

ALKALMAZOTT MATEMATIKAI LAPOK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA MATEMATIKAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK KÖZLEMÉNYEI

ALAPÍTOTTÁK

KALMÁR LÁSZLÓ, TANDORI KÁROLY, PRÉKOPA ANDRÁS, ARATÓ MÁTYÁS

FŐSZERKESZTŐ

PÁLES ZSOLT

FŐSZERKESZTŐ-HELYETTESEK

BENCZÚR ANDRÁS, GERENCSÉR LÁSZLÓ, SZÁNTAI TAMÁS

FELELŐS SZERKESZTŐ

VIZVÁRI BÉLA

TECHNIKAI SZERKESZTŐ

KOVÁCS GERGELY

A SZERKESZTŐBIZOTTSÁG TAGJAI

Arató Miklós, Baran Sándor, Bozóki Sándor, Csáji Balázs Csanád, Csendes Tibor, Csirik János, Fazekas István, Forgó Ferenc, Frank András, Fridli Sándor, Friedler Ferenc, Galántai Aurél, Garay Barna, Győri István, Hajdu András, Hartung Ferenc, Hatvani László, Heppes Aladár, Horváth Zoltán, Illés Tibor, Járai Antal, Jelasity Márk, Katona Gyula, Király Tamás, Kis Tamás, Krisztin Tibor, Lovász László, Maksa Gyula, Maros István, Michaletzky György, Pap Gyula, Rásonyi Miklós, Recski András, Rónyai Lajos, Röst Gergely, Simon Péter, Szabó Péter Gábor, Szeidl László, Tallos Péter, Temesi József, Tusnády Gábor

33. kötet

Szerkesztőség és kiadóhivatal: 1055 Budapest, Falk Miksa u. 12.

Az Alkalmazott Matematikai Lapok változó terjedelmű füzetekben jelenik meg, és olyan eredeti tudományos cikkeket publikál, amelyek a gyakorlatban, vagy más tudományokban közvetlenül felhasználható új matematikai eredményt tartalmaznak, illetve már ismert, de színvonalas matematikai apparátus újszerű és jelentős alkalmazását mutatják be. A folyóirat közöl cikk formájában megírt, új tudományos eredménynek számító programokat, és olyan, külföldi folyóiratban már publikált dolgozatokat, amelyek magyar nyelven történeti megjelentetése elősegítheti az elért eredmények minél előbbi, széles körű hazai felhasználását. A szerkesztőbizottság bizonyos időnként lehetővé kívánja tenni, hogy a legjobb cikkek nemzetközi folyóiratok különszámaként angol nyelven is megjelenhessenek.

A folyóirat feladata a Magyar Tudományos Akadémia III. (Matematikai) Osztályának munkájára vonatkozó közlemények, könyvismertetések stb. publikálása is.

A kéziratok a főszerkesztőhöz, vagy a szerkesztőbizottság bármely tagjához beküldhetők. A főszerkesztő címe:

Páles Zsolt, főszerkesztő

1055 Budapest, Falk Miksa u. 12.

A folyóirat e-mail címe: aml@math.elte.hu

A folyóirat honlapja: <http://aml.math.bme.hu>

Közlésre el nem fogadott kéziratokat a szerkesztőség lehetőleg visszajuttat a szerzőhöz, de a beküldött kéziratok megőrzéséért vagy továbbításáért felelősséget nem vállal.

Az Alkalmazott Matematikai Lapok előfizetési ára évfolyamonként 1200 forint. Megrendelések a szerkesztőség címén lehetségesek.

A Magyar Tudományos Akadémia III. (Matematikai) Osztálya a következő idegen nyelvű folyóiratokat adja ki:

1. Acta Mathematica Hungarica,
2. Studia Scientiarum Mathematicarum Hungarica.

Az Alkalmazott Matematikai Lapok Szerkesztőbizottsága
e kémiai-matematikai különszámmal köszönti Tóth Jánost,
a matematikai kémia hazai vezető kutatóját,
70. születésnapja alkalmából.



KÉMIAI KINETIKA, AHOGY AZT LÁTNI KELL ÉS LEHET

(Személyes megjegyzések Tóth János munkáiról)

ÉRDI PÉTER

1. Pályakép közlőről

Jánossal barátságba akkor kerültem, amikor szívbeli barátnémnek, Sz. Marinak, sikerrel kezdett udvarolni. Szakmai kapcsolatba pedig akkor, amikor azzal keresetem meg, hogy a kémikusi neveltetésem következtében matematikai ismereteim finoman szólva hiányosak, és lenne-e kedve segíteni az akkor (nagyreszt Sipos Tamás által) írt, az összetett kémiai reakciók sztochasztikus szimulációs program elméleti alapjait megértetni velünk. Volt. Az első öt évben igyekeztünk mindent elolvasni ami a **formális reakciókinetika** tárgy körben a kezünkbe került, és élményeinkből le is adtunk két „olvasónaplót” 1973-ban és 1974-ben. Noha a monográfiák „A kémia újabb eredményei” kötetben jelentek meg, három, illetve négy évet aszalódtak az Akadémiai Kiadóban [6, 28]. A formális reakciókinetika fejlődésében döntő volt az 1972-es év, amikor megjelentek az első általános, bizonyítható és bizonyított tételek kinetikai differenciálegyenletek megoldásainak kvalitatív tulajdonságairól [15, 10], továbbá Kurtz a kémiai reakciók sztochasztikus és determinisztikus modelljei közötti kapcsolatokat szabatosan elemző cikke. Jánost elbűvölte a tárgyalás szépsége, és az eredmények átláthatósága. Később én kissé, de nem igazából, hűtlen lettem a reakciókinetikához, de János munkásságát figyelemmel követtem. Ebben a cikkben pár olyan témakört emelnék ki, amelyekben Jánosnak különlegesen egyedi meglátásai voltak.

2. Sztochasztikus kinetika

Az ezerkilencszázhatvanas évek második felében egyetemre járók alapvető élménye volt, hogy kezdtünk számítógépeket látni. Ilyen szavakat tanultunk: rendszer, modell, szimuláció. Hamarosan észrevettük, hogy megjelentek a **kémiai reakciók sztochasztikus szimulációjára** használt programokról az első publikációk [18, 21]. Ezek a szimulációk arra voltak jók, hogy a kémikusok által elképzelt mechanizmusokban szereplő kémiai

komponensek mennyiségének időbeli lefutását a mennyiségek fluktuációjával együtt állították elő. János mutatta meg nekünk Rényi Alfréd [22] cikkét, amely az első olyan munka, ahol két komponensből kiinduló elemi reakciót is tartalmazó modell – nem közelítő – megoldása szerepel, „ezért ezt tartjuk a tárgykör első lényeges cikkének” [28], 273. o.

2.1. Modellkeret és sztochasztikus szimuláció

János magyarázta el, hogy a részecskeszám ingadozását is leírni tudó természetes keret a folytonos idejű diszkrétállapotterű sztochasztikus modell, így definiálni kell a ξ sztochasztikus vektorfolyamatot, a vektor dimenziója az összetett kémiai reakcióban szereplő belső (azaz időfüggő) komponensek számával azonos.

$$P_{\mathbf{n}} := P(\xi(t)) = \mathbf{n}$$

annak a valószínűsége, hogy a részecskeszám vektor egy adott t időpontban \mathbf{n} , $P_{\mathbf{n}}(t)$ pedig az időfüggő abszolút eloszlásfüggvény. Ezen eloszlásfüggvény időbeli változását, feltéve, hogy a kémiai reakciót ugró Markov-folyamatnak tekintjük, a Kolmogorov-egyenlettel (a fizikusi irodalomban „master equation”, alapegyenlet) írjuk le:

$$\frac{dP_{\mathbf{n}}}{dt} = \mathbf{A}P_{\mathbf{n}}(t). \quad (1)$$

Az (1) egyenlet lineáris differenciál-differenciaegyenlet, ahol \mathbf{A} speciális szerkezetét a sztöchiometria határozza meg. Az infinitezimális átmenetvalószínűségek adják meg (egységnyi időre) az \mathbf{n}' és \mathbf{n} ugrás valószínűségét.

$$\frac{dP_{\mathbf{n}}}{dt} = \sum \mathbf{n}' [a_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} P_{\mathbf{n}}(t) - a_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} P_{\mathbf{n}}(t)].$$

Az egyenlet jobb oldalának első tagja az összes többi \mathbf{n}' állapotból való átmenetet adja meg („nyereség”), míg a második tag a további állapotokba való átugrásból származó „vesztességet”. Az egyenlet megoldása a rendszerről praktikusán minden információt tartalmaz, de megoldásokat zárt alakban csak nagyon korlátozott esetekre lehet kapni. Gyakran megelégszünk az első két momentum időfüggvényeinek meghatározásával, vagy a diszkrét állapotterű folyamatot folytonos állapotterűvel (azaz diffúziós folyamattal) közelítjük.

Mi azonban csak annyit tudtunk akkor, hogy szimulációval a sztochasztikus folyamat realizációit lehet előállítani, és persze (de az akkori gépeken nem nagyon (pontosabban szólva nagyon nem) volt rá lehetőség) számos realizációból az időfüggő eloszlásfüggvényt közelítőleg meg lehet konstruálni. Először lényegében átvettük a [18] algoritmust [5, 23, 24]. Egy rögzített időpillanatban az egyes elemi reakciók lejátszódási valószínűsége (kissé pongyolán fogalmazva) a reakció sebességi állandója és a reaktánsok részecskeszámának szorzatával, továbbá az eltelt idővel arányos. János formalizálta, és a matematikai kultúrájának megfelelően írta le a modellt. Mindenkinek van egy banális története, hogyan mulasztotta el, hogy szárnyára kapja a világhír. János ugyanis érezte, majd tudta,

hogy az alkalmazott szimulációs eljárás közelítés. „Eddig hülyeséget csináltunk. Figyeljete, itt van Doob [3] könyve, van itt a 244. oldalon egy tétel. Ez a tétel azt mondja, hogy az az idő, amíg nem történik semmi (azaz a várakozási idő), amíg a rendszer egy rögzített állapotban van, exponenciális eloszlású, és az eloszlás paramétere lényegében az elemi reakciók végbemenési valószínűségeinek összege. Ezen az alapon egzakt szimulációkat fogunk tudni csinálni.” Diplomamunkása, Hárs Vera, 1976-ban implementálta és tesztelte az algoritmust, el is készült a szakdolgozata. Miért, miért nem, ez most már mindegy, az algoritmusról semmi többet nem publikáltunk. Dan Gillespie közölt két cikket, Doob említése nélkül [12, 13], amelyekre együtt tízezer idézet van. Azzal kissé vigasztalódhatunk, hogy Patrick Hanusse már 1973-ban egy majdnem ilyen algoritmust közölt [14].

Lehet, hogy János legfontosabb cikkét diplomamunkásával, Arányi Péterrel írta [1]. Többször hallottam amerikai kollégáktól, hogyha eredményük akkor nagyobb nyilvánosságot kap, ma klasszikus lenne. Az **egy enzim** és néhány szubsztrát molekulát tartalmazó kis rendszer sztochasztikus modelljének pontos megoldását előállították a generátorfüggvény módszer valamilyen változatával, és megmutatták, hogy a várható érték 20–30%-kal is eltérhet a determinisztikus modell szolgáltatta eredménytől.

Egy másik nagy, Jánost erősen érdeklő témakör a sztochasztikus modellek **stacionáris eloszlásával** kapcsolatos. Körülbelül így fogalmazott: Míg egy matematikus számára nyilvánvaló, hogy összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljében a stacionárius eloszlás igen ritkán lesz Poisson-eloszlás, addig fizikusok és fizikai-kémikusok, főként Prigogine [20] azon lepődnek meg, hogy a stacionárius eloszlás időnként nem Poisson-típusú [7, 30]. János irányította a Török Turullal való kooperációt. Többek között megadták az egycsúcsúság egy elégséges feltételét, Medgyessy Pál egy tételét ([19], 146. o.) általánosítva, elégséges feltételt arra, hogy a stacionárius eloszlás Poisson-eloszlás legyen, majd ebben a lapban foglaltuk össze, amit akkor hárman együtt tudtunk [31].

A determinisztikus modellbeli **multistacionaritás** és a sztochasztikus modellben fellépő **multimodalitás** kapcsolata is izgatta Jánost. Az olvasható volt [2], hogy a naiv várakozással ellentétben, nemkinetikai modellben nincs minden esetben teljes megfelelés az egyensúlyi pontok és a stacionárius eloszlás szélsőértékeinek elhelyezkedése között. János korántsem triviális példákkal illusztrálta, hogy kis rendszerekben mind a négy kombináció előfordulhat, azaz uni- és multistacionaritás társítható uni- és multimodalitáshoz is [9]. Azt azért beláttuk, és monográfiánkban be is vallottuk [8] 144. o., hogy Werner Ebelingék [4] szebben demonstrálták a térfogat csökkenése által indukált átmeneteket.

2.2. Minden egyéb Párizsban

János gyakran látogatta meg Párizs szívében a hamarosan családi barátunkká vált statisztikus fizikust, Michel Moreaut, és a matematikus Bernard Gaveauval együtt szép dolgozatokat írtak, például a reakció-diffúziós rendszerek termodinamikájáról, információs potenciálról, önszerveződő kritikalitásról, diszkrét és folytonos modellek kapcsolatáról. Ebben a cikkben [11] például arról van szó, hogy a sebességi állandóknak a diszkrét és folytonos modellekből való becslése hogyan divergál a térfogat változásával.

3. A reakciókinetika direkt és inverz problémája

A kémia reakciók modellje adott, ha ismert (i) az összetett kémiai reakció vagy mechanizmus struktúrája, (ii) a reakcióban végbemenő folyamat dinamikája. A direkt feladat a folyamatból származtatott mennyiségek számítása.

János megfogalmazásában: Direkt feladatot oldunk meg például akkor, amikor kinetikai differenciálegyenletek megoldását határozzuk meg analitikusan vagy numerikusan, vagy a megoldások kvalitatív tulajdonságait vizsgáljuk, vagy amikor egy összetett kémiai reakció sztochasztikus modelljét szimuláljuk. A direkt feladatok minden lépésének megoldása az inverz feladatok megoldását szolgálja: a formális reakciókinetika alkalmazhatósága végső soron abban áll, hogy segítségével a mért adatokból következtetéseket vonhatunk le valamilyen (nem feltétlenül kémiai) folyamat mechanizmusára vonatkozóan. A legfontosabb és legnépszerűbb inverz feladat a reakciósebességi állandók becslése.

János szükséges és elégséges feltételt adott arra, hogy egy polinomiális differenciálegyenlet-rendszer egy összetett kémiai reakció determinisztikus modellje legyen. Sokszor van szükség arra, hogy valamilyen tudományágból (akár más természettudományból, akár a differenciálegyenletek kvalitatív elméletéből) kiválasszunk egy olyan polinomiális differenciálegyenlet-rendszert, amely a vizsgált biológiai, vagy biokémiai jelenség szempontjából releváns sajátosságokkal bír. Szükség volt olyan tételekre, amelyek segítségével megvizsgálható, hogy a differenciálegyenlet-rendszer realizálható-e formális összetett kémiai reakció segítségével. János bemutatta ezeket a tételeket, és többek között ezen lapban publikálta [29, 27], először Hárs Verával általánosított rekeszrendszerekre, majd teljes általánosságban is.

4. Nagy rendszerek reakciókinetikája: összevonás

A reakciókinetika modelljei a gyakorlati alkalmazások (égés, anyagcsere stb.) esetén állhatnak néhány tucat-, vagy esetenként akár néhány ezer egyenletből. Ilyenkor az eredeti modell helyett törekedhetünk egy olyannak a vizsgálatára, amelyben kevesebb változó van, hogy számítástechnikai szempontból könnyebben kezelhető modellt kapjunk, amely ráadásul a folyamat lényegét jobban kiemeli. A változók számának csökkentésére sok módszer ismert, a múlt század hatvanas éve óta egyre jobban kidolgozott egyik ilyen eljárás az Aris, Wei és Kuo által kezdeményezett lineáris és nemlineáris összevonás.

Ha van egy N dimenziós \mathbf{x} vektor, ahol N nagyon nagy, a kinetikát pedig

$$\mathbf{x}' = \mathbf{K}\mathbf{x}$$

adja meg. **Lineáris összevonáson** azt értjük, hogy van egy

$$\hat{\mathbf{x}} \equiv \mathbf{M}\mathbf{x}$$

lineáris transzformáció. A transzformáció akkor pontos, ha az összevont változó is hasonló alakú

$$\dot{\hat{x}} = \hat{K}\hat{x}$$

egyenlettel írható le. \hat{K} $M \times M$ méretű mátrix.

János talán négy nyarat töltött Princetonban, Herschel Rabitz laboratóriumában, és az összevonással kapcsolatban egy sereg feladatot fogalmaztak és oldottak meg:

- (i) az összevonás (lineáris és nemlineáris, közelítő és pontos) definíciója;
- (ii) szükséges és elégséges feltételek az összevonhatóságra;
- (iii) az összevonó függvény konstrukciója pontosan, közelítőleg, mellékfeltételek figyelembe vételével;
- (iv) az összevonás hatásai a megoldások kvalitatív tulajdonságaira.

Két eredményt említek itt meg: Polinomiális jobb oldal esetén a lineáris összevonás nem növeli a jobb oldal fokszámát. (Pozitív) invariáns halmazok képe összevonásnál pozitív invariáns halmaz, stacionárius pont képe stacionárius pont, periodikus pálya képe periodikus pálya. János látásmódjára és stílusára is jellemző idézettel folytatom: „Ellenpéldák mutatják, hogy azért a kép nem annyira rózsás: Az $X + Y \rightarrow 2Y$, $Y + Z \rightarrow 2Z$, $Z + X \rightarrow 2X$ Ivanova-reakcióból az anyagfajták koncentrációjának összeadásával konstans megoldásokkal bíró egyenletet kapunk, és a $X \rightarrow 2X$, $Y \rightarrow X + 2Y$, $X \rightarrow X + 2Z$, $Z \rightarrow Y + Z$ reakció indukált kinetikai differenciálegyenlete ugyan koordinátáinként monoton megoldásokkal bír, mégis összevonható a $h(p, q, r) := (p - q, p - r)$ függvénnyel a harmonikus oszcillátor (nemkinetikai!) egyenletévé, amelyiknek minden megoldása periodikus.”

A sok szép eredmény közül további tájékozódás kiindulópontjaként azt a cikket adom meg [17], amely a **pontos nemlineáris összevonás** feltételeit adja meg.

5. Egyebekről még rövidebben

A zéródeficiencia-tétel bővületében. János munkásságát erősen befolyásolta Feinberg korai [10] és későbbi munkássága. Az egész arról szól, hogy mit is lehet mondani egy összetett kémiai reakcióhálózat ismeretében olyan kvalitatív tulajdonságokról, mint a pozitív egyensúlyi pontok léte, egyértelműsége és stabilitása. Minden reakciórendszerhez hozzárendelhető egy deficienciának nevezett nemnegatív egész szám, a zéró deficiencia tétel pedig olyasmit mond ki, hogy gyengén reverzibilis és zéró deficienciájú tömeghatáskinetikájú reakcióhálózatoknak a sebességi állandók numerikus értékeitől függetlenül van, és éppen egy, és stabil pozitív egyensúlyi pontja. János diákok sokaságát vezette be a matematikai szigorral felépített elméletbe, azt fejlesztette, kedvencével a Mathematica segítségével programcsomagokat készített stb.

Igen szépek a Turing-instabilitással kapcsolatos eredményei is. Itt kimerészkedett a parciális differenciálegyenletek világába, hiszen reakció-diffúzió rendszerekre vonatkozó állításokat tettek Szili Lacival közös munkáikban. Ezek legfontosabbjaként megmutatták [25, 26], hogy a Turing-féle instabilitás szükséges feltétele a keresztgátlás jelenléte.

János rengeteg mindent vett észre. Itt például azt, hogy a közhiedelemmel szemben, ami azt sejteti, hogy nemlineáris kinetikai rendszerekben a diffúzió időben stacionáriustérbeli struktúrát indukálhat, Turing példája éppenhogy lineáris, de nemkinetikai (hiszen van benne negatív keresztthatás [29], azaz $x' = -y$ jellegű tag).

Nincs itt a vége, nem futunk el véle.

6. Köszönetnyilvánítás

Hálás vagyok Tóth Jánosnak a sokéves baráti és szakmai kapcsolatért, segítségéért, tanácsaiért. Megköszönöm Póta Györgynek és Vizvári Bélának a kézirat átolvasását, értékes megjegyzéseiket. Ha volt olyan, amit nem vettem figyelembe, azon is elgondolkoztam, a felelősség természetesen ez enyém.

Hivatkozások

- [1] ARÁNYI, P., TÓTH, J.: *A full stochastic description of the Michaelis-Menten reaction for small systems*. Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung. **12** (1977), 375–388.
- [2] COBB L.: *Stochastic catastrophe models and multimodal distributions*. Behav Sci. **23**(360-74), (1978)
- [3] DOOB JL.: *Stochastic processes*. John Wiley, New York (1953)
- [4] EBELING W. AND SCHIMANSKY-GEIER: *Stochastic dynamics of a bistable reaction system*. Physica A: Statistical Mechanics and its Applications **98** (3) (1979), 587–600.
- [5] ÉRDI P., SIPOS T., TÓTH J.: *Összetett kémiai reakciók sztochasztikus szimulálása számítógéppel*. Magyar Kémiai Folyóirat **79(97.108)** (1973)
- [6] ÉRDI P., TÓTH J.: *A kémiai reakció termodinamikájának sztochasztikus formulázásáról*. A kémia újabb eredményei **31** (1976), 177–298.
- [7] ÉRDI, P. - TÓTH, J.: Some comments on Prigogine's theories, React. Kinet. Catal. Lett. **11** (1979), 371–375.
- [8] ÉRDI, P. - TÓTH, J.: *Mathematical Models of Chemical Reactions. Theory and Applications of Deterministic and Stochastic*
- [9] ÉRDI, P. - TÓTH, J. - HÁRS, V. : Some kinds of exotic phenomena in chemical systems, Colloq. Math. Soc. János Bolyai **30** (Qual. Theory of Diff. Eqs., Szeged, 1979), 205–229.
- [10] FEINBERG, M. : On chemical kinetics of a certain class, Arch. Rati. Mech. Anal. **46** (1972), 1–41.
- [11] GAVEAU B, MOREAU M, TÓTH J: Decay of the metastable state in a chemical system: Different predictions between discrete and continuous models. Letters in Mathematical Physics **37** (3), 285–292, 1996
- [12] GILLESPIE DT (1976): A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions. J Comput Phys **22**:403–434.

- [13] GILLESPIE DT (1977): Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J Phys Chem* 81:2340–2361.
- [14] HANUSSE, P: Simulation des systmes chimiques par une methode de Monte Carlo. *C R Acad Sci Paris* 277C:93.
- [15] HORN, F. - Jackson, R. : General mass action kinetics, *Arch. Rati. Mech. Anal.* 4 7 (1972), 81–116 .
- [16] KURTZ, T.G.: The relationship between stochastic and deterministic models for chemical reactions, *J.Chem.Phys.* g j (1972), 2976–2978.
- [17] LI G, RABITZ H and TÓTH, J.: A general analysis of exact nonlinear lumping in chemical kinetics, *Chemical Engineering Science* 49 (3) (1994), 343–361.
- [18] LINDBLAD P, DEGN H (1967): A Compiler for Digital Computation in Chemical Kinetics and its Application to Oscillatory Reaction Schemes. *Acta Chem Scand* 21:791–800.
- [19] MEDGYESSY P.: Sűrűségfüggvények és diszkrét eloszlások szuperpozícióinak felbontása, *MTA III. Osz. Közi.* 22 (1972), 129–200.
- [20] PRIGOGINE, I: Time, structure, and fluctuations. *Science* 201(775-85)1978
- [21] RABINOVICH BJ (1969): The Monte Carlo Method. Plotting the curve of complex reactions. *J Chem Educ* 46:262–268
- [22] RÉNYI A.: Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével, *MTA Alk.Mat.Int.Közl.*(1953), 83–101.
- [23] SIPOS, T. - TOTH, J. - ÉRDI, P.: Stochastic simulation of complex chemical reactions by digital computer, I. The model, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1 (1974), 113–117.
- [24] SIPOS, T. - TOTH, J. - ÉRDI, P.: Stochastic simulation of complex chemical reactions by digital computer II. Applications, *React. Kinet. Catal. Lett.* 1 (1974), 209–213.
- [25] SZILIL.; TÓTH, J.: Necessary condition of the Turing instability, *Physical Review E* 48 (1) (1993), 183–186.
- [26] Szili, L.; TÓTH, J.: On the origin of Turing instability, *Journal of Mathematical Chemistry* 22 (1) (1997), 39–53.
- [27] TÓTH J. : A kémiai reakciókinetika direkt és inverz feladatairól, *Aik. Mat. Lapok* 7 (3–4)(1981), 253–269.
- [28] TÓTH J. - ÉRDI P.: A formális reakciókinetika modelljei problémái és alkalmazásai, *A kémia újabb eredményei* 41 (1978), 226–352.
- [29] TÓTH J. - HÁRS V : A rekeszrendszerek inverz feladatáról, *Alk. Mat. Lapok* 5(1979) 49–61.
- [30] TÓTH, J. - TÖRÖK, T.L.: Poissonian stationary distribution: a degenerate case of stochastic kinetics, *React, Kinet. Catal. Lett.* 13 (1980). 167–171.
- [31] TÓTH,; ÉRDI P.; TÖRÖK T. L.: A Poisson-eloszlás jelentősége összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljében, *Alkalmazott Matematikai Lapok* 9 (1-2) (1983), 175–196.

ÉRDI PÉTER

Center for Complex Systems Studies, Kalamazoo College

Kalamazoo, Michigan MI 49006, USA

MTA Wigner Fizikai Kutatóközpont

H-1525 Budapest, Pf. 49

CHEMICAL KINETICS AS YOU CAN AND MUST SEE IT

PÉTER ÉRDI

The paper reviews János Tóth's rich works on chemical kinetics with the eye of the beholder, i.e. a close collaborator and friend. Chemical kinetics is a prototype of nonlinear science. Traditionally chemical systems can be characterized by concentrations of the species, and the temporal evolution is governed by (generally mass action type) kinetic differential equations. These equations are examples of deterministic models. In certain situations, mostly in small systems, the state is better characterized by the number of molecules (or other species), and the temporal change is not deterministic, but stochastic. János contributed both to theory and fields of applications of the deterministic and stochastic chemical kinetics. Some historical remarks to stochastic simulation of chemical reactions, to the nature of the stationary distributions, and an example about the full stochastic description of the Michaelis-Menten reaction for small systems is mentioned. Two more topics János contributed, namely the inverse problem of chemical kinetics and the lumping of large systems are briefly mentioned.

AUTOKATALITIKUS FRONTREAKCIÓK KONVEKTÍV INSTABILITÁSÁNAK NUMERIKUS VIZSGÁLATA

BÁBA PÉTER, HORVÁTH DEZSŐ, TÓTH ÁGOTA

A sűrűség- és a felületi feszültségkülönbség következtében kialakuló konvekció hatását tanulmányozzuk a jodát-arzénessav autokatalitikus frontreakcióban. Bemutatjuk, hogy a felületi feszültség változása tovább módosítja a kizárólag sűrűségkülönbség miatt torzult front alakját és terjedési sebességét. A reakció-diffúzió-advекció egyenletek numerikus megoldása révén kapott eredményeink jó egyezést mutatnak a kísérletekkel.

1. Bevezetés

A műszaki- és a természettudományok, azon belül is a kémiai tudományok, egyre népszerűbb eszköze a numerikus áramlástani modellalkotás. A kémiai technológiában a különböző ipari folyamatokban, például a keveréses tankreaktorok optimalizálásában, kiemelkedő szerep jut ezen modelleknek. A kémiai reakciók lejátszódása során a reaktánsoktól eltérő fizikai tulajdonságokkal rendelkező termék keletkezik. Folyadékfázisban ezért a kémiai összetétel változása miatt a különböző fizikai paraméterekben kialakuló gradiensek konvektív áramlásokat indukálhatnak, melyeknek jelentős hatása lehet magára a reakcióra is.

Munkánkban a konvekciónak az autokatalitikus frontreakciókra gyakorolt hatását mutatjuk be. Ezen reakciók jellemzője, hogy a reakcióban képződő termék mennyisége befolyásolja a keletkezésének sebességét. Amennyiben a reakciót egy nem kevert edényben játszhatjuk le, akkor az átalakulás egy vékony zóna mentén játszódik le jelentős sebességgel. A határvonalat reakciófrontnak hívjuk, amely addig halad előre a folyadékfázisban, amíg rendelkezésre állnak reaktánsok. A front terjedési sebességét a reakció különböző transzportfolyamatokkal történő kölcsönhatása szabja meg, amit a legegyszerűbb esetben (diffúzió) az autokatalitikus komponensek diffúzióállandója szabályoz. Homogén közegben a front állandó sebességgel halad és állandó alakkal rendelkezik, miközben a reakciófront mentén – a front két oldalának eltérő fizikai tulajdonsága miatt – megközelítőleg állandó gradiens áll fenn, amely az egész közeg mozgását is képes lehetővé tenni, torzítva az állandó frontalakot és módosítva a front terjedési sebességét is.

Folyadékfázisú reakciókban a sűrűség az egyik olyan fizikai paraméter, amelynek változása áramlást kelthet. A folyamatok során változhat a sűrűség az anyagi minőség,

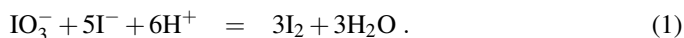
illetve a kémiai összetétel változása vagy a reakcióban keletkező hő miatt [1]. A folyadékáramlás kialakulása mindig a front terjedési irányától és a sűrűségváltozás előjelétől függ. Egy függőleges csőben alulról indított síkfront esetén a sűrűség reakció során történő csökkenése instabil rétegződés kialakulásához vezet, és a felhajtóerő miatt egy függőleges irányú áramlás alakul ki, egy előrehaladó és lemaradó szegmensekkel jellemezhető cellás szerkezetet eredményezve. A függőlegesen lefelé haladó front azonban végig stabil rétegződést hoz létre, azaz a kezdetben síkfront alakja nem változik. Ennek az ellenkezője igaz abban az esetben, ha a reakció során a sűrűségváltozás pozitív, tehát a termékoldat sűrűsége növekszik. Továbbá vízszintes csőben a cső egyik oldalán indított front a sűrűséggradiens előjelétől függetlenül minden esetben instabil rétegződést alakít ki, amelynek hatására olyan konvektív áramlás indukálódik, ami egy vízszintesen terjedő, aszimmetrikus alakzatot hoz létre. A fenti, kizárólag sűrűségkülönbség miatt fellépő stabilitásvesztést Rayleigh–Taylor-instabilitásnak nevezik.

Nyitott folyadékfelszín alkalmazásakor a felületi feszültség változása is indukálhat folyadékáramlást. A sűrűségváltozáshoz hasonlóan a vízszintesen terjedő front mentén kialakuló éles gradiens megszüntetésére irányuló erők ébrednek. A határfelületen azonban – ellentétben a sűrűségkülönbséggel – sosem létezik stabil rétegződés, az instabilitást csak az azt létrehozó intenzív mennyiségben kialakuló homogén eloszlás szünteti meg. Ebben az esetben a folyadék mindig a kisebb felületi feszültséggel rendelkező rész felől a nagyobb felületi feszültséggel rendelkező rész felé áramlik, ami mintegy magára húzza a környezetében elhelyezkedő folyadékrészt. Ezen fenti jelenség a Marangoni-instabilitás.

Mivel a jódát–arzenessav reakcióban mind a sűrűség [2, 3], mind a felületi feszültség változhat [4, 5], a reakció térbeli lejátszódásakor mindkét instabilitás egyszerre tanulmányozható. Munkánkban először a vizsgált reakciót, majd az alkalmazott kísérleti rendszert mutatjuk be. A 3. fejezetben a rendszer szimulációjára épített modellt, a 4.-ben pedig a modell egyenleteinek numerikus megoldására alkalmazott algoritmust ismertetjük. Végül a szimuláció és a kísérletek során kapott eredményeket értékeljük és hasonlítjuk össze.

2. A jódát–arzenessav reakció

Jelen tanulmányban a jodátiókok és az arzenessav között kialakuló autokatalitikus frontreakció során indukált konvektív áramlások szimulációjára épített numerikus modellt mutatjuk be. A reakció két fő lépésre bontható. Az elsőben, a Dushman-reakcióban [6], a jódát- és a jodidionok savas közegbeli kölcsönhatása során jód keletkezik

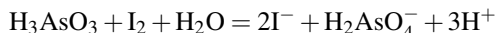


A reakció empirikus sebességi egyenlete

$$r_1 = (k_1 + k_2[\text{I}^-])[\text{I}^-][\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2,$$

ahol $k_1 = 4,5 \cdot 10^3 \text{ dm}^9/(\text{mol}^3\text{s})$ és $k_2 = 4,5 \cdot 10^8 \text{ dm}^{12}/(\text{mol}^4\text{s})$. A keletkező jód egy

gyors reakcióban (Roebuck-reakció) [7] oxidálja az arzénessavat arzénsavvá

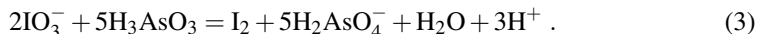


az $r_2 = k_3 [\text{I}_2] [\text{H}_3\text{AsO}_3] / ([\text{I}^-] [\text{H}^+])$ empirikus sebességi egyenlet szerint, ahol $k_3 = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ s})$. A két reakciólépés közül az (1) egyenlet szerinti Dushman-reakció a sebességmeghatározó lépés.

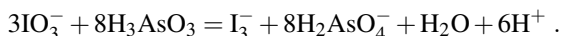
A reaktánsok kezdeti koncentrációjának arányától ($R = [\text{H}_3\text{AsO}_3]_0 / [\text{IO}_3^-]_0$) függően a termékelegy összetétele is más lesz [8]. Amennyiben az arzénessav van sztöchiometriai feleslegben, azaz $R > 3$, úgy a jód csak átmeneti termék és az összes jodátion gyakorlatilag jodidionná redukálódik



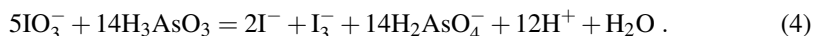
Jodátfelesleg esetén ($R < 2,5$) az arzénessav teljes mennyisége arzénsavvá oxidálódik, míg a jodátion jóddá redukálódik



Ezen két kezdeti összetétel között a termékoldat minden esetben tartalmaz jódot és jodidionokat. Az $R = 8/3$ összetételnél [9] a fő jód tartalmú termék a trijodidion a $\text{I}_2 + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{I}_3^-$ egyensúly alapján



A kísérletek során az általunk alkalmazott kezdeti összetételnél ($R = 2,8$) a nettó reakciót a (2) és a (3) nettó egyenletek lineáris kombinációjaként lehet felírni és a termék oldatrész arzénsavat, trijodidiont, és hidrogéniont tartalmaz



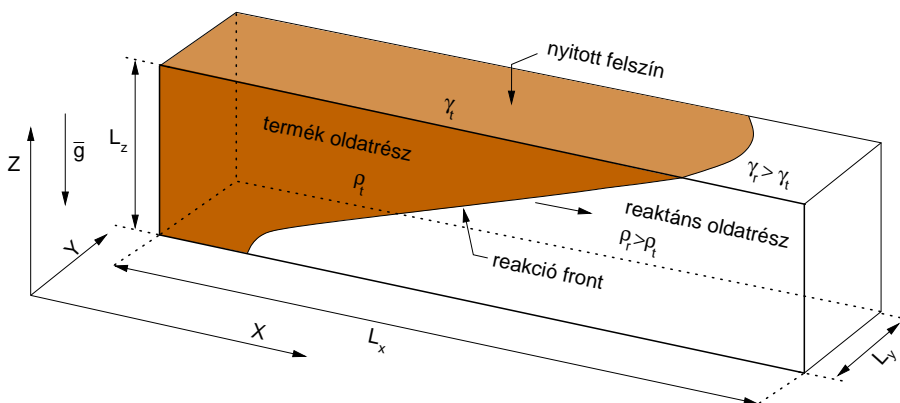
A trijodidion disszociációja során jód molekula és jodidion keletkezik. A termékben megjelenő jodid- és hidrogénionok a reakció autokatalitikus komponensei, ezért vizes oldatbeli diffúziójuk határozza meg a front haladási sebességét.

A reakció lejátszódása során az oldat sűrűsége csökken, és mivel a jód felületaktív molekula, az oldatban a felületi feszültség is hasonló változást mutat [4]. A jodát-arzénessav rendszerben a reakcióból származó hő elhanyagolható, tehát mind a sűrűségváltozás, mind a felületi feszültségben tapasztalható különbségek az oldat összetételében bekövetkező változás eredményei.

3. Kísérleti rendszer

A kísérletek során a reaktánsoldat $12,9 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú kálium-jodát oldatból és $36,1 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ koncentrációjú arzénessav oldatból állt, ami az $R = 2,8$ aránynak

felel meg. Ezt az oldatot áramoltattuk két párhuzamos plexilap közé, mely lapokat szintén plexiből készült távtartó lemez tartott állandó távolságra egymástól. Az így kialakított reakciócella hossza 50 cm, magassága a nyitott kísérletek esetén 1,2 cm, míg a zárt elrendezés esetén 0,2 cm. A cella szélességét 0,5 cm és 1,0 cm között változtattuk. Nyitott elrendezés során két további plexilap került beépítésre a cella falai mentén 0,2 cm-es magasságig, melyek a folyadékfelszín görbületmentességét biztosították. A front inicializálása két függőleges elrendezésű, párhuzamos, 0,25 mm átmérőjű platina elektróddal történt. Az elektródákra 3,5 V nagyságú feszültséget kapcsolva az anód felületén hidrogénionok keletkeznek, melyek elindítják a reakciófrontot (lásd az 1. ábrát).



1. ábra. A nyitott cellában haladó reakciófront sematikus ábrázolása, ahol ρ_r a reaktánsok sűrűsége, ρ_t a termék sűrűsége, γ_r a reaktánsok felületi feszültsége, γ_t pedig a termék oldatrész felületi feszültségét jelöli.

A termékben jelenlévő jód sötét színe kiváló indikátora a front aktuális helyzetének és alakjának. A front tér- és időbeli viselkedésének leírásához 3–5 másodperces intervallumokkal fényképfelvételt készítettünk. A készült felvételek szürkeségi skála értékeinek hosszanti, a front terjedési irányába eső inflexiós pontjai adták a front aktuális pozícióját. A front terjedési sebességét az átlagos frontpozíció időbeli változásából nyertük a frontpozíció-idő görbe lineáris szakaszára illesztett egyenes meredekségként.

4. Az alkalmazott modell

A rendszer numerikus szimulációja során az alábbi egyenletek kerülnek megoldásra. Elsőként a komponensmérleg-egyenlet, amely tartalmazza a vizsgált i . komponens – jodion, jodátion, valamint a hidrogénion – koncentrációjának az advekciónból, diffúzió-

ból és a lejátszódó reakciókból származó változását

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \vec{u} \nabla c_i = D_i \nabla^2 c_i + v_i r_i ,$$

ahol v_i az i . komponens sztöchiometriai együtthatója a (4) egyenletben. A jodidion és a jódmolekula diffúzóállandójának $D_{I^-} = D_{I_2} = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, míg a hidrogénionénak $D_{H^+} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ értékeket választjuk [10]. A komponensek advekciónak számítása a (6) Navier–Stokes-egyenletből kapott sebességértékek alapján történik. Az egyenlet megoldása során a koncentrációmezőre zéró-gradiens típusú peremfeltételt alkalmazunk.

A közegmozgást az inkompresszibilis kontinuitási és a momentumegyenlet a

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla \vec{u} = \frac{\eta}{\rho_0} \nabla^2 \vec{u} - \frac{\nabla p}{\rho_0} + \frac{\rho}{\rho_0} \vec{g} \quad (6)$$

alakban írja le, ahol u a folyadékáramlás sebessége, η a dinamikus viszkozitás, $\rho = \rho_0 + \rho_1 c_1$ az oldat sűrűsége, ρ_0 a reaktánsoldat kezdeti sűrűsége, p pedig a nyomás. Az (5) és a (6) egyenletekben alkalmazzuk a Boussinesq-közelítést, amelynek értelmében a folyadék sűrűségét a gravitációs tag kivételével állandónak tekintjük, mivel a kísérleti rendszerünkben kis mértékű az összetétel miatti sűrűségváltozás.

A folyadék tapad a falhoz, így a sebességmező esetén minden vektor komponensére állandó (nulla) értékű peremfeltételt alkalmazunk a szabad felszín esetét kivéve. A Marangoni-hatás szimulációjához a modellezett térrész felső felszínének sebességértékeire a

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial z} = \left(\frac{d\gamma}{dc_1} \right) \nabla c_1 ,$$

összefüggést használjuk, ahol c_1 az autokatalizátor jodidion koncentrációja, mivel a reakcióban kis mennyiségben keletkező felületaktív jód koncentrációja a képződött jodidion koncentrációjával arányosnak tekinthető [11].

A nyomásmező számítása során kizárólag az oldat összetételének változásából adódó sűrűségváltozással számoltunk. Ennek segítségével a gravitációs tagban a felhajtóerőből származó közegmozgást tudjuk meghatározni. A nyomásértékekre peremfeltételként a hidrosztatikai nyomásnak megfelelő értékeket alkalmaztuk a

$$\vec{n} \cdot \nabla p = \rho (\vec{n} \cdot \vec{g})$$

egyenlet szerint, ahol \vec{n} a peremhez tartozó normálvektor.

5. A reakció-diffúzió-advekciónak modell numerikus megoldása

A két instabilitás hatásának együttes modellezéséhez a nyílt forráskóddal rendelkező OpenFOAM programcsomagot [12] használjuk, amely véges térfogat térbeli diszkretizációt alkalmaz. A programcsomaghoz több megoldó algoritmus érhető el attól függően,

hogy milyen hidrodinamikai problémát szeretnénk megoldani. Az általunk készített megoldó rutin a PISO (Pressure Implicit with Splitting of Operators) [13] és a SIMPLE (Semi-Implicit Method for Pressure-Linked Equations) módszereket ötvöző, PIMPLE nevet viselő és az inkompresszibilis fluidumok tranzeins áramlásának modellezésére alkalmazható modulon alapszik, és egyben tartalmazza a komponensmérleg-egyenlet megoldásának implicit Euler-módszerét.

Az algoritmus a Navier–Stokes-egyenlet megoldása során operátor-szétválasztással előbb egy semi-implicit prediktor lépésben, majd több korrektor lépésben közelíti a nyomás (p) és a sebesség (\vec{u}) értékeit. A könnyebb kezelhetőség érdekében az egyenletekben a nyomást a hidrosztatikai nyomással korrigáljuk, bevezetve a

$$p_{rgh} = \frac{p}{\rho_0} - \rho' \vec{g} \cdot \vec{r}$$

egyenlettel definiált p_{rgh} -t, amellyel a p nyomást fejezzük ki a (6) egyenletben, ahol $\rho' = \rho/\rho_0$. Ennek következtében a nyomásra vonatkozó peremfeltétel is az

$$\vec{n} \cdot \nabla p_{rgh} = -(\vec{n} \cdot \nabla \rho')(\vec{g} \cdot \vec{r})$$

alakra módosul. Az eljárásban ezen peremfeltételek megfelelő beállítása után a (6) egyenlet diszkretizálásával előálló

$$M \cdot u_i = -\nabla p_{rgh} - \vec{g} \cdot \vec{r} \nabla \rho'$$

algebrai egyenletrendszerrel oldjuk meg semi-implicit módszerrel úgy, hogy az M mátrixban csak a főátlóban lévő sebesség értékeket tekintjük ismeretlennek, a többi explicit módon fejezzük ki az

$$A \cdot u_i^* - H(u_i) = -\nabla p_{rgh} - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho' \quad (7)$$

egyenletnek megfelelően, ahol A az M mátrix diagonális elemek együtthatóit, a H pedig az off-diagonális elemeket tartalmazó mátrix. Mivel az A mátrix diagonális, annak egyszerű invertálása miatt u_i^* számítható a (7) egyenletből az

$$u_i^* = A^{-1} (H(u_i) - \nabla p_{rgh} - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho') \quad (8)$$

értelmében.

Az így kapott sebességmezőből (u_i^*) a korrektor lépésben először a nyomásmezőt számíthatjuk ki, figyelembe véve az (5) egyenletben szereplő kontinuitási kritériumot, amelynek értelmében a (8) egyenlet divergenciájának el kell tűnnie a korrigált sebességmezőre, azaz

$$\nabla \cdot (A^{-1} \cdot \nabla p_{rgh}^*) = \nabla [A^{-1} (H(u_i^*) - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho')] \quad (9)$$

A korrigált nyomásmezőből már a korrigált sebességmező is egyből számítható az

$$u_i^{**} = A^{-1} (H(u_i^*) - \nabla p_{rgh}^* - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho') \quad (10)$$

felhasználásával. A (9) és a (10) egyenletekből álló korrektor lépés tetszőleges számban megismételhető, de esetünkben egy ismétlés is már kellően pontos sebesség- és nyomásértéket szolgáltat, azaz a

$$\nabla \cdot (A^{-1} \cdot \nabla p_{rgh}^{**}) = \nabla [A^{-1} (H(u_i^{**}) - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho')] \quad (11)$$

$$u_i^{***} = A^{-1} (H(u_i^{**}) - \nabla p_{rgh}^{**} - (\vec{g} \cdot \vec{r}) \nabla \rho') \quad (12)$$

egyenletek megoldásai tekinthetők az iterációs lépéshez tartozó új értékeknek ($\vec{u}^{***} \approx \vec{u}^{n+1}$ és $p^{**} \approx p^{n+1}$).

A számításokat egy $350 \times 30 \times 75$ téglatest elemből álló háromdimenziós tömbben végezzük, amely egy $15 \text{ mm} \times 5\text{--}10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ -es fizikai térrészt reprezentál. A megoldó rutin az idő szerinti deriváltakat implicit Euler-módszerrel fejezi ki $5 \cdot 10^{-5}$ s hosszúságú időlépcsőkre. A gradienseket és a Laplace-operátorokat lineáris interpolációt alkalmazó, a divergenciákat pedig upwind [14] sémákkal közelítjük. A kapott algebrai egyenletek megoldása prekondicionált bikonjugált gradiens módszerrel történik, ahol a prekondicionáló mátrixot nem teljes LU-felbontással [14] határozzuk meg 10^{-12} nagyságú hibahatárral a sebesség-, a nyomás- és a koncentrációértékekre egyformán.

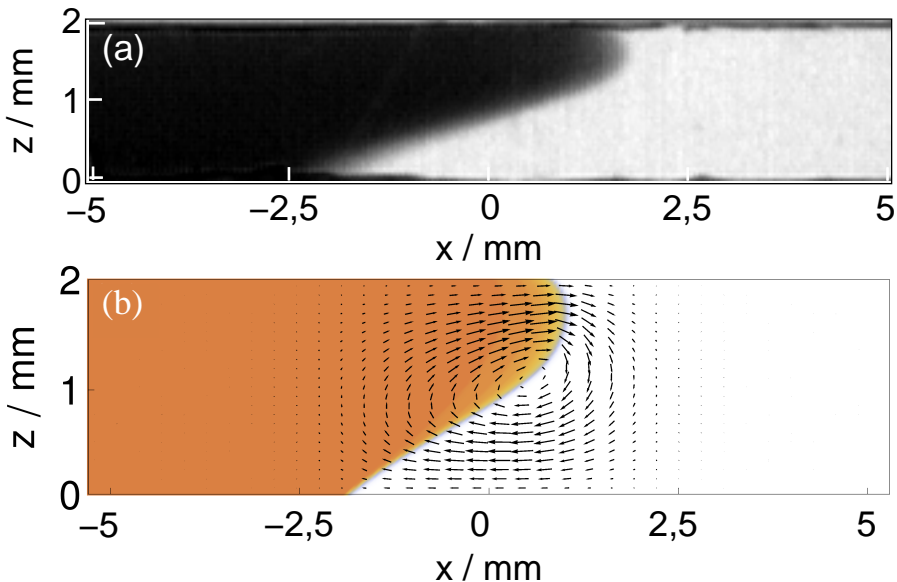
6. Eredmények

A különböző gradiensek által keltett folyadékáramlások hatására a frontalak torzulásából tudunk következtetni. Kísérleteinkben a termék oldatrészben jelenlévő jód sötét színe rajzolja ki, míg számításaink során a komponensegyenletek megoldásából kapott jód koncentrációeloszlása adja meg adott időpillanatban a front alakját.

A zárt folyadékfelszínnel végzett kísérletek a kizárólag a sűrűséggradiens által keltett konvekció vizsgálatára adnak lehetőséget, míg a nyitott felszínnel rendelkező cellánál a Rayleigh-Taylor és a felületi feszültség különbségéből adódó Marangoni-instabilitás együttes hatása vizsgálható.

Az első esetben a függőleges orientációjú iniciálást követően egy átmeneti idő után $5,4 \text{ mm/min}$ sebességgel terjedő stabil frontalak jön létre, és a kezdetben függőleges front a terjedés irányába dől, ugyanis a reakció során bekövetkező sűrűségcsökkenés miatt felhajtóerő indukálódik, így a kisebb sűrűségű termék oldatrész a reaktánsokat tartalmazó oldatrész fölé igyekszik elhelyezkedni, míg a reaktánsok a termékelegy alá csúsznak. Mindez egy balról jobbra haladó reakciófrontnál az óramutató járásával megegyező konvekciós gyűrű keletkezését támasztja alá. A front haladása miatt enyhén aszimmetrikus alakzat kissé torzul a felső fal lassító hatása miatt, és a zárt cellában (ld. a 2. (a) ábrát) a front csúcsa a cella felső fala alatt körülbelül $0,25 \text{ mm}$ -rel helyezkedik el. A 2. (b) ábrán szemléltetett modelleredmények a kialakuló frontalakok és a front terjedési sebességének (25 mm/min) tekintetében nagyságrendi egyezést mutatnak a kísérleti úton meghatározott értékekkel.

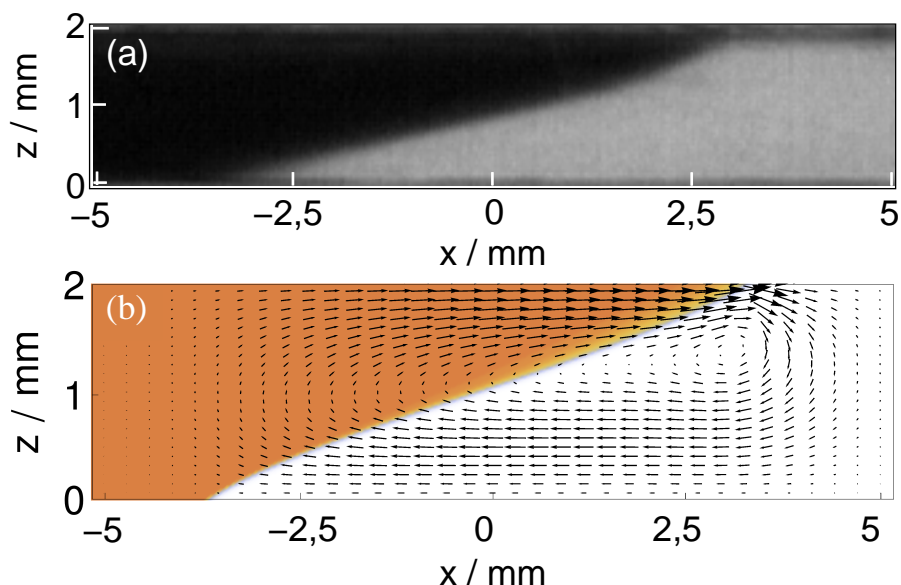
A 3. ábrán látható nyitott felszín esetén a felületi feszültségbeli változás a frontalak további torzulását eredményezi a folyadék felszínén, közvetlenül a folyadék-gáz határ-



2. ábra. A zárt cellában kialakuló állandó frontalak (a) és a szimuláció eredményeként kapott frontalak a sebességmezővel (b) az 5 mm széles cella esetén. A sötét szín a jódot tartalmazó termék oldatrészt jelöli, míg a világos terület a friss reaktánsokat tartalmazót.

felületen. A termék oldatrész felületi feszültsége lecsökken a benne található jód miatt, és így azt a nagyobb felületi feszültséggel rendelkező reaktáns oldatrész magára húzza. A felszínen tehát egy további erő ébred, amely további folyadékmozgást indukál hozzáadódva az egyébként is jelen lévő felhajtóerőből eredő konvekcióhoz. Ezzel összhangban a nyílt felszínnel rendelkező cellában a front kétszer gyorsabban terjed az 5 mm széles cellában, mint zárt elrendezés esetén.

Összefoglalásként elmondható, hogy az általunk létrehozott modellel sikerült rekonstruálni a kísérleti eredményeinket. A folyadékáramlás numerikus leírására szolgáló, komponensmérlegen alapuló modellbe építettük be az autokatalitikus reakció kinetikáját leíró egyenleteinket. Numerikus szimulációval a sűrűségkülönbségből adódó Rayleigh–Taylor-instabilitás mellett, a kizárólag nyitott elrendezés esetén, a felületi feszültség gradiense miatti Marangoni-instabilitás hatását is sikerült kimutatni. Az így megalkotott modell és a használt algoritmus segítségével, megfelelő pontossággal és viszonylag kis számítási igénnyel végezhető el hasonló reakció–diffúzió–advekción rendszer szimulációja.



3. ábra. A nyitott cellában kialakuló állandó frontalak (a) és a szimuláció eredményeként kapott frontalak a sebességmezővel (b) az 5 mm széles cella esetén. A sötét szín a jódot tartalmazó termék oldatrészét jelöli, míg a világos terület a friss reaktánsokat tartalmazóét.

7. Köszönetnyilvánítás

Ezen közleményt Tóth Jánosnak dedikáljuk 70. születésnapja alkalmából, és köszönjük a nemlineáris dinamika területén végzett több évtizedes munkáját. Továbbá köszönetet mondunk az Európai Űrügynökségnek a pénzügyi támogatásért, illetve Dr. Pópity-Tóth Évának és Dr. Pótári Gábornak a munkában való közreműködésért.

Hivatkozások

- [1] I. R. EPSTEIN AND J. A. POJMAN: *An Introduction to Nonlinear Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, Oxford University Press, Oxford (1998).
- [2] J. MASERE, D. A. VASQUEZ, B. F. EDWARDS, J. W. WILDER, AND K. SHOWALTER: *J. Phys. Chem.* **98**, 6505 (1994).
- [3] A. DE WIT: *Phys. Rev. Lett.* **87**, 054502 (2001).

- [4] É. PÓPITY-TÓTH, G. PÓTÁRI, I. ERDŐS, D. HORVÁTH, AND Á. TÓTH: J. Chem. Phys. **141**, 044719 (2014).
- [5] L. RONGY AND A. DE WIT: J. Chem. Phys. **124**, 164705 (2006).
- [6] S. DUSHMAN: J. Phys. Chem. **8**, 453 (1904).
- [7] J. R. ROEBUCK: J. Phys. Chem. **6**, 365 (1902).
- [8] N. GANAPATHISUBRAMANIAN AND K. SHOWALTER: J. Phys. Chem. **85**, 2118 (1985).
- [9] É. PÓPITY-TÓTH, V. PIMIENTA, D. HORVÁTH, AND Á. TÓTH: J. Chem. Phys. **139**, 164707 (2013).
- [10] D. HORVÁTH AND Á. TÓTH: J. Chem. Phys. **108**, 1447 (1998).
- [11] L. RONGY, A. DE WIT, AND G. M. HOMS: Phys. Fluids **20**, 072103 (2008).
- [12] H. G. WELLER, G. TABOR, H. JASAK, AND C. FUREBY: Computers in Phys. **12**, 620 (1998).
- [13] R. I. ISSA: J. Comp. Phys. **62**, 40 (1985).
- [14] J. KARÁTSÓN, R. HORVÁTH, F. IZSÁK: *Parciális differenciálegyenletek numerikus módszerei számítógépes alkalmazásokkal*, Digitális Tankönyvtár (2013).

BÁBA PÉTER

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1
baba.peter@chem.u-szeged.hu

HORVÁTH DEZSŐ

Szegedi Tudományegyetem, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1
horvathd@chem.u-szeged.hu

TÓTH ÁGOTA

Szegedi Tudományegyetem, Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék
6720 Szeged, Rerrich Béla tér 1
atoth@chem.u-szeged.hu

NUMERICAL STUDY OF CONVECTIVE INSTABILITY ARISING IN AUTOCATALYTIC FRONT REACTIONS

PÉTER BÁBA, DEZSŐ HORVÁTH, ÁGOTA TÓTH

We have investigated the density and surface tension driven convection in the autocatalytic reaction of iodate and arsenous acid. We have shown that the change in surface tension will further modify the front shape and velocity as the result of buoyancy. The numerical results of reaction-diffusion-advection equations are in good agreement with the experimental ones.

ÁLTALÁNOSÍTOTT HDMR-MÓDSZER ALKALMAZÁSA KORRELÁLT BIZONYTALAN PARAMÉTEREK HATÁSÁNAK VIZSGÁLATÁRA

VALKÓ ÉVA^{1,2}, VARGA TAMÁS^{1,2}, ALISON S. TOMLIN³,
BUSAI ÁGOTA¹, TURÁNYI TAMÁS¹

A HDMR- (High Dimensional Model Representation) módszert széles körben alkalmazzák korrelálatlan paraméterekkel rendelkező modellek globális érzékenységtanulmányozására. Egyes modellek esetén azonban a modell paramétereit olyan mérési eredmények alapján határozzák meg, amelyek következtében a paraméterek értékét korreláltan kapjuk meg. A HDMR-módszer egy általánosítását mutatjuk be, amelynek során a Rosenblatt-transzformáció segítségével korrelált paraméterminták alapján független paramétereket állítunk elő. A módszer alkalmazásával kiszámíthatjuk az összes korrelált és feltételes érzékenységi indexet. Az elkészített számítógépes program pontosságát egyszerű lineáris modelleken teszteltük, majd elvégeztük egy optimalizált szintézisgáz-égési modellel számított gyulladási idők érzékenységtanulmányozását. Az égési modell esetén az érzékenységi eredmények megmutatták a paraméterek közötti korrelációk jelentős hatását, és hogy a korrelációkon keresztül a legtöbb vizsgált paraméternek közel azonos hatása van a modelleredmény szórására. Emellett a feltételes érzékenységi indexek alapján azonosíthatóak azok a paraméterek, amelyek a saját hatásaikon keresztül vannak jelentős befolyással az eredmény szórására, tehát önmagukban is fontos szerepet játszanak az égési folyamat szimulációja során.

1. Bevezetés

A részletes reakciómechanizmusokon alapuló égési modellek rendszerint sok paramétert tartalmaznak. Valamennyi paraméter értékét mérések vagy becslések alapján határozták meg, és emiatt az értékük bizonytalan. A bizonytalanságtanulmányozást széles körben használják az égéskémiában [1, 2]. A bizonytalanságtanulmányozás célja a szimulációs eredmények bizonytalanságának számítása a modellparaméterek bizonytalanságának függvényében. A globális érzékenységtanulmányozás módszerei

¹Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), Kémiai Intézet, Budapest

²MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatólaboratóriuma, Budapest

³School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds, UK

alkalmasak arra is, hogy azonosítsuk, hogy az egyes paraméterek bizonytalansága az egyes szimulációs eredmények mekkora bizonytalanságát okozza. A modell paramétereinek egy részét közvetlen mérésekkel határozhatják meg. Az égéskémiában ilyen közvetlen mérésekkel határoznak meg egyes sebességi együtthatókat vagy termodinamikai paramétereket. A közvetlen mérések statisztikus és szisztematikus hibáinak kiértékelése alapján becsülhető a modellben található paraméterek bizonytalansága [3]. Az így becsült paraméterbizonytalanságok függetlenek, mert ezeket a paramétereket külön-külön mérésekkel határozták meg. Az égéskémia terén eddig elvégzett bizonytalanságanalízisek során (ld. például [4]–[9]) a modellparamétereket mindig korrelálatlannak tekintették.

Közvetett méréseknek hívunk olyan méréseket, amelyek értelmezése kizárólag többparaméteres modellek felhasználásával végzett számítások alapján lehetséges. Az égéskémiában jellemző közvetett mérések a gyulladásiidő-, a lamináris lángsebesség- és a koncentrációprofil-mérések. Az égéskémiai modellek megalkotásához mindig felhasználják közvetett mérések eredményét is, emiatt ezeknek a modelleknek a paramétereik mindig korreláltak. A modellek fejlesztésének hagyományos módja, hogy ha egy új közvetlen mérés eredménye alapján megváltoztatnak egy paramétert, akkor próbálgatás alapján több más paramétert is megváltoztatnak úgy, hogy a modell továbbra is jól adja vissza a közvetett mérési adatokat. Ennek az eljárásnak egy szisztematikusabb módja a reakciómechanizmusok optimalizációja (lásd például [10]–[13]), amelynek során az égéskémiai modellek reakciókinetikai és termodinamikai paramétereit kísérleti adatokhoz illesztik. Az újabb ilyen mechanizmusoptimalizációs munkák során meghatározták a paraméterek kovarianciamátrixát is. Sheen és Wang például etilén és n -heptán égési modellek optimalizációja során kiszámították az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát [14]–[16]. Munkáinkban A Arrhenius-paramétereket, valamint m ütközési hatékonysági paramétereket illesztettek. Turányi és munkatársai [17]–[22] kibővítették ezt az eljárást egyes fontos elemi reakciólépések A , n és E Arrhenius-paramétereinek és m ütközési hatékonysági paramétereinek illesztésével, valamint ezen paraméterek kovarianciamátrixát is meghatározták. Ezen munkák nyomán több fontos égéskémiai modell ismert, ahol a paraméterek közös bizonytalanságáról is vannak kvantitatív ismereteink. Emiatt szükséges olyan új globális érzékenységi és bizonytalanságanalízis módszerek fejlesztése, amelyekkel lehetséges ezen információk figyelembe vétele.

Jelen cikk egy olyan új globális érzékenységanalízis módszert mutat be, amely segítségével figyelembe lehet venni optimalizációs eljárásból származó korrelált modellparaméterek bizonytalanságának hatását. A módszert először egyszerű lineáris modelleken mutatjuk be, majd egy szintézisgáz-levegő-elegy gyulladási ideje szimulációjának példáját tárgyaljuk.

2. A felhasznált módszerek

2.1. A HDMR globális érzékenységtanalízis-módszer

Az érzékenységtanalízis célja annak meghatározása, mekkora hatása van az egyes modellparaméterek bizonytalanságának a modell eredményének bizonytalanságára. A lokális érzékenységtanalízist rendszeresen használják égési modellek vizsgálatára [23]. A lokális módszerek legnagyobb hátránya, hogy a paraméterek rögzített névleges értékénél tudjuk csak a paraméterek érzékenységét vizsgálni. A nemlineáris együttes hatások feltérképezésére nincs lehetőség, és a kapott érzékenységi együtthetők csak a vizsgált pontra jellemzők a paraméterterben. Globális érzékenységtanalízis használatakor azonban a paraméterek együttes eloszlásának megfelelően minden paraméter értéke tetszőlegesen változhat, ily módon a paraméterértékek együttes eloszlásának terében tudjuk alkalmazni az érzékenységtanalízist. A bizonytalanságtanalízisen alapuló eljárások célja annak feltérképezése, hogyan változik a modelleredmény bizonytalansága a modellparaméterek bizonytalanságának függvényében. A globális érzékenységtanalízis magában foglalja a globális bizonytalanságtanalízist is, ugyanis mindkettő információt szolgáltat a modelleredmény bizonytalanságáról, míg az előbbi megadja az egyes modellparaméterek bizonytalanságának hozzájárulását is az eredmény bizonytalanságához. Több eljárás ismert globális érzékenység- és bizonytalanságtanalízisre [2]. Ezek a módszerek különböznek számításiigényben és a szolgáltatott információk jellegében.

Az érzékenységtanalízis módszerei közül a HDMR- (High Dimensional Model Representation) módszer [24]-[26] számos előnnyel rendelkezik. A módszernek számos változata létezik; ezek közül a véletlen mintavételezésen alapuló (random sampling) RS-HDMR-módszerrel foglalkozunk.

Jelölje a modell paramétereinek vektorát $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$, a szimulációs eredményt pedig $f(\mathbf{x})$, ahol ($f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$). Tekintsük a modell eredményét, mint a paraméterek ún. hierarchikus sorfejtését

$$f(\mathbf{x}) = f_0 + \sum_{i=1}^n f_i(x_i) + \sum_{1 \leq i < j \leq n} f_{ij}(x_i, x_j) + \dots + f_{12\dots n}(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (1)$$

ahol f_0 a modell eredményének átlaga adott minta mellett; az $f_i(x_i) : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ egyváltozós függvény adja meg az i -edik paraméter egyedi hozzájárulását az $f(\mathbf{x})$ értékéhez, míg $f_{ij}(x_i, x_j) : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ az i -edik és a j -edik paraméterek együttes hatása a $f(\mathbf{x})$ -re, és így tovább. A nulladrendű, elsőrendű, másodrendű stb. komponensfüggvényeket tehát rendre f_0, f_i, f_{ij} stb. jelöli. Jelen munkában az (1) egyenletben megadott hierarchikus sorfejtést a másodrendű tagok után csonkoltuk, így a modelleredmény egy közelítését kapjuk. Amennyiben a modell paramé-

terei függetlenek, a megfelelő komponensfüggvények egyértelműen és optimálisan meghatározhatók ortogonális polinomok függvényeként:

$$f_i(x_i) = \sum_{r_i=1}^{O_i} \alpha_i^{r_i} \phi_i^{r_i}(x_i) \quad (2)$$

$$f_{ij}(x_i, x_j) = \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} \phi_i^{r_i}(x_i) \phi_j^{q_j}(x_j),$$

ahol O_i és O_{ij} a polinomok rendjét jelöli, míg α_i, β_{ij} a megfelelő ϕ_i és ϕ_j bázisfüggvények együtthatói. Ezek az együtthatók az RS-HDMR-módszer alkalmazásával számolhatók, adott minta és szimuláció esetén.

Jelölje V a modelleredmény szórásnégyzetét, V_i pedig $f(\mathbf{x})$ -nek az i -edik paraméter okozta megfelelő feltételes szórásnégyzetét, továbbá V_{ij} az x_i és x_j paraméterekhez tartozó feltételes szórásnégyzetet. Jelölje E , illetve V egy véletlen mennyiség várható értékét, illetve szórásnégyzetét meghatározó operátort. Az első- és másodrendű érzékenységi indexeket a következőképp definiáljuk:

$$S_i = V_i/V = V(E(f(\mathbf{x})|x_i))/V(f(x)) \text{ és } S_{ij} = V_{ij}/V = V(E(f(\mathbf{x})|x_i, x_j))/V(f(\mathbf{x})).$$

Amennyiben pontos illesztést tudunk elérni, a (2) egyenletben megadott komponensfüggvényekkel felírt hierarchikus sorfejtés jól adja meg a modell eredményét, és ekkor a megfelelő érzékenységi indexek összege egyhez közeli.

Az i -edik paraméter teljes hatását a modelleredményre a következőképp definiáljuk:

$$S_i^{total} = S_i + \sum_{j \neq i} S_{ij} + \dots = E(V(f(\mathbf{x})|x_1, \dots, x_{i-1}, x_{i+1}, \dots, x_n))/V(f(\mathbf{x})).$$

Az S_i^{total} teljes érzékenységi index az i -edik modellparaméter hozzájárulását méri a modell szórásnégyzetéhez, beleértve tehát x_i önálló hatását az eredmény szórásnégyzetére, valamint az összes többi változóval vett együttes magasabbrendű hatását.

Ha a modellparaméterek függetlenek, akkor a korábban említett ortogonális bázisfüggvények, valamint a megfelelő együtthatók optimálisan és egyértelműen megválaszthatók. A (2) egyenletet felhasználva, a feltételes szórásnégyzetek, valamint a megfelelő érzékenységi indexek a következőképpen számíthatók:

$$S_i = \sum_{r_i=1}^{O_i} (\alpha_i^{r_i})^2 / V$$

$$S_{ij} = \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} / V$$

$$S_i^{total} = \left(\sum_{r_i=1}^{O_i} (\alpha_i^{r_i})^2 + \sum_{r_i=1}^{O_{ij}} \sum_{q_j=1}^{O_{ij}} \beta_{ij}^{r_i q_j} \right) / V$$

Ez az eljárás nem alkalmazható akkor, ha a modellparaméterek nem függetlenek. Ebben az esetben ugyanis az egyértelműség sérül, így a megfelelő α_i , β_{ij} együtthatók már nem alkalmasak az érzékenységi indexek számítására [27].

Munkánk során Mara és Tarantola [28] javaslata alapján számoltunk érzékenységi indexeket korrelált paraméterű modellekre az ún. dekorrelációs eljárást alkalmazva. Hasonló megközelítéssel dolgoztak korábban Zhou és munkatársai [29]. Az általunk kidolgozott új módszer a Rosenblatt-féle dekorrelációs eljárás alkalmazása után RS-HDMR-módszert használ a korrelált és a korrelálatlan érzékenységi indexek meghatározására. A korábbi munkákkal ellentétben a korrelált paramétereket tartalmazó modellek globális érzékenységanalízisét nem csak egyszerű teszt-példákban, hanem egy valós égéskémiai modellen is alkalmaztuk, és értelmeztük a megfelelő érzékenységi indexek jelentését. A módszert Matlab programnyelven fejlesztettük, a GUI-HDMR nevű program (Ziehn és Tomlin [30, 31]) kiterjesztésével. A módszer tetszőleges, abszolút folytonos eloszlású együttes paramétereloszlás mellett alkalmazható. Mivel az általunk vizsgált égéskémiai modell paramétereire együttes normális eloszlást feltételezünk, ezért csak ennek az esetnek a tárgyalásával foglalkozunk.

2.2. A Rosenblatt-féle dekorrelációs eljárás

Mara és Tarantola [28] a Rosenblatt-féle transzformációs eljárást [32] javasolta korrelált minta korrelálatlanítására. Az eljárás célja egy n -változós abszolút folytonos eloszlás transzformálása egy n -dimenziós hiperkockán egyenletes eloszlásúvá. Tekintsünk egy abszolút folytonos eloszlásfüggvényhez ($F(\mathbf{x}) = F(x_1, x_2, \dots, x_n) : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$) tartozó véletlen vektort, jelölje ezt $\mathbf{X} = (X_1, X_2, \dots, X_n) \in \mathbb{R}^n$. Legyen

$$\bar{\mathbf{x}} = (\bar{x}_1, \bar{x}_2, \dots, \bar{x}_n) = \mathbf{T}\mathbf{x} = \mathbf{T}(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

ahol a \mathbf{T} transzformációt a következőképp értelmezzük:

$$\bar{x}_1 = P(X_1 \leq x_1) = F_1(x_1) \quad (5a)$$

$$\begin{aligned} \bar{x}_i &= P(X_i \leq x_i | X_1 = x_1, X_2 = x_2, \dots, X_{i-1} = x_{i-1}) = \\ &= F_i(x_i | x_1, \dots, x_{i-1}), i = 1, 2, \dots, n, \end{aligned} \quad (5b)$$

ahol $F_1, F_2, \dots, F_n : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ a megfelelő feltételes eloszlásfüggvények.

Ekkor az $\bar{\mathbf{X}} = \mathbf{T}\mathbf{X}$ véletlen vektor egyenletes eloszlású az n -dimenziós hiperkockán, továbbá

$$P\{\overline{X}_i \leq \overline{x}_i, i = 1, \dots, n\} = \int_{\{\overline{X} | \overline{X}_i \leq \overline{x}_i\}} \cdots \int dx_n F_n(x_n | x_{n-1}, \dots, x_1) \cdots dx_1 F_1(x_1) =$$

$$= \int_0^{\overline{x}_n} \int_0^{\overline{x}_1} d\overline{x}_1 \cdots d\overline{x}_n = \prod_{i=1}^n \overline{x}_i, \quad \text{ahol } 0 \leq \overline{x}_i \leq 1, i = 1, \dots, n.$$

Tehát az $\overline{X}_1, \overline{X}_2, \dots, \overline{X}_n$ változók függetlenek, valamint egyenletes eloszlásúak a $[0, 1]$ intervallumon. Ez a transzformáció explicit egyenletekkel kifejezhető, ha F többváltozós normális eloszlás \mathbf{m} várhatóérték-vektorral, valamint $\mathbf{C} = \{c_{ij}\}$ kovarianciamátrixszal. Legyen $\mathbf{C}^p = \{\{c_{ij}\} : i, j = 1, \dots, p \leq n\}$, ennek megfelelően $|\mathbf{C}_{ij}^p|$ a $\{c_{ij}\}$ elemhez tartozó aldetermináns a \mathbf{C}^p mátrixon belül, valamint $|\mathbf{C}^p|$ a \mathbf{C}^p mátrix determinánsa. A transzformált paraméterek a következő egyenletek alapján számíthatók:

$$\overline{x}_1 = \Phi\left(\frac{x_1 - m_1}{\sqrt{c_{11}}}\right) \quad (6a)$$

$$\overline{x}_i = \Phi\left(x_i - m_i + \sum_{j=1}^{i-1} \left(\frac{|\mathbf{C}_{ij}^i|}{|\mathbf{C}_{ii}^i|}\right) (x_j - m_j) \Big/ \sqrt{\frac{|\mathbf{C}^i|}{|\mathbf{C}_{ii}^i|}}\right), \quad i = 2 \dots n \quad (6b)$$

ahol Φ a standard normális eloszlásfüggvény, amely tehát a normális eloszlást egyenletes eloszlássá transzformálja. A ϕ standard normális eloszlásfüggvény alkalmazása nélkül a transzformált mintánk együttes normális eloszlást követ, és a transzformált paraméterek korrelálatlanok. Az együttes normális eloszlásfüggvénynek megfelelően az RS-HDMR-módszer használatához bázisfüggvényként Hermite-polinomokat használtunk.

2.3. A transzformált paraméterek érzékenységi indexeinek értelmezése

A transzformált $\overline{x}_1, \overline{x}_2, \dots, \overline{x}_n$ paraméterek tehát a fentiek alapján többváltozós standard normális eloszlást követnek, és a megfelelő új paraméterek korrelálatlanok. A transzformált paraméterekhez tartozó mintára alkalmazzuk az RS-HDMR-módszert, és ennek segítségével számítjuk a megfelelő érzékenységi indexeket. Felmerül a kérdés, hogyan értelmezzük a transzformált minta alapján számított érzékenységi indexeket, amelyek tehát az új paraméterekhez tartoznak. Mit is jelentenek ezek az indexek az eredeti paraméterekre nézve?

Az első paramétert standard normalizáltuk, azonban a többi változó korrelációjának hatását nem csatoltuk le a változóról, így az x_1 paraméterhez tartozó S_1 érzékenységi index értéke megegyezik az első transzformált paraméterhez tartozó érzékenységi index, $S_{\overline{1}}$ értékével. Az így kapott érzékenységi index tehát az x_1 paraméter hatását méri a modelleredmény bizonytalanságára, ahol a paraméter értéke az összes többi paraméterrel vett korrelációjának megfelelően változik.

Az így definiált érzékenységi indexet nevezzük az x_1 paraméterhez tartozó korrelált érzékenységi indexnek, valamint értelmezzük a korrelált teljes érzékenységi index fogalmát is: $S_1^{total} = S_1^{total} = S_1^{corr-total}$. Az eljárást minden paraméterre megismételve az összes korrelált teljes érzékenységi index meghatározható. Ezen korrelált teljes érzékenységi indexek tehát rávilágítanak az egyes paraméterek modelledményre gyakorolt hatására, amikor a paraméter értékei az összes többi változóval vett korrelációs hatásuknak megfelelő tartományon belül változhatnak. Amennyiben egy paraméter jelentős hatással van a modelledmény bizonytalanságára, elvárjuk hogy a hozzá tartozó korrelált teljes érzékenységi index egyhez közeli értéket vegyen fel. Azonban egy paraméter egyhez közeli korrelált érzékenységi indexéből még nem vonhatunk le következtetéseket a paraméter fontosságát illetően. Abban az esetben, ha egy a modell szempontjából jelentéktelen változó erősen korrelált egy valóban fontos változóval, a korrelált érzékenységi index értéke egyhez közeli, ez azonban nem tükrözi a paraméter valódi jelentőségét.

A sorozatos transzformációk célja ezek után a paraméterek korrelálatlanítása. Ezek az egymást követő lépések a paraméterek sorrendjétől függetlenül elvégezhetők, azaz n paraméter esetén a dekorrelációs eljárás második lépésében $(n-1)$ paraméterből kell kiválasztanunk a következőt. Az eljárás második lépésében nyert paramétert indexeljük 2-vel, és az ahhoz tartozó érzékenységi indexeket jelölje S_2 . Ez az érzékenységi index megmutatja az x_2 paraméter hatásának nagyságát a modelledmény bizonytalanságára, amikor az x_2 paraméterről lecsatoljuk az x_1 paraméterrel vett korrelációjának hatását. Az eredeti paramétereinkre nézve tehát $S_2 = S_{2-1}$, azaz az így kapott érzékenységi indexet mint feltételes érzékenységi indexet értelmezzük. Ezek után kiszámíthatjuk a második paraméter teljes érzékenységi indexét az első paraméterrel vett korreláció hatása nélkül: $S_2^{total} = S_{2-1}^{total}$. A dekorrelációs eljárás lépéseinek megfelelően minden egyes lépésben feltételes érzékenységi indexet határozunk meg. Ezek közül kiemelendő az utolsó lépésben kapott érzékenységi index szerepe és jelentősége. Az utolsó, n -edik lépésben az x_n paraméterről lecsatolva az összes többi paraméterrel vett korreláció hatását, majd erre a változóra alkalmazva az RS-HDMR-módszert, megkapjuk az x_n paraméter hatásának nagyságát a modelledmény bizonytalanságára, ha a paraméterről lecsatoltuk a többi változó korrelációja okozta hatást. Ezt az érzékenységi indexet korrelálatlan érzékenységi indexnek nevezzük, és a továbbiakban az alábbi jelölést alkalmazzuk: $S_{n-(n-1)-\dots-2-1} = S_n^{uncorr}$. Értelmezhetjük ennek a korrelálatlanított változónak a teljes érzékenységi indexét is. Erre az értékre a továbbiakban mint korrelálatlan teljes érzékenységi indexre fogunk hivatkozni ($S_n^{total} = S_{n-(n-1)-\dots-2-1}^{total} = S_n^{uncorr-total}$), amely tehát az n -edik paraméter hatását méri az összes többi változó korrelációja okozta hatás nélkül [28]. Megjegyezzük, hogy a korrelált teljes és a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értéke független a dekorrelációs eljárás köztes lépéseinek sorrendjétől.

Független paramétereket tartalmazó modellek esetén egy paraméter fontossága jellemezhető egyetlen érzékenységi indexszel. Korrelált paramétereket tartalmazó

modellek esetén a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek, valamint a köztes feltételes érzékenységi indexek is szolgáltatnak információt egy változó fontosságáról, és mindezek figyelembevételével tudunk csak következtetést levonni egy paraméter szerepéről a modellben.

Ha az eljárást független paraméterek esetén alkalmazzuk, akkor a megfelelő korrelált, korrelálatlan és feltételes érzékenységi indexek értéke elvileg megegyezik. Ez esetben ugyanis a dekorrelációs eljárás egyes lépései során a megfelelő változók-ról nem kell a más változókkal vett hatást lecsatolni, így a kiszámított érzékenységi indexek azonosak. Numerikus számítások esetén azonban még független paraméterek mellett is egy véletlen mintagenerálás során a változók között korreláltság fedezhető fel, amely a mintaszám növelésével csökkenthető. Ez eredményezhet független változók esetén is eltérést a fenti érzékenységi indexek számított értékeiben. Ezért is fontos az érzékenységi indexek konvergenciájának vizsgálata a mintaszám függvényében.

Ebben a közleményben az egyszerűség kedvéért csak a korrelált teljes ($S_i^{corr-tot}$) és korrelálatlan teljes ($S_i^{uncorr-tot}$) érzékenységi indexek vizsgálatát mutatjuk be. Amennyiben egy adott i paraméterhez tartozó korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi index is közel nulla, akkor a paraméter biztosan nem fontos. Ha a paraméter korrelált érzékenységi indexe egyhez közeli, akkor az adott x_i paramétert fontosnak tekintjük. Ha ugyanakkor az x_i paraméterhez tartozó korrelálatlan érzékenységi index nullához közeli, akkor levonhatjuk azt a következtetést, hogy a paraméter fontossága más paraméterekkel vett korrelációjából következik. Végezetül, ha egy paraméterhez tartozó korrelálatlan érzékenységi index értéke egyhez közeli, a paraméternek jelentős egyedi hatása van a modell eredményére.

3. Számítási eredmények

A kifejlesztett Matlab program pontosságának és hatékonyságának bemutatására olyan lineáris modellek érzékenységi indexeit számítottuk ki, amelyeknél ezek az indexek analitikusan is számíthatók. Az analitikus megoldás számítási módját Valkó és munkatársai cikkének [33] függeléke tartalmazza. A módszert alkalmaztuk egy szintézisgáz-levegő-elegy égését leíró modellre is.

3.1. Modell analitikus megoldással

Az első teszt során egy lineáris modellt vizsgáltunk, ahol a modelleredményt leíró függvény $f(x) = 2x_1 + 3x_2 + 5x_3$. A modell három paraméteréről, x_1, x_2, x_3 -ról feltesszük, hogy standard normális eloszlást követő, egymással korrelálatlan paraméterek. A három paraméter kovarianciamátrixát jelölje \mathbf{C}_0 , amely ebben az esetben egy 3×3 -as egységmátrix. Megmutatható, hogy a keresett korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexek számíthatók az

$S_i^{total-uncorrelated} = S_i^{total-correlated} = i^2/50$ képlettel. Mivel a paraméterek korrelálatlanok, a korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek meg kell hogy egyezzenek. Ahogy az 1. táblázatban látható, az általunk fejlesztett program visszaadta az analitikus megoldást 10^{-2} abszolút pontossággal 10000-es mintaszám mellett.

A következő tesztpéldákban az $f(x) = x_1 + x_2 + x_3$ lineáris rendszert vizsgáltuk. A modellt meghatározó három paraméterről feltesszük, hogy eloszlásuk együttes normális eloszlást követ. A vizsgált három különböző esetben a paraméterek közti korreláció értékét változtattuk; az együttes eloszlásokat megadó kovarianciamátrixokat jelölje rendre C_1 , C_2 és C_3 .

$$C_1 = \begin{pmatrix} 1 & 0,5 & 0,1 \\ 0,5 & 1 & 0,1 \\ 0,1 & 0,1 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_2 = \begin{pmatrix} 1 & -0,3 & 0,3 \\ -0,3 & 1 & -0,6 \\ 0,3 & -0,6 & 1 \end{pmatrix}$$

$$C_3 = \begin{pmatrix} 1 & -0,4 & -0,4 \\ -0,4 & 1 & -0,4 \\ -0,4 & -0,4 & 1 \end{pmatrix}$$

A modell linearitásából következik, hogy az egyes paraméterek korrelált, valamint teljes korrelált érzékenységi indexei megegyeznek, ezért csak a korrelált teljes, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexeket mutatjuk be az 1. táblázatban.

	C_0				C_1			
	ANALITIKUS		NUMERIKUS		ANALITIKUS		NUMERIKUS	
	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$
x_1	0,180	0,180	0,179	0,179	0,582	0,170	0,581	0,169
x_2	0,320	0,320	0,322	0,318	0,582	0,170	0,588	0,170
x_3	0,500	0,500	0,499	0,502	0,327	0,224	0,326	0,222
	C_2				C_3			
	ANALITIKUS		NUMERIKUS		ANALITIKUS		NUMERIKUS	
	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$	$S_i^{corr_tot}$	$S_i^{uncorr_tot}$
x_1	0,556	0,493	0,563	0,497	0,067	0,778	0,074	0,789
x_2	0,006	0,347	0,005	0,337	0,067	0,778	0,055	0,761
x_3	0,272	0,347	0,283	0,344	0,067	0,778	0,072	0,782

1. táblázat. A négy tesztesethez tartozó, analitikusan és numerikusan számított érzékenységi indexek.

A második példában (C_1 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) minden paraméter fontosnak tekinthető, és a paraméterek közti korreláció hatásának fontosságát a korrelált teljes érzékenységi indexek jelentős nagysága mutatja. Mind a három változó korrelálatlan teljes érzékenységi indexe 0,1-nél nagyobb, ami arra enged következtetni, hogy mind a három paraméternek jelentős egyedi, önálló hatása van a modelleredmény bizonytalanságára. A harmadik példában (C_2 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a paraméterek közti negatív korreláció hatásaként a második és harmadik paraméterhez tartozó korrelálatlan teljes érzékenységi indexek nagyobbak, mint a korrelált teljes indexek. Az utolsó példában (C_3 kovarianciamátrixhoz tartozó eset) a modell, valamint a kovarianciamátrix szimmetriájából adódóan ugyanazokat a korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi index értékeket várjuk mind a három paraméterre. A korrelált és korrelálatlan teljes érzékenységi indexek közti közel 0,7-es eltérést a paraméterek közti nagy korreláció indokolja. Ahogy a táblázatból látjuk, ebben az esetben minden paraméter egyformán fontos, és külön-külön vett egyéni hatásuk a modellre jelentős.

A bemutatott négy lineáris teszt jól tükrözi a különböző feltételes érzékenységi indexek vizsgálatának fontosságát. Bemutattunk olyan példákat (ld. a C_1 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol nagy korrelált teljes érzékenységi indexek mellé jóval kisebb korrelálatlan teljes érzékenységi indexek társultak, amik tehát azt tükrözik, hogy a paraméter csak más paraméterekkel vett korrelációja révén fontos a modellben. Fordított esetet mutattunk be a negyedik példában (ld. a C_3 kovarianciamátrixhoz tartozó esetet), ahol a nagy korrelálatlan teljes érzékenységi indexek rávilágítottak az egyes paraméterek jelentőségére, valamint arra, hogy a paramétereket tekinthetjük „egyformán fontosnak” a modell szempontjából. A példák arra szolgáltak, hogy hangsúlyozzuk, pusztán a korrelált, vagy korrelálatlan teljes érzékenységi index ismeretében nem vonhatunk le következtetéseket egy adott paraméter fontosságát illetően még a legegyszerűbb lineáris modellek esetében sem, hanem az érzékenységi indexek együttes vizsgálata szükséges.

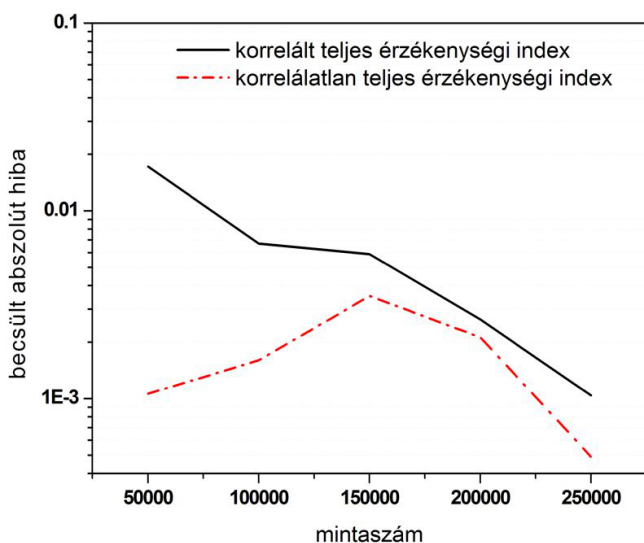
3.2. Gyulladásási idő vizsgálata szintézisgáz-levegő égési modell alkalmazásával

Kiszámítottuk a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket egy sztöchiometrius szintézisgáz-levegő-elegy gyulladásási ideje modelljének felhasználásával. A szintézisgázt (CO és H_2 elegye) gyakran kőszén vagy biomassza részleges oxidációjával állítják elő. A szimulációs körülmények a Kalitan és munkatársai által végzett mérések egyikének felelnek meg [34], amelyek során a gyulladásási időt az OH-gyök kemilumineszcencia jele időszerinti deriváltjának maximumaként határozták meg. A kísérlet kezdeti körülményei $T = 1092\text{K}$, $p = 1,0\text{atm}$, $\phi = 1,0$ voltak, és a tüzelőanyag összetétele $[H_2]/[CO] = 4/1$ volt. A gyulladásási idők szimulációját homogén, adiabatikus modell alapján végeztük.

A szimulációk során a Varga és munkatársai által közölt szintézisgáz-égési mo-

delt [35] használtuk. A modell fejlesztése során 55 paramétert optimalizáltak, köztük 18 elemi reakciólépés $\alpha = \ln A$, n , és $\epsilon = E/R$ Arrhenius-paramétereit és 5 harmadiktest ütközési hatékonysági paramétert. A paraméterek illesztése 554 adatkészlet 7195 kísérleti adatpontja alapján történt. Egy adatkészlet azokat a mérési pontokat tartalmazza, amelyeket egy mérésorozatban, ugyanazon a készüléken mértek. Minden olyan paramétert illesztettek az optimalizáció során, amely a rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján kellő pontossággal meghatározható volt. Az illesztett paraméterek kovarianciamátrixát a [35] közlemény elektronikus mellékleteként közzétették.

A számított teljes érzékenységi indexek konvergenciáját folyamatos mintaszám növelés mellett vizsgáltuk. 50000, 100000, 150000, 200000, 250000, valamint 300000 elemű együttes normális eloszlást követő, a kovarianciamátrix alapján generált minták alapján vizsgáltuk az adott mintaszám mellett és a 300000-es mintaszám mellett kapott érzékenységi indexek abszolút eltérését. Az abszolút eltérések maximumát adott mintaszám mellett az 1. ábrán láthatjuk.



1. ábra. Az x -tengelyen megadott mintaszámmal és a 300000-es mintaszámmal számított érzékenységi indexek legnagyobb abszolút eltérései korrelált teljes indexekre (fekete) valamint korrelálatlan teljes indexekre (piros szaggatott).

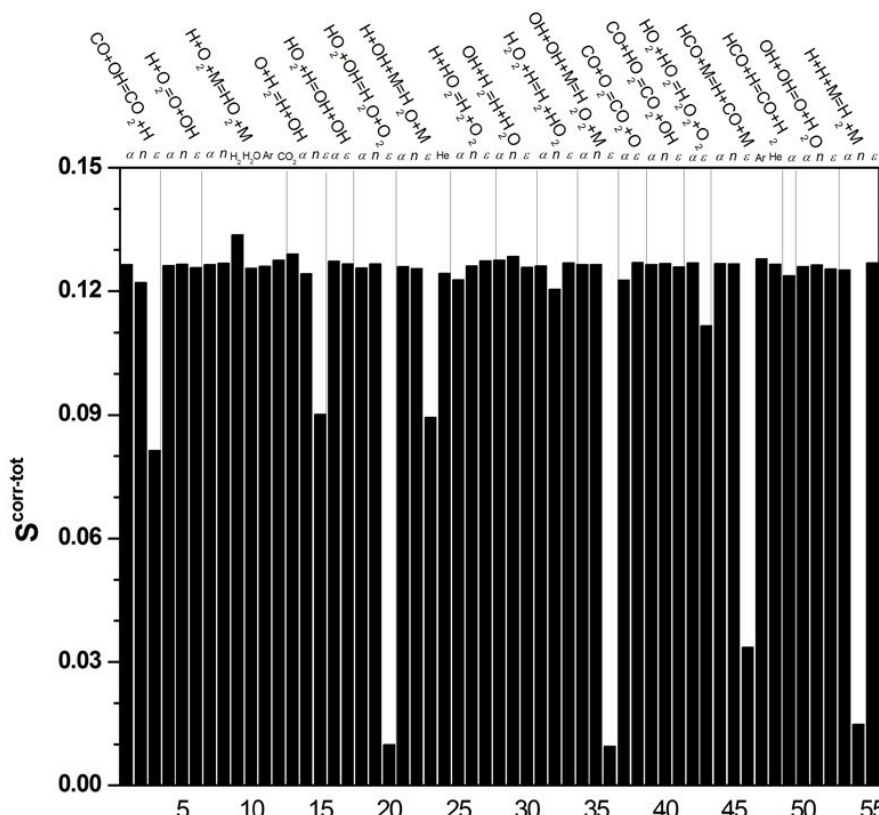
A szimulációkat a CHEMKIN-II programcsomag SENKIN programja [36] segítségével végeztük el. Az integrálási abszolút (ATOL) és relatív (RTOL) hibahatárokat alacsony értékre állítottuk be ($ATOL = 1,0 \times 10^{-20}$, $RTOL = 1,0 \times 10^{-09}$), hogy kicsi legyen a numerikus hiba. A szimulációs eredmények alapján meghatároztuk a korrelált és korrelálatlan érzékenységi indexeket. A paraméterek minta-

vételezését, a szimulációk összeállítását és az érzékenységi indexek számítását egy saját fejlesztésű, Optima nevű MATLAB program [20] segítségével végeztük el.

	Reakció	Paraméter		Reakció	Paraméter
1	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	$\ln A$	29	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	n
2	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	n	30	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	E/R
3	$\text{CO}+\text{OH}=\text{CO}_2+\text{H}$	E/R	31	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	$\ln A$
4	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	$\ln A$	32	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	n
5	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	n	33	$\text{H}_2\text{O}_2+\text{H}=\text{H}_2+\text{HO}_2$	E/R
6	$\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$	E/R	34	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$
7	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$	35	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	LP_n
8	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	LP_n	36	$2\text{OH}(+\text{M})=\text{H}_2\text{O}_2(+\text{M})$	$\text{LP}_{E/R}$
9	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{H_2}	37	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	$\ln A$
10	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	$m_{\text{H}_2\text{O}}$	38	$\text{CO}+\text{O}_2=\text{CO}_2+\text{O}$	E/R
11	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{Ar}	39	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	$\ln A$
12	$\text{H}+\text{O}_2(+\text{M})=\text{HO}_2(+\text{M})$	m_{CO_2}	40	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	n
13	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	$\ln A$	41	$\text{CO}+\text{HO}_2=\text{CO}_2+\text{OH}$	E/R
14	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	n	42	$2\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	$\ln A$
15	$\text{O}+\text{H}_2=\text{H}+\text{OH}$	E/R	43	$2\text{HO}_2=\text{H}_2\text{O}_2+\text{O}_2$	E/R
16	$\text{HO}_2+\text{H}=2\text{OH}$	$\ln A$	44	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	$\text{LP}_{\ln A}$
17	$\text{HO}_2+\text{H}=2\text{OH}$	E/R	45	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	LP_n
18	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	$\ln A$	46	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	$\text{LP}_{E/R}$
19	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	n	47	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	m_{Ar}
20	$\text{HO}_2+\text{OH}=\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$	E/R	48	$\text{HCO}(+\text{M})=\text{H}+\text{CO}(+\text{M})$	m_{He}
21	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	$\ln A$	49	$\text{HCO}+\text{H}=\text{CO}+\text{H}_2$	$\ln A$
22	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	n	50	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	$\ln A$
23	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	E/R	51	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	n
24	$\text{H}+\text{OH}+\text{M}=\text{H}_2\text{O}+\text{M}$	m_{He}	52	$2\text{OH}=\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	E/R
25	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	$\ln A$	53	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	$\ln A$
26	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	n	54	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	n
27	$\text{H}+\text{HO}_2=\text{H}_2+\text{O}_2$	E/R	55	$2\text{H}+\text{M}=\text{H}_2+\text{M}$	E/R
28	$\text{OH}+\text{H}_2=\text{H}+\text{H}_2\text{O}$	$\ln A$			

2. táblázat. A szintézisgáz-modell paramétereit

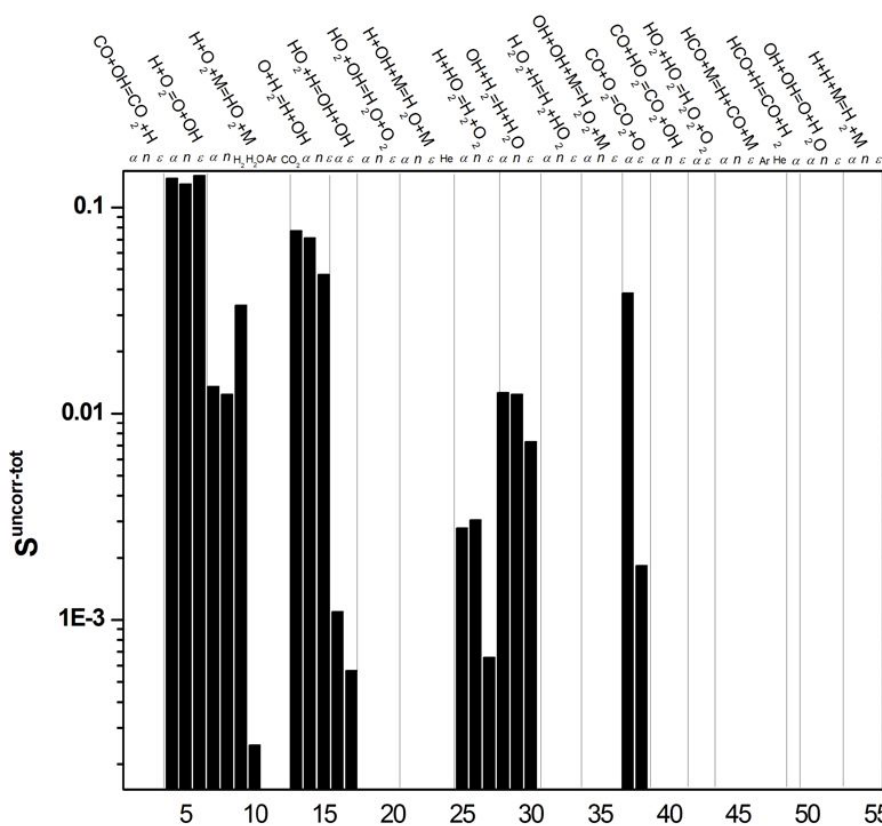
A vizsgált modell paramétereit, valamint azok sorszámát a 2. táblázatban foglaltuk össze. A megfelelő korrelált, valamint korrelálatlan teljes érzékenységi indexek értékeit a 2. és 3. ábrákon mutatjuk be. Az ábrákon látható, hogy a legtöbb paraméter korrelált teljes érzékenységi indexe hasonló értékekkel rendel-



2. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelált teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 2. táblázat tartalmazza, illetve a megfelelő reakciólépéseket az ábra tetején adtuk meg.

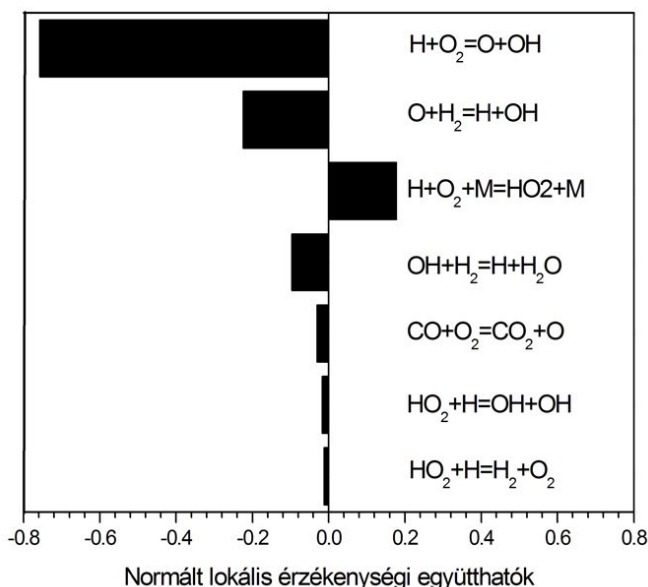
kezik, míg a korrelálatlan teljes indexek értékei csak bizonyos paraméterek esetében jelentősek. Az előbbi azt mutatja, hogy a paraméterek közötti korrelációk miatt majdnem minden paraméter hasonló mértékben járul hozzá a modelleredmény szórásnégyzetéhez. A korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján vizsgálhatjuk, hogy melyek azok a paraméterek, amelyeknek nem elhanyagolható önálló hatásuk van a modell eredményére, ezek pedig információt szolgáltatnak az egyes elemi reakciók fontosságáról. A 3. ábráról leolvasható, hogy a következő reakciólépések paraméterei mutatkoznak fontosnak a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján: $H+O_2=O+OH$, $H+O_2+M=HO_2+M$, $O+H_2=H+OH$, $HO_2+H=OH+OH$, $H+HO_2=H_2+O_2$, $OH+H_2=H+H_2O$ és $CO+O_2=CO_2+O$.

Elvégeztük a szimulált gyulladási idő lokális érzékenységanalízisét a modellben



3. ábra. A szintézisgáz-égési modell 55 paraméterének korrelálatlan teljes érzékenységi indexei. A paraméterek számozását a 2. táblázat tartalmazza, illetve a megfelelő reakciólépéseket az ábra tetején adtuk meg.

szereplő egyes elemi reakciólépések A Arrhenius-paramétereinek szerint. A lokális érzékenységi együtthatókat az $Sn_i^{loc} = \partial \ln Y / \partial \ln p_i$ egyenlet alapján számoltuk, ahol Y a szimulált eredmény és p_i az i -edik A Arrhenius-paraméter a modellben. Az eredmények a 4. ábrán láthatóak, és összhangban vannak a korrelálatlan teljes érzékenységi indexek alapján azonosított fontos reakciókkal, valamint a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretekkel. A $H+O_2=OH+H$ és $O+H_2=H+OH$ reakciók a legfontosabb láncelágazó lépések a szintézisgáz égése során. A $H+O_2+M=HO_2+M$ reakció a legfontosabb inhibíciós lépés, mivel a $H+O_2=OH+H$ reakcióval verseng a H-atomokért és HO_2 -gyököket termel, amely sokkal kevésbé reaktív a H-atomnál. A $H+HO_2=H_2+O_2$ és $CO+O_2=CO_2+O$ reakciók fontos lánckezdő lépések, és a $OH+H_2=H+H_2O$ reakció fontos láncfolytató lépés.



4. ábra. Az egyes reakciólépések Arrhenius-paramétereinek normált lokális érzékenységi együtthatói a szimulált gyulladási időkre. Az ábrán a hét legnagyobb abszolút értékű együttható látható.

4. Összefoglalás

A legtöbb, eddig kidolgozott globális érzékenységanalízis-módszer csak korrelálatlan paraméterek esetén alkalmazható. Kidolgoztak már néhány olyan módszert is, amely alkalmazható korrelált modellparaméterek hatásainak vizsgálatára [27]-[29]. Ezen módszerek alkalmazhatóságát eddig csak egyszerű, kevés paraméterrel rendelkező, mesterséges modelleken mutatták be. Munkánk során kifejlesztettünk egy új globális érzékenységanalízis módszert, amely alkalmas korrelált paraméterek vizsgálatára. Ez a módszer a Rosenblatt-transzformáció [28, 32] és egy optimalizált RS-HDMR-módszer [26] együttes alkalmazásán alapul. A módszer pontosságát és hatékonyságát egyszerű, analitikus megoldással rendelkező példákon mutattuk be, majd a mintaszám függvényében a megfelelő érzékenységi indexek konvergenciáját vizsgáltuk. A tesztpéldák során numerikus számítással tízezres mintaszám mellett 10^{-2} abszolút pontossággal tudtuk reprodukálni az analitikusan számított érzékenységi indexek értékét. Végezetül egy olyan szintézisgáz-levegő égési modellt vizsgáltunk meg érzékenységanalízissel, amelyben 55 paraméter korrelált bizonytalanságát ismertük. Ebben az esetben 50, 100, 150, 200, 250, valamint 300 ezer mintán alapuló vizsgálat során térképeztük fel az érzékenységi indexek értékének konvergenciáját, és ennek alapján becslve 300 ezres mintaszám esetén

10^{-3} nagyságrendű abszolút pontosságot tudtunk elérni. Csaknem valamennyi megvizsgált paraméter esetén a számított korrelált teljes érzékenységi index közel azonos. Ebből azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a modellben csaknem minden megvizsgált paraméter fontosnak tekinthető, mivel az erős korreláltság miatt az egyes paraméterek megváltoztatása az összes többi paraméter megváltozását is magával vonja. Ezzel ellentétben egyes sebességi paraméterek korrelálatlan teljes érzékenységi indexe nagy, míg a többi paraméteré nagyon kicsi. Az előbbi paraméterek azok, amelyeknek önállóan, a többi változóval vett korrelációjuk nélkül is jelentős hatással vannak a modelleredményre. A kiugróan nagy korrelálatlan teljes érzékenységi indexszel rendelkező paraméterek olyan reakciólépéseket mutatnak fontosnak, amelyeket a szintézisgáz égési mechanizmusáról rendelkezésre álló kémiai ismeretek alapján is fontosnak tartunk. A lokális érzékenységanalízis is ugyanezeket az elemi reakciólépéseket mutatja fontosnak.

5. Köszönetnyilvánítás

Az elvégzett kutatásokat az NKFI OTKA K84054 pályázata, valamint a COST CM0901 és CM1404 pályázatok támogatták. TT ezúton is köszöni, hogy Tóth János a TDK dolgozatainak társtémavezetője volt, és hogy egész szakmai pályafutása során számíthatott tanácsaira és támogatására. AST would like to thank János for many fruitful collaborations and insightful discussions on the applications of mathematics in chemical kinetic systems.

Hivatkozások

- [1] A. S. TOMLIN: *The role of sensitivity and uncertainty analysis in combustion modelling*, Proc. Combust. Inst. **34** (2013), 159–176
- [2] T. TURÁNYI, A. S. TOMLIN: *Analysis of kinetic reaction mechanisms*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2014)
- [3] T. NAGY, É. VALKÓ, I. SEDYÓ, I. G. ZSÉLY, M. J. PILLING, T. TURÁNYI: *Uncertainty of the rate parameters of several important elementary reactions of the H_2 and syngas combustion systems*, Combust. Flame **162** (2015), 2059–2076
- [4] T. TURÁNYI, L. ZALOTAI, S. DÓBÉ, T. BÉRCES: *Effect of the uncertainty of kinetic and thermodynamic data on methane flame simulation results*, Phys. Chem. Chem. Phys. **4** (2002), 2568–2578
- [5] I. G. ZSÉLY, J. ZÁDOR, T. TURÁNYI: *Uncertainty analysis of updated hydrogen and carbon monoxide oxidation mechanisms*, Proc. Combust. Inst. **30** (2005), 1273–1281

- [6] J. ZÁDOR, I. G. ZSÉLY, T. TURÁNYI, M. RATTO, S. TARANTOLA, A. SALTELLI: *Local and global uncertainty analyses of a methane flame model*, J. Phys. Chem. A **109** (2005), 9795–9807
- [7] A. S. TOMLIN: *The use of global uncertainty methods for the evaluation of combustion mechanisms*, Reliab. Eng. Syst. Saf. **91** (2006), 1219–1231
- [8] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: *A global sensitivity study of sulfur chemistry in a premixed methane flame model using HDMR*, Int. J. Chem. Kinet. **40** (2008)
- [9] T. ZIEHN, K. J. HUGHES, J. F. GRIFFITHS, R. PORTER, A. S. TOMLIN: *A global sensitivity study of cyclohexane oxidation under low temperature fuel-rich conditions using HDMR methods*, Combust. Theor. Model. **13** (2009), 589–605
- [10] G. P. SMITH, D. M. GOLDEN, M. FRENKLACH, N. W. MORIARY, B. EITENEER, M. GOLDENBERG, C. T. BOWMAN, R. K. HANSON, S. SONG, W. C. GARDINER, V. V. LISSIANSKI, Z. QIN GRI-MECH 3.0. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [11] S. G. DAVIS, A. V. JOSHI, H. WANG, F. EGOLFOPOULOS: *An optimized kinetic model of H₂/CO combustion*, Proc. Combust. Inst. **30** (2005), 1283–1292
- [12] D. A. SHEEN, H. WANG: *The method of uncertainty quantification and minimization using polynomial chaos expansions*, Combust. Flame **158** (2011), 2358–2374
- [13] X. YOU, A. PACKARD, M. FRENKLACH: *Process informatics tools for predictive modeling: Hydrogen combustion*, Int. J. Chem. Kinet. **44** (2012), 101–116
- [14] D. A. SHEEN, X. YOU, H. WANG, T. LOVAS: *Spectral uncertainty quantification, propagation and optimization of a detailed kinetic model for ethylene combustion*, Proc. Combust. Inst. **32** (2009), 535–542
- [15] D. A. SHEEN, H. WANG: *Combustion kinetic modeling using multispecies time histories in shock-tube oxidation of heptane*, Combust. Flame **158** (2011), 645–656
- [16] H. WANG, D. A. SHEEN: *Combustion kinetic model uncertainty quantification, propagation and minimization*, Prog. Energy Combust. Sci. **47** (2015), 1–31
- [17] T. TURÁNYI, T. NAGY, I. G. ZSÉLY, M. CSERHÁTI, T. VARGA, B. T. SZABÓ, I. SEDYÓ, P. T. KISS, A. ZEMPLÉNI, H. J. CURRAN: *Determination of rate parameters based on both direct and indirect measurements*, Int. J. Chem. Kinet. **44** (2012), 284–302
- [18] I. G. ZSÉLY, T. VARGA, T. NAGY, M. CSERHÁTI, T. TURÁNYI, S. PEUKERT, M. BRAUN-UNKHOFF, C. NAUMANN, U. RIEDEL: *Determination of rate parameters of cyclohexane and 1-hexene decomposition reactions*, Energy **43** (2012), 85–93
- [19] T. VARGA, I. G. ZSÉLY, T. TURÁNYI, T. BENTZ, M. OLZMANN: *Kinetic analysis of ethyl iodide pyrolysis based on shock tube measurements*, Int. J. Chem. Kinet. **46** (2014), 295–304
- [20] T. VARGA, T. NAGY, C. OLM, I. G. ZSÉLY, R. PÁLVÖLGYI, É. VALKÓ, G. VINCZE, M. CSERHÁTI, H. J. CURRAN, T. TURÁNYI: *Optimization of a hydrogen combustion mechanism using both direct and indirect measurements*, Proc. Combust. Inst. **35** (2015), 589–596
- [21] C. OLM, T. VARGA, É. VALKÓ, S. HARTL, C. HASSE, T. TURÁNYI: *Development of an ethanol combustion mechanism based on a hierarchical optimization approach*, Int. J. Chem. Kinet. **48** (2016), 423–441

- [22] V. SAMU, T. VARGA, K. BREZINSKY, T. TURÁNYI: *Investigation of ethane pyrolysis and oxidation at high pressures using global optimization based on shock tube data*, Proc. Combust. Inst., (2017) megjelenés alatt
- [23] T. TURÁNYI: *Sensitivity analysis of complex kinetic systems. Tools and applications*, J. Math. Chem. **5** (1990), 203–248
- [24] I. M. SOBOL': Math. Model. Comp. Exp. **1** (1993), 407
- [25] H. RABITZ, Ö. F. ALIŞ: *General foundations of high-dimensional model representations*, J. Math. Chem. **25** (1999), 197–233
- [26] A. S. TOMLIN, T. ZIEHN, in: *Coping with complexity: Model reduction and data analysis*, A. N. Gorban, D. Roose, (Eds.) Springer: Berlin Heidelberg (2011) Vol. **75**, 9–36.
- [27] G. LI, H. RABITZ: *General formulation of HDMR component functions with independent and correlated variables*, J. Math. Chem. **50** (2012), 99–130
- [28] T. A. MARA, S. TARANTOLA: *Variance-based sensitivity indices for models with dependent inputs*, Reliability Engineering & System Safety **107** (2012), 115–121
- [29] C. ZHOU, Z. LU, L. ZHANG, J. HU: *Moment independent sensitivity analysis with correlations*, Applied Mathematical Modelling **38** (2014), 4885–4896
- [30] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: *GUI-HDMR - A software tool for global sensitivity analysis of complex models*, Environmental Modelling & Software **24** (2009), 775–785
- [31] T. ZIEHN, A. S. TOMLIN: <http://www.gui-hdmr.de/>
- [32] M. ROSENBLATT: *Remarks on the multivariate transformation*, Ann. Math Stat. **43** (1952), 470–472
- [33] É. VALKÓ, T. VARGA, A. S. TOMLIN, Á. BUSAI, T. TURÁNYI: *Application of a generalized HDMR method to investigate the effect of correlated uncertain rate parameters*, J. Math. Chem., (2016) közlésre benyújtva
- [34] D. M. KALITAN, J. D. MERTENS, M. W. CROFTON, E. L. PETERSEN: *Ignition and oxidation of lean CO/H₂ fuel blends in air*, J. Propul. Power **23** (2007), 1291–1303
- [35] T. VARGA, C. OLM, T. NAGY, I. G. ZSELY, É. VALKÓ, R. PÁLVÖLGYI, H. J. CURRAN, T. TURÁNYI: *Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach*, Int. J. Chem. Kinet. **48** (2016), 407–422
- [36] A. E. LUTZ, R. J. KEE, J. A. MILLER: *SENKIN: A Fortran program for predicting homogeneous gas phase chemical kinetics with sensitivity analysis*, Sandia National Laboratories Report SAND87-8248 (1988)

VALKÓ ÉVA

Eötvös Loránd Tudományegyetem (ELTE), 1117 Budapest, Pázmány Péter sétány 1/A

Kémiai Intézet, 1. em. 145.

vviiccaa@gmail.com

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF CORRELATED UNCERTAIN RATE
PARAMETERS USING A GENERALIZED HDMR METHODÉVA VALKÓ^{4,5}, TAMÁS VARGA^{4,5}, ALISON S. TOMLIN⁶, ÁGOTA BUSAI⁴, TAMÁS TURÁNYI⁴

The High Dimensional Model Representation (HDMR) method has been widely applied to obtain global sensitivity indices of uncorrelated model parameters. However, in some models the parameters had been determined from experimental data in such a way that these parameter values are correlated. A generalization of the HDMR method is presented here, which uses the Rosenblatt transformation on a correlated model parameter sample to obtain a sample of independent parameters. The method provides a full set of both correlated and marginal sensitivity indices. The accuracy of our computer code was tested on simple linear test cases. Also, ignition delay times predicted by an optimized syngas-air combustion model were investigated using this new global sensitivity analysis tool. In the case of the combustion model, the significant effect of parameter correlations was demonstrated. According to the correlated total sensitivity indices, all investigated parameters had almost identical influence due to the correlations. Using uncorrelated total sensitivity indices, the parameters that are influential on their own right on the combustion process could be identified.

⁴Institute of Chemistry, Eötvös Loránd University (ELTE), Budapest, Hungary

⁵MTA-ELTE Research Group on Complex Chemical Systems, Budapest, Hungary

⁶School of Chemical and Process Engineering, University of Leeds, Leeds, UK

A MICHAELIS–MENTEN-KINETIKA DETERMINISZTIKUS ÉS SZTOCHASZTIKUS MODELLJEI

LENTE GÁBOR

Tóth János 70. születésnapja tiszteletére.

Ez a rövid összefoglaló közlemény a kémiai reakciókra enzimek által gyakorolt gyorsító hatás matematikai modelljeit mutatja be. Az erre a célra legelterjedtebben használt Michaelis–Menten-kinetika értelmezésében az enzim és szubsztrátja közötti megfordítható adduktumképződést követően egy irreverzibilis, termékképződéshez vezető reakció szerepel. A kémiai séma több különböző matematikai modellt generál. A determinisztikus megközelítésben a négy részt vevő anyag koncentrációjának időbeli változását közönséges, nemlineáris differenciálegyenlet-rendszerrel írjuk le. A cikk ismerteti ennek az analitikus megoldására tett kísérleteket, illetve széles körben használt, zárt formájú közelítő megoldásait. A sztochasztikus megközelítés nagy számú, de lineáris közönséges differenciálegyenletet használ. Ennek analitikus megoldása viszonylag könnyen megadható arra az esetre, amikor csak egyetlen enzimmolekula van jelen a rendszerben. Az ennél általánosabb esetekre közelítő megoldási módszerek ismeretesek.

1. Bevezetés

Az enzimek rendkívül fontos szerepet töltenek be biológiai rendszerekben. Hatásuk révén a szervezetben nélkülözhetetlen kémiai reakciók gyorsulnak fel, amelyek másként csak mérhetetlenül lassan mennének végbe. Az is előfordul, hogy egy enzim két reakció csatolása révén olyan folyamat megvalósulását teszi lehetővé, amelyek ezen csatolás nélkül a termodinamika törvényei alapján tiltottak lennének.

Az enzimek folyamatokat gyorsító hatásának kvantitatív leírása már egy évszázada alapvető kérdésnek számít a biokémiában. Leonor Michaelis és Maud Menten 1913-ban publikáltak egy azóta klasszikusnak számító cikket [24], amelynek lényege egy, az enzimek kinetikai hatását viszonylag nagy általánossággal leíró egyenlet felfedezése volt. Egy bő évtizeddel később George Edward Briggs és John

Burdon Sanderson Haldane az egyenletet molekuláris alapokon értelmezték, vagyis kémiai magyarázatot adtak rá részecskék szabályszerű kölcsönhatását feltételezve [5]. Érdekes módon ezen tény ellenére manapság a tankönyvek és a színvonalas kémiai szakirodalom gyakran Michaelis–Menten-mechanizmusként említi a magyarázatot is.

Ebben a magyarázatban négy anyagfajta szerepel: az enzim eredeti formája (E), az átalakítandó molekula vagy szubsztrát (S), az enzim szubsztráttal kölcsönhatásban lévő formája (ES) és a termékmolekula (P). A sémában összesen három reakció szerepel a következők szerint:



Ez a jelölésmód a kémia reakciókat nyilakkal reprezentálja, a kiindulási anyagok a bal oldalon, a termékek pedig a jobb oldalon találhatók. Egy kis gyakorlattal egy ilyen sémából az általa generált matematikai modellek könnyedén felírhatók.

Az itt bemutatott sémában három folyamat szerepel. Az első az enzim és a szubsztrát közötti asszociáció, amelynek terméke az ES-sel jelölt enzim-szubsztrát adduktum. A második ennek a lépésnek a pontos megfordítása, vagyis ES disszociációja az öt alkotó részecskékre. A harmadik lépés a lényegi termékképződés: ebben a folyamatban keletkezik a végtermék és visszamarad az enzim eredeti alakja, amely aztán új szubsztrátot köthet meg. Vegyük észre, hogy az enzim két formájára nézve a teljes séma zárt, igen kevés enzim is nagy mennyiségű termék keletkezését okozhatja. Ezért kémiai értelemben a folyamatban az enzim a katalizátor szerepét játssza.

Ez a cikk a Michaelis–Menten-kinetika két típusú matematikai modelljeit mutatja be: a reakciókinetikában szokásos determinisztikus és a jóval ritkább, de valójában ebben az esetben szintén nagyon fontos sztochasztikus megközelítésűeket.

2. Determinisztikus megközelítés

A reakciókinetika hagyományos, determinisztikus megközelítésében az egyedi anyagfajták koncentrációját írják le az idő függvényében [12, 18]. A koncentrációt az idő folytonos függvényének tekintik, ezeket közönséges differenciálegyenletekből lehet meghatározni. Az (1) séma által generált differenciálegyenlet-rendszer alakja a következő:

$$\begin{aligned}
 \frac{d[S]}{dt} &= -k_1[E][S] + k_1[ES] \\
 \frac{d[E]}{dt} &= -k_1[E][S] + k_1[ES] + k_2[ES] \\
 \frac{d[ES]}{dt} &= k_1[E][S] - k_1[ES] - k_2[ES] \\
 \frac{d[P]}{dt} &= k_2[ES].
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

Ezt az egyenletet sebességi egyenletnek hívják. A reakciókinetikában a deriváltak jelölésére a d/dt formalizmus használata szinte kizárólagos, talán azért, mert a független változók cseréje gyakran hasznos eljárás az egyenlet megoldása során. Az ismeretlen függvények ([E], [S], [ES] és [P]) nem egyszerűen nemnegatív valós számok, hanem fizikai mennyiségek, amelyeknek dimenziójuk van. A koncentráció esetében a fizikai dimenzió az anyagmennyiség és a térfogat hányadosa. Két fizikai mennyiség összeadását és kivonását csak akkor lehet értelmezni, ha dimenziójuk azonos. A dimenziók egyezésének analízise a fizikai mennyiségeket tartalmazó egyenletek helytállóságának fontos tesztje.

A (2) egyenletrendszerből első ránézésre nem magától értetődő, hogy hét paramétere van. A sebességi állandók (k_1 , k_{-1} , k_2) nyilvánvalóan paraméterek, ezeket maga az egyenlet is feltünteti. Ezekkel kapcsolatban két megjegyzést is érdemes tenni. Az első az, hogy k_1 és k_{-1} egymástól függetlenek annak ellenére, hogy olyan kémiai reakciók sebességi állandói, amelyek egymás pontos megfordításai. A másik észrevétel az, hogy ezen paraméterek dimenziója nem azonos: k_{-1} -é és k_2 -é az idő dimenziójának reciproka (elsőrendű sebességi állandó), míg k_1 -é a koncentráció és az idő szorzatának reciproka (másodrendű sebességi állandó). Maga a feladat lényegében kezdetiérték-probléma, így a négy kezdeti koncentráció ($[S]_0$, $[E]_0$, $[ES]_0$ és $[P]_0$) is a paraméterek közé tartozik. Az enzimkatalízis tipikus eseteiben $[ES]_0 = [P]_0 = 0$, $[S]_0 \gg [E]_0$, $k_{-1} \gg k_2$ és $k_1[S]_0 \gg k_2$ is teljesülnek; ezeket a tulajdonságokat a gyakorlatban a megoldások keresésénél időnként fel is használják.

Itt kell még megemlíteni, hogy a (2) egyenletrendszer a sebességi egyenletek abba a nagy jelentőségű csoportjába tartozik, amelyeket tömeghatás típusúnak neveznek. Ezek lényege, hogy minden előforduló reakció sebessége egyenesen arányos a benne szereplő anyagok koncentrációjával, s az arányossági tényező a sebességi állandó, ez független minden koncentrációtól.

Vegyük észre, hogy a (2) egyenletrendszerben a tagok két független lineáris kombinációja is nullát ad:

$$\begin{aligned}\frac{d[S]}{dt} + \frac{d[ES]}{dt} + \frac{d[P]}{dt} &= 0 \\ \frac{d[E]}{dt} + \frac{d[ES]}{dt} &= 0\end{aligned}$$

Ezen egyenletek integrális alakjában a tényleges koncentrációk szerepelnek a deriváltak helyett, s szerepeltethetők bennük a kiindulási koncentrációk. Ezt az alakot mérlegegyenleteknek szokás nevezni, mert a kémiai tömegmaradás törvényével vannak szoros kapcsolatban, s abból a differenciálegyenletek ismerete nélkül, pusztán a különböző részecskék összetételéből levezethetők:

$$\begin{aligned}[S] + [ES] + [P] &= [S]_0 + [ES]_0 + [P]_0 = \Omega \\ [E] + [ES] &= [E]_0 + [ES]_0 = \Phi.\end{aligned}\tag{3}$$

A mérlegegyenletek általában lényegesen egyszerűsítik a sebességi egyenlet megoldását, mert segítségükkel néhány koncentráció lineáris kapcsolatba hozható a többivel, így a differenciálegyenlet-rendszerben szereplő egyenletek száma csökkenthető.

Szintén a megoldás könnyítését szolgáló eljárás a dimenziómentes alakra való transzformálás. Ennek lényege az, hogy a paraméterekkel való szorzással vagy osztással olyan új független és függő változókat hozunk létre, amelyeknek már nincs fizikai dimenziója. Ezt az eljárást skálázásnak is lehet nevezni [18], mert lényegében a koncentrációnak, illetve az időnek keresünk olyan skálát, amely a paraméterértékekkel van összefüggésben. A (2) egyenletrendszer dimenziómentesítéséhez célszerű új mennyiségek a következők:

$$f = \frac{[ES]}{\Omega}, \quad g = \frac{[P]}{\Omega}, \quad \tau = tk_2, \quad \alpha = \frac{k_1\Omega}{k_2}, \quad \beta = \frac{k_{-1}}{k_2}, \quad \phi = \frac{\Phi}{\Omega}.$$

Ezekkel a dimenziómentes változókkal és állandókkal a mérlegegyenleteket is felhasználva a (2) egyenletrendszer a következő alakra hozható:

$$\begin{aligned}\frac{df}{d\tau} &= \alpha(\phi - f)(1 - f - g) - (\beta + 1)f \\ \frac{dg}{d\tau} &= f.\end{aligned}\tag{4}$$

Így az eredeti sebességi egyenletet lényegi információvesztés nélkül olyan alakra transzformáltuk, amelyben az ismeretlen függő változók száma kettőre (f és g), a paraméterek száma pedig ötre csökkent (α, β, ϕ , valamint f és g kezdeti értéke). Valójában a két csökkenés független egymástól: az egyenletek száma a mérlegegyenletek révén csökkent (ezekből kettő van), a paraméterek száma pedig a skálázás miatt (idő- és koncentrációs skálát vezetünk be). A dimenziómentes koncentrációfüggvényekre a skálázás miatt mindig teljesül, hogy $0 \leq f \leq \phi$ és $0 \leq g \leq 1$.

Itt kell megjegyezni, hogy a szakirodalomban nagyon ritkán használják éppen ezt az alakot, különösen a g függvény definíciója és használata nem szokásos, mert a (2) egyenletrendszer jobb oldalain a [P] koncentráció sehol nem jelenik meg. Ennek ellenére a jelen szerző szerint ez nagyon is logikus választás, két okból is: egyrészt a kísérleti technikák túlnyomó többsége általában éppen a P anyag koncentrációváltozására érzékeny, másrészt erről a függvényről eleve biztos, hogy monoton növekvő, s ez a tény segítheti a megoldási eljárásokat.

A (4) differenciálegyenletnek jelenleg nem ismert a teljes megoldása,¹ noha a paraméterek ismert értékeire numerikus módszerekkel rutinszerűen, kellő pontossággal megoldható. Mivel g monoton függvény, az idő kiküszöbölésével az f és g függvények közötti kapcsolat is kereshető a következő differenciálegyenlettel:

$$\frac{df}{dg} = \frac{\alpha}{f}(\phi - f)(1 - f - g) - (\beta + 1). \quad (5)$$

Ezen differenciálegyenlet megoldása sem ismert, viszont lehetővé teszi a megoldások kvalitatív, a két változó fázissterében történő tanulmányozását [6].

Egy modell kvalitatív ismeretéhez általában hozzátartozik a szélsőérték-kialakulás lehetőségeinek tisztázása is. Az f függvény τ szerinti második deriváltja a következőképp számolható ki:

$$\frac{d^2f}{d\tau^2} = \frac{df}{d\tau}(2\alpha f + \alpha g - \alpha\phi - \alpha - \beta - 1) - \alpha(\phi - f)f.$$

Az f és $\phi - f$ a korábban megállapítottak szerint nem lehetnek negatívak. Így ha f -nek τ szerinti első deriváltja nulla, akkor ugyanazon a helyen a második deriváltja nem lehet pozitív. Ez azt bizonyítja, hogy ha f -nek van szélsőértéke, akkor az maximum, amiből azonnal következik, hogy f -nek nem lehet egynél több szélsőértéke. A többi függvény szélsőértékeiről a következő megállapításokat lehet tenni: [P] növekvő függvénye az időnek, [ES] időfüggésében legfeljebb egy maximum lehet, [E] időfüggésében legfeljebb egy minimum lehet, [S] időfüggésében pedig legfeljebb egy maximum lehet (a tipikus $[ES]_0 = 0$ esetben [S] szigorúan monoton csökkenő függvény).

Gyakorlati szempontból hasznos a (4) egyenlet közelítő megoldásait is keresni, amelyeknek az a jellemzője, hogy különbségük a tényleges megoldásnál általában kisebb, mint a rendszer tanulmányozásához használt kísérleti módszerek jellemző hibája. Az első közelítő összefüggést az teszi lehetővé, hogy a tipikus kezdeti feltételek között szerepel az S és E anyagok kezdeti koncentrációja közötti nagy különbség, amely biztosítja, hogy $1 \gg f$ mindig teljesül. Így a (4) és (5) egyenletekben is szereplő $(1 - f - g)$ tagban az összeadandók száma csökkenthető:

$$(1 - f - g) \approx (1 - g).$$

¹Ha a szöveg azt írja, hogy egy egyenlet megoldása nem ismert, ez nem pusztán annyit jelent, hogy a szerző nem találta leírt megoldásnak nyomát a szakirodalomban, hanem egyúttal azt is, hogy sem a saját erőfeszítések, sem a Mathematica program nem találtak ilyet.

A (4) és (5) egyenletekből ezen egyszerűsítés után létrejövő differenciálegyenleteknek sincs ismert megoldása.

A következő egyszerűsítési lehetőséget *steady-state* közelítésnek (vagy Bodenstein-elvnek) nevezzük, s alkalmazási lehetőségeinek kiterjedt szakirodalma van [4, 12, 18, 21, 23, 35]. A módszer lényege, hogy a paraméterek bizonyos megfelelő tartományában a (4) egyenletben az első derivált értékét nullának tekintjük:

$$0 = \alpha(\phi - f)(1 - g) - (\beta + 1)f.$$

Így a két függő változót közvetlen kapcsolatba hoztuk egymással, ebben az esetben f kifejezhető úgy, hogy csak g függvénye legyen:

$$f = \frac{\alpha\phi(1 - g)}{\alpha + \beta + 1 - \alpha g}.$$

Ezt nevezzük az f függvény *steady-state* közelítésének, ezt a tényt néha az f_{ss} jelölés használatával emelik ki. Ennek segítségével a (4) differenciálegyenletrendszer egyetlen, szeparálható, közönséges differenciálegyenletre vezethető vissza:

$$\frac{dg}{d\tau} = \frac{\alpha\phi(1 - g)}{\alpha + \beta + 1 - \alpha g}. \quad (6)$$

Ez az egyenlet ekvivalens a klasszikus Michaelis–Menten-egyenlettel [24], amelynek legerjedtebb, dimenziómentesítést nem tartalmazó felírási formája a következő:

$$\frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{k_2[\text{E}]_0[\text{S}]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [\text{S}]}. \quad (7)$$

Szokásos még bevezetni a v_{\max} maximális reakciósebesség és K_M Michaelis-állandó nevű paramétereket a következők szerint:

$$v_{\max} = k_2[\text{E}]_0, \quad K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}. \quad (8)$$

Mindez azért célszerű eljárás, mert a paraméterek közül a kezdeti koncentrációkat a kísérletező lényegében szabadon állíthatja be (tehát értéküket ismeri), a maradék három sebességi állandót viszont a kísérleti adatokból kell meghatározni. Olyan esetekben, amikor a *steady-state* közelítés használható, nincs remény mind a három sebességi állandó külön meghatározására, csak a (8) egyenletben bemutatott két paraméterkombináció férhető hozzá.

A (6) egyenlet analitikus megoldása viszonylag egyszerűen megadható zárt alakban a Lambert W -függvény felhasználásával [29]:

$$g = 1 - \frac{\beta + 1}{\alpha} W \left(\frac{\alpha(1 - g_0)}{\beta + 1} e^{\alpha(1 - g_0 - \phi\tau)/(\beta + 1)} \right).$$

Itt a g_0 jelölés a g függvény kezdeti (vagyis $\tau = 0$ helyen felvett) értékét jelenti. Ennek az egyenletnek az S részecske koncentrációjára írt alakja a következő [18]:

$$[S] = K_M W \left(\frac{[S]_0}{K_M} e^{([S]_0 - v_{\max} t)/K_M} \right). \quad (9)$$

A (2) sebességi egyenlet megoldásának Taylor-sorát viszonylag könnyű előállítani, mert egymást követő deriválásokkal a magasabb rendű differenciálhányadosok $t = 0$ -ban felvett értékei elérhetőek [18] az összefüggés fokozatos deriválásával. Az ilyen sorba fejtés különösen egyszerű, ha a kezdeti koncentrációk némelyike nulla, s ez éppen a tipikus helyzet a Michaelis-Menten-kinetika esetében. Így például [ES] Taylor-sorának első néhány tagja a tipikus $[ES]_0 = [P]_0 = 0$ kezdeti feltételek mellett a következőképpen adható meg:

$$\begin{aligned} [ES] &= k_1[E]_0[S]_0 t - \frac{k_1}{2}[E]_0[S]_0(k_1[E]_0 + k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2)t^2 + \\ &+ \frac{k_1}{6}[E]_0[S]_0(2k_1^2[E]_0[S]_0 + (k_1[E]_0 + k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2)^2)t^3 + \dots \end{aligned}$$

A P anyag koncentrációjára vonatkozó sorfejtésben az elsőfokú tag nulla:

$$[P] = \frac{k_1 k_2}{2}[E]_0[S]_0 t^2 - \frac{k_1 k_2}{6}[E]_0[S]_0(k_1[E]_0 + k_1[S]_0 + k_{-1} + k_2)t^3 + \dots$$

Így bizonyos esetekben, különösen kicsi reakcióidőknél, a Taylor-sorok első néhány tagjának polinomként való használata is a megoldás elfogadható közelítését adhatja a gyakorlat számára.

3. Sztochasztikus megközelítés

Ez a közlemény több lehetőség közül választva a folytonos időt és diszkrét állapotokat felhasználó sztochasztikus megközelítési módot használja, mert ez áll legközelebb a széles körben elfogadott részecskealapú kémiai anyagszemlélethez. Ennek matematikáját Érdi Péter és Tóth János [12], majd később Érdi Péter és a jelen szerző [13] könyvei nagy részletességgel ismertették. Meg kell említeni, hogy a témakörnek elsősorban Tóth János és Érdi Péter munkájának köszönhetően jelentős magyar nyelvű eredeti szakirodalma is van [10, 11, 27, 32, 33, 34, 16].

A szokásos, determinisztikus kinetikai megközelítésben az egyes részecskék koncentrációját adjuk meg az idő függvényeként. A koncentrációkat folytonosnak feltételezzük, noha az atomelméletből világos, hogy ez az anyag részecsketermésze miatt nem kifogástalan leírásmód [20]. Ennek ellenére a folytonos közelítés a problémák nagy részére mégis megfelel, mert a kémia többnyire olyan nagy

részecskeszámokkal dolgozik, amelyeknél az ebből a feltételezésből származó eltérések sokkal kisebbek, mint a kísérleti módszerekben rejlő, elkerülhetetlen hibák. A CDS-megközelítés a koncentrációk helyett állapotokról nyilatkozik, amelyeket az egyes molekulaszámok megadásával azonosítunk. A következőkben s a szubsztrát (S), e az enzim (E), es az enzim-szubsztrát adduktum (ES), p pedig a termék (P) molekuláinak számát jelenti majd. Ezen a ponton feltétlenül ki kell emelni, hogy s, e, es és p csupán természetes számok és nem függvények.

Az egyszerűség kedvéért a további gondolatmeneteket azokra a már említett tipikus kezdeti feltételekre írjuk fel, amikor kezdetben sem ES, sem P nincs jelen ($es_0 = 0$ és $p_0 = 0$). Így a (3)-ban megadott determinisztikus mérlegegyenlettel analóg sztochasztikus összefüggések a következők:

$$es = e_0 - e, \quad p = s_0 - s - e_0 + e. \quad (10)$$

A CDS-megközelítésben a mérlegegyenletek az állapottér méretét korlátozzák. A lehetséges állapotok száma (M), a (10) diofantoszi egyenletrendszer megoldásainak száma. Elemi kombinatorikai gondolatmenettel M értékére a következő képlet vezethető le [7]:

$$M = \left(s_0 - \frac{e_0}{2} + 1 \right) \times (e_0 + 1).$$

A képlet a $s_0 \geq e_0$ esetben használható, ez a tipikus kezdeti feltételeknél teljesül. Ha $s_0 < e_0$, akkor egy teljesen analóg képletet lehet megadni s_0 és e_0 felcserélésével.

A sztochasztikus kinetikában a determinisztikus sebességi egyenlet szerepét az alapegyenlet (vagy vezéregyenlet) veszi át. Vegyük észre, hogy egy állapot azonosításához a (10) mérlegegyenletek miatt elegendő az s és e molekulaszámokat megadni, ha az s_0 és e_0 paraméterek értéke ismert. Így egy adott állapot valószínűségét megadó időfüggvényt jelölhetjük $P_{e,s}$ -vel. Az alapegyenlet alakja a Michaelis–Menten-kinetika esetében a következőképpen adható meg [1, 2, 3, 7, 8, 9, 14, 15, 17, 19, 23, 25, 26, 28, 30, 31, 36, 37]:

$$\begin{aligned} \frac{dP_{e,s}}{dt} = & - [\kappa_1 es + (\kappa_{-1} + \kappa_2)(e_0 - e)] P_{e,s} + \\ & + \kappa_1(e + 1)(s + 1)P_{e+1,s+1} + \kappa_{-1}(e_0 - e + 1)P_{e-1,s-1} + \\ & + \kappa_2(e_0 - e + 1)P_{e-1,s}. \end{aligned} \quad (11)$$

Az egyenletben szereplő sztochasztikus sebességparaméterek a determinisztikusakból a következő módon határozhatók meg:

$$\kappa_1 = k_1 N_A / V, \quad \kappa_{-1} = k_{-1}, \quad \kappa_2 = k_2.$$

A (11) differenciálegyenlet-rendszer tömören mátrixformalizmussal is felírható. Ehhez először egy $\chi(e, s)$ rendezőfüggvényre van szükség, amely minden állapothoz egy egyedi pozitív egész számot, vagyis sorszámot rendel kihagyások nélkül. Ennek egy lehetséges alakja:

$$\chi(e, s) = \begin{cases} (s_0 - s - e_0 + e + 1)(e_0 + 1) - e, & \text{ha } e \leq s \\ (s_0 - s - e_0 + e + 1)(e_0 + 1) - \frac{(e-s-1)(e-s)}{2} - e, & \text{ha } e > s. \end{cases}$$

Így a (11) differenciálegyenlet-rendszerben szereplő tagok sorba rendezhetők egyetlen \mathbf{P} vektor elemeiként, s az alapegyenlet ezzel a következő formába írható át:

$$\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \Theta\mathbf{P}. \quad (12)$$

A (12) képlet az alapegyenlet igen tömör felírás módja, a benne szereplő Θ mátrix elemeit átmeneti valószínűségeknak is szokás nevezni. Mivel az egyenlet lineáris, a megoldását is fel lehet írni a mátrixokon értelmezett exponenciális függvény használatával a következő alakban:

$$\mathbf{P} = \exp(\Theta t)\mathbf{P}_0.$$

Ezen megoldás használata a jelenleg szokásos számítástechnikai háttérrel M néhány ezret nem meghaladó értékeire megvalósítható, mi több, numerikus számításokban egyenesen kívánatos is. Vegyük észre, hogy a CDS-megközelítésű sztochasztikus alapegyenlet mindig lineáris differenciálegyenlet-rendszer, tehát elvileg akár analitikusan is megoldható, s ilyen szempontból kedvezőbb sajátságú a determinisztikus kinetika gyakran nem lineáris differenciálegyenlet-rendszereinél. Az állapotok és így az egyenletek száma azonban nagyon nagy, a CDS-modellekben ez a nehézségek fő forrása.

Ha ez enzimmolekulák kezdeti száma 1 ($e_0 = 1$), az alapegyenletet Arányi és Tóth által publikált módszerével [1], generátorfüggvények használatával meg lehet oldani. A generátorfüggvény alakja a következő:

$$G_e(z, t) = \sum_{s=0}^{s_0-1+e} z^s P_{e,s}(t).$$

A képletben z segédváltozó, értéke komplex szám is lehet. Az alapegyenletet a generátorfüggvénnyel a következő parciális differenciálegyenletbe lehet transzformálni:

$$\begin{aligned} \frac{\partial G_e(z, t)}{\partial t} &= \kappa_1(e+1) \frac{\partial G_{e+1}(z, t)}{\partial z} - \kappa_1 e z \frac{\partial G_e(z, t)}{\partial z} - \\ &- (\kappa_{-1} + \kappa_2)(1-e)G_e(z, t) + (\kappa_{-1} + \kappa_2)z(2-e)G_{e-1}(z, t). \end{aligned} \quad (13)$$

Ezzel a módszerrel a (11) képletben bemutatott $2s_0 + 1$ (ez M értéke akkor, ha $e_0 = 1$) közöséges differenciálegyenletet két parciális differenciálegyenletre alakítottuk, hiszen e csak a 0 és 1 értékeket veheti fel. A (13) egyenletrendszer megoldása viszonylag könnyen megtalálható [1]:

$$\begin{aligned}
 G_0(z, t) &= \Gamma e^{-\kappa_{-1}(z-1)/\kappa_1} e^{-\kappa_2 t} + \overline{\Gamma} \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_{-1}z + \kappa_2} e^{(\kappa_1 + \kappa_2)t} + \\
 &\quad + \sum_{i=1}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \Gamma_i^{(n)} \left[\frac{\kappa_2 - (\kappa_2 + \lambda_i^{(n)})z}{-\lambda_i^{(n)}} \right]^{q_n} e^{\lambda_i^{(n)}t} \\
 G_1(z, t) &= \Gamma^{(-1)} - \overline{\Gamma} e^{-\kappa_{-1}(z-1)/\kappa_1} e^{-\kappa_2 t} - \overline{\Gamma} e^{-(\kappa_1 + \kappa_2)t} - \\
 &\quad - \sum_{i=1}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \Gamma_i^{(n)} \left[\frac{\kappa_2 - (\kappa_2 + \lambda_i^{(n)})z}{-\lambda_i^{(n)}} \right]^{q_n+1} e^{\lambda_i^{(n)}t}.
 \end{aligned} \tag{14}$$

A q_n mennyiség definíciója a következő:

$$q_n = \frac{\lambda_i^{(n)} \lambda_i^{(n)} + (\kappa_1 + \kappa_{-1} + \kappa_2) \lambda_i^{(n)} + \kappa_1 \kappa_2}{\kappa_1 (\kappa_2 + \lambda_i^{(n)})}.$$

A λ_i állandók értékeit egy következő másodfokú egyenlet gyökeiként lehet kiszámolni, s alakjuk a következő:

$$\begin{aligned}
 \lambda_1^{(n)} &= \frac{-\kappa_1(n+1) - \kappa_{-1} - \kappa_2}{2} - \frac{\sqrt{[\kappa_1(n+1) + \kappa_{-1} + \kappa_2]^2 - 4\kappa_1\kappa_2(n+1)}}{2} \\
 \lambda_1^{(n)} &= \frac{-\kappa_1(n+1) - \kappa_{-1} - \kappa_2}{2} + \frac{\sqrt{[\kappa_1(n+1) + \kappa_{-1} + \kappa_2]^2 - 4\kappa_1\kappa_2(n+1)}}{2}.
 \end{aligned}$$

Érdekes (de persze nem véletlen) egybeesés, hogy ezek a λ_i állandók éppen a (12) egyenletben szereplő Θ mátrix sajátértékei. A (14) egyenletben szintén szereplő Γ állandókat a kezdeti értékekből lehet kiszámolni:

$$\begin{aligned}
 G_0(1, t) + G_1(1, t) &= 1 \\
 G_0(z, 0) &\equiv 0 \\
 G_1(z, 0) &\equiv z^{s_0}.
 \end{aligned}$$

Végül az egyedi $P_{e,s}$ állapotvalószínűségi függvényeket a következőképp lehet megadni a generátorfüggvényből:

$$P_{e,s} = \frac{1}{s!} \frac{\partial^s G_e(z, t)}{\partial z^s}.$$

Meglehetősen sok további munka foglalkozik az $e_0 = 1$ speciális esettel, ezt a szakirodalom néha egyenzimmolekulás kinetika néven is említi [8, 9, 15, 19, 25, 31, 36, 37]. A tipikus kezdeti körülmények ilyen rendszerekben olyanok, hogy csak az átalakulatlan szubsztrátmolekulák és az enzim alapalakja van jelen, vagyis

$P_{1,s_0}(0) = 1$, és $P_{e,s}(0) = 0$ minden más állapotra. Ezen feltételek mellett a P_{1,s_0} és P_{0,s_0-1} függvényeket különösen könnyű zárt formában megadni:

$$P_{1,s_0} = -\frac{\lambda_2^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0}{\lambda_1^{(s_0-1)} - \lambda_2^{(s_0-1)}} e^{\lambda_1^{(s_0-1)} t} + \frac{\lambda_1^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0}{\lambda_1^{(s_0-1)} - \lambda_2^{(s_0-1)}} e^{\lambda_2^{(s_0-1)} t}$$

$$P_{0,s_0-1} = -\frac{(\lambda_2^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0)(\lambda_1^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0)}{(\lambda_1^{(s_0-1)} - \lambda_2^{(s_0-1)})\kappa_{-1}} e^{\lambda_1^{(s_0-1)} t} +$$

$$+ \frac{(\lambda_2^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0)(\lambda_1^{(s_0-1)} + \kappa_1 s_0)}{(\lambda_1^{s_0-1} - \lambda_2^{(s_0-1)})\kappa_{-1}} e^{\lambda_2^{(s_0-1)} t}.$$

Kísérleti eredményekkel való összehasonlításra sokat használják az első termék-molekula keletkezéséhez szükséges várakozási időt (τ_w) [15]. Ennek várható értékét a következő képlet adja meg:

$$\langle \tau_w \rangle = \int_0^\infty t \left(-\frac{dP_{1,s_0}(t)}{dt} - \frac{dP_{0,s_0-1}(t)}{dt} \right) dt = \frac{\kappa_1 s_0 + \kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1 \kappa_2 s_0}.$$

Ez az egyenlet a korábban, a determinisztikus megközelítésnél már definiált K_M Michaelis-állandó és $[S]$ szubsztrátkoncentráció felhasználásával érdekes új alakra írható át:

$$\frac{1}{\langle \tau_w \rangle} = \frac{k_2 [S]}{K_M + [S]}. \quad (15)$$

A (15) összefüggést a szakirodalom időnként egyenzimmolekulás Michaelis-Menten-egyenletként említi [15], ezzel is felhívva a figyelmet a (7) determinisztikus Michaelis-Menten-egyenlettel való analógiára. Ez az analógia azonban ebben az esetben pusztán véletlen egybeesésnek tartható. A determinisztikus kinetikában a (7) egyenlet csak a *steady-state* kezelésmód bevezetése után jön létre, vagyis érvényessége a sebességi állandók lehetséges kombinációinak kis részére korlátozódik. Ezzel szemben a sztochasztikus (15) egyenlet a sebességi állandók értékére vonatkozó semmiféle megkötést nem feltételez. A (15) egyenletet nézve akár még kísértést is érezhetünk arra, hogy a számlálóban e_0 -val való szorzással kiterjesszük egynél több enzimmolekulát tartalmazó rendszerekre, azonban az általánosítás valójában így nem lehetséges, ebben az esetben az összefüggések már sokkal bonyolultabbá válnak [7].

A sztochasztikus modellekben is lehetséges a determinisztikus *steady-state* közelítésnek megfelelő módszert használni [7, 21, 26, 28]. Ennek egy előnyös módszere annak feltételezése, hogy a $P_{e,s}$ előállítható egy csak a termék-molekulák számától ($p = s_0 - s + e - e_0$) és az időtől függő R_p függvény, illetve egy csak az állapot-ra jellemző $S_{e,s,p}$ mennyiség szorzataként (itt e_s az enzim-szubsztrát adduktumok molekuláinak száma, $e_s = e_0 - e$):

$$P_{e,s} = R_p S_{e,s,p}.$$

Ezzel az új mennyiséggel a (11) alapegyenletet a következő formába alakítjuk át:

$$\frac{dR_p}{dt} = k_2 a_{p-1} R_{p-1} - k_2 a_p R_p.$$

Az egyenletben szerepel az a_p új mennyiség, amely az ES molekulák számának várható értéke akkor, ha éppen $p (= s_0 - s - e_0 + e)$ termék molekula (P) van jelen a rendszerben. Az R_p függvényről könnyen belátható, hogy azon $P_{e,s}$ valószínűségek összege, amelyekhez azonos p molekulaszám tartozik:

$$R_p = \sum_{i=0}^{\min(e_0, s_0 - p)} P_{i, s_0 + e - p - e_0}.$$

Az a_p -vel jelölt várható értéket S -ből kiindulva lehet meghatározni:

$$a_p = \sum_{i=0}^{\min(e_0, s_0 - p)} i S_{i,p}.$$

Az ilyen közelítést használó munkák eltérő képleteket használnak S és a_p számolására. A legegyszerűbb megközelítéseknél S használata nem is feltétlenül szükséges, ekkor a_p (nem kifogástalan) számolási módszere a determinisztikus Michaelis–Menten-egyenleten alapul [26, 21]:

$$a_p = \frac{e_0 (s_0 - p)}{s_0 - p + \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}}.$$

Az eddig publikáltak közül talán az a legmegalapozottabb gondolatmenet, amelyben S értékeit feltételes egyensúlyi valószínűségeként adjuk meg a statisztikus termodinamika eszköztárával, állapotösszegeken keresztül [7]:

$$S_{i,p} = \frac{\binom{e_0}{i} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - i)!} \left(\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-i}}{\sum_{i=0}^{\min(e_0, s_0 - p)} \binom{e_0}{i} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - i)!} \left(\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-i}}.$$

Az a_p mennyiség számolására alkalmas képlet így a következő alakot ölti:

$$\begin{aligned} a_p &= \frac{\sum_{i=1}^{\min(e_0, s_0 - p)} i \binom{e_0}{i} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - i)!} \left(\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-i}}{\sum_{i=0}^{\min(e_0, s_0 - p)} \binom{e_0}{i} \frac{(s_0 - p)!}{(s_0 - p - i)!} \left(\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)^{-i}} = \\ &= \min(e_0, s_0 - p) \frac{{}_1F_1\left(-\min(e_0, s_0 - p) + 1, |e_0 - s_0 + p| + 1, -\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)}{{}_1F_1\left(-\min(e_0, s_0 - p), |e_0 - s_0 + p| + 1, -\frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{\kappa_1}\right)}. \end{aligned}$$

Az ${}_1F_1$ jelölés a konfluens hipergeometrikus függvényt jelenti. Maga a képlet egyébként független forrásból, a másodrendű reakciók sztochasztikus leírásából is ismeretes [22]. Az a_p mennyiség szórása a következőképp adható meg:

$$\sigma_{a_p} = \sqrt{\frac{a_p K_M}{V N_A} - (e_0 - a_p)(s_0 - p - a_p)}.$$

Az enzim-szubsztrát adduktumok (ES) és termékek (P) molekulaszámának várható értéke és szórása (természetesen ezek az idő függvényei) is egyszerűen kiszámolhatók:

$$\begin{aligned} \langle es \rangle &= \sum_{i=0}^{s_0} a_i R_i \\ \sigma_{es} &= \sqrt{\sum_{i=0}^{s_0} [(\sigma_{a,i}^2 + [a_i]^2) R_i] - [\langle es \rangle]^2} \\ \langle p \rangle &= \sum_{i=0}^{s_0} i R_i \\ \sigma_p(t) &= \sqrt{\sum_{i=0}^{s_0} i^2 R_i - \left(\sum_{i=0}^{s_0} i R_i \right)^2}. \end{aligned}$$

Az első termék molekula keletkezéséig eltelő várakozási idő (τ_w) várható értéke is megadható ezzel a közelítéssel, s ez jóval összetettebb, mint a (15) egyenlet egyszerű szorzása e_0 -lal:

$$\langle \tau_w \rangle = \frac{1}{\kappa_2 a_0}.$$

A (11) alapegyenlet másféle közelítő megoldása adható meg a binomiális közelítés segítségével [17]. Ennek lényege, hogy a különböző részecskék eloszlását mindig binomiálisnak tekintjük:

$$\begin{aligned} P_{e,s}^{approx} &= \binom{w}{e_0 - e} (1 - \epsilon)^{w+e-e_0} \epsilon^{e_0-e} \\ &\binom{s_0}{s + e_0 - e} \pi^{s+e_0-e} (1 - \pi)^{s_0-s-e_0+e}. \end{aligned} \quad (16)$$

Ebben a képletben két új időfüggvény szerepel, π és ϵ . Az előbbi definíciója:

$$\pi = \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{s_0 \kappa_1} W \left(\frac{s_0 \kappa_1}{\kappa_{-1} + \kappa_2} \exp \left(\frac{\kappa_1 (s_0 - e_0 \kappa_2 t)}{\kappa_{-1} + \kappa_2} \right) \right).$$

A W jel a (9) képlethez hasonlóan a Lambert W -függvényt jelenti. Az ϵ függvényt csak több egymást követő egyenlettel lehet viszonylag tömören leírni, ezekben megadjuk a (16) egyenletben szereplő w mennyiség definícióját is:

$$w = \min(e_0, e_0 + s - e)$$

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{e_0} \frac{1 - e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\kappa_1 t}}{\lambda_2/\lambda_1 - e^{(\lambda_2 - \lambda_1)\kappa_1 t}}$$

$$\lambda_1 = \frac{e_0 + \pi s_0}{2} + \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{2\kappa_1} + \frac{\sqrt{(e_0 + \pi s_0 + \kappa_{-1} + \kappa_2)^2 - 4e_0\pi s_0}}{2}$$

$$\lambda_2 = \frac{e_0 + \pi s_0}{2} + \frac{\kappa_{-1} + \kappa_2}{2\kappa_1} - \frac{\sqrt{(e_0 + \pi s_0 + \kappa_{-1} + \kappa_2)^2 - 4e_0\pi s_0}}{2}.$$

Az eredeti közleményben [17] szereplő részletes analízis szerint ezek a közelítő képletek minden, a gyakorlat számára fontos paraméterérték mellett a tényleges megoldás elfogadható közelítését adják.

Hivatkozások

- [1] ARÁNYI, P., TÓTH, J.: *A full stochastic description of the Michaelis-Menten reaction for small systems*. Acta Biochim. Bioph. Acad. Sci. Hung. **12**, 375–388 (1977)
- [2] BARTHOLOMAY, A. F.: *A stochastic approach to statistical kinetics with application to enzyme kinetics*. Biochem. **1**, 223–230 (1962)
- [3] BARTHOLOMAY, A. F.: *Enzymatic reaction-rate theory: a stochastic approach*. Ann. New York Acad. Sci. **96**, 897–912 (1962)
- [4] BODENSTEIN, M.: *Die Zersetzung des jodwasserstoffgases im licht*. Z. Phys. Chem. **22**, 23–33 (1897)
- [5] BRIGGS, G. E., HALDANE, J. B. S.: *A note on the kinematics of enzyme action*. Biochem. J. **19**, 338–339 (1925)
- [6] CALDER, M. S., SIEGEL, D.: *Properties of the Michaelis–Menten mechanism in phase space*. J. Math. Anal. Appl. **339**, 1044–1064 (2008)
- [7] DÓKA, É., LENTE, G.: *Stochastic mapping of the Michaelis–Menten mechanism*. J. Chem. Phys. **136**, 054111 (2012)
- [8] EDMAN, L., FÖLDES-PAPP, Z., WENNMALM, S., RIGLER, R.: *The fluctuating enzyme: a single molecule approach*. Chem. Phys. **247**, 11–22 (1999)
- [9] ENGLISH, B. P., MIN, W., VAN OIJEN, A. M., LEE, K. T., LUO, G., SUN, H., CHERAYIL, B., KOU, S. C., XIE, X. S.: *Ever-fluctuating single enzyme molecules: Michaelis–Menten equation revisited*. Nat. Chem. Biol. **2**, 87–94 (2006)

- [10] ÉRDI, P., TÓTH, J.: *A kémiai reakciókinetika fluktuáció-disszipáció tételéről, II.* Magyar Kémiai Folyóirat 1977, **83**, 50–51 (1977)
- [11] ÉRDI, P., ROPOLYI, L.: *A kémiai reakciókinetika fluktuáció-disszipáció tételéről, III.* Magyar Kémiai Folyóirat **84**, 272–274 (1978)
- [12] ÉRDI P., TÓTH, J.: *Mathematical models of chemical reactions. Theory and applications of deterministic and stochastic models.* Manchester University Press (1989)
- [13] ÉRDI, P., LENTE, G.: *Stochastic Chemical Kinetics – Theory and (Mostly) Systems Biological Applications.* Springer (2014)
- [14] JACHIMOWSKI, C. J., MCQUARRIE, D. A., RUSSELL, M. S.: *A stochastic approach to enzyme-substrate reaction.* Biochemistry. **3**, 1732–1736 (1964)
- [15] KOU, S. C., CHERAYIL, B. J., MIN, W., ENGLISH, B. P., XIE, S. X.: *Single-molecule Michaelis-Menten equations.* J. Phys. Chem. B **109**, 19068–19081 (2005)
- [16] LENTE, G.: *Abszolút aszimmetrikus reakciók értelmezése.* Magyar Kémikusok Lapja **66**, 41–42 (2011)
- [17] LENTE, G.: *A binomial stochastic kinetic approach to the Michaelis-Menten mechanism.* Chem. Phys. Lett. **568-569**, 167–169 (2013)
- [18] LENTE, G.: *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology.* Springer (2015)
- [19] LU, H. P., XUN, L., XIE, X. S.: *Single-molecule enzymatic dynamics.* Science **282**, 1877–1882 (1998)
- [20] MAIOLI, M., VÁRADI, G., KURDI, R., LUCIANO, L., PÁLYI, G.: *Limits of the Classical Concept of Concentration.* J. Phys. Chem. B **120**, 7438–7445 (2016)
- [21] MASTNY, E. A., HASELTINE, E. L., RAWLINGS J. B.: *Two classes of quasi-steady-state model reductions for stochastic kinetics.* J. Chem. Phys. **127**, 094106 (2007)
- [22] MCQUARRIE, D. A.: *Stochastic Approach to Chemical Kinetics.* J. Appl. Prob. **4**, 413–478 (19677)
- [23] MICHEL, D., RUELLE, P.: *Seven competing ways to recover the Michaelis–Menten equation reveal the alternative approaches to steady state modeling.* J. Math. Chem. **51**, 2271–2284 (2013)
- [24] MICHAELIS, L., MENTEN, M. L.: *Kinetics of invertase action.* Biochem. Z. **49**, 333–369 (1913)
- [25] QIAN, H., ELSON, E. L.: *Single-molecule enzymology: stochastic Michaelis–Menten kinetics.* Biophys. Chem. **101-102**, 565–576 (2002)
- [26] RAO, C. V., ARKIN, A. P.: *Stochastic chemical kinetics and the quasi-steady-state assumption: Application to the Gillespie algorithm.* J. Chem. Phys. **118**, 4999–5010 (2003)
- [27] RÉNYI, A.: *Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével.* MTA Alkalmazott Matematikai Intézet Közleményei **2**, 83–101 (1953)
- [28] SANFT, K. R., GILLESPIE, D. T., PETZOLD, L. R.: *Legitimacy of the stochastic Michaelis-Menten approximation.* IET. Syst. Biol. **5**, 58–69 (2011)

- [29] SCHNELL, S., MENDOZA, C.: *A closed form solution for time-dependent enzyme kinetics*. J. Theor. Biol. **187**, 207–212 (1997)
- [30] STAFF, P. J.: *A stochastic development of the reversible Michaelis-Menten mechanism*, J. Theor. Biol. **27**, 221–232 (1970)
- [31] SVOBODA, K., MITRA, P. P., BLOCK, S. M.: *Fluctuation analysis of motor protein movement and single enzyme kinetics*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **91**, 11782–11786 (1994)
- [32] TÓTH, J., ÉRDI, P.: *A kémiai reakciókinetika fluktuáció-disszipáció tételéről, I*. Magyar Kémiai Folyóirat **83**, 47–49 (1977)
- [33] TÓTH, J., ÉRDI, P.: *A formális reakciókinetika modelljei, problémái és alkalmazásai*. A kémia újabb eredményei **41**, 226–352, Akadémiai Kiadó (1978)
- [34] TÓTH, J., ÉRDI, P., TÖRÖK, L. T.: *A Poisson-eloszlás jelentősége összetett kémiai reakciók sztochasztikus modelljében*. Alkalmazott Matematikai Lapok **9**, 175–195 (1983)
- [35] TURÁNYI, T.; TÓTH, J.: *Comments to an article of Frank-Kamenetskii on the Quasi-Steady-State Approximation*. Acta Chim. Hung. Mod. Chem. **129**, 903–914 (1992)
- [36] TURNER, T. E., SCHNELL, S., BURRAGE, K.: *Stochastic approaches for modelling in vivo reactions*. Comput. Biol. Chem. **28**, 165–178 (2004)
- [37] YI, M., LIU, Q.: *Michaelis–Menten mechanism for single-enzyme and multi-enzyme system under stochastic noise and spatial diffusion*. Physica A **389**, 3791–3803 (2010)

LENTE GÁBOR

Debreceni Egyetem

Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszék

4032 Debrecen, Egyetem tér 1.

lente@science.unideb.hu

DETERMINISTIC AND STOCHASTIC MODELS OF MICHAELIS–MENTEN KINETICS

GÁBOR LENTE

This short review article gives a summary of the mathematical models used to describe the enzymatic acceleration effects on certain chemical reactions. Michaelis–Menten kinetics is usually interpreted by a reversible adduct formation reaction between the enzyme and its substrate, followed by the irreversible formation of the product. This chemical scheme gives rise to different quantitative mathematical models. In the deterministic approach, simultaneous non-linear ordinary differential equations are used to characterize the concentrations of the four participating species. The possibilities of obtaining exact analytical or approximate, but explicit solutions are discussed. The stochastic approach defines a huge set of linear ordinary differential equations for the probabilities of possible states. A full symbolic solution is given for the case when there is only a single enzyme molecule present in the system, and a number of approximation methods are discussed for more complicated initial conditions.

MEGOLDOTT ÉS MEGOLDATLAN FELADATOK AZ OSZCILLÁLÓ REAKCIÓK ELMÉLETÉBEN

PÓTA GYÖRGY

Az ún. oszcilláló reakciókban – állandó hőmérséklet, nyomás és térfogat mellett, jól kevert, azaz térben homogén rendszerben – nagyszámú helyi szélsőérték jelentkezik bizonyos anyagok koncentráció-idő görbéin, a rendszer gyakorlatilag periodikusan viselkedik. Anyagáramlásra nézve zárt rendszerekben e periodicitás csak átmeneti, egy bizonyos időtartam után megszűnik, és a rendszer lényegében monoton módon egyensúlyhoz tart. Anyagáramlásra nézve nyitott rendszerben azonban a periodikus viselkedés csillapítatlanul folytatódhat mindaddig, amíg az anyagáramlás fennáll. E jelenség elméleti tanulmányozásához a leíró autonóm differenciálegyenlet-rendszer megoldásainak vizsgálata szükséges. Ennek során azonban – a rendszer nemlinearitása miatt – a megoldásokat csak ritkán tudjuk zárt alakban előállítani. Végtelen sok helyi szélsőérték – periodikus viselkedés – esetén a periodikus megoldások felléptének feltételeit vizsgálhatjuk. Véges számú helyi szélsőérték esetén a feladat a szélsőértékek számának becslése lehet és annak vizsgálata, hogyan függ ez a szám a paramétereiktől és a kezdeti feltételeiktől.

Itt néhány korábbi elméleti vizsgálatot tekintünk át az oszcillációs reakciókkal kapcsolatban. Meghatározott feltételek mellett igazoljuk, hogy a periodikus viselkedés létrejöttéhez ún. autokatalitikus reakció szükséges, és kimutatjuk a periodikus viselkedésű reakciósémák unicitását.

Bemutatunk néhány olyan vizsgálatot is, amely – a megfelelő differenciálegyenlet-rendszer megoldásával nyerhető – koncentráció-idő görbék szélsőértékeinek számára vonatkozik.

Kitérünk általunk megoldatlannak ismert feladatokra is abban a reményben, hogy ezek felkeltik az olvasók érdeklődését.

1. Bevezetés

Az állandó hőmérsékletű, nyomású és térfogatú – emellett jól kevert, azaz térben homogén – kémiai reakciórendszerekben az egyik legérdekesebb jelenség az ún. oszcilláló reakciók fellépése. Az oszcilláló kémiai reakciókban bizonyos

anyagfajta koncentráció-idő görbéin számos helyi szélsőérték jelentkezik, a rendszer gyakorlatilag időben periodikusan viselkedik. A periodikus koncentrációváltásokat periodikus szín-, vezetőképesség-, potenciál- stb. változások kísérhetik, amelyek révén a jelenség kísérletileg észlelhetővé és vizsgálhatóvá válik. Jól ismert, jellegzetes és látványos példa az 1950-es években felfedezett és azóta vizsgált Belousov–Zsabotynszkij-reakció (röviden BZ-reakció), amelynek videója – a hozzá tartozó kémiai alapokkal együtt – például a [9] hivatkozásban megtekinthető.

A BZ-reakciót és a korán megismert egyéb oszcilláló reakciókat eleinte kísérleti műtermékeknek vélték, mert a termodinamika II. főtételének megsértését – egyfajta örökmozgót – láttak bennük. Kiderült azonban, hogy anyagáramlásra nézve zárt rendszerekben a periodikus koncentrációváltások csupán időlegesek, addig tartanak, amíg a monoton fogyó kiindulási anyagok koncentrációjának csökkenése eléggé nagyra nem válik. Ezután a periodicitás megszűnik, s a rendszer – legfeljebb néhány további szélsőérték után – monoton tart az egyensúlyi állapotához. Anyagáramlásra nézve nyílt rendszerben ugyanakkor az elfogyó kiindulási anyagok pótolhatók, s így itt a periodikus koncentrációváltásoknak nem kell eltűnniük, azok csillapítatlanul folytatódhatnak egészen addig, amíg az anyagáramlás tart.

Az oszcilláló kémiai reakciók kísérleti észlelése (később már bizonyos értelemben vett „tervezése”) lökést adott a kapcsolódó elmélet kifejlesztésének is. Itt – a konkrét kísérleti rendszerek leírásán túl – elsősorban az volt a feladat, hogy megállapítsuk, általában – azaz konkrét anyagoktól függetlenül – milyen reakciók, „visszacsatolások” szükségesek az időben oszcilláló koncentrációk megjelenéséhez. (Ezen a területen a szerzők jelentős része a „visszacsatolás” szót inkább metaforikusan használja, és arra a hatásra utal vele, amelyet a rendszer struktúrája, a koncentrációk megváltozása a reakciósebességre gyakorol.)

Mint ahogy a reakciókinetika – ezen belül az oszcilláló reakciók – leírásához autonóm közönséges differenciálegyenlet-rendszereket használunk, a periodikus viselkedés elméleti vizsgálatához természetesen kínálkozott a differenciálegyenletek kvalitatív elmélete. Ennek alapvető eszköztára a XX. század második felére lényegében készen várta az alkalmazókat (lásd például [20]). Ez utóbbiak aztán – meglehetősen tekintélyes számban – meg is érkeztek, és aligha kétséges, hogy nagy szerepet játszottak a kvalitatív elmélet további fejlődésében.

Ugyanakkor az oszcilláló viselkedésmód leírása – elvben – úgy is lehetséges, hogy nem a koncentrációk periodikus változását vizsgáljuk, hanem a rajtuk fellépő helyi szélsőértékek számát. Ez anyagáramlásra nézve zárt rendszerekben lehet érdekes, ahol a periodicitás csak időleges és a fennállása alatt is inkább közelítő jellegű. Az ilyen vizsgálatokhoz ismereteink szerint nem áll rendelkezésre általános elmélet, így az eredmények is jóval szerényebbek.

A következőkben – egy korábbi előadásom [29] kiegészítésével – néhány olyan eredményt és ezekhez kapcsolódó megoldatlan problémákat mutatok be, amelyek a saját vizsgálataimhoz kapcsolódnak. Tudni kell, hogy pályám kezdetén, az 1980-as évek elején 2 hónapos belföldi ösztöndíjat tölthettem el Tóth János és kutatótársa,

barátja, Érdi Péter műhelyében. Ebből sokéves – úgy hiszem, kölcsönösen inspiráló – szakmai kapcsolat született. Érdekes, hogy közösen mégis csupán egy megjelent munka szerzői listájában szerepelünk [5], de a dolgozatokban szereplő köszönetnyilvánításban – főleg részemről – sokkal jobban állunk. Mindenesetre a következő témák – számos egyéb mellett – Tóth Jánost és szerzőtársait is érdekelték és – a teljesség igénye nélkül – igyekszem is utalni az idevágó eredményeikre.

2. A reakciókinetika differenciálegyenletei

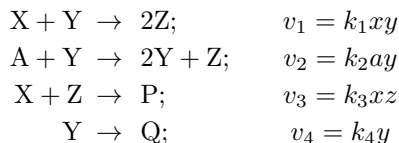
Az állandó hőmérsékletű, nyomású és térfogatú, jól kevert reakciókinetikai rendszereket

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{f}(\mathbf{c}); \quad \mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0$$

alakú, valamely $W \subset \mathbb{R}^K$ nyílt halmazon értelmezett kezdetiérték-feladat írja le. Itt \mathbf{c} a koncentrációk, \mathbf{f} pedig a reakciósebességek K -dimenziós vektora. Az esetek nagy többségében \mathbf{f} nemlineáris függvény, és emiatt képlettel kifejezhető, zárt alakú megoldást csak ritkán találunk. Kapóra jön tehát, hogy a differenciálegyenletek kvalitatív elméletének segítségével valamit mondhatunk a megoldások viselkedéséről a rendszer megoldása nélkül is.

Ebben a cikkben – a vizsgált terület céljainak megfelelően – ún. reakciókinetikai modellekkel foglalkozunk. Ezek jellemzője, hogy eleget tesznek ugyan a kémiai reakciók időbeli lejátszódását leíró alapvető reakciókinetikai törvényszerűségeknek, de nem kapcsolódnak konkrét anyagfajtákhoz (például kénsav, H^+ -ion, etil-alkohol stb.), elvben többféle anyagfajta-együttessel is megvalósulhatnak. Ennek megfelelően az anyagfajtákat konkrét kémiai képlet helyett csupán nagybetűkkel jelöljük. Előfordulhat az is, hogy egy-egy modell megalkotói a nagybetűkhöz eredetileg konkrét anyagfajtákat rendeltek, de esetünkben ezt nem kell figyelembe venni.

A kémikus egy-egy konkrét esetben a lejátszódó kémiai reakciók és azok sebességi egyenletének felsorolásával kezdi, ezekből állítja fel a rendszert („pl. lombikot, reaktort, élőlényt stb.-t” [3]) leíró differenciálegyenlet-rendszert. Például az



egyirányú reakcióknak (\rightarrow) és – a kísérletekből ismert vagy csupán feltételezett – sebességi egyenleteiknek (v_1, v_2, v_3, v_4) az

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= -v_1 - v_3 = -k_1xy - k_3xz \\
 \dot{y} &= -v_1 + v_2 - v_4 = -k_1xy + k_2ay - k_4y \\
 \dot{z} &= 2v_1 + v_2 - v_3 = 2k_1xy + k_2ay - k_3xz \\
 \dot{p} &= v_3 = k_3xz \\
 \dot{q} &= v_4 = k_4y
 \end{aligned}$$

differenciálegyenlet-rendszer felel meg, amelyben x, y, z, p és q rendre az X, Y, Z, P és Q anyagfajták ismeretlen koncentráció-idő függvényei; $k_1, k_2, k_3, k_4 > 0$ az ún. sebességi együtthatók, amelyek matematikailag állandók; végül a az A anyagfajta koncentrációja, amelyet ebben az esetben külső anyagbetáplálással állandó értéken tartunk, ezért nem írtunk fel a -ra külön differenciálegyenletet. Ezeket az egyenleteket egészítjük ki a kezdeti feltételekkel.

Figyeljük meg, hogy a jobb oldalakon a negatív előjelű tagokban mindig megjelenik az a változó, amelyet a bal oldalon differenciálunk. (Az első egyenletben például nem léphetne fel $-k_5y$ vagy $-k_6zy$ alakú tag.) Ez általános szabály, és matematikai szempontból talán ez a „reakciókinetikai differenciálegyenlet” legegyszerűbb ismérve.

Megjegyezzük, hogy a reakciókinetika egzakt matematikai elméletként is felépíthető, ezzel kapcsolatban lásd például a [6, 38, 4] munkákat referenciáikkal együtt.

3. Hány oszcilláló modell van?

3.1. A két változó koncentráció esete

A legfeljebb másodrendű reakciókat és két változó koncentrációjú anyagfajta tartalmozó reakciókinetikai modelleket általánosságban az

$$\begin{aligned}
 \dot{x} &= a_0 + a_1x + a_2y + a_3x^2 + a_4xy + a_5y^2 \\
 \dot{y} &= b_0 + b_1y + b_2x + b_3y^2 + b_4yx + b_5x^2
 \end{aligned} \tag{1}$$

differenciálegyenlet-rendszer írja le, ahol x és y a változó koncentrációk, az a_0, \dots, a_5 és b_0, \dots, b_5 együtthatók pedig állandók, amelyekre

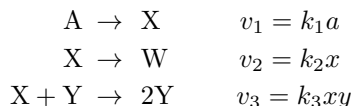
$$a_0, a_2, a_5, b_0, b_2, b_5 \geq 0,$$

továbbá

$$a_3, b_3 \leq 0$$

teljesül. A maradék a_1, a_4, b_1, b_4 együtthatók pozitívak, negatívak és nullák egyaránt lehetnek. A különféle reakciókat tartalmazó modellek esetében az együttha-

tók különféle részhalmazai zérusok. Például az



reakciórendszert leíró differenciálegyenletek – amennyiben A és W koncentrációja állandó –

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_0 + a_1 x + a_4 xy \\ \dot{y} &= b_4 xy, \end{aligned}$$

ahol

$$a_0 = k_1 a > 0, \quad a_1 = -k_2 < 0; \quad a_4 = -k_3 < 0; \quad b_4 = k_3 > 0,$$

a fel nem tüntetett többi tag együtthatója pedig nulla.

A két dimenzióban érvényes Bendixson-kritérium [10] segítségével sikerült igazolni [19, 14], hogy az (1) rendszernek csak akkor lehet pozitív periodikus megoldása (amely a pozitív koncentrációk oszcillációjának megfelel), ha a rendszerben a_1, a_4, b_1, b_4 valamelyike pozitív. Ha ugyanis $a_1, a_4, b_1, b_4 \leq 0$, de az (1) rendszernek van pozitív periodikus megoldása, akkor – a Bendixson-kritérium értelmében

– a

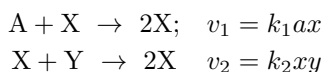
$$\frac{\partial P}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial Q}{\partial y}(x, y) = a_1 + 2a_3 x + a_4 y + b_1 + 2b_3 y + b_4 x \quad (2)$$

kifejezés – ahol P és Q rendre (1) első és második egyenletének a jobb oldala – a pozitív síknegyedben nem előjeltartó. Ez azonban – az előjelek miatt – csak akkor lehetséges, ha a (2) kifejezésben szereplő összes együttható nulla. Ha (2)-ben bármelyik együttható különbözik nullától, úgy (2) jobb oldala mindenütt negatív lesz a pozitív síknegyedben, ami kizárja a pozitív periodikus megoldás létezését. Az (1) rendszer tehát

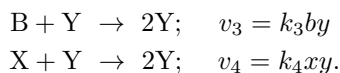
$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_0 + a_2 y + a_5 y^2 \\ \dot{y} &= b_0 + b_2 x + b_5 x^2 \end{aligned}$$

alakú, ennek azonban – a nemnegatív jobb oldalak miatt – nem lehet periodikus megoldása. Ez az ellentmondás igazolja az állítást.

Kémiai nyelven arról van szó, hogy pozitív periodikus megoldás felléptéhez a reakciórendszerben jelen kell lennie egy ún. autokatalitikus reakciónak, amely például a következő alakú lehet:



és/vagy



Itt az A és B anyagfajták koncentrációja feltevés szerint állandó.

Lineáris stabilitásvizsgálattal [11] sikerült bebizonyítani, hogy az (1) rendszer pozitív stacionárius pontjai közül a csomók és a fókuszok mindig stabilisak [8, 12, 37].

A Bendixon-kritérium általánosításának tekinthető Dulac-kritérium [10] segítségével végül azt is meg lehetett mutatni [25], hogy ha az (1) rendszernek van pozitív periodikus megoldása – azaz a pozitív síknegyedben zárt trajektóriája –, akkor a rendszer

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_1x + a_4xy \\ \dot{y} &= b_1y + b_4yx \end{aligned} \quad (3)$$

alakú. Az együtthatók különböző előjelkombinációit végigvizsgálva kiderült az is, hogy a pozitív periodikus megoldás létezéséhez vagy (a) $a_1 > 0$, $a_4 < 0$, $b_1 < 0$ és $b_4 > 0$, vagy pedig (b) $a_1 < 0$, $a_4 > 0$, $b_1 > 0$ és $b_4 < 0$ szükséges.

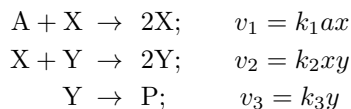
A Dulac-kritérium alapján elegendő egyszerű számolással belátni, hogy ha az a_1, a_4, b_1, b_4 együtthatókon kívül más együttható is különbözik nullától, úgy a pozitív negyedben a

$$\left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{P}{xy} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{Q}{xy} \right) \right] (x, y) = -\frac{a_0}{x^2y} - \frac{a_2}{x^2} + \frac{a_3}{y} - \frac{a_5y}{x^2} - \frac{b_0}{y^2x} - \frac{b_2}{y^2} + \frac{b_3}{x} - \frac{b_5x}{y^2}$$

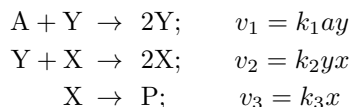
kifejezés előjeltartó (negatív). Ez kizárja pozitív periodikus megoldás létezését. Itt P és Q ismét rendre (1) első és második egyenletének jobb oldala. (Az (1) rendszer speciális eseteire nézve lásd az [1, 41, 42, 31] hivatkozásokat.)

Ismeretes, hogy a (3) rendszernek minden (a) vagy (b) feltétel szerinti együttható-együttesre van pozitív periodikus megoldása; azonban a pozitív negyedben a stacionárius állapotot végtelen sok zárt trajektória öleli körül, amelyek nem ω -határhalmazai egyetlen más trajektóriának sem, azaz egyikük sem az alkalmazásokban nagyon keresett határciklus [13]. Így az (1) rendszernek lehet ugyan zárt trajektóriája a pozitív negyedben, de az nem lehet határciklus.

Kémiai szempontból a (3) rendszer az (a) és (b) feltételekkel együtt rendre megfelel a



és az



modellek kinetikai differenciálegyenleteinek, feltéve, hogy A koncentrációja állandó. Látható, hogy az X és Y anyagfajták jelölésének felcserélésével a két

modell átmege egymásba, és mindkét esetben a jól ismert Lotka–Volterra-féle klasszikus modellel [18, 40] van dolgunk.

Kémiai nyelven azt mondhatjuk tehát, hogy a legfeljebb másodrendű reakciókat és két változó koncentrációjú anyagfajtát tartalmazó modellekben az egyetlen oszcillátor a Lotka–Volterra-modell, határciklusos oszcilláció pedig nem léphet fel.

Schuman és Tóth [32] más – mélyebb – matematikai módszerrel bizonyították az előbbi állításokat.

Tóth és Hárs [33] a következő kérdést vetik fel: Legyen adva az

$$\dot{x} = x - xy; \quad \dot{y} = xy - y$$

Lotka–Volterra-típusú rendszer

$$\dot{\xi} = -\eta; \quad \dot{\eta} = \xi \tag{4}$$

linearizált alakja. Mi az a legegyszerűbb kétváltozós kinetikai típusú differenciálegyenlet-rendszer, amely a (4) alakot ölti, ha valamelyik stacionárius pontja körül linearizáljuk? A „legegyszerűbb” fogalmát természetesen alkalmas módon definiálják. Válaszuk szerint a legegyszerűbb ilyen rendszer egyértelműen a Lotka–Volterra-rendszer. Ugyanezt a kérdést megvizsgálják az ún. kétdimenziós Explodátor-rendszer esetében is, továbbá módszert javasolnak előírt tulajdonságú kinetikai rendszerek konstrukciójára.

3.2. A három változó koncentráció esete

Ha nem kettő, hanem három változó koncentrációjú anyagfajtát engedünk meg, akkor a reakciókinetikai modelljeinket három változós autonóm differenciálegyenlet-rendszerek fogják leírni. Amint az közismert, a Bendixson- és a Dulac-kritérium nem általánosítható kettőnél több dimenzióra kiegészítő feltételek nélkül, így ebben az esetben lényegesen nehezebbnek tűnnek a bemutatott kétdimenziós esethez hasonló vizsgálatok.

Viszonylag egyszerűen vizsgálható volt azonban az

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_0 + a_1x + a_2y + a_3z + a_4xy + a_5xz + a_6yz + a_7x^2 + a_8y^2 + a_9z^2 \\ \dot{y} &= b_0 + b_1y + b_2x + b_3z + b_4xy + b_5yz + b_6xz + b_7y^2 + b_8x^2 + b_9z^2 \\ \dot{z} &= c_0 + c_1z + c_2x + c_3y + c_4xz + c_5yz + c_6xy + c_7z^2 + c_8x^2 + c_9y^2 \end{aligned} \tag{5}$$

rendszer, amelyre

$$\begin{aligned} a_0, a_2, a_3, a_6, a_8, a_9 &\geq 0 \\ b_0, b_2, b_3, b_6, b_8, b_9 &\geq 0 \\ c_0, c_2, c_3, c_6, c_8, c_9 &\geq 0 \\ a_7, b_7, c_7 &\leq 0 \end{aligned} \tag{6}$$

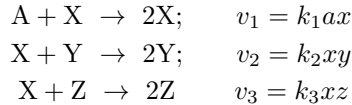
és

$$AP + BQ + CR = 0 \quad (7)$$

teljesül, ahol A , B és C nem csupa zérus állandók, P , Q és R pedig rendre (5) első, második és harmadik egyenletének a jobb oldalát jelentik. Az ún. Demidowitsch-kritérium [2] helyes síkbeli változata alapján sikerült igazolni [26], hogy e rendszerben nem lehet a pozitív téryolcokban zárt trajektória, ha

$$\begin{aligned} a_1, a_4, a_5 &\leq 0 \\ b_1, b_4, b_5 &\leq 0 \\ c_1, c_4, c_5 &\leq 0. \end{aligned}$$

Ez kémiai nyelven azt jelenti, hogy a periodikus koncentrációváltozások felléptéhez autokatalitikus reakció, például

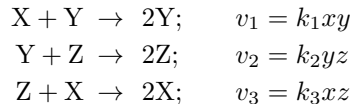


jelenléte szükséges (az A anyagfajta koncentrációja – azaz a – állandó). Ez a megállapítás eredetileg Motovának köszönhető [19].

Az említett síkbeli Demidovitsch-kritérium alapján ki lehetett mutatni [26] azt is, hogy ha az (5)–(7) rendszernek van pozitív periodikus megoldása – azaz a pozitív téryolcokban zárt trajektóriája –, akkor a rendszer

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_4xy + a_5xz \\ \dot{y} &= b_4xy + b_5yz \\ \dot{z} &= c_4xz + c_5yz \end{aligned}$$

alakú, amely tartalmazza az



modell

$$\begin{aligned} \dot{x} &= -k_1xy + k_3xz \\ \dot{y} &= k_1xy - k_2yz \\ \dot{z} &= -k_3xz + k_2yz \end{aligned} \quad (8)$$

$$\dot{x} + \dot{y} + \dot{z} = 0$$

kinetikai differenciálegyenleteit. Ismeretes [43, 39], hogy a (8) differenciálegyenlet-rendszernek $-k_1, k_2, k_3$ minden pozitív értékére – valóban van pozitív periodikus megoldása.

Kémiai szempontból az (5)–(6) egyenletek másodrendű reakciókból álló modell-eket írnak le, amelyek azonban – (7) miatt – anyagáramlásra nézve zártnak tekint-hetőek. Az így fellépő pozitív periodikus megoldásokat a kémikusok jelentős része matematikai műterméknek tekinti, tehát ezekkel a vizsgálatokkal a zárt rendszer-
ben „szabálytalanul” fellépő oszcilláló reakciómodellekre kapunk inkább felvilágo-
sítást.

Megvizsgáltuk [26] azt az esetet is, amikor az (5)–(7) egyenletek szerinti, zárt kémiai rendszert anyagáramlásra nézve nyílttá tesszük, áramlásos reaktorban engedjük a reakciókat lejátszódnia. Matematikailag az

$$\begin{aligned}\dot{x} &= P + k_0(x_0 - x) \\ \dot{y} &= Q + k_0(y_0 - y) \\ \dot{z} &= R + k_0(z_0 - z)\end{aligned}$$

rendszert vizsgáltuk, amelyben P, Q és R ismét rendre az (5) rendszer jobb oldalait jelentik továbbá

$$k_0 > 0; \quad x_0, y_0, z_0 \geq 0,$$

és x_0, y_0, z_0 legalább egyike nem nulla. Ebben a rendszerben – anyagáramlásra nézve nyitott jellege miatt – a pozitív periodikus megoldások kémiaileg már „legá-
lisak” lehetnek. Ezzel együtt matematikailag igazolható, hogy a rendszernek nincs pozitív periodikus megoldása.

Kémiai szempontból azt mondhatjuk tehát, hogy ha áramlásos reaktorban megjelenő periodikus koncentrációváltozásokat modellezünk, akkor a modellnek legalább négy változó koncentrációjú anyagfajtát kell tartalmaznia.

A Demidovitch-kritériumhoz és annak – a síkbeli változatot nem érintő – Schneider-féle korrekciójához [30] illeszkedik Tóth János többdimenziós Bendixson-típusú tételekkel kapcsolatos dolgozata [34].

3.3. Megoldatlan feladatok

Legjobb ismereteim szerint máig megoldatlan az a feladat, hogy az (5)–(6) rendszernek – immár a (7) feltevés nélkül – melyek azok a részrendszerei, amelyeknek van pozitív periodikus megoldásuk. Ez a feladat alighanem a jövő kutatóira marad. Érdekes lenne, ha kiderülne, hogy nem is olyan nehéz, mint amilyennek látszik. Az oszcillációs viselkedés olyasfajta unicitása, mint amelyet a kétdimenziós esetben láttunk, itt aligha jöhet szóba, mivel több háromváltozós reakciómodellt ismerünk, amelyekben a periodikus viselkedésmód – numerikusan vagy formális matematikai úton – bizonyítva van. A (8) modell mellett ilyen például a nevezetes Oregonátor-modell [7], vagy az Explodátor-modell [21].

Fontos lenne az is, hogy a kémiai, biokémiai oszcillációk tervezésére vonatkozó – rendszerint a „visszacsatolás” fogalmával megalkotott – fizikai elveket egzakt matematikai elméletekké formáljuk át. Előfordul egyébként, hogy egy-egy szerző a saját vizsgálatait abszolútizálva megalapozatlanul mond ki általános feltételeket a kémiai oszcilláció megjelenésére nézve. Tóth János a multistacionaritás és az oszcilláció közötti vélt kapcsolatokat bírálja, tévhiteket oszlat el [35].

Tóth János Simon Péterrel közösen írt – az alkalmazásokra is kitérő – tankönyve [36] pedig remélhetőleg számos új kutatót toboroz a területnek.

4. A szélsőértékek száma

Anyagáramlásra nézve zárt rendszerekben az idővel megszűnő, közel periodikus viselkedés, vagy akár a csupán néhány szélsőértéket mutató koncentráció–idő görbék is érdekesek lehetnek. Ez indokolja, hogy a koncentráció–idő görbéken fellépő szélsőértékek számát megpróbáljuk meghatározni vagy megbecsülni. Ha a kinetikai differenciálegyenletek megoldását zárt alakban elő tudjuk állítani, akkor a szélsőértékek számát a deriváltak vizsgálatával megpróbálhatjuk meghatározni. Nincs azonban garancia arra, hogy a bennünket érdeklő esetben a megoldást zárt alakban elő tudjuk állítani, ráadásul a megoldás analitikus vizsgálata nagyon bonyolult is lehet.

4.1. Elsőrendű rendszerek

Az ún. elsőrendű reakciórendszerekben a leíró kinetikai differenciálegyenlet-rendszer alakja

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{K}\mathbf{c}, \quad (9)$$

ahol \mathbf{c} a koncentrációk vektora, \mathbf{K} pedig a sebességi együtthatókat (és esetleg a sztöchiometriai együtthatókat) tartalmazó mátrix. A lineáris differenciálegyenletek elmélete [23] alapján (9) megoldása felírható a

$$c_k(t) = \sum_{j=1}^J P_{kj}(t)e^{\lambda_j t}; \quad k = 1, 2, \dots, K \quad (10)$$

alakban, ahol $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_J$ a \mathbf{K} mátrix rendre m_1, m_2, \dots, m_J multiplicitású különböző sajátértékei, $P_{k1}(t), P_{k2}(t), \dots, P_{kJ}(t)$ pedig rendre legfeljebb $m_1 - 1, m_2 - 1, \dots, m_J - 1$ fokszámú polinomok. Ha – termodinamikai elvek és a tapasztalat alapján – elfogadjuk, hogy anyagáramlásra nézve zárt rendszerben csillapodó oszcilláció nem léphet fel, akkor a sajátértékek valósak. Az anyag megmaradása, az egyensúlyi koncentrációk létezése miatt az egyik sajátérték nulla, a többi negatív, a nulla sajátértékhez tartozó polinom pedig egyszerű állandóra redukálódik.

Ezek után egy szellemes lemma segítségével megvizsgálhatjuk a (10) koncentráció–idő függvényeket [24]. Eredményül azt kapjuk, hogy – anyagáramlásra nézve

zárt rendszerben – mindegyiken legfeljebb $K - 2$ helyi szélsőérték léphet fel, ahol K a rendszert felépítő anyagfajták száma (tehát (9) dimenziója).

Itt tehát a koncentráció–idő görbéken fellépő szélsőértékek száma nem növekedhet egy korlát fölé akkor sem, ha a kezdeti koncentrációkat tetszőleges mértékben megnöveljük.

4.2. A nemlineáris eset

A zárt alakban előállított megoldás vizsgálatának korlátai sejlenek fel az

$$\begin{aligned} A &\rightarrow X; & v_1 &= k_1 a \\ 2X &\rightarrow P; & v_2 &= k_2 x^2 \end{aligned}$$

modell esetében, amelynél az a , x koncentrációkra

$$\begin{aligned} \dot{a} &= -v_1 = -k_1 a \\ \dot{x} &= v_1 - 2v_2 = k_1 a - 2k_2 x^2 \\ a(0) &= a_0 > 0 \\ x(0) &= 0 \end{aligned}$$

érvényes. Az X anyagfajta koncentrációjára tehát

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= k_1 a_0 e^{-k_1 t} - 2k_2 x^2(t) \\ x(0) &= 0 \end{aligned}$$

teljesül, amelynek analitikus megoldása egy Bessel-függvényeket tartalmazó, bonyolult kifejezés [3, 16]. Ha azonban észrevesszük, hogy

$$\ddot{x}(t) = -k_1^2 a_0 e^{-k_1 t} - 4k_2 x(t)\dot{x}(t)$$

alapján a helyi szélsőérték ξ helyén $-\dot{x}(\xi) = 0$ miatt $-\ddot{x}(\xi) = -k_1^2 a_0 e^{-k_1 \xi} < 0$, akkor következik, hogy tetszőleges helyi szélsőérték csak helyi maximum lehet. Ezzel – egyszerű úton – jelentőset léptünk előre az x megoldás görbájén fellépő helyi szélsőértékek számának becslésében. [28]

Mindez természetesen nem jelenti, hogy ne kellene törekednünk a zárt alakú megoldások előállítására.

Ha nem tudjuk a megoldást zárt alakban előállítani, vagy ennek vizsgálata nehézkes, hasznosnak bizonyulhat egy ilyen – viszonylag egyszerű – tétel is [22]:

Legyen α valós, és legyen $f(x)$ -nek Z számú zérushelye a $0 < x < +\infty$ intervallumban. Ekkor az

$$\alpha f(x) + f'(x)$$

függvénynek ugyanitt legalább $Z - 1$ zérushelye van.

E tétel egy egyszerű általánosítását a magasabb rendű deriváltakra alkalmazva sikerült megadni [27] a több helyi szélsőérték felléptének bizonyos szükséges feltételeit a következő rendszerben:

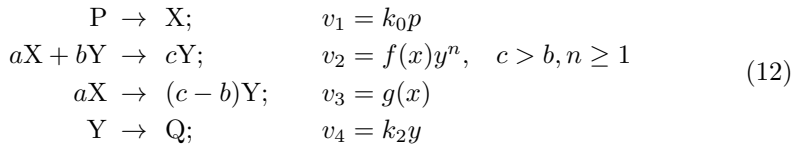
$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= k_0 p_0 e^{-k_0 t} - a f(x(t)) y^n(t) - a g(x(t)) \\ \dot{y}(t) &= (c - b) f(x(t)) y^n(t) + (c - b) g(x(t)) - k_2 y(t) \\ x(0) &= x_0 \\ y(0) &= y_0, \end{aligned} \quad (11)$$

ahol $k_0, p_0, a, b, c > 0$ állandók, $c - b > 0$, $n \geq 1$ pozitív egész; feltettük, hogy $f(0) = g(0) = 0$, továbbá $f'(x) > 0$, és $g'(x) \geq 0$, ha $x > 0$.

Megállapítható volt, hogy a (11) kezdetiérték-feladat tetszőleges pozitív (x, y) megoldása esetén

- (a) $\frac{k_0}{k_2} < n$, ha x -nek egynél több helyi szélsőértéke van;
- (b) $\frac{k_0}{k_2} < 1$, ha y -nak kettőnél több helyi szélsőértéke van.

Kémiai szempontból (11) a



típusú modelleket írja le anyagáramlásra nézve zárt rendszerben. A (12) egyenletek

$$\{a = b = 1; c = 2; n = 1; f(x) = k_1 x; g(x) = k_3 x\}$$

esetén megadják például a klasszikus Lotka-modellt [17] a nem katalizált lépéssel együtt, az

$$\{a = 1; b = 2; c = 3; n = 2; f(x) = k_1 x; g(x) = k_3 x\}$$

esetben pedig a teljes Autokatalátor-modellt (lásd [15] a referenciákkal együtt).

Ha az előbbi (a) és (b) egyenlőtlenségek a \ll jellel teljesülnek, akkor – a (12) reakciókból szemléletesen is láthatóan – a P kiindulási anyag fogyása kismértékű, a rendszer közel van a nyitott állapothoz, amelyben P elfogyó mennyisége beáramlással pótlódik, s így koncentrációja állandó marad. Ha ez az anyagáramlásra nézve nyitott állapot csillapodó vagy csillapítatlan oszcillációval jár, $\frac{k_0}{k_2}$ kicsiny értéke anyagáramlás nélküli, zárt rendszerben várhatóan kedvez a szélsőértékek megjelenésének. Így érthető meg az (a) és (b) egyenlőtlenségek kémiai tartalma.

4.3. Megoldatlan feladatok

Ismereteim szerint megválaszolandó kérdés maradt, hogy melyek azok a kinetikai típusú differenciálegyenlet-rendszerek (és a hozzájuk kapcsolódó reakciókinetikai modellek), amelyekben a megoldások görbéin véges számú helyi szélsőérték léphet fel, s a szélsőértékek maximális száma a kezdeti értékektől és az egyéb paraméterektől független. Itt nyilván szélesebb osztályok azonosítására kell gondolni. A mintát a korábban tárgyalt elsőrendű kinetikai rendszerek szolgáltathatják. Felvethető az is, hogy egy-egy modellben vagy modelcsoportban a paraméterek és a kezdeti feltételek milyen kombinációja szükséges és/vagy elegendő meghatározott számú helyi szélsőérték felléptéhez. Erre az előbb tárgyalt nemlineáris eset adhat mintát.

Még érdekesebb kérdés, hogy melyek azok a kinetikai típusú differenciálegyenlet-rendszerek (és a hozzájuk kapcsolódó reakciókinetikai modellek), amelyekben a megoldásokon – adott paraméterek és kezdeti értékek esetén – véges sok helyi szélsőérték mutatkozik ugyan, de a szélsőértékek száma a kezdeti értékek alkalmas megválasztásával korlátlanul nőhet.

5. Köszönetnyilvánítás

Hálás vagyok Tóth Jánosnak a sokéves szakmai kapcsolatért, segítségéért, tanácsaiért. Megköszönöm Érdi Péternek, Turányi Tamásnak és Vizvári Bélának a kézirat átolvasását, értékes megjegyzéseiket.

Hivatkozások

- [1] BAUTIN, N. N.: *O periogyicseszkih resenyijah odnoj szisztyemü differencialnüh uravnyenyij*, Prikl. Mat. Meh. **18** (1954), 128.
- [2] DEMIDOWITSCH, W. B.: *Eine Verallgemeinerung des Kriteriums von Bendixson*, Z. Angew. Math. Mech. **46** (1966), 145.
- [3] ÉRDI P., SIPOS T., TÓTH J.: *Összetett kémiai reakciók sztochasztikus szimulálása számítógéppel*, Magyar Kémiai Folyóirat **79** (1973), 97.
- [4] ÉRDI, P., TÓTH, J.: *Mathematical Models of Chemical Reactions. Theory and Applications of Deterministic and Stochastic Models*, Manchester University Press, Manchester, Princeton University Press, Princeton (1989).
- [5] FARKAS H., GYÖRGYI L., PÓTA GY., TÓTH J.: *Az egzotikus kinetikai rendszerek matematikájának alapjai*, in *Nemlineáris dinamika és egzotikus kinetikai jelenségek kémiai rendszerekben* (Bazsa Gy. (szerk.)), Egyetemi jegyzet, Debrecen-Budapest-Gödöllő, (1992), 13–116.

- [6] FEINBERG, M., HORN, F. J. M.: *Dynamics of Open Chemical Systems and the Algebraic Structure of the Underlying Reaction Network*, Chem. Eng. Sci. **29** (1974), 775.
- [7] FIELD, R. J., NOYES, R. M.: *Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction*, J. Chem. Phys. **60** (1974), 1877.
- [8] FRANK-KAMENYECIKIJ, D. A., SZALNYIKOV, I. E.: *O vozmoznosztyi avtokolebanyij v gomo-gennoj himicseszkoj szisztyeme pri kvadratycsnom avtokatalize*, Zs. Fiz. Him. **17** (1943), 79.
- [9] GÁSPÁR V., PÓTA GY., TURÁNYI T.: *Reakciókinetika*, in *Modern fizikai kémia* (2013) (Póta György (szerk.)), http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011_0025_vegy_7/ch02s07.html; felkeresve 2016.07.22
- [10] HALE, J. K., KOCAK, H.: *Dynamics and bifurcations*, Springer, New York (1991), 373.
- [11] HALE, J. K., KOCAK, H.: *Dynamics and bifurcations*, Springer, New York (1991), 266–276.
- [12] HANUSSE, P.: *De l' existence d' un cycle limite dans l' évolution des systemes chimiques ouverts*, C. R. Acad. Sci. Ser. C. **274** (1972), 1245.
- [13] HIRSCH M. W., SMALE S.: *Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra*, Academic Press, New York (1974), 258–262.
- [14] KAWCZYNSKI, A. L.: *On the Non-Existence of the Oscillatory Regime in the Chemical Reactions with Two Intermediate Products without Autocatalysis*, Bull. Acad. Polon. Sci. **21** (1973), 839.
- [15] KORDYLEWSKI, W., SCOTT, S. K., TOMLIN, A. S.: *Development of Oscillations in Closed Systems*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86** (1990), 3365.
- [16] LENTE, G.: *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology*, Springer (2015), 45.
- [17] LOTKA, A. J.: *Contribution to the Theory of of Periodic Reacions*, J. Phys. Chem. **14** (1910), 271.
- [18] LOTKA A. J.: *Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action*, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920), 1595.
- [19] MOTOVA, M. I.: *K voproszú ob usztojcsivosztyi reakcij nyekotorüh prosztyejsih tyipov in Kolebátyelnüe processzú v biologicseszkih i himicseszkih szisztyemah*, Tom 2 (Red.: M. B. Bodrova, R. I. Szelkova, V. V. Skongyin), Rotaprint, Puscsino-Na-Oke (1971), 265–268.
- [20] NEMYTSKII, V. V., STEPANOV, V. V.: *Qualitative theory of differential equations*, Princeton University Press, Princeton (1960).
- [21] NOSZTICZIUS, Z., FARKAS, H., SCHELLY, Z. A.: *Explodator. A new skeleton mechanism for the halate driven chemical oscillators*, J. Chem. Phys. **80** (1984), 6062.
- [22] PÓLYA GY., SZEGŐ G.: *Feladatok és tételek az analízis köréből*, Tankönyvkiadó, Budapest (1981), II. kötet, 57.
- [23] PONTRJAGIN, L. SZ.: *Közönséges differenciálegyenletek*, Typotex, Budapest (2010), 93–102.

- [24] PÓTA, G.: *On a theorem of overshoot-undershoot kinetics*, React. Kinet. Catal. Lett. **17** (1981), 35.
- [25] PÓTA, G.: *Two-Component Bimolecular Systems Cannot Have Limit Cycles: A Complete Proof*, J. Chem. Phys. **78** (1983), 1621.
- [26] PÓTA, G.: *Irregular Behaviour of Kinetic Equations in Closed Chemical Systems*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**, **81** (1985), 115.
- [27] PÓTA, G.: *Exact necessary conditions for oscillatory behaviour in a class of closed isothermal reaction systems*, J. Math. Chem. **9** (1992), 369.
- [28] PÓTA, G.: *Mathematical Problems for Chemistry Students*, Elsevier, Amsterdam (2006), 179.
- [29] PÓTA GY.: *A reakciókinetika differenciálegyenleteiről*, BME Matematikai modellalkotás szeminárium, 2012.11.13, <http://math.bme.hu/~gnagy/mmsz/alkmatfo2012.html>, felkeresve 2016.08.15
- [30] SSHNEIDER, K. R.: *Über die periodischen Lösungen einer Klasse nichtlinearer autonomer Differentialgleichungssysteme dritter Ordnung*, Z. Angew. Math. Mech. **49** (1969), 441.
- [31] SCHNUTE, J., VAN DEN DRIESSCHE, P.: *Two Biological Applications of Dulac's Criterion*, Appl. Math. Notes **1** (1975), 75.
- [32] SCHUMAN, B., TÓTH, J.: *No limit cycle in two species second order kinetics*, Bull. Sci. math. **127** (2003), 222.
- [33] TÓTH, J., HÁRS, V.: *Specification of oscillating chemical models starting from a given linearized form*, Theor. Chim. Acta **70** (1986), 143.
- [34] TÓTH, J.: *Bendixson-type theorems with applications*, Zeitschrift für Angewandte Mathematik und Mechanik **67** (1987), 31.
- [35] TÓTH, J.: *Multistationarity is neither necessary nor sufficient to oscillations*, J. Math. Chem. **25** (1999), 393.
- [36] TÓTH J., SIMON L. P.: *Differenciálegyenletek. Bevezetés az elméletbe és az alkalmazásokba*, Typotex, Budapest (2005).
- [37] TYSON, J. J., LIGHT, J. C.: *Properties of Two-Component Bimolecular and Trimolecular Chemical Reaction Systems*, J. Chem. Phys. **59** (1973), 4164.
- [38] VOLPERT, A. I.: *Differencialnue uravnyenija na grafah*, Mat. Szbornyik **88** (1972), 578.
- [39] VOLPERT, A. I., HUGYAJEV, SZ. I.: *Analiz v klasszah razrivnüh funkcij i uravnyenija matyematyicseszkoj fiziki*, Nauka, Moszkva (1975), 351–387.
- [40] VOLTERRA, V.: *Variazioni e fluttuazioni del numero d'individui in specie animali conviventi*, Mem. Acad. Lincei Roma **2** (1926), 31.
- [41] YUZEFOVICH, G. I., YANGARBER, V. A.: *Necessary Conditions for the Existence of Positive Periodic Solutions of Certain Nonlinear Second Order Systems*, Biophysics **11** (1966), 391.
- [42] YUZEFOVICH, G. I., YANGARBER, V. A.: *Addendum to the Article „Necessary Conditions for the Existence of Positive Periodic Solutions of Certain Nonlinear Second Order Systems”*, Biophysics **11** (1966), 1077.

- [43] ZSABOTYINSKIJ, A. M., KORZUHIN, M. D.: *I. Matyematicallyeszkie mogyelirovanyije kinetiki gomogennüh himicseszkih szisztjem in Kolebátyelnüe processzü v biologicseszkih i himicseszkih szisztjemah*, Nauka, Moszkva (1967), 223–231.

PÓTA GYÖRGY

Debreceni Egyetem, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

4002 Debrecen, Pf. 400

pota.gyorgy@science.unideb.hu

SOLVED AND UNSOLVED PROBLEMS IN THE THEORY OF OSCILLATORY REACTIONS

GYÖRGY PÓTA

In the oscillatory reactions – when the reaction system is well-stirred, that is, spatially homogeneous, moreover its temperature, pressure and volume are constants – the concentration vs. time curves of some species exhibit a large number of local extrema – temporal periodicity appears in the system. In the systems that are closed to matter inflow and outflow this periodic behaviour is only transitional; it ceases after a time period and the system – essentially monotonously – tends to its equilibrium state. In the systems, however, that are open to matter inflow and outflow the undamped periodic behaviour can continue until the end of the matter transport.

For the theoretical study of an oscillatory reaction we investigate the associated autonomous kinetic differential equation system. However, this system is usually non-linear so we can only rarely present its solution in a closed form. In the case of infinitely many local extrema that correspond to periodic behaviour, we investigate the conditions of the appearance of a positive periodic solution. In the case of finitely many local extrema we can try to estimate the number of the local extrema and the dependence of the latter on the parameters and the initial conditions.

Here we survey some earlier theoretical results on oscillatory reactions. Under appropriate conditions we show that the prerequisite of strictly periodic behaviour is the presence of an autocatalytic reaction and that there is a unique reaction scheme that produces strictly periodic concentration changes.

We also survey some results on the number of local extrema that can be assumed by the solutions of the corresponding kinetic differential equation system.

We also present some – to our best knowledge unsolved – problems in the hope that these will interest the readership of this journal.

Az Alkalmazott Matematikai Lapok megjelenését támogatja
a Magyar Tudományos Akadémia Könyv- és Folyóiratkiadó Bizottsága.

A kiadásért felelős a BJMT főtíkára
Szedte és tördelte Éliás Mariann

Nyomta a Synra Nyomda és Kiadó Kft., Budapest
Felelős vezető: Szűcs Ernőné

Budapest, 2016
Megjelent 18 (A/5) ív terjedelemben
100 példányban
HU ISSN 0133-3399

ÚTMUTATÁS A SZERZŐKNEK

Az Alkalmazott Matematikai Lapok csak magyar nyelvű dolgozatokat közöl. A közlésre szánt dolgozatokat e-mailen az `aml@math.elte.hu` címre kérjük elküldeni az ábrákat tartalmazó fájlokkal együtt. Előnyben részesülnek a \LaTeX -ben elkészített dolgozatok.

A kéziratok szerkezeti felépítésének a következő követelményeket kell kielégíteni:

Fejléc: A fejlécnek tartalmaznia kell a dolgozat címét és a szerző teljes nevét.

Kivonat: A fejléc után egy, képletet nem tartalmazó, legfeljebb 200 szóból álló kivonatot kell minden esetben megadni.

Fejezetek: A dolgozatot címmel ellátott szakaszokra kell bontani, és az egyes szakaszokat arab sorszámozással kell ellátni. Az esetleges bevezetésnek mindig az első szakaszt kell megnevezni.

A dolgozatban előforduló képleteket a dolgozat szakaszokra bontásától független, folytatólagos arab sorszámozással kell azonosítani. Természetesen nem szükséges minden képletet számozással ellátni, csak azokat, amelyekre a szerző a dolgozatban hivatkozni kíván.

Mind az ábrákat, mind a lábjegyzeteket szintén folytatólagos arab sorszámozással kell ellátni. Az ábrák elhelyezését a dolgozat megfelelő helyén ábraazonosító sorszámmal kell megadni. A lábjegyzetekre a dolgozaton belül az azonosító sorszám felső indexkénti használatával lehet hivatkozni.

Az esetleges definíciókat és tételeket (segédtételeket és lemmákat) szakaszonként újrakezdődő, ponttal elválasztott, kettős számozással kell ellátni. Kérjük a szerzőket, hogy ezeket, valamint a tételek bizonyítását a szövegben kellő módon emeljék ki.

Irodalomjegyzék: A dolgozatok szövegében az irodalmi hivatkozás számait szögletes zárójelben kell megadni, mint például [2] vagy [1, 7–13].

Az irodalmi hivatkozások formája a következő: Minden hivatkozást fel kell sorolni a dolgozat végén található irodalomjegyzékben, a szerzők, illetve a társszerzők esetén az első szerző neve szerint alfabetikus sorrendben úgy, hogy a cirill betűs szerzők nevét a Mathematical Reviews átírási szabályai szerint latin betűsre kell átírni. A folyóiratban megjelent cikkekre [1], a könyvekre [2] a következő minta szerint kell hivatkozni:

[1] FARKAS, J.: *Über die Theorie der einfachen Ungleichungen*, Journal für die reine und angewandte Mathematik **124**, (1902) 1–27.

[2] ZOUTENDIJK, G.: *Methods of Feasible Directions*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam and New York (1960), 120 o.

Szerző adatai: Az irodalomjegyzék után, a kézirat befejezéseképpen fel kell tüntetni a szerző teljes nevét és a munkahelye (esetleg lakása) pontos címét, illetve e-mail címét.

Idegen nyelvű kivonat: Minden dolgozathoz csatolni kell egy angol nyelvű összefoglalót.

A szerzők a dolgozatukról 20 darab ingyenes különnyomatot kapnak. A dolgozatok után szerzői díjat az Alkalmazott Matematikai Lapok nem fizet.

TARTALOMJEGYZÉK

<i>Érdi Péter</i> , Kémiai kinetika, ahogy azt látni kell és lehet	121
<i>Bába Péter</i> , <i>Horváth Dezső</i> , <i>Tóth Ágota</i> , Autokatalitikus frontreakciók konvektív instabilitásának numerikus vizsgálata	129
<i>Valkó Éva</i> , <i>Varga Tamás</i> , <i>Alison S. Tomlin</i> , <i>Busai Ágota</i> , <i>Turányi Tamás</i> , Általánosított HDMR-módszer alkalmazása korrelált bizonytalan paraméterek hatásának vizsgálatára	139
<i>Lente Gábor</i> , A Michaelis–Menten-kinetika determinisztikus és sztochasztikus modelljei ...	159
<i>Póta György</i> , Megoldott és megoldatlan feladatok az oszcilláló reakciók elméletében	175

INDEX

<i>Péter Érdi</i> , Chemical kinetics as you can and must see it	121
<i>Péter Bába</i> , <i>Dezső Horváth</i> , <i>Ágota Tóth</i> , Numerical study of convective instability arising in autocatalytic front reactions	129
<i>Éva Valkó</i> , <i>Tamás Varga</i> , <i>Alison S. Tomlin</i> , <i>Ágota Busai</i> , <i>Tamás Turányi</i> , Investigation of the effect of correlated uncertain rate parameters using a generalized HDMR method	139
<i>Gábor Lente</i> , Deterministic and stochastic models of Michaelis–Menten kinetics	159
<i>György Póta</i> , Solved and unsolved problems in the theory of oscillatory reactions	175