]` visualizes the  
Feinberg–Horn–Jackson graph of the mechanism given as steps  
in reactions accepting also a set of external species which are to  
be deleted and it allows the use of options of `GraphPlot`. Options...

```
ShowFHJGraph[{"Brusselator"}, BrusselatorRates,
  ExternalSpecies -> {"A", "B", "D", "E"}, VertexLabeling -> True,
  DirectedEdges -> True, ImageSize -> {200, 200}]
```



A deficiencia tételek kapcsán fontos, hogy ellenőrizzük egy reakcióról, hogy gyengén megfordítható-e:

```
? WeaklyReversibleQ
```

WeaklyReversibleQ[reactions] yields True if and only if the formal chemical mechanism reactions is weakly reversible.

```
WeaklyReversibleQ[{"Brusselator"}, ExternalSpecies -> {"A", "B", "D", "E"}]
```

```
False
```



## Nyilatkozat

Alulírott Vizi Zsolt kijelentem, hogy a szakdolgozatban foglaltak saját munkám eredményei, és csak a hivatkozott forrásokat használtam fel. Tudomásul veszem, hogy szakdolgozatomat a Szegedi Tudományegyetem könyvtárában a kölcsönözhető könyvek között helyezik el, és az interneten is nyilvánosságra hozhatják.

2011. április 15.

.....

## Irodalomjegyzék

- [B] Bazsa Gy.: *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben (Egyetemi jegyzet)*, Gödöllő, 1992.
- [É-T1] Érdi P., Tóth J.: *A formális reakciókinetika modelljei, problémái és alkalmazásai*, A kémia újabb eredményei, **41. kötet**, 227–350, 1978.
- [É-T2] Érdi P., Tóth J.: *Mathematical models of chemical reactions - Theory and applications of deterministic and stochastic models*, Princeton University Press, New Jersey, 1989.
- [F] Feinberg M.: *Lectures on Chemical Reaction Networks*, Mathematics Research Center, University of Wisconsin-Madison, 1979
- [H1] Horn F.: *On a Connexion between Stability and Graphs in Chemical Kinetics. I. Stability and the Reaction Diagram*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **Vol. 334**, 299–312, 1973.
- [H2] Horn F.: *On a Connexion between Stability and Graphs in Chemical Kinetics. I. Stability and the Complex Graph*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **Vol. 334**, 313–330, 1973.
- [H3] Horn F.: *Stability and complex balancing in mass-action systems with three short complexes*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **Vol. 334**, 313–342, 1973.
- [PD] Papp D.: *Petri-hálón alapuló modellek analízise és alkalmazása a reakciókinetikában*, Diplomamunka, Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Villamosmérnöki és Informatikai Kar, Budapest, 2005.
- [PGy] Póta Gy. dr.: *Fizikai kémia*, 5. kiadás, Kossuth Egyetemi Kiadó, Debrecen, 2006.