

## MEGOLDOTT ÉS MEGOLDATLAN FELADATOK AZ OSZCILLÁLÓ REAKCIÓK ELMÉLETÉBEN

PÓTA GYÖRGY

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

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

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

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

### 1. Bevezetés

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

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

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

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

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

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

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

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

## 2. A reakciókinetika differenciálegyenletei

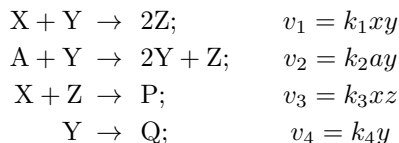
Az állandó hőmérsékletű, nyomású és térfogatú, jól kevert reakciókinetikai rendszereket

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

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

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

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



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

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

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

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

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

### 3. Hány oszcilláló modell van?

#### 3.1. A két változó koncentráció esete

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

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

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

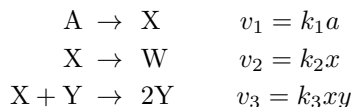
$$a_0, a_2, a_5, b_0, b_2, b_5 \geq 0,$$

továbbá

$$a_3, b_3 \leq 0$$

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

tók különféle részalmazai zérusok. Például az



reakciórendszert leíró differenciálegyenletek – amennyiben A és W koncentrációja állandó –

$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_0 + a_1x + a_4xy \\ \dot{y} &= b_4xy, \end{aligned}$$

ahol

$$a_0 = k_1a > 0, \quad a_1 = -k_2 < 0; \quad a_4 = -k_3 < 0; \quad b_4 = k_3 > 0,$$

a fel nem tüntetett többi tag együtthatója pedig nulla.

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

– a

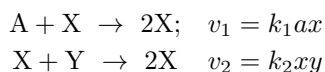
$$\frac{\partial P}{\partial x}(x, y) + \frac{\partial Q}{\partial y}(x, y) = a_1 + 2a_3x + a_4y + b_1 + 2b_3y + b_4x \quad (2)$$

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

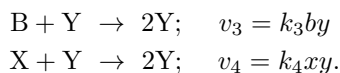
$$\begin{aligned} \dot{x} &= a_0 + a_2y + a_5y^2 \\ \dot{y} &= b_0 + b_2x + b_5x^2 \end{aligned}$$

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

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



és/vagy



Itt az A és B anyagfajták koncentrációja feltevés szerint állandó.

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

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

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

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

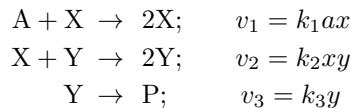
A Dulac-kritérium alapján elegendő egyszerű számolással belátni, hogy ha az  $a_1, a_4, b_1, b_4$  együtthatókon kívül más együttható is különbözik nullától, úgy a pozitív negyedben a

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

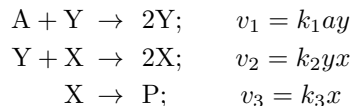
kifejezés előjeltartó (negatív). Ez kizárja pozitív periodikus megoldás létezését. Itt  $P$  és  $Q$  ismét rendre (1) első és második egyenletének jobb oldala. (Az (1) rendszer speciális eseteire nézve lásd az [1, 41, 42, 31] hivatkozásokat.)

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

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



és az



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

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

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

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

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

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

Lotka–Volterra-típusú rendszer

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

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

### 3.2. A három változó koncentráció esete

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

Viszonylag egyszerűen vizsgálható volt azonban az

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

rendszer, amelyre

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

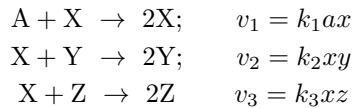
és

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

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

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

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

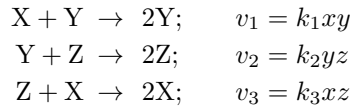


jelenléte szükséges (az  $A$  anyagfajta koncentrációja – azaz  $a$  – állandó). Ez a megállapítás eredetileg Motovának köszönhető [19].

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

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

alakú, amely tartalmazza az



modell

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

### 3.3. Megoldatlan feladatok

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

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

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

#### 4. A szélsőértékek száma

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

##### 4.1. Elsőrendű rendszerek

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

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

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

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

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

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

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

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

#### 4.2. A nemlineáris eset

A zárt alakban előállított megoldás vizsgálatának korlátai sejlenek fel az

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

modell esetében, amelynél az  $a$ ,  $x$  koncentrációkra

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

érvényes. Az  $X$  anyagfajta koncentrációjára tehát

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

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

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

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

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

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

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

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

függvénynek ugyanitt legalább  $Z - 1$  zérushelye van.

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

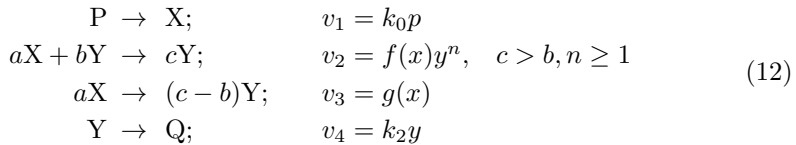
$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= k_0 p_0 e^{-k_0 t} - a f(x(t)) y^n(t) - a g(x(t)) \\ \dot{y}(t) &= (c - b) f(x(t)) y^n(t) + (c - b) g(x(t)) - k_2 y(t) \\ x(0) &= x_0 \\ y(0) &= y_0, \end{aligned} \tag{11}$$

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

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

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

Kémiai szempontból (11) a



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

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

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

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

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

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

### 4.3. Megoldatlan feladatok

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

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

## 5. Köszönetnyilvánítás

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

## Hivatkozások

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

- [6] FEINBERG, M., HORN, F. J. M.: *Dynamics of Open Chemical Systems and the Algebraic Structure of the Underlying Reaction Network*, Chem. Eng. Sci. **29** (1974), 775.
- [7] FIELD, R. J., NOYES, R. M.: *Oscillations in Chemical Systems. IV. Limit Cycle Behavior in a Model of a Real Chemical Reaction*, J. Chem. Phys. **60** (1974), 1877.
- [8] FRANK-KAMENYECIKIJ, D. A., SZALNYIKOV, I. E.: *O vozmoznosztyi avtokolebanyij v gomo-gennoj himicseszkoj szisztymeh pri kvadratycsnom avtokatalize*, Zs. Fiz. Him. **17** (1943), 79.
- [9] GÁSPÁR V., PÓTA GY., TURÁNYI T.: *Reakciókinetika*, in *Modern fizikai kémia* (2013) (Póta György (szerk.)), [http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011\\_0025\\_vegy\\_7/ch02s07.html](http://www.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011_0025_vegy_7/ch02s07.html); felkeresve 2016.07.22
- [10] HALE, J. K., KOCAK, H.: *Dynamics and bifurcations*, Springer, New York (1991), 373.
- [11] HALE, J. K., KOCAK, H.: *Dynamics and bifurcations*, Springer, New York (1991), 266–276.
- [12] HANUSSE, P.: *De l' existence d' un cycle limite dans l' évolution des systemes chimiques ouverts*, C. R. Acad. Sci. Ser. C. **274** (1972), 1245.
- [13] HIRSCH M. W., SMALE S.: *Differential Equations, Dynamical Systems and Linear Algebra*, Academic Press, New York (1974), 258–262.
- [14] KAWCZYNSKI, A. L.: *On the Non-Existence of the Oscillatory Regime in the Chemical Reactions with Two Intermediate Products without Autocatalysis*, Bull. Acad. Polon. Sci. **21** (1973), 839.
- [15] KORDYLEWSKI, W., SCOTT, S. K., TOMLIN, A. S.: *Development of Oscillations in Closed Systems*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **86** (1990), 3365.
- [16] LENTE, G.: *Deterministic Kinetics in Chemistry and Systems Biology*, Springer (2015), 45.
- [17] LOTKA, A. J.: *Contribution to the Theory of of Periodic Reacions*, J. Phys. Chem. **14** (1910), 271.
- [18] LOTKA A. J.: *Undamped Oscillations Derived from the Law of Mass Action*, J. Am. Chem. Soc. **42** (1920), 1595.
- [19] MOTOVA, M. I.: *K voproszú ob usztojcsivosztyi reakcij nyekotorüh prosztyejseh tyipov in Kolebátyelnüe processzú v biologicseszkih i himicseszkih szisztymeh*, Tom 2 (Red.: M. B. Bodrova, R. I. Szelkova, V. V. Skongyin), Rotaprint, Puscsino-Na-Oke (1971), 265–268.
- [20] NEMYTSKII, V. V., STEPANOV, V. V.: *Qualitative theory of differential equations*, Princeton University Press, Princeton (1960).
- [21] NOSZTICZIUS, Z., FARKAS, H., SCHELLY, Z. A.: *Explodator. A new skeleton mechanism for the halate driven chemical oscillators*, J. Chem. Phys. **80** (1984), 6062.
- [22] PÓLYA GY., SZEGŐ G.: *Feladatok és tételek az analízis köréből*, Tankönyvkiadó, Budapest (1981), II. kötet, 57.
- [23] PONTRJAGIN, L. SZ.: *Közönséges differenciálegyenletek*, Typotex, Budapest (2010), 93–102.

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

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

PÓTA GYÖRGY

Debreceni Egyetem, TTK, Fizikai Kémiai Tanszék

4002 Debrecen, Pf. 400

pota.gyorgy@science.unideb.hu

## SOLVED AND UNSOLVED PROBLEMS IN THE THEORY OF OSCILLATORY REACTIONS

GYÖRGY PÓTA

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

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

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

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

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