Kémiai reakciórendszerek kinetikai tulajdonságai

Boros Balázs

ELTE, Matematikai Intézet

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

Tartalom

TARTALOM

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
- $A_{\cdot,j}$ az A mátrix j-edik oszlopa
- $A_{i,\cdot}$ az A mátrix i-edik sora
- $x \in \mathbb{R}^n$ esetén legyen $\mathrm{supp}(x) = \{s \in \overline{1,n} \mid x_s \neq 0\}$

Tartalom

Kémiai anyagok

- $A_1, A_2, \ldots, A_n$ 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

Komplexek 1/2

- az imént említett kémiai anyagok ún. komplexeket alkotnak
- egy komplex megadható úgy, hogy minden egyes anyaghoz hozzárendelünk egy nemnegatív egészet
- jelölje $C_1, C_2, \ldots, C_c$ 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 $C_i = p_1 A_1 + p_2 A_2 + \cdots + p_n A_n$ 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
- matematikailag 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: $\mathcal{A} = \{A_1, \ldots, A_8\}$
- komplexek: $\mathcal{C} = \{C_1, \ldots, C_7\}$, ahol

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

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

- reakciók:

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

- $n = 8, c = 7$ és $m = 9$

Rajz

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

$$
\begin{tikzcd}
A_1 + A_2 \arrow[r, shift left] & A_3 \arrow[l, shift left] \arrow[rr] & & A_4 + A_5 \arrow[r, shift left] & A_6 \arrow[l, shift left] \\
& 2A_1 \arrow[rr] & & A_2 + A_7 \arrow[dl, shift right] & \\
& & A_8 \arrow[ul] \arrow[ur, shift right] & &
\end{tikzcd}
$$

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

Kémiai reakcióhálózat

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.

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

KINETIKA 1/4

Jelölje $x \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ 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* $R_{(i,j)} : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ *függvényt az* (i, j) *reakció egy sebességfüggvényének nevezzük, ha*

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

minden $x \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *esetén.*

Kinetika 2/4

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 $R : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^m$ tetszőleges függvény, melynek a koordinátafüggvényei a reakciókkal vannak indexelve. A $(\mathcal{A}, \mathcal{C}, \mathcal{R}, R)$ négyest kémiai reakciórendszernek nevezzük, ha $R_{(i,j)} : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ 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.

KINETIKA 3/4

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 $\phi(\cdot;\xi) : J(\xi) \to \mathbb{R}^n$ 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 $q : \mathcal{R} \to \overline{1, m}$ 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 sztöichiometriai altérnek nevezzük, és $\mathcal{S}$-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

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*

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

I *mátrixot a* D *incidenciamátrixának nevezzük.*

ÁLLÍTÁS

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

KÖVETKEZMÉNY

rank $I = c - \ell$, *ahol* ℓ *a gráf összefüggő komponenseinek száma.*

Inciednciamátrix 2/2

Az incidenciamátrix blokkdiagonális alakja:

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

Az incidenciamátrix egy másik blokkos alakja:

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

Állítás

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

Áramok 1/7

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

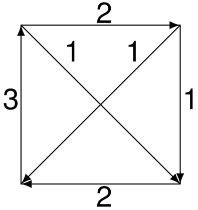
$$\delta_y^{out}(T) = \sum_{(i,j) \in A_{\delta out}(T)} y(i,j)$$

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

Áramok 2/7

Definíció (áram)

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



Állítás

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

Áramok 3/7

Nevezzünk 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.) $\square$

ÁRAMOK 4/7

ÁLLÍTÁS

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

TÉTEL

Legyen $D = (V, A)$ *erősen összefüggő irányított gráf. Legyen* $\kappa : A \to \mathbb{R}_+$ *tetszőleges függvény. Ekkor létezik* $y : A \to \mathbb{R}$ *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 skalárszorosai kiadják az összeset).*

Áramok 5/7

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.*

Áramok 6/7

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.

Áramok 7/7

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. $\square$

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

Tartalom

Észrevétel

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

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

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

Reakcióhálózat deficienciája 1/7

Definíció

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

A korábbi példában $\delta = 7 - 2 - 5 = 0$.
A deficiencia nem függ a dinamikától! Csak a reakcióhálózattól függ!

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

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

Reakcihálózat deficienciája 2/7

Állítás

$\mathcal{S} = \mathcal{S}'$

Bizonyítás

$\mathcal{S} \subseteq \mathcal{S}'$ nyilvánvaló.
Nyilván $\mathcal{S} = \mathrm{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid (i,j) \in \mathcal{R}$ vagy $(j,i) \in \mathcal{R}\}$.
Legyen $i, j \in \mathcal{C}_r$ valamely r-re. Ekkor van $i_0 = i, i_1, \ldots, i_{l-1}, i_l = j$ (nem feltétlenül irányított) út i-ből j-be. Ezért

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

Továbbá

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

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

Állítás

$\delta \geq 0$

Bizonyítás

Kell $\dim \mathcal{S} \leq c - \ell$.
Rögzítsük $i_r \in \mathcal{C}_r$*-t minden* $r \in \overline{1, \ell}$ *esetén.*

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

Megmutatjuk, hogy $\mathcal{S}' = \mathcal{S}''$*. Nyilván* $\mathcal{S}' \supseteq \mathcal{S}''$*. A másik irányhoz legyen* $r \in \overline{1, \ell}$ *fix. Legyen* $i, j \in \mathcal{C}_r$, $i \neq j$*. Ekkor*
$B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} = (B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i_r}) - (B_{\cdot,i} - B_{\cdot,i_r})$*, és így* $\mathcal{S}' \subseteq \mathcal{S}''$*.* $\mathcal{S}''$ *definíciójából*

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

$\square$

Reakcióhálózat deficienciája 4/7

Állítás

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

Bizonyítás

A dimenziótétel és rank $I = c - \ell$ *alapján*

$$\dim \ker S - \dim \ker I = (m - \operatorname{rank} S) - (m - \operatorname{rank} I) =$$
$$= \operatorname{rank} I - \operatorname{rank} S = c - \ell - \operatorname{rank} S$$

$\square$

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

Reakcióhálózat deficienciája 5/7

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

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

Állítás

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

Reakcióhálózat deficienciája 6/7

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* $Ie_{t_1+1}, \dots, Ie_{t_2}$ *egy* $t_2 - t_1$ *elemű független rendszer* ran I*-ben. Látható, hogy* $Ie_{t_1+1}, \dots, Ie_{t_2} \in \ker \widehat{B}$*. Tehát*
$\dim\ker S - \dim\ker I = t_2 - t_1 \le \dim\ker \widehat{B}$.

Megmutatjuk, hogy $\dim\ker S - \dim\ker I \ge \dim\ker \widehat{B}$*. Legyen* $f_1, \dots, f_{t_3}$ *bázis* ker $\widehat{B}$*-ben. Az incidenciamátrix képterére vonatkozó állítás miatt* $f_1, \dots, f_{t_3} \in$ ran I*. Nyilván* $I|_U$ *bijekció* U *és* ran I *között. Ezért* $(I|_U)^{-1} f_1, \dots, (I|_U)^{-1} f_{t_3}$ *független elemek* U*-ban. Így*
$\dim\ker \widehat{B} = t_3 \le t_2 - t_1 \le \dim\ker S - \dim\ker I$. □

Reakcióhálózat deficienciája 7/7

Tétel

$\delta = c - \ell - \operatorname{rank} S = \dim \ker S - \dim \ker I = \dim \ker \widehat{B}$

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 $\widehat{B} \in \mathbb{R}^{(n+\ell)\times c}$ mátrix jelentése. Vezessünk be ℓ új anyagot: $A_{n+1}, \ldots, A_{n+\ell}$. Az r-edik linkage class-ban minden komplexhez adjunk hozzá A_{n+r}-t ($r \in \overline{1, \ell}$). Ekkor az új reakcióhálózatban éppen $\widehat{B}$ 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 $\delta_r = c_r - 1 - \operatorname{rank} S_r$ mennyiséget az r-edik linkage class deficienciájának nevezzük.

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

Állítás

Legyen $r \in \overline{1, \ell}$. Legyen $\mathcal{S}_r = \operatorname{ran} S_r$ és

$$\mathcal{S}'_r = \operatorname{span}\{B_{\cdot,j} - B_{\cdot,i} \in \mathbb{R}^n \mid i, j \in \mathcal{C}_r\}.$$

Ekkor $\mathcal{S}_r = \mathcal{S}'_r$ és $\delta_r \geq 0$.

Linkage class defincienciája 2/6

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

Tétel

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

Bizonyítás

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

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

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

Linkage class deficienciája 3/6

Állítás

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

Bizonyítás

Mivel $S = [S_1, S_2, \ldots, S_\ell]$, *így* $\operatorname{rank} S \le \sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} S_r$. *Tehát*

$$\sum_{r=1}^{\ell} \delta_r = \sum_{r=1}^{\ell} (c_r - 1 - \operatorname{rank} S_r) = \left(\sum_{r=1}^{\ell} c_r\right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} 1\right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} S_r\right) =$$

$$= c - \ell - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} S_r\right) \le c - \ell - \operatorname{rank} S = \delta.$$

$\square$

Linkage class deficienciája 4/6

Alternatív bizonyítás $\operatorname{ran} I = \operatorname{ran} I_1 \oplus \cdots \oplus \operatorname{ran} I_\ell$ felhasználásával:

$$\sum_{r=1}^{\ell} \delta_r = \sum_{r=1}^{\ell} (\dim\ker S_r - \dim\ker I_r) = \sum_{r=1}^{\ell} ((m_r - \operatorname{rank} S_r) - (m_r - \operatorname{rank} I_r)) =$$

$$= -\left(\sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} S_r\right) + \operatorname{rank} I \leq -\operatorname{rank} S + \operatorname{rank} I =$$

$$= -(m - \dim\ker S) + (m - \dim\ker I) = \delta$$

Újabb alternatív bizonyítás az állítás "$\leq$" felére:

$$\sum_{r=1}^{\ell} \delta_r = \sum_{r=1}^{\ell} \dim\ker \widehat{B}_r = \sum_{r=1}^{\ell} (c_r - \operatorname{rank} \widehat{B}_r) = \left(\sum_{r=1}^{\ell} c_r\right) - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} \widehat{B}_r\right) =$$

$$= c - \left(\sum_{r=1}^{\ell} \operatorname{rank} \widehat{B}_r\right) \leq c - \operatorname{rank} \widehat{B} = \dim\ker \widehat{B} = \delta$$

LINKAGE CLASS DEFICIENCIÁJA 5/6

ÁLLÍTÁS

Jelölje $\widehat{\mathcal{B}} = \operatorname{ran}\widehat{B}$ *és* $\widehat{\mathcal{B}}_r = \operatorname{ran}\widehat{B}_r$ $(r \in \overline{1,\ell})$. *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* $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell$.

Linkage class deficienciája 6/6

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

Állítás

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

Tartalom

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

$$f_s(x) = \sum_{(i,j)\in\mathcal{R}} R_{(i,j)}(x)(B_{s,j} - B_{s,i}) =$$

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

ÁLLÍTÁS

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

BIZONYÍTÁS

Emlékeztető: $R_{(i,j)}(x) > 0 \Leftrightarrow \operatorname{supp}(B_{\cdot,i}) \subseteq \operatorname{supp}(x)$ *minden* $x \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *esetén.* $\square$

$\mathbb{R}^n_+$ ÉS $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ POZITÍV INVARIANCIÁJA 3/5

TÉTEL

Legyen $G : \mathbb{R}^2 \to \mathbb{R}$ *a második változójában lokálisan Lipschitz folytonos. Legyen* $I \subseteq \mathbb{R}$ *nyílt intervallum, és legyen* $u, v : I \to \mathbb{R}$ *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 $\xi \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *és legyen* $s \in \overline{1, n}$ *olyan, hogy* $\xi_s > 0$*. Legyen* $t^* \in J_+(\xi)$*. Tegyük fel, hogy* $\phi(t; \xi) \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *minden* $t \in [0, t^*]$*-re. Ekkor* $\phi_s(t^*; \xi) > 0$*.*

$\mathbb{R}^n_+$ ÉS $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ POZITÍV INVARIANCIÁJA 4/5

BIZONYÍTÁS

$$F(t, y) =$$

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

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

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

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

$\square$

$\mathbb{R}^n_+$ ÉS $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ POZITÍV INVARIANCIÁJA 5/5

KÖVETKEZMÉNY

$\mathbb{R}^n_+$ *pozitívan invariáns*

KÖVETKEZMÉNY

$\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *pozitívan invariáns*

KÖVETKEZMÉNY

Legyen $\xi \in \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *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, $\mathcal{S} = \operatorname{ran} S$ a sztöchiometriai osztály.

Definíció

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

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

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!

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

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

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

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

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

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

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. $\square$

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* $\mathrm{supp}(B_{\cdot,i}) \not\subseteq H^c$*.*

Definíció

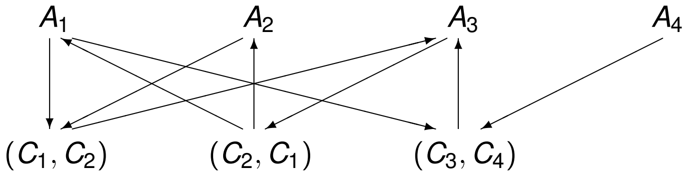
Legyen

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

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

$$C_1 = A_1 + 3A_2 \rightleftharpoons C_2 = 2A_3$$

$$C_3 = 4A_1 + A_4 \longrightarrow C_4 = A_3$$



Pozitívan invariáns kúpok $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ 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 $(s,(i,j)) \in \mathcal{E}$.

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

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

Definíció

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

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

Pozitívan invariáns kúpok $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ határán 5/8

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) $\mathrm{cl}(F_H)$ *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* $x \in \mathrm{cl}(F_H)$ *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* $B_{s,j} > 0$ *implikája, hogy* $\mathrm{supp}(B_{\cdot,i}) \not\subseteq H^c$.

Pozitívan invariáns kúpok $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ határán 6/8

Bizonyítás

(v) ⇒ (iv) nyilvánvaló; (iv) ⇒ (v) f folytonossága miatt.
(iv) ⇔ (vii) korábbi állítás.
(iv) ⇒ (vi) nyilvánvaló; (vi) ⇒ (vii) korábbi állítás.
(ii) ⇒ (iii) korábbi állítás miatt; (iii) ⇒ (ii) amiatt, hogy pozitív anyagkoncentráció nem válhat nullává véges idő alatt.
(ii) ⇔ (iv) a korábbi fő állítás miatt.

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

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

Pozitívan invariáns kúpok $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ 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*

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

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*

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

Pozitívan invariáns kúpok $\mathbb{R}^n_{\geq 0}$ határán 8/8

Bizonyítás

Ekkor $t^* > 0$ *és* $\operatorname{supp}(\phi(t;\xi)) = (H')^c$ *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.* $\square$

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

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

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

Állítás

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

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.*

Belső egyensúlyi pontok 2/13

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 $y : \mathcal{R} \to \mathbb{R}_+$ 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

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

Belső egyensúlyi pontok 3/13

Bizonyítás

Pontosan az ilyen áramokat vizsgáltuk a gráfelméleti részben! Legyen $y^* : \mathcal{R} \to \mathbb{R}_+$ 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 $p : \mathcal{C} \to \mathcal{R}$ 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 $\underline{y}^* \in \mathbb{R}_+^c$.

BIZONYÍTÁS

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

$$\begin{bmatrix} \log^{c_1}(\alpha_1 \underline{y}^{*1}) \\ \vdots \\ \log^{c_\ell}(\alpha_\ell \underline{y}^{*\ell}) \end{bmatrix} = B^T \cdot \log^n(x)$$

$$\log^c(\underline{y}^*) = \begin{bmatrix} \log^{c_1}(\underline{y}^{*1}) \\ \vdots \\ \log^{c_\ell}(\underline{y}^{*\ell}) \end{bmatrix} = \widehat{B}^T \cdot \begin{bmatrix} \log^n(x) \\ -\log^\ell(\alpha) \end{bmatrix}$$

$\square$

Belső egyensúlyi pontok 5/13

Állítás

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, 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*

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

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

Belső egyensúlyi pontok 6/13

Tétel

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

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

Belső egyensúlyi pontok 7/13

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* $\pi_i : \mathbb{R}^n_{\geq 0} \times \mathbb{R}^n_+ \to \mathbb{R}_{\geq 0}$ *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.*

Belső egyensúlyi pontok 8/13

Bizonyítás

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

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

$\square$

Tétel

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

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

Belső egyensúlyi pontok 9/13

Állítás

Tekintsünk egy gyengén megfordítható, tömeghatás kinetikájú rendszert. Tegyük fel, hogy $\delta_r \le 1$ *minden* $r \in \overline{1,\ell}$*-re és* $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell$*. 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* $\Theta : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n_+$ *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* $\Theta(\mathcal{S}^\perp) = E_+$*.* $\square$

Belső egyensúlyi pontok 10/13

Lemma

Legyen $\mathcal{S}$ a sztöchiometriai altér és $\mathcal{P} = (p + \mathcal{S}) \cap \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ egy pozitív sztöchimetriai 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 $\log^n(x) - \log^n(x^*) \in \mathcal{S}^\perp$.

Bizonyítás

Legyen $x^* \in \mathbb{R}^n_+$. Minden $s \in \overline{1, n}$-re definiáljuk az $L_s : \mathbb{R} \to \mathbb{R}$ 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 $Q : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}$ 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 $\mathcal{S}^\perp$-re, és legyen $y^* \in \mathcal{S}^\perp$ a minimumhelye. Ekkor $((\mathrm{grad}\, Q)(y^*))^T = [x^*_1 e^{y^*_1}, \ldots, x^*_n e^{y^*_n}]^T - p \in (\mathcal{S}^\perp)^\perp = \mathcal{S}$. Legyen $x \in \mathbb{R}^n_+$ olyan, hogy $\log^n(x) = y^* + \log^n(x^*)$. Egyértelműség: $\sum_{s=1}^n (x^1_s - x^2_s)(\log(x^1_s) - \log(x^2_s)) = (x^1 - x^2)^T (\log^n(x^1) - \log^n(x^2)) = 0$. $\square$

Belső egyensúlyi pontok 11/13

Tétel

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

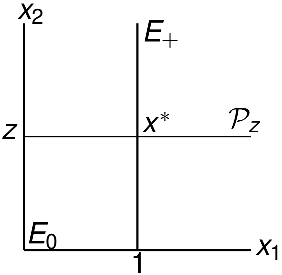
Bizonyítás

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

Belső egyensúlyi pontok 12/13

$$C_1 = A_1 + A_2 \rightleftharpoons C_2 = 2A_1 + A_2$$

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



Belső egyensúlyi pontok 13/13

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

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

formulával.
Definiáljuk a $\Phi : \mathbb{R}^n_+ \times \mathbb{R}^n_+ \to \mathbb{R}_{\geq 0}$ 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 $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell$. Legyen $x^* \in E_+$ és $x \in \mathbb{R}^n_+$. Ekkor $x \in E_+ \Leftrightarrow \Phi(x, x^*) = 0$.

Határon levő egyensúlyi pontok 1/

Állítás

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

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* $\mathrm{supp}(B_{\cdot,i}) \subseteq \mathrm{supp}(x) \Rightarrow \mathrm{supp}(B_{\cdot,j}) \subseteq \mathrm{supp}(x)$.

Legyen $E_0 = E \backslash E_+$.

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* $\mathrm{supp}(B_{.,i}) \subseteq \mathrm{supp}(x) \Rightarrow \mathrm{supp}(B_{.,j}) \subseteq \mathrm{supp}(x)$*. Speciálisan, ha* $(\mathcal{C}', \mathcal{R}')$ *egy erősen összefüggő részgráfja* $(\mathcal{C}, \mathcal{R})$*-nek, akkor vagy* $\mathrm{supp}(B_{.,i}) \subseteq \mathrm{supp}(x)$ *minden* $i \in \mathcal{C}'$*-re vagy* $\mathrm{supp}(B_{.,i}) \nsubseteq \mathrm{supp}(x)$ *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 $K = \{x \in \mathbb{R}^n \mid x_s = 0 \Leftarrow s \in H\}$. Definiáljuk a $P : K \to \mathbb{R}^{\overline{n}}$ lineáris leképezést $(Px)_s = x_s$ $(s \in H^c)$ formulával, ahol $\overline{n} = |H^c|$. (Az $\mathbb{R}^{\overline{n}}$-beli vekrotok 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.

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

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

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

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

Határon levő egyensúlyi pontok 4/

Konstrukció

A komplexek mátrixa az új rendszerben: $\overline{B} \in \mathbb{R}^{\overline{n} \times \overline{c}}$*, ahol* $\overline{B}_{s,i} = B_{s,i}$ $(s \in H^c, i \in \overline{\mathcal{C}})$.
Jelölje $\overline{x}$ *az új állapotváltozót. Definiáljuk az új sebességfüggvényeket a* $\overline{R}_{(i,j)}(\overline{x}) = R_{(i,j)}(P^{-1}\overline{x})$ *formulával* $((i,j) \in \overline{\mathcal{R}}, \overline{x} \in \mathbb{R}^{\overline{n}})$*. Legyen* $\overline{f}(\overline{x}) : \mathbb{R}^{\overline{n}} \to \mathbb{R}^{\overline{n}}$ *a*

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

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

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* $\operatorname{supp}(B_{\cdot,i}) \subseteq H^c$*.*

Ezért $\overline{f}(\overline{x}) = Pf(P^{-1}\overline{x})$ minden $\overline{x} \in \mathbb{R}_+^{\overline{n}}$ 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* $\overline{J}(P\xi) \subseteq J(\xi)$*,* $\overline{J}_{\geq 0}(P\xi) = J_{\geq 0}(\xi)$ *és* $P^{-1}\overline{\phi}(t; P\xi) = \phi(t;\xi)$ *minden* $t \in \overline{J}(P\xi)$*-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/

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

Korábbi állítás miatt

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

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 $G = \{r \in \overline{1,\ell} \mid \operatorname{supp}(B_{\cdot,i}) \subseteq H^c \text{ minden } i \in \mathcal{C}_r\}$. ($G = \emptyset \Leftrightarrow \overline{\mathcal{R}} = \emptyset$)

Állítás

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

Határon levő egyensúlyi pontok 7/

Tétel

Tekintsünk egy renszert, 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,* $|(F_H \cap E_0) \cap (p + P^{-1}\overline{\mathcal{S}})| = 1$ *minden* $p \in F_H$*-re. Továbbá,* $F_H \cap E_0$ *egy* $\overline{n} - (\overline{c} - \overline{\ell} - \overline{\delta})$ *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* $\delta = \delta_1 + \cdots + \delta_\ell$*. 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 $Q : \mathbb{R}^n \to \mathbb{R}^n$ 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 $\Psi : \mathbb{R}^n_{\geq 0} \times \mathbb{R}^n_+ \to \mathbb{R}_{\geq 0}$ függvényt:

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

Állítás

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

Egyensúlyi pontok stabilitása 1/5

Legyen $\mathcal{F} \subseteq \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ 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 $q \in \mathcal{F} \cap B_\eta(p) \Rightarrow |\phi(t;q) - p| < \varepsilon \ \ \forall\, t \geq 0$.

Definíció

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

Definíció

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

Egyensúlyi pontok stabilitása 2/5

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

Lemma

Legyen $x^* \in E_+$. *Ekkor létezik olyan folytonos* $a : \mathbb{R}^n_+ \to \mathbb{R}_+$ *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 $v_y : \mathbb{R}_{\geq 0} \to \mathbb{R}$ függvényt a

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

formulával.

Legyen $x^* \in E_+$. Definiáljuk a $V_{x^*} : \mathbb{R}^n_{\geq 0} \to \mathbb{R}$ 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) $V_{x^*}(x) > V_{x^*}(x^*) = 0 \;\; \forall\, x \in \mathbb{R}^n_{\geq 0} \setminus \{x^*\}$,

(II) V_{x^*} *folytonosan differenciálható* $\mathbb{R}^n_+$*-on,*

(III) $(\operatorname{grad} V_{x^*})(x) = (\log^n(x) - \log^n(x^*))^T \;\; \forall\, x \in \mathbb{R}^n_+$,

(IV) $\{x \in \mathbb{R}^n_{\geq 0} \mid V_{x^*}(x) \leq q\}$ *kompakt* $\forall\, q \in \mathbb{R}$.

EGYENSÚLYI PONTOK STABILITÁSA 4/5

ÁLLÍTÁS

Legyen $\xi \in \mathbb{R}^n_{\geq 0} \setminus E$. *Legyen* $x^* \in E_+$. *Ekkor* $V_{x^*}(\phi(\cdot;\xi)) : J(\xi) \to \mathbb{R}$ *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*

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

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 $\phi(t;\xi) \in K \ \ \forall\, t \in J_+(\xi)$*, 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,* $\lim_{t\to\infty} \mathrm{dist}(\phi(t;\xi), \omega(\xi)) = 0$.

Egyensúlyi pontok stabilitása 5/5

Tétel

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

Tétel

Legyen $\mathcal{P} = (p + \mathcal{S}) \cap \mathbb{R}^n_{\geq 0}$ *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) $\lim_{t\to\infty} \mathrm{dist}(\phi(t;\xi), E \cap \mathcal{P}) = 0$,

(III) x^* *is stabil. Sőt,* x^* *aszimptotikusan stabil* $\mathcal{P}$*-re vonatkozóan,*

(IV) x^* *globálisan aszimptotikusan stabil* $\mathcal{P}$*-re vonatkozóan* $\Leftrightarrow \mathcal{P} \cap E_0 = \emptyset$.

Periodikus megoldások

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.