

KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK KINETIKAI TULAJDONSÁGAI

Boros Balázs

ELTE, Matematikai Intézet

Formális reakciókinetikai szeminárium (BME)
2008. október 7. és 14.

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

JELÖLÉSEK 1/2

- $\mathbb{R}_+ = \{x \in \mathbb{R} \mid x > 0\}$ a pozitív valós számok halmaza
- $\mathbb{R}_{\geq 0} = \{x \in \mathbb{R} \mid x \geq 0\}$ a nemnegatív valós számok halmaza
- $\mathbb{R}_+^n = \mathbb{R}_+ \times \cdots \times \mathbb{R}_+$ a pozitív térszeglet
- $\mathbb{R}_{\geq 0}^n = \mathbb{R}_{\geq 0} \times \cdots \times \mathbb{R}_{\geq 0}$ a nemnegatív térszeglet
- minden \mathbb{R}^n -beli topológiai fogalom az euklideszi topológiára vonatkozik
- skaláris szorzaton az \mathbb{R}^n -beli standard skaláris szorzatot értjük

JELÖLÉSEK 2/2

- p és q egészek esetén legyen $\overline{p, q} = \{k \in \mathbb{Z} \mid p \leq k \leq q\}$
- $A_{i,j}$ az A mátrix (i, j) -edik eleme
- $A_{.j}$ az A mátrix j -edik oszlopa
- $A_{i.}$ az A mátrix i -edik sora
- $x \in \mathbb{R}^n$ esetén legyen $\text{supp}(x) = \{s \in \overline{1, n} \mid x_s \neq 0\}$

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

- A_1, A_2, \dots, A_n kémiai anyagok
- \mathcal{A} jelöli ezen anyagok halmazát, amely feltevésünk szerint nemüres és véges
- az \mathcal{A} halmazt szinte mindig azonosítjuk az $\overline{1, n}$ halmazzal
- az $\overline{1, n}$ halmaz egy elemére tipikusan az s betűvel fogunk utalni

- az imént említett kémiai anyagok ún. komplexeket alkotnak
- egy komplex megadható úgy, hogy minden egyes anyaghoz hozzárendelünk egy nemnegatív egészet
- jelölje C_1, C_2, \dots, C_c ezen komplexeket, illetve \mathcal{C} a komplexek halmazát, amely feltevésünk szerint nemüres és véges
- a \mathcal{C} halmazt szinte mindig azonosítjuk az $\overline{1, c}$ halmazzal

KOMPLEXEK 2/2

- az $\overline{1, c}$ halmaz egy elemére tipikusan az i és j betűkkel fogunk utalni
- gyakran a $C_i = p_1 A_1 + p_2 A_2 + \dots + p_n A_n$ jelölést használjuk az i -edik komplex megadására, ahol tehát p_s nemnegatív egész minden $s \in \overline{1, n}$ esetén
- p_s neve: az A_s anyag sztöchiometriai együtthatója az i -edik komplexben
- \mathcal{C} -ben minden komplex csak egyszer szerepel, azaz $i, j \in \overline{1, c}, i \neq j$ esetén létezik $s \in \overline{1, n}$, hogy az A_s anyag sztöchiometriai együtthatója különbözik a C_i és C_j komplexekben

REAKCIÓK

- a komplexek átalakulnak más komplexekké, ezt reakciónak nevezzük
- matemaikailag egy reakciót egy komplexekből álló rendezett párral fogunk jelölni, a (C_i, C_j) reakción azt értjük, hogy a C_i komplex átalakul a C_j komplexszé (ilyenkor C_i -t reagensnek, C_j -t terméknek nevezzük)
- a reakciók halmazát \mathcal{R} jelöli, annak elemszámát m , mely feltevésünk szerint pozitív
- szinte mindig az (i, j) jelölést használjuk a (C_i, C_j) helyett
- feltesszük, hogy (i, i) alakú reakció nincs
- feltesszük, hogy minden komplex szerepel legalább egy reakcióban

PÉLDA

- anyagok: $\mathcal{A} = \{A_1, \dots, A_8\}$
- komplexek: $\mathcal{C} = \{C_1, \dots, C_7\}$, ahol

$$C_1 = A_1 + A_2, \quad C_2 = A_3, \quad C_3 = A_4 + A_5, \quad C_4 = A_6,$$

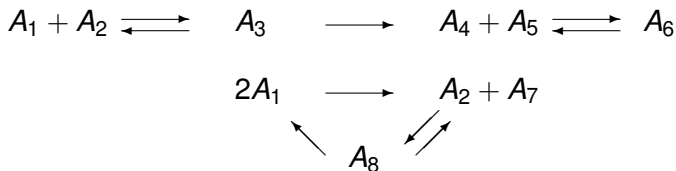
$$C_5 = 2A_1, \quad C_6 = A_2 + A_7 \quad \text{és} \quad C_7 = A_8$$

- reakciók:

$$\mathcal{R} = \left\{ \begin{array}{l} (C_1, C_2), (C_2, C_1), (C_2, C_3), (C_3, C_4), (C_4, C_3), \\ (C_5, C_6), (C_6, C_7), (C_7, C_6), (C_7, C_5) \end{array} \right\}$$

- $n = 8, c = 7$ és $m = 9$

Sokszor hatékony rajzban megjeleníteni egy reakcióhálózatot. Megjelenítjük a komplexeket, majd komplexek közt futó nyilakkal reprezentáljuk a reakciókat.



Valójában $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$ egy irányított gráf, ezentúl így fogunk rá tekinteni.

DEFINÍCIÓ (KÉMIAI REAKCIÓHÁLÓZAT)

Legyen \mathcal{A} kémiai anyagok halmaza, \mathcal{C} az \mathcal{A} -beli anyagokból alkotott kémiai komplexek halmaza, \mathcal{R} pedig a \mathcal{C} -beli komplexekből alkotott kémia reakciók halmaza a fentiek szerint. Ekkor a $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R})$ hármast kémiai reakcióhálózatnak nevezzük.

A KOMPLEXEK MÁTRIXA

A komplexek kényelmesen megadhatók egy n -szer c -es mátrixszal, melynek elemei nemnegatív egészek. Ezt a mátrixot B -vel jelöljük, és a komplexek mátrixának nevezzük. A $B_{s,i}$ elem tehát az A_s anyag sztöchiometriai együtthatóját jelöli a C_i komplexben.

$$B = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{8 \times 7}$$

Jelölje $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ a reakcióhálózatban szereplő anyagok koncentrációját, azaz x_s jelöli az A_s anyag koncentrációját. Egy folytonos idejű modellt fogunk tekinteni, melyben az anyagok koncentrációja időben egy autonóm differenciálegyenlet szerint fejlődik.

DEFINÍCIÓ (SEBESSÉGFÜGGVÉNY)

Legyen $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R})$ egy reakcióhálózat. Legyen $(i, j) \in \mathcal{R}$. Egy lokálisan Lipschitz folytonos $R_{(i,j)} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt az (i, j) reakció egy sebességfüggvényének nevezzük, ha

- $R_{(i,j)}(x) \geq 0$ és
- $R_{(i,j)}(x) > 0 \Leftrightarrow \text{supp}(B_{\cdot,j}) \subseteq \text{supp}(x)$

minden $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ esetén.

Példa sebességfüggvényre $((i, j) \in \mathcal{R}, x \in \mathbb{R}^n)$:

$$R_{(i,j)}(x) = \kappa_{(i,j)} |x_1|^{B_{1,i}} |x_2|^{B_{2,i}} \dots |x_n|^{B_{n,i}} = \kappa_{(i,j)} \prod_{s=1}^n |x_s|^{B_{s,i}},$$

ahol $\kappa_{(i,j)} > 0$ konstans.

DEFINÍCIÓ (REAKCIÓRENDSZER)

Legyen $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R})$ egy reakcióhálózat. Legyen $R : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$ tetszőleges függvény, melynek a koordinátafüggvényei a reakciókkal vannak indexelve. A $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R}, R)$ négyest kémiai reakciórendszernek nevezzük, ha $R_{(i,j)} : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ minden $(i, j) \in \mathcal{R}$ esetén az (i, j) reakció egy rate függvénye.

Ha a sebességfüggvények a fenti módon vannak értelmezve, akkor tömeghatás típusú kinetikáról beszélünk.

A differenciálegyenlet (mely autonóm, és állapottere \mathbb{R}^n):

$$\dot{x} = f \circ x = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} (R_{(i,j)} \circ x) \cdot (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i})$$

Minden $\xi \in \mathbb{R}^n$ esetén létezik egy, a nullát tartalmazó $J(\xi)$ maximális nyílt intervallum és létezik egyetlen $\phi(\cdot; \xi) : J(\xi) \rightarrow \mathbb{R}^n$ differenciálható függvény, amelyre

$$\dot{\phi}(\cdot; \xi) = f \circ \phi(\cdot; \xi) \text{ és } \phi(0; \xi) = \xi.$$

Legyen $J_+(\xi) = J(\xi) \cap \mathbb{R}_+$ és $J_{\geq 0}(\xi) = J(\xi) \cap \mathbb{R}_{\geq 0}$.

Később lesz: a nemnegatív térszeglet pozitívan invariáns!

KINETIKA 4/4

Legyen $q : \mathcal{R} \rightarrow \overline{1, m}$ egy bijekció. Definiáljuk $S \in \mathbb{R}^{n \times m}$ k -adik oszlopát így:

$$S_{\cdot, k} = B_{\cdot, j} - B_{\cdot, i},$$

ahol $q(i, j) = k$. Az S mátrixot sztöchiometriai mátrixnak nevezzük. S képterét sztöchiometriai altérnek nevezzük, és S -sel jelöljük.

$$S = \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{bmatrix}$$

A differenciálegyenlet új alakja:

$$\dot{x} = S \cdot R \circ x$$

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK**
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

INCIDENCIAMÁTRIX 1/2

DEFINÍCIÓ (IRÁNYÍTOTT GRÁF INCIDENCIAMÁTRIXA)

Legyen $D = (V, A)$ irányított gráf, ahol $V = \overline{1, c}$ és $A = \overline{1, m}$. Ekkor a c -szer m -es

$$l_{i,k} = \begin{cases} -1, & \text{ha } i \xrightarrow{k}, \\ +1, & \text{ha } \xrightarrow{k} i, \\ 0, & \text{különben} \end{cases}$$

l mátrixot a D incidenciamátrixának nevezzük.

ÁLLÍTÁS

Az l oszlopai lineárisan összefüggenek $\Leftrightarrow D$ -ben van (nem feltétlenül irányított) kör.

KÖVETKEZMÉNY

$\text{rank } l = c - \ell$, ahol ℓ a gráf összefüggő komponenseinek száma.

INCIEDNCIAMÁTRIX 2/2

Az incidenciamátrix blokkdiagonális alakja:

$$I = \begin{bmatrix} I^1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & I^2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & I^\ell \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{(\sum_r c_r) \times (\sum_r m_r)}$$

Az incidenciamátrix egy másik blokkos alakja:

$$I = [I_1, I_2, \dots, I_\ell] \in \mathbb{R}^{c \times (\sum_r m_r)}$$

ÁLLÍTÁS

$\text{ran } I = \{v \in \mathbb{R}^c \mid v_{N_r+1} + v_{N_r+2} + \dots + v_{N_r+c_r} = 0 \text{ minden } r \in \overline{1, \ell}\},$
ahol $N_r = \sum_{i=1}^{r-1} c_i$ ($r \in \overline{1, \ell}$).

Legyen $D = (V, A)$ irányított gráf és $T \subseteq V$. Legyen

$A_{\delta^{out}}(T) = \{(i, j) \in A \mid i \in T, j \in V \setminus T\}$ T -t elhagyó élek halmaza

$A_{\delta^{in}}(T) = \{(i, j) \in A \mid i \in V \setminus T, j \in T\}$ T -be belépő élek halmaza

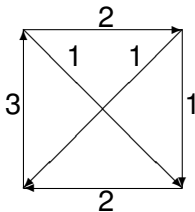
Legyen $y : A \rightarrow \mathbb{R}$ tetszőleges függvény. Legyenek

$$\delta_y^{out}(T) = \sum_{(i,j) \in A_{\delta^{out}}(T)} y(i, j)$$

$$\delta_y^{in}(T) = \sum_{(i,j) \in A_{\delta^{in}}(T)} y(i, j)$$

DEFINÍCIÓ (ÁRAM)

Legyen $D = (V, A)$ irányított gráf. Az $y : A \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt áramnak nevezük, ha $\delta_y^{\text{out}}(\{i\}) = \delta_y^{\text{in}}(\{i\})$ minden $i \in V$ esetén.



ÁLLÍTÁS

Legyen $D = (V, A)$ irányított gráf. Legyen $y : A \rightarrow \mathbb{R}$ tetszőleges függvény. Ekkor y pontosan akkor áram, ha $\underline{y} \in \ker I$.

ÁRAMOK 3/7

Nevezünk egy áramot pozitívnak, ha $y(i, j) > 0$ minden $(i, j) \in A$ esetén.

ÁLLÍTÁS

Legyen $D = (V, A)$ irányított gráf. Ekkor pontosan akkor létezik D -n pozitív áram, ha annak minden összefüggő komponense erősen összefüggő.

BIZONYÍTÁS

Tegyük fel, hogy van pozitív áram D -n. Legyen $D' = (V', A')$ egy összefüggő komponense. Ha ez nem erősen összefüggő, akkor létezik $T \subseteq V'$, hogy $A_{\delta out}(T) = \emptyset$ és $A_{\delta in}(T) \neq \emptyset$. Ez a T halmaz megsérti a megmaradási szabályt.

Tegyük most fel, hogy D minden komponense erősen összefüggő. Használjuk fel azt, hogy ilyenkor minden élen át megy irányított kör, és hogy minden irányított körhöz természetesen adódik egy áram. (Az a tulajdonság kell még, hogy áramok összege áram.) □

ÁLLÍTÁS

Legyenek $u, v \in \mathbb{R}_+^n$ lineárisan független vektorok. Ekkor $\text{span}\{u, v\} \not\subseteq (\mathbb{R}_{\geq 0}^n \cup \mathbb{R}_{\leq 0}^n)$. (Jelölje $\mathbb{R}_{\leq 0}^n$ a $-\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ kúpot.)

TÉTEL

Legyen $D = (V, A)$ erősen összefüggő irányított gráf. Legyen $\kappa : A \rightarrow \mathbb{R}_+$ tetszőleges függvény. Ekkor létezik $y : A \rightarrow \mathbb{R}$ pozitív áram, amelyre

$$\frac{y(i, j_1)}{\kappa(i, j_1)} = \frac{y(i, j_2)}{\kappa(i, j_2)}$$

teljesül minden $(i, j_1), (i, j_2) \in A$ esetén. Sőt, az ilyen y lényegében egyértelmű (elég egyet venni, és annak pontonkénti pozitív skalárszorosa kiadják az összeset).

BIZONYÍTÁS

Legyen $i \in V$. Jelölje t_i az i -ből induló élek számát ($t_i = |A_{\delta_{out}}(i)|$). Ekkor $t_i - 1$ homogén lineáris feltételünk van az i csúcsban a κ -kból. Összesen $\sum_{i \in V} (t_i - 1) = (\sum_{i \in V} t_i) - c = m - c$ feltétel a κ -kból. Plusz még c feltétel abból, hogy y -nak áramnak kell lennie. Ez összesen m homogén lineáris feltétel az m ismeretlenre. Mivel az I sorainak összege a nullvektor, így van nemtriviális y , ami a pozitivitást leszámítva minden feltételt teljesít.

BIZONYÍTÁS

Most belátjuk, hogy a pozitivitást leszámítva minden feltételt teljesítő megoldásnak minden koordinátája azonos előjelű. Legyen y egy megoldás. A κ -s feltétel miatt az egy csúcsból induló éleken azonos előjelűek y értékei. Emiatt értelmes az alábbi:

$$V_- = \{i \in V \mid y(i, j) < 0 \text{ olyan élekre, melyeknek töve } i\}$$

$$V_0 = \{i \in V \mid y(i, j) = 0 \text{ olyan élekre, melyeknek töve } i\}$$

$$V_+ = \{i \in V \mid y(i, j) > 0 \text{ olyan élekre, melyeknek töve } i\}$$

Tegyük fel, hogy $V_- \neq \emptyset$ és $V_0 \cup V_+ \neq \emptyset$. Mivel D erősen összefüggő, ezért $A_{\delta^{out}}(V_-) \neq \emptyset$. Ekkor

$$0 > \delta_y^{out}(V_-) = \delta_y^{in}(V_-) = \delta_y^{out}(V_0 \cup V_+) \geq 0,$$

ellentmondás.

BIZONYÍTÁS

Tehát $V_- = \emptyset$ vagy $V_0 \cup V_+ = \emptyset$. Ha $V_0 \cup V_+ = \emptyset$, akkor $V = V_-$. Ha $V_- = \emptyset$, akkor $V = V_0 \cup V_+$. Az előzőhöz hasonlóan kapjuk, hogy szükségképpen $V_0 = \emptyset$ vagy $V_+ = \emptyset$.

Kapjuk tehát, hogy van csupa pozitív koordinátájú megoldás is. Az egyértelműség a tétel előtti állításból azonnal következik. □

Magától értetődik, hogy a tétel hogyan szól olyan gráfokra, amiknek esetleg több összefüggő komponense van, de azok mind erősen összefüggők.

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

Emlékeztető:

$$\dot{x} = S \cdot (R \circ x)$$

Könnyen látható:

$$S = B \cdot I$$

Tehát:

$$\dot{x} = B \cdot I \cdot (R \circ x)$$

LINKAGE CLASS

Komplexek gráfja: $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$, ennek összefüggő komponenseit linkage class-oknak nevezzük. Jelölje ezeket

$$(\mathcal{C}_1, \mathcal{R}_1), (\mathcal{C}_2, \mathcal{R}_2), \dots, (\mathcal{C}_\ell, \mathcal{R}_\ell)$$

Jelölje c_r , illetve m_r az r -edik linkage class-ban szereplő komplexek, illetve reakciók számát ($r \in \overline{1, \ell}$).

DEFINÍCIÓ

A $\delta = c - \ell - \text{rank } S$ mennyiséget a reakcióhálózat deficienciájának nevezzük.

A korábbi példában $\delta = 7 - 2 - 5 = 0$.

A deficiencia nem függ a dinamikától! Csak a reakcióhálózattól függ!

$$S = \text{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid (i,j) \in \mathcal{R}\}$$

$$S' = \text{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid i,j \in C_r \text{ valamely } r \in \overline{1, \ell\text{-re}}\}$$

ÁLLÍTÁS

$$S = S'$$

BIZONYÍTÁS

$S \subseteq S'$ nyilvánvaló.

Nyilván $S = \text{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid (i,j) \in \mathcal{R} \text{ vagy } (j,i) \in \mathcal{R}\}$.

Legyen $i, j \in \mathcal{C}_r$ valamely r -re. Ekkor van $i_0 = i, i_1, \dots, i_{l-1}, i_l = j$ (nem feltétlenül irányított) út i -ből j -be. Ezért

$$B_{\cdot,i_q} - B_{\cdot,i_{q-1}} \in S \text{ minden } q \in \overline{1, l}.$$

Továbbá

$$B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} = \sum_{q=1}^l (B_{\cdot,i_q} - B_{\cdot,i_{q-1}})$$

miatt $B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in S$. Tehát $S \supseteq S'$. □

ÁLLÍTÁS

$$\delta \geq 0$$

BIZONYÍTÁS

Kell $\dim S \leq c - \ell$.

Rögzítsük $i_r \in C_r$ -t minden $r \in \overline{1, \ell}$ esetén.

$$S'' = \text{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i_r} \in \mathbb{R}^n \mid j \in C_r \setminus \{i_r\} \text{ valamely } r \in \overline{1, \ell}\text{-re}\}$$

Megmutatjuk, hogy $S' = S''$. Nyilván $S' \supseteq S''$. A másik irányhoz legyen $r \in \overline{1, \ell}$ fix. Legyen $i, j \in C_r$, $i \neq j$. Ekkor

$B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} = (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i_r}) - (B_{\cdot,i} - B_{\cdot,i_r})$, és így $S' \subseteq S''$. S'' definíciójából

$$\dim S'' \leq \sum_{r=1}^{\ell} (c_r - 1) = c - \ell.$$



ÁLLÍTÁS

$$\delta = \dim \ker S - \dim \ker I$$

BIZONYÍTÁS

A dimenziótétel és $\text{rank } I = c - \ell$ alapján

$$\begin{aligned} \dim \ker S - \dim \ker I &= (m - \text{rank } S) - (m - \text{rank } I) = \\ &= \text{rank } I - \text{rank } S = c - \ell - \text{rank } S \end{aligned}$$



Az alternatív definíció és $S = B \cdot I$ -ből azonnal következik $\delta \geq 0$.
Javasolunk egy harmadik definíciót a deficienciára.

REAKCIÓHÁLÓZAT DEFICIENCIÁJA 5/7

$$B = [B_1, B_2, \dots, B_\ell] \in \mathbb{R}^{n \times c}$$

$$\hat{B} = \begin{bmatrix} B_1 & B_2 & \dots & B_\ell \\ 1 \dots 1 & 0 \dots 0 & \dots & 0 \dots 0 \\ 0 \dots 0 & 1 \dots 1 & \dots & 0 \dots 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 \dots 0 & 0 \dots 0 & \dots & 1 \dots 1 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{(n+\ell) \times c}$$

ÁLLÍTÁS

$$\dim \ker S - \dim \ker I = \dim \ker \hat{B}$$

BIZONYÍTÁS

Legyen e_1, \dots, e_{t_1} bázis $\ker I$ -ben és $e_1, \dots, e_{t_1}, e_{t_1+1}, \dots, e_{t_2}$ bázis $\ker S$ -ben. Jelölje U az $e_{t_1+1}, \dots, e_{t_2}$ vektorok által kifeszített alterét. Ekkor $le_{t_1+1}, \dots, le_{t_2}$ egy $t_2 - t_1$ elemű független rendszer $\text{ran } I$ -ben. Látható, hogy $le_{t_1+1}, \dots, le_{t_2} \in \ker \hat{B}$. Tehát

$$\dim \ker S - \dim \ker I = t_2 - t_1 \leq \dim \ker \hat{B}.$$

Megmutatjuk, hogy $\dim \ker S - \dim \ker I \geq \dim \ker \hat{B}$. Legyen f_1, \dots, f_{t_3} bázis $\ker \hat{B}$ -ben. Az incidenciamátrix képterére vonatkozó állítás miatt $f_1, \dots, f_{t_3} \in \text{ran } I$. Nyilván $I|_U$ bijekció U és $\text{ran } I$ között. Ezért $(I|_U)^{-1}f_1, \dots, (I|_U)^{-1}f_{t_3}$ független elemek U -ban. Így

$$\dim \ker \hat{B} = t_3 \leq t_2 - t_1 \leq \dim \ker S - \dim \ker I. \quad \square$$

TÉTEL

$$\delta = c - \ell - \text{rank } S = \dim \ker S - \dim \ker I = \dim \ker \hat{B}$$

A deficiencia nemnegativitása azonnal látszik az új definícióból.

Továbbá az is azonnal látszik, hogy a deficiencia nem függ attól, hogy a linkage class-okon belül hogyan vannak a reakciók.

A $\hat{B} \in \mathbb{R}^{(n+\ell) \times c}$ mátrix jelentése. Vezessünk be ℓ új anyagot: $A_{n+1}, \dots, A_{n+\ell}$. Az r -edik linkage class-ban minden komplexhez adjunk hozzá A_{n+r} -t ($r \in \overline{1, \ell}$). Ekkor az új reakcióhálózatban éppen \hat{B} a komplexek mátrixa.

LINKAGE CLASS DEFICIENCIÁJA 1/6

$$S = [S_1, \dots, S_\ell] \in \mathbb{R}^{n \times (\sum_r m_r)}$$

DEFINÍCIÓ

A $\delta_r = c_r - 1 - \text{rank } S_r$ mennyiséget az r -edik linkage class deficienciájának nevezzük.

A korábbi példában $\text{rank } S_1 = 3$ és $\text{rank } S_2 = 2$. Ezért $\delta_1 = 4 - 1 - 3 = 0$ és $\delta_2 = 3 - 1 - 2 = 0$.

ÁLLÍTÁS

Legyen $r \in \overline{1, \ell}$. Legyen $S_r = \text{ran } S_r$ és

$$S'_r = \text{span}\{B_{.j} - B_{.i} \in \mathbb{R}^n \mid i, j \in C_r\}.$$

Ekkor $S_r = S'_r$ és $\delta_r \geq 0$.

LINKAGE CLASS DEFICIENCIÁJA 2/6

$$I = [I_1, \dots, I_\ell] \in \mathbb{R}^{c \times (\sum_r m_r)}$$
$$\widehat{B} = [\widehat{B}_1, \dots, \widehat{B}_\ell] \in \mathbb{R}^{(n+\ell) \times (\sum_r c_r)}$$

TÉTEL

$$\delta_r = c_r - 1 - \text{rank } S_r = \dim \ker S_r - \dim \ker I_r = \dim \ker \widehat{B}_r$$

BIZONYÍTÁS

Legyen $r \in \overline{1, \ell}$ fix. Ekkor $\ker I_r$ és (C_r, \mathcal{R}_r) incidenciamátrixának magja megegyezik. Hasonlóan, $\ker \widehat{B}_r$ és

$$\begin{bmatrix} B_r \\ 1 \dots 1 \end{bmatrix} \in \mathbb{R}^{(n+1) \times c_r}$$

magja megegyezik. Így a korábbi tétel alkalmazható az r -edik linkage class alkotta reakcióhálózatra. □

LINKAGE CLASS DEFICIENCIÁJA 3/6

ÁLLÍTÁS

$\delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_\ell \leq \delta$, ahol egyenlőség pontosan akkor áll, ha $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{S}_\ell$.

BIZONYÍTÁS

Mivel $\mathcal{S} = [\mathcal{S}_1, \mathcal{S}_2, \dots, \mathcal{S}_\ell]$, így $\text{rank } \mathcal{S} \leq \sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } \mathcal{S}_r$. Tehát

$$\begin{aligned} \sum_{r=1}^{\ell} \delta_r &= \sum_{r=1}^{\ell} (c_r - 1 - \text{rank } \mathcal{S}_r) = \left(\sum_{r=1}^{\ell} c_r \right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} 1 \right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } \mathcal{S}_r \right) = \\ &= c - \ell - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } \mathcal{S}_r \right) \leq c - \ell - \text{rank } \mathcal{S} = \delta. \end{aligned}$$



LINKAGE CLASS DEFICIENCIÁJA 4/6

Alternatív bizonyítás $\text{ran } I = \text{ran } I_1 \oplus \dots \oplus \text{ran } I_\ell$ felhasználásával:

$$\begin{aligned}\sum_{r=1}^{\ell} \delta_r &= \sum_{r=1}^{\ell} (\dim \ker S_r - \dim \ker I_r) = \sum_{r=1}^{\ell} ((m_r - \text{rank } S_r) - (m_r - \text{rank } I_r)) = \\ &= - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } S_r \right) + \text{rank } I \leq - \text{rank } S + \text{rank } I = \\ &= -(m - \dim \ker S) + (m - \dim \ker I) = \delta\end{aligned}$$

Újabb alternatív bizonyítás az állítás “ \leq ” felére:

$$\begin{aligned}\sum_{r=1}^{\ell} \delta_r &= \sum_{r=1}^{\ell} \dim \ker \hat{B}_r = \sum_{r=1}^{\ell} (c_r - \text{rank } \hat{B}_r) = \left(\sum_{r=1}^{\ell} c_r \right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } \hat{B}_r \right) = \\ &= c - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \text{rank } \hat{B}_r \right) \leq c - \text{rank } \hat{B} = \dim \ker \hat{B} = \delta\end{aligned}$$

ÁLLÍTÁS

Jelölje $\widehat{\mathcal{B}} = \text{ran } \widehat{B}$ és $\widehat{\mathcal{B}}_r = \text{ran } \widehat{B}_r$ ($r \in \overline{1, \ell}$). Ekkor az alábbiak ekvivalensek:

(I) $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell,$

(II) $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \oplus \cdots \oplus \mathcal{S}_\ell,$

(III) $\widehat{\mathcal{B}} = \widehat{\mathcal{B}}_1 \oplus \cdots \oplus \widehat{\mathcal{B}}_\ell.$

ÁLLÍTÁS

Tegyük fel, hogy $\delta = 0$. Ekkor $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell.$

$$f^r(x) = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}_r} R_{(i,j)}(x)(B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i})$$

ÁLLÍTÁS

Tegyük fel, hogy $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Legyen $x \in \mathbb{R}^n$. Ekkor $f(x) = 0$ -ból következik, hogy $f^r(x) = 0$ minden $r \in \overline{1, \ell}$.

TARTALOM

- 1 JELÖLÉSEK
- 2 KÉMIAI REAKCIÓRENDSZEREK
- 3 GRÁFELMÉLETI TUDNIVALÓK
- 4 DEFICIENCIA
- 5 REAKCIÓHÁLÓZATOK DINAMIKAI TULAJDONSÁGAI

\mathbb{R}_+^n ÉS $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ POZITÍV INVARIANCIÁJA 1/5

$$\dot{x} = f(x) = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} R_{(i,j)}(x)(B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i}) = S \cdot R(x) = B \cdot I \cdot R(x)$$

DEFINITION

Legyen $K \subseteq \mathbb{R}^n$. A K halmazt pozitívan invariánsnak nevezzük, ha $\phi(t; \xi) \in K$ minden $\xi \in K$ és minden $t \in J_+(\xi)$ esetén.

\mathbb{R}_+^n ÉS $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ POZITÍV INVARIANCIÁJA 2/5

$$\begin{aligned} f_s(x) &= \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} R_{(i,j)}(x)(B_{s,j} - B_{s,i}) = \\ &= \underbrace{\sum_{\substack{(i,j) \in \mathcal{R} \\ B_{s,i} > 0}} R_{(i,j)}(x)(B_{s,j} - B_{s,i})}_{\beta_s^+(x)} + \underbrace{\sum_{\substack{(i,j) \in \mathcal{R} \\ B_{s,i} = 0}} R_{(i,j)}(x)B_{s,j}}_{\beta_s^0(x)} \end{aligned}$$

ÁLLÍTÁS

Tegyük fel, hogy $x_s = 0$ valamely $s \in \overline{1, n}$ és $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ esetén. Ekkor $\beta_s^+(x) = 0$ és $f_s(x) = \beta_s^0(x) \geq 0$. Továbbá, $\text{sgn}(f_s(x))$ csak $\text{supp}(x)$ -től függ.

BIZONYÍTÁS

Emlékeztető: $R_{(i,j)}(x) > 0 \Leftrightarrow \text{supp}(B_{\cdot,j}) \subseteq \text{supp}(x)$ minden $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ esetén. □

TÉTEL

Legyen $G : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}$ a második változójában lokálisan Lipschitz folytonos. Legyen $I \subseteq \mathbb{R}$ nyílt intervallum, és legyen $u, v : I \rightarrow \mathbb{R}$ differenciálható függvények. Legyen $[a, b] \subseteq I$ egy kompakt intervallum. Tegyük fel, hogy $u(a) \leq v(a)$ és hogy $\dot{u}(t) - G(t, u(t)) \leq \dot{v}(t) - G(t, v(t))$ minden $t \in [a, b]$ -re. Ekkor $u(t) \leq v(t)$ minden $t \in [a, b]$ -re.

ÁLLÍTÁS

Legyen $\xi \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ és legyen $s \in \overline{1, n}$ olyan, hogy $\xi_s > 0$. Legyen $t^* \in J_+(\xi)$. Tegyük fel, hogy $\phi(t; \xi) \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ minden $t \in [0, t^*]$ -re. Ekkor $\phi_s(t^*; \xi) > 0$.

BIZONYÍTÁS

$$F(t, y) = \begin{cases} f_s(\phi_1(t; \xi), \dots, \phi_{s-1}(t; \xi), y, \phi_{s+1}(t; \xi), \dots, \phi_n(t; \xi)), & \text{if } 0 \leq t \leq t^*, \\ F(0, y), & \text{if } t < 0, \\ F(t^*, y), & \text{if } t^* < t \end{cases}$$

$$\dot{y} = F(t, y), \quad y(0) = \xi_s$$

$$G(t, p) = F(t, p) - F(t, 0)$$

$$\dot{z} = G(t, z), \quad z(0) = \xi_s$$



\mathbb{R}_+^n ÉS $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ POZITÍV INVARIÁNCIÁJA 5/5

KÖVETKEZMÉNY

\mathbb{R}_+^n pozitívan invariáns

KÖVETKEZMÉNY

$\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ pozitívan invariáns

KÖVETKEZMÉNY

Legyen $\xi \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ és legyen $s \in \overline{1, n}$ olyan, hogy $\xi_s > 0$. Ekkor $\phi_s(t; \xi) > 0$ minden $t \in J_+(\xi)$ -re.

Pozitív koncentráció nem válhat nullává véges idő alatt!

SZTÖCHIOMETRIAI OSZTÁLYOK

Emlékeztető: $S \in \mathbb{R}^{n \times m}$ a sztöchiometriai mátrix, $S = \text{ran } S$ a sztöchiometriai osztály.

DEFINÍCIÓ

Legyen $p \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$. A $\mathcal{P} = (p + S) \cap \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ halmazt sztöchiometriai osztálynak nevezzük. Egy \mathcal{P} sztöchiometriai osztályt pozitívnak nevezünk, ha $\mathcal{P} \cap \mathbb{R}_+^n \neq \emptyset$.

$$\phi(t^*; \xi) - \xi = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} \int_0^{t^*} R_{(i,j)}(\phi(\tau; \xi)) d\tau (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i})$$

ÁLLÍTÁS

A sztöchiometriai osztályok pozitívan invariánsak.

Vegyük észre, hogy vagy az összes sztöchiometriai osztály korlátos, vagy egyik sem. A korlátos esetben nem fordulhat elő véges felrobbanási idő!

POZITÍVAN INVARIÁNS KÚPOK $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ HATÁRÁN 1/8

Legyen $H \subseteq \overline{1, n}$. Jelölje $H^c = \overline{1, n} \setminus H$.

$$F_H = \{x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \mid x_s = 0 \Leftrightarrow s \in H\}$$

$$\text{cl}(F_H) = \{x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \mid x_s = 0 \Leftarrow s \in H\}$$

Legyen $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$. Ekkor

$$x \in F_H \Leftrightarrow \text{supp}(x) = H^c$$

$$x \in \text{cl}(F_H) \Leftrightarrow \text{supp}(x) \subseteq H^c$$

POZITÍVAN INVARIÁNS KÚPOK $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ HATÁRÁN 2/8

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$. Ekkor F_H pontosan akkor pozitívan invariáns, ha $f_s(x) = 0$ minden $s \in H$ és minden $x \in F_H$ esetén.

BIZONYÍTÁS

Ha F_H pozitívan invariáns, akkor könnyen látható, hogy $f_s(x) = 0$ minden $s \in H$ és minden $x \in F_H$ esetén.

A másik irány nehezebb. Azon múlik, hogy a megoldás egyértelmű. Részletek a szakdolgozatban. □

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$, $x \in F_H$ és $s \in H$. Ekkor $f_s(x) = 0$ pontosan akkor, ha $(i, j) \in \mathcal{R}$, $B_{s,i} = 0$ és $B_{s,j} > 0$ fennállása esetén $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \not\subseteq H^c$.

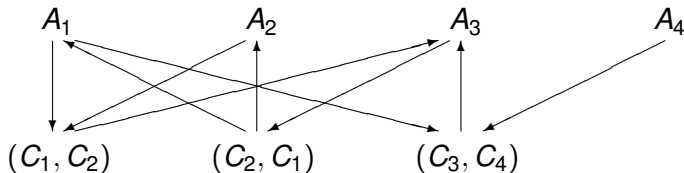
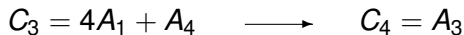
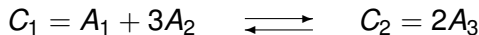
POZITÍVAN INVARIÁNS KÚPOK $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ HATÁRÁN 3/8

DEFINÍCIÓ

Legyen

$$\mathcal{E} = \{(s, (i, j)) \in \mathcal{A} \times \mathcal{R} \mid B_{s,i} > 0\} \cup \{((i, j), s) \in \mathcal{R} \times \mathcal{A} \mid B_{s,j} > 0\}.$$

Az $(\mathcal{A} \cup \mathcal{R}, \mathcal{E})$ páros gráfot *anyagok-reakciók gráfnak* nevezzük.



POZITÍVAN INVARIÁNS KÚPOK $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ HATÁRÁN 4/8

DEFINÍCIÓ

A (C_i, C_j) reakciót *input reakciónak* nevezzük az A_s anyagra vonatkozóan, ha $((i, j), s) \in \mathcal{E}$. A (C_i, C_j) reakciót *output reakciónak* nevezzük az A_s anyagra vonatkozóan, ha $(s, (i, j)) \in \mathcal{E}$.

$$\mathcal{R}_H^I = \{(i, j) \in \mathcal{R} \mid \text{létezik olyan } s \in H, \text{ amire } \underbrace{((i, j), s) \in \mathcal{E}}_{\Leftrightarrow B_{s,j} > 0}\}$$

$$\mathcal{R}_H^O = \{(i, j) \in \mathcal{R} \mid \text{létezik olyan } s \in H, \text{ amire } \underbrace{(s, (i, j)) \in \mathcal{E}}_{\Leftrightarrow B_{s,i} > 0}\}$$

DEFINÍCIÓ

A $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$ halmazt *szifonnak* nevezzük, ha $\mathcal{R}_H^I \subseteq \mathcal{R}_H^O$.

$\{A_4\}$, $\{A_1, A_3\}$, $\{A_1, A_2, A_3\}$, $\{A_1, A_3, A_4\}$, $\{A_2, A_3, A_4\}$ és $\{A_1, A_2, A_3, A_4\}$

TÉTEL

Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$. Jelölje H^c a $\overline{1, n} \setminus H$ halmazt. Ekkor az alábbiak ekvivalensek:

- (I) H szifon,
- (II) F_H pozitívan invariáns,
- (III) $\text{cl}(F_H)$ pozitívan invariáns,
- (IV) $f_s(x) = 0$ minden $s \in H$ és minden $x \in F_H$ esetén,
- (V) $f_s(x) = 0$ minden $s \in H$ és minden $x \in \text{cl}(F_H)$ esetén,
- (VI) létezik $x \in F_H$, hogy $f_s(x) = 0$ minden $s \in H$ esetén,
- (VII) minden $s \in H$ esetén $(i, j) \in \mathcal{R}$, $B_{s,i} = 0$ és $B_{s,j} > 0$ implikálja, hogy $\text{supp}(B_{\cdot, j}) \not\subseteq H^c$.

BIZONYÍTÁS

(v) \Rightarrow (iv) nyilvánvaló; (iv) \Rightarrow (v) f folytonossága miatt.

(iv) \Leftrightarrow (vii) korábbi állítás.

(iv) \Rightarrow (vi) nyilvánvaló; (vi) \Rightarrow (vii) korábbi állítás.

(ii) \Rightarrow (iii) korábbi állítás miatt; (iii) \Rightarrow (ii) amiatt, hogy pozitív anyagkoncentráció nem válhat nullává véges idő alatt.

(ii) \Leftrightarrow (iv) a korábbi fő állítás miatt.

Tegyük fel, hogy (vii) teljesül. Legyen $(i, j) \in \mathcal{R}_H^I$. Legyen $s \in H$ olyan, hogy $B_{s,j} > 0$. Ha $B_{s,i} > 0$, akkor $(i, j) \in \mathcal{R}_H^O$. Ha $B_{s,i} = 0$, akkor (vii) miatt létezik $s' \in H$, amire $B_{s',i} > 0$. Így $(i, j) \in \mathcal{R}_H^O$.

Tegyük fel, hogy $\mathcal{R}_H^I \subseteq \mathcal{R}_H^O$. Legyen $s \in H$ és $(i, j) \in \mathcal{R}$, amire $B_{s,i} = 0$ és $B_{s,j} > 0$. Ekkor $(i, j) \in \mathcal{R}_H^I$. A feltétel miatt $(i, j) \in \mathcal{R}_H^O$. Emiatt létezik $s' \in H$, amire $B_{s',i} > 0$. Következésképpen $s' \in \text{supp}(B_{\cdot, j})$ és $s' \notin H^c$. \square

POZITÍVAN INVARIÁNS KÚPOK $\mathbb{R}_{\geq 0}^n$ HATÁRÁN 7/8

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$. Legyen $\xi \in F_H$. Ekkor létezik $H' \subseteq H$ úgy, hogy $\phi(t; \xi) \in F_{H'}$ minden $t \in J_+(\xi)$. Továbbá, $F_{H'}$ pozitívan invariáns.

BIZONYÍTÁS

Legyen $s \in \overline{1, n}$ esetén

$$t_s^* = \min \{ \inf \{ t \in J_{\geq 0}(\xi) \mid \phi_s(t; \xi) > 0 \}, \sup J(\xi) \}.$$

Ekkor $t_s^* \geq 0$ minden $s \in \overline{1, n}$ esetén. Legyen $H' = \{s \in \overline{1, n} \mid t_s^* > 0\}$. Ekkor $H' \subseteq H$.

Elég megmutatni, hogy $t_s^* = \sup J(\xi)$ minden $s \in H'$. Tegyük fel indirekt, hogy létezik $s \in H'$, amire $t_s^* < \sup J(\xi)$. Legyen

$$t^* = \min \{ t_s^* \mid s \in H' \text{ and } t_s^* < \sup J(\xi) \}.$$

BIZONYÍTÁS

Ekkor $t^ > 0$ és $\text{supp}(\phi(t; \xi)) = (H')^c$ minden $t \in (0, t^*)$ -re. Ha megmutatjuk, hogy $F_{H'}$ pozitívan invariáns, akkor kapjuk az ellentmondást. Részletek a szakdolgozatban.*

$F_{H'}$ pozitív invarianciája ugyanezzel a technikával adódik, kivéve hogy t^ -t ilyenkor $\sup J(\xi)$ -nek definiáljuk. □*

ÁLLÍTÁS

Az előző állításban H' már H által meg van határozva (azaz H' megegyezik minden $\xi \in F_H$ esetén).

Algoritmus is adható H' megtalálására. Az állítás bizonyítása és az algoritmus a szakdolgozatban.

BELSŐ EGYENSÚLYI PONTOK 1/13

$E = \{x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \mid f(x) = 0\}$ egyensúlyi pontok

$E_+ = \{x \in \mathbb{R}_+^n \mid f(x) = 0\}$ belső egyensúlyi pontok

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy reakciórendszert. Tegyük fel, hogy $\delta = 0$ és legyen $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$. Ekkor $x \in E \Leftrightarrow R(x) \in \ker l$.

DEFINÍCIÓ

Ha $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$ minden komponense erősen összefüggő, akkor azt mondjuk, hogy a reakcióhálózat gyengén megfordítható.

TÉTEL

$\delta = 0, E_+ \neq \emptyset \Rightarrow$ a reakcióhálózat gyengén megfordítható.

TÉTEL

Tekintsünk egy zéró deficienciájú, tömeghatás elvű rendszert. Ekkor $E_+ \neq \emptyset \Leftrightarrow$ a reakcióhálózat gyengén megfordítható.

BIZONYÍTÁS

Tegyük fel, hogy a reakcióhálózat gyengén megfordítható. Legyen $x \in \mathbb{R}_+^n$. Definiáljuk az $y : \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{R}_+$ függvényt

$$y(i, j) = \kappa_{(i, j)} \prod_{s=1}^n x_s^{B_{s, i}}$$

módon. Meg kell mutatni, hogy létezik olyan $x \in \mathbb{R}_+^n$, amire y pozitív áram és

$$\frac{y(i, j_1)}{\kappa_{(i, j_1)}} = \frac{y(i, j_2)}{\kappa_{(i, j_2)}}.$$

BIZONYÍTÁS

Pontosan az ilyen áramokat vizsgáltuk a gráfelméleti részben! Legyen $y^* : \mathcal{R} \rightarrow \mathbb{R}_+$ olyan áram, ami teljesíti a κ -s feltételeket. Kell $\alpha \in \mathbb{R}_+^\ell$ és $x \in \mathbb{R}_+^n$, hogy

$$\sum_{r=1}^{\ell} \alpha_r y_r^*(i, j) = \kappa_{(i, j)} \prod_{s=1}^n x_s^{B_{s, i}}$$

minden $(i, j) \in \mathcal{R}$ esetén. Innentől y^* és a κ -k fixek, α és x keresendő. Van m darab egyenletünk, de abból az egy csúcsból induló élekhez tartozó egyenletek megegyeznek! Az ilyenekből csak 1-et hagyjunk meg, ezzel minden csúcsban 1 egyenletünk lesz. Legyen $p : \mathcal{C} \rightarrow \mathcal{R}$ olyan injekció, hogy $p(i)$ töve i minden $i \in \mathcal{C}$ esetén. Legyen

$$\underline{y}_i^* = y^*(p(i)) / \kappa_{p(i)}$$

$i \in \mathcal{C}$ -re. Tehát $\underline{y}^* \in \mathbb{R}_+^{\mathcal{C}}$.

BIZONYÍTÁS

Jelölje $\underline{y}^{*r} \in \mathbb{R}_+^{C_r}$ az $\underline{y}^* \in \mathbb{R}_+^C$ -nak az r -edik linkage classhoz tartozó koordinátáiból álló vektort.

$$\begin{bmatrix} \log^{C_1}(\alpha_1 \underline{y}^{*1}) \\ \vdots \\ \log^{C_\ell}(\alpha_\ell \underline{y}^{*\ell}) \end{bmatrix} = B^T \cdot \log^n(x)$$

$$\log^C(\underline{y}^*) = \begin{bmatrix} \log^{C_1}(\underline{y}^{*1}) \\ \vdots \\ \log^{C_\ell}(\underline{y}^{*\ell}) \end{bmatrix} = \hat{B}^T \cdot \begin{bmatrix} \log^n(x) \\ -\log^\ell(\alpha) \end{bmatrix}$$



ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megforítható, zéró deficienciájú tömeghatás kinetikájú rendszert. Legyen $x^1, x^2 \in E_+$. Ekkor $\log^n(x^2) - \log^n(x^1) \in \mathcal{S}^\perp$.

BIZONYÍTÁS

Létezik $\alpha^1, \alpha^2 \in \mathbb{R}_+^\ell$, amire

$$\widehat{B}^T \cdot \begin{bmatrix} \log^n(x^1) \\ -\log^\ell(\alpha^1) \end{bmatrix} = \widehat{B}^T \cdot \begin{bmatrix} \log^n(x^2) \\ -\log^\ell(\alpha^2) \end{bmatrix}.$$

Ha $i \in \overline{1, c}$ és a C_i komplex az r -edik linkage classban van, akkor

$$\log(\alpha_r^2) - \log(\alpha_r^1) = \langle B_{\cdot, j}, \log^n(x^2) - \log^n(x^1) \rangle.$$

Ha $(i, j) \in \mathcal{R}$, akkor $\langle B_{\cdot, j} - B_{\cdot, i}, \log^n(x^2) - \log^n(x^1) \rangle = 0$. □

TÉTEL

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Ekkor $E_+ \neq \emptyset$. Továbbá, ha $x^ \in E_+$, akkor*

$$E_+ \subseteq \{x \in \mathbb{R}_+^n \mid \log^n(x) - \log^n(x^*) \in \mathcal{S}^\perp\}.$$

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy tömeghatás kinetikájú rendszert, amire $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Tegyük fel, hogy $E_+ \neq \emptyset$. Rögzítsük $x^ \in E_+$ -et. Ekkor*

$$E_+ \supseteq \{x \in \mathbb{R}_+^n \mid \log^n(x) - \log^n(x^*) \in \mathcal{S}^\perp\}.$$

BIZONYÍTÁS

Legyen $x \in \mathbb{R}_+^n$, amire $\log^n(x) - \log^n(x^*) \in \mathcal{S}^\perp$. Legyen $i \in \overline{1, c}$ és definiáljuk a $\pi_i : \mathbb{R}_{\geq 0}^n \times \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ függvényt

$$\pi_i(x, y) = \prod_{s=1}^n \left(\frac{x_s}{y_s} \right)^{B_{s,i}}$$

módon. Legyen $(i, j) \in \mathcal{R}$. Ekkor $\langle B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i}, \log^n(x) - \log^n(x^*) \rangle = 0$. Utóbbi a $\pi_i(x, x^*) = \pi_j(x, x^*)$ alakban írható. Eszerint

$\pi_i(x, x^*) = \pi_j(x, x^*)$ minden $i, j \in \mathcal{C}_r$ ($r \in \overline{1, \ell}$). Jelölje π^r ezt a közös értéket.

BIZONYÍTÁS

$$\begin{aligned}
 f(x) &= \sum_{r=1}^{\ell} f^r(x) = \sum_{r=1}^{\ell} \left(\sum_{(i,j) \in \mathcal{R}_r} \kappa_{(i,j)} \prod_{s=1}^n x_s^{B_{s,i}} (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i}) \right) = \\
 &= \sum_{r=1}^{\ell} \left(\sum_{(i,j) \in \mathcal{R}_r} \kappa_{(i,j)} \left(\prod_{s=1}^n (x_s^*)^{B_{s,i}} \right) \pi_i(x, x^*) (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i}) \right) = \sum_{r=1}^{\ell} \pi^r f^r(x^*)
 \end{aligned}$$

□

TÉTEL

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_{\ell}$. Legyen $x^ \in E_+$. Ekkor*

$$E_+ = \{x \in \mathbb{R}_+^n \mid \log^n(x) - \log^n(x^*) \in \mathcal{S}^{\perp}\}.$$

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Ekkor E_+ C^∞ -diffeomorf $\mathbb{R}^{n-(c-\ell-\delta)}$ -hez. Ezért, E_+ az \mathbb{R}^n tér egy $n - (c - \ell - \delta)$ dimenziós C^∞ differenciálható sokasága, ami ráadásul összefüggő.

BIZONYÍTÁS

Legyen $x^ \in E_+$. Definiáljuk a $\Theta : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}_+^n$ függvényt a $y \mapsto [x_1^* e^{y_1}, \dots, x_n^* e^{y_n}]^T$ hozzárendeléssel. Ekkor Θ egy C^∞ -diffeomorfizmus. Mivel $\dim \mathcal{S} = c - \ell - \delta$, ezért $\dim \mathcal{S}^\perp = n - (c - \ell - \delta)$. Könnyen ellenőrizhető, hogy $\Theta(\mathcal{S}^\perp) = E_+$. \square*

LEMMA

Legyen S a sztöchiometriai altér és $\mathcal{P} = (p + S) \cap \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ egy pozitív sztöchiometriai osztály valamely $p \in \mathbb{R}_+^n$ -re. Ekkor minden $x^* \in \mathbb{R}_+^n$ -re létezik egyetlen $x \in \mathbb{R}_+^n$, amire $x \in \mathcal{P} \cap \mathbb{R}_+^n$ és $\log^n(x) - \log^n(x^*) \in S^\perp$.

BIZONYÍTÁS

Legyen $x^* \in \mathbb{R}_+^n$. Minden $s \in \overline{1, n}$ -re definiáljuk az $L_s : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt $L_s(y) = x_s^* e^y - p_s y$ módon. Ekkor $\{y \in \mathbb{R} \mid L_s(y) \leq v\}$ kompakt minden $v \in \mathbb{R}$ -re. Definiáljuk a $Q : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt a $Q(y) = \sum_{s=1}^n L_s(y_s)$ formulával. Ekkor Q folytonosan differenciálható és $\{y \in \mathbb{R} \mid L_s(y) \leq v\}$ kompakt minden $v \in \mathbb{R}$ -re. Szorítsuk meg Q -t S^\perp -re, és legyen $y^* \in S^\perp$ a minimumhelye. Ekkor

$((\text{grad} Q)(y^*))^T = [x_1^* e^{y_1^*}, \dots, x_n^* e^{y_n^*}]^T - p \in (S^\perp)^\perp = S$. Legyen $x \in \mathbb{R}_+^n$ olyan, hogy $\log^n(x) = y^* + \log^n(x^*)$. Egyértelműség:
 $\sum_{s=1}^n (x_s^1 - x_s^2)(\log(x_s^1) - \log(x_s^2)) = (x^1 - x^2)^T (\log^n(x^1) - \log^n(x^2)) = 0$. □

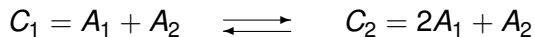
TÉTEL

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Ekkor $|\mathcal{P} \cap E_+| = 1$ minden \mathcal{P} pozitív sztöchiometriai osztályra.

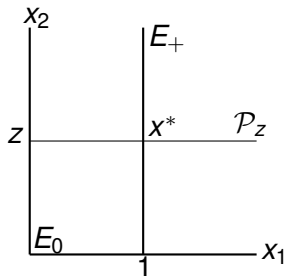
BIZONYÍTÁS

E_+ jellemzése és az előző lemma azonnal adja az állítást. □

BELSŐ EGYENSÚLYI PONTOK 12/13



$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{bmatrix} = x_1 x_2 \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \end{bmatrix} + x_1^2 x_2 \begin{bmatrix} -1 \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (1 - x_1)x_1 x_2 \\ 0 \end{bmatrix}$$



BELSŐ EGYENSÚLYI PONTOK 13/13

Rögzítsük $i \in \overline{1, c}$ -t. Definiáljuk a $q_i : \mathbb{R}_+^n \times \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt a

$$q_i(x, y) = \langle B_{\cdot, i}, \log^n(x) - \log^n(y) \rangle$$

formulával.

Definiáljuk a $\Phi : \mathbb{R}_+^n \times \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ függvényt a

$$\Phi(x, y) = \sum_{(i, j) \in \mathcal{R}} (q_j(x, y) - q_i(x, y))^2$$

formulával.

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Legyen $x^ \in E_+$ és $x \in \mathbb{R}_+^n$. Ekkor $x \in E_+ \Leftrightarrow \Phi(x, x^*) = 0$.*

ÁLLÍTÁS

Legyen $(i, j) \in \mathcal{R}$ és $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ olyan, hogy $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq \text{supp}(x)$. Ekkor $\text{supp}(B_{\cdot, j}) \subseteq \text{supp}(x) \cup \{s \in \overline{1, n} \mid f_s(x) > 0\}$.

ÁLLÍTÁS

Legyen $H \subseteq \overline{1, n}$ olyan, hogy F_H pozitívan invariáns. Legyen $x \in F_H$ és $(i, j) \in \mathcal{R}$. Ekkor $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq \text{supp}(x) \Rightarrow \text{supp}(B_{\cdot, j}) \subseteq \text{supp}(x)$.

Legyen $E_0 = E \setminus E_+$.

HATÁRON LEVŐ EGYENSÚLYI PONTOK 2/

ÁLLÍTÁS

Legyen $H \subseteq \overline{1, n}$ olyan, hogy F_H pozitívan invariáns. Legyen $x \in F_H$. Ekkor, ha létezik irányított út $i \in \mathcal{C}$ és $j \in \mathcal{C}$ között, akkor $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq \text{supp}(x) \Rightarrow \text{supp}(B_{\cdot, j}) \subseteq \text{supp}(x)$. Speciálisan, ha $(\mathcal{C}', \mathcal{R}')$ egy erősen összefüggő részgráfja $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$ -nek, akkor vagy $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq \text{supp}(x)$ minden $i \in \mathcal{C}'$ -re vagy $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \not\subseteq \text{supp}(x)$ minden $i \in \mathcal{C}'$ -re.

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$. Tegyük fel, hogy $F_H \cap E_0 \neq \emptyset$. Ekkor H szifon.

ÁLLÍTÁS

Tegyük fel, hogy B egyik sora sem tűnik el és $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$ erősen összefüggő. Legyen $\emptyset \neq H \subseteq \overline{1, n}$. Ekkor vagy $F_H \cap E_0 = F_H$ vagy $F_H \cap E_0 = \emptyset$.

HATÁRON LEVŐ EGYENSÚLYI PONTOK 3/

Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Jelölje $K = \{x \in \mathbb{R}^n \mid x_s = 0 \Leftrightarrow s \in H\}$.
Definiáljuk a $P : K \rightarrow \mathbb{R}^{\bar{n}}$ lineáris leképezést $(Px)_s = x_s$ ($s \in H^c$)
formulával, ahol $\bar{n} = |H^c|$. (Az $\mathbb{R}^{\bar{n}}$ -beli vektorok koordinátái a H^c
halmaz elemeivel lesznek indexelve.)

KONSTRUKCIÓ

*Legyen $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R}, R)$ egy kémiai reakciórendszer. Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$
szifon. Egy új rendszert konstruálunk, az ahhoz tartozó
mennyiségeket felülvonás jelzi.*

$$\overline{\mathcal{A}} = \{A_s \in \mathcal{A} \mid s \in H^c\}$$

$$\overline{\mathcal{R}} = \{(i, j) \in \mathcal{R} \mid \text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq H^c\}$$

*Ha $\overline{\mathcal{R}} = \emptyset$, akkor $F_H \cap E_0 = F_H$. Csak $\overline{\mathcal{R}} \neq \emptyset$ esetén folytassuk a
konstrukciót.*

$$\overline{\mathcal{C}} = \{i \in \overline{1, c} \mid \text{létezik olyan } (j_1, j_2) \in \overline{\mathcal{R}}, \text{ amire } j_1 = i \text{ vagy } j_2 = i\}$$

KONSTRUKCIÓ

A komplexek mátrixa az új rendszerben: $\bar{B} \in \mathbb{R}^{\bar{n} \times \bar{c}}$, ahol $\bar{B}_{s,i} = B_{s,i}$ ($s \in H^c, i \in \bar{C}$).

Jelölje \bar{x} az új állapotváltozót. Definiáljuk az új sebességfüggvényeket a $\bar{R}_{(i,j)}(\bar{x}) = R_{(i,j)}(P^{-1}\bar{x})$ formulával ($(i,j) \in \bar{\mathcal{R}}, \bar{x} \in \mathbb{R}^{\bar{n}}$). Legyen $\bar{f}(\bar{x}) : \mathbb{R}^{\bar{n}} \rightarrow \mathbb{R}^{\bar{n}}$ a

$$\bar{f}(\bar{x}) = \sum_{(i,j) \in \bar{\mathcal{R}}} \bar{R}_{(i,j)}(\bar{x})(\bar{B}_{\cdot,j} - \bar{B}_{\cdot,i})$$

formulával definiálva. Az új differenciálegyenlet: $\dot{\bar{x}} = \bar{f} \circ \bar{x}$. □

HATÁRON LEVŐ EGYENSÚLYI PONTOK 5/

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Tegyük fel, hogy $\overline{\mathcal{R}} \neq \emptyset$. Legyen $i \in \overline{\mathcal{C}}$. Ekkor $\text{supp}(B_{\cdot, i}) \subseteq H^c$.

Ezért $\bar{f}(\bar{x}) = Pf(P^{-1}\bar{x})$ minden $\bar{x} \in \mathbb{R}_+^{\bar{n}}$ esetén.

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Tegyük fel, hogy $\overline{\mathcal{R}} \neq \emptyset$. Legyen $\xi \in F_H$. Ekkor $\bar{J}(P\xi) \subseteq J(\xi)$, $\bar{J}_{\geq 0}(P\xi) = J_{\geq 0}(\xi)$ és $P^{-1}\bar{\phi}(t; P\xi) = \phi(t; \xi)$ minden $t \in \bar{J}(P\xi)$ -re.

ÁLLÍTÁS

Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Tegyük fel, hogy $\overline{\mathcal{R}} \neq \emptyset$. Ekkor

$$E_0 \cap F_H = \{x \in F_H \mid Px \in \overline{E}_+\}.$$

HATÁRON LEVŐ EGYENSÚLYI PONTOK 6/

$$\bar{\mathcal{S}} = \text{span}\{\bar{B}_{\cdot,j} - \bar{B}_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^{\bar{n}} \mid (i,j) \in \bar{\mathcal{R}}\}$$

Korábbi állítás miatt

$$P^{-1}\bar{\mathcal{S}} = \text{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid (i,j) \in \bar{\mathcal{R}}\}.$$

ÁLLÍTÁS

A gyenge megfordíthatóság öröklődik az új hálózatra. Sőt az új hálózat linkage class-ai az eredeti hálózat linkage class-ai közül kerülnek ki.

Tegyük fel, hogy az eredeti rendszer gyengén megfordítható. Legyen $G = \{r \in \bar{1}, \bar{\ell} \mid \text{supp}(B_{\cdot,i}) \subseteq H^c \text{ minden } i \in \mathcal{C}_r\}$. ($G = \emptyset \Leftrightarrow \bar{\mathcal{R}} = \emptyset$)

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható reakcióhálózatot. Ekkor $\bar{\delta}_r = \delta_r$ minden $r \in G$ -re. Továbbá, ha $\delta = \sum_{r=1}^{\ell} \delta_r$, akkor $\bar{\delta} = \sum_{r \in G} \bar{\delta}_r$.

TÉTEL

Tekintsünk egy rendszert, aminek kinetikája tömeghatás típusú. Tegyük fel, hogy az új rendszer gyengén megfordítható, $\delta_r \leq 1$ és $\sum_r \delta_r = \delta$. Ekkor $F_H \cap E_0 \neq \emptyset$. Sőt, $|(F_H \cap E_0) \cap (p + P^{-1}\bar{S})| = 1$ minden $p \in F_H$ -re. Továbbá, $F_H \cap E_0$ egy $\bar{n} - (\bar{c} - \bar{\ell} - \bar{\delta})$ dimenziós C^∞ differenciálható sokasága \mathbb{R}^n -nek.

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_\ell$. Ekkor E véges sok \mathbb{R}^n -beli C^∞ differenciálható sokaság uniója.

HATÁRON LEVŐ EGYENSÚLYI PONTOK 8/

Legyen $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Legyen $Q : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$ a K -ra való ortogonális projekció.

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás típusú kinetikával ellátott rendszert, amire $\delta = \sum_{r=1}^{\ell} \delta_r$. Tegyük fel, hogy $x \in E$ és $\emptyset \neq H \subsetneq \overline{1, n}$ szifon. Ekkor $Qx \in E_0$.

Definiáljuk a $\Psi : \mathbb{R}_{\geq 0}^n \times \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}_{\geq 0}$ függvényt:

$$\Psi(x, y) = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} (e^{\pi_j(x,y)} - e^{\pi_i(x,y)})^2$$

ÁLLÍTÁS

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \leq 1$ minden $r \in \overline{1, \ell}$ -re és $\delta = \delta_1 + \dots + \delta_{\ell}$. Legyen $x^ \in E_+$ és $x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$. Ekkor $x \in E \Leftrightarrow \Psi(x, x^*) = 0$.*

EGYENSÚLYI PONTOK STABILITÁSA 1/5

Legyen $\mathcal{F} \subseteq \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ pozitívan invariáns halmaza az $\dot{x} = f \circ x$ egyenletnek és $p \in \mathcal{F}$ olyan, hogy $f(p) = 0$.

DEFINÍCIÓ

Azt mondjuk, hogy p az \mathcal{F} -re vonatkozóan stabil, ha $\forall \varepsilon > 0 \exists \eta > 0$, amire $q \in \mathcal{F} \cap B_\eta(p) \Rightarrow |\phi(t; q) - p| < \varepsilon \quad \forall t \geq 0$.

DEFINÍCIÓ

Azt mondjuk, hogy p az \mathcal{F} -re vonatkozóan aszimptotikusan stabil, ha stabil \mathcal{F} -re vonatkozóan és $\exists \eta > 0$, amire $q \in \mathcal{F} \cap B_\eta(p) \Rightarrow \lim_{t \rightarrow \infty} |\phi(t; q) - p| = 0$.

DEFINÍCIÓ

Azt mondjuk, hogy p az \mathcal{F} -re vonatkozóan globálisan aszimptotikusan stabil, ha stabil \mathcal{F} -re vonatkozóan és $\lim_{t \rightarrow \infty} |\phi(t; q) - p| = 0 \quad \forall q \in \mathcal{F}$.

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, zéró deficienciájú, tömeghatás kinetikájú rendszert.

LEMMA

Legyen $x^* \in E_+$. Ekkor létezik olyan folytonos $a : \mathbb{R}_+^n \rightarrow \mathbb{R}_+$ függvény, amire

$$\langle \log^n(x) - \log^n(x^*), f(x) \rangle \leq -\frac{a(x)\Phi(x, x^*)}{4 + \Phi(x, x^*)} \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^n.$$

EGYENSÚLYI PONTOK STABILITÁSA 3/5

Rögzítsük $y \in \mathbb{R}_+$ -t. Definiáljuk a $v_y : \mathbb{R}_{\geq 0} \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt a

$$v_y(z) = \int_y^z \log(\tau) - \log(y) d\tau$$

formulával.

Legyen $x^* \in E_+$. Definiáljuk a $V_{x^*} : \mathbb{R}_{\geq 0}^n \rightarrow \mathbb{R}$ függvényt a

$$V_{x^*}(x) = \sum_{s=1}^n v_{x_s^*}(x_s) = \sum_{s=1}^n \int_{x_s^*}^{x_s} \log(\tau) - \log(x_s^*) d\tau$$

formulával.

LEMMA

- (I) $V_{x^*}(x) > V_{x^*}(x^*) = 0 \quad \forall x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \setminus \{x^*\}$,
- (II) V_{x^*} folytonosan differenciálható \mathbb{R}_+^n -on,
- (III) $(\text{grad } V_{x^*})(x) = (\log^n(x) - \log^n(x^*))^T \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^n$,
- (IV) $\{x \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \mid V_{x^*}(x) \leq q\}$ kompakt $\forall q \in \mathbb{R}$.

EGYENSÚLYI PONTOK STABILITÁSA 4/5

ÁLLÍTÁS

Legyen $\xi \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n \setminus E$. Legyen $x^* \in E_+$. Ekkor $V_{x^*}(\phi(\cdot; \xi)) : J(\xi) \rightarrow \mathbb{R}$ szigorúan monoton csökkenő $J_+(\xi)$ -n.

DEFINÍCIÓ

Ha $J(\xi) \supseteq \mathbb{R}_{\geq 0}$ és létezik $(t_N)_{N=1}^{\infty} \subseteq J(\xi)$ sorozat, amelyre

$$\lim_{N \rightarrow \infty} t_N = \infty \quad \text{és} \quad \lim_{N \rightarrow \infty} \phi(t_N; \xi) = q$$

valamely $q \in \mathbb{R}^n$ esetén, akkor q -t a ξ ω -határpontjának nevezzük. A ξ ω -határpontjait a ξ ω -határhalmazának nevezzük, és $\omega(\xi)$ -vel jelöljük.

TÉTEL

Tegyük fel, hogy $\phi(t; \xi) \in K \quad \forall t \in J_+(\xi)$, ahol $K \subseteq \mathbb{R}^n$ kompakt. Ekkor $J(\xi) \supseteq \mathbb{R}_{\geq 0}$, $\omega(\xi)$ is nemüres, kompakt, összefüggő és pozitívan invariáns. Továbbá, $\lim_{t \rightarrow \infty} \text{dist}(\phi(t; \xi), \omega(\xi)) = 0$.

EGYENSÚLYI PONTOK STABILITÁSA 5/5

TÉTEL

Legyen $\xi \in \mathbb{R}_{\geq 0}^n$. Ekkor $J(\xi) \supseteq \mathbb{R}_{\geq 0}$.

TÉTEL

Legyen $\mathcal{P} = (p + \mathcal{S}) \cap \mathbb{R}_{\geq 0}^n$ egy pozitív sztöchiometriai osztály valamely $p \in \mathbb{R}_+^n$ -re. Legyen $\xi \in \mathcal{P}$. Legyen x^* az egyértelmű belső egyensúlyi pont \mathcal{P} -ben. Ekkor

- (I) vagy $\omega(\xi) = \{x^*\}$ vagy $\omega(\xi) \subseteq E_0 \cap \mathcal{P}$,
- (II) $\lim_{t \rightarrow \infty} \text{dist}(\phi(t; \xi), E \cap \mathcal{P}) = 0$,
- (III) x^* is stabil. Sőt, x^* aszimptotikusan stabil \mathcal{P} -re vonatkozóan,
- (IV) x^* globálisan aszimptotikusan stabil \mathcal{P} -re vonatkozóan
 $\Leftrightarrow \mathcal{P} \cap E_0 = \emptyset$.

TÉTEL

Tekintsünk egy zéró deficienciájú reakciórendszert, ami nem gyengén megfordítható. Ekkor nincs olyan nemtriviális periodikus pálya, ami teljes egészében \mathbb{R}_+^n -ben fekszik.

TÉTEL

Tekintsünk egy zéró deficienciájú, tömeghatás kinetikájú reakciórendszert, ami gyengén megfordítható. Ekkor nincs nemtriviális periodikus pálya.