

IDŐSKÁLA-ANALÍZIS

5.1. Élettartamok és időskálák

Egy anyag *felezési ideje* az az időtartam, ami alatt a koncentrációja a felére csökkenne az anyagot fogyasztó reakciólépések pillanatnyi sebessége alapján számítva. Ez azt jelenti, mintha úgy számolnánk a koncentrációja változását az időben, hogy közben az anyag nem termelődik, és az összes sebességi együttható értéke és a többi anyagfajta koncentrációja is állandó marad. Pontosabban csak azoknak az anyagfajtáknak a koncentrációja kell hogy állandó maradjon, amelyeknek hatása van a vizsgált anyag koncentrációváltozási sebességére. Látható, hogy kivételes eset, amikor a felezési idő alatt valóban éppen a felére csökken egy rendszerben egy anyag koncentrációja.

Az ilyen kivételes esetek éppen a tankönyvekben található szokásos példák. Például az A anyag k sebességi együtthatójú, $A \rightarrow B$ kémiai egyenlettel leírt elsőrendű bomlásánál az anyag koncentrációjának változása az időben, ha a $t=0$ időpontban a koncentrációja a_0 :

$$a(t) = a_0 \exp(-kt) \quad (5.1)$$

Ha $\tau_{1/2}$ idő alatt a koncentráció az eredeti fele, tehát $a_0/2$ lesz, akkor

$$\frac{a_0}{2} = a_0 \exp(-k\tau_{1/2}) \quad (5.2)$$

Mindkét oldalt osztva a_0 -al, majd a két oldal természetes alapú logaritmusát véve $\tau_{1/2}$ kifejezhető:

$$\ln \frac{1}{2} = -\ln 2 = -k\tau_{1/2} \quad (5.3)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (5.4)$$

Elsőrendű bomlás esetén a felezési idő nem függ a kezdeti koncentrációtól, és akkor sem változik, ha nem a $t=0$ időponttól számítjuk.

Az A anyag k' sebességi együtthatójú, $2A \rightarrow B$ kémiai egyenlettel leírt másodrendű bomlásánál az anyag koncentrációjának változása az időben, ha a $t=0$ időpontban a koncentrációja a_0 :

$$\frac{1}{a(t)} = \frac{1}{a_0} + 2k't \quad (5.5)$$

Bevezetve a $k = 2k'$ jelölést, most is könnyen kifejezhető a felezési idő:

$$\frac{1}{a_0/2} = \frac{2}{a_0} = \frac{1}{a_0} + k \tau_{1/2} \quad (5.6)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{k a_0} \quad (5.7)$$

Látható, hogy másodrendű bomlás esetén a felezési idő függ az a_0 pillanatnyi koncentrációtól.

A fenti szokásos tankönyvi példák félrevezetőek, hiszen ezekben az esetekben a kiszámított $\tau_{1/2}$ időtartam elteltével valóban felére csökken az A anyag koncentrációja. Az általános esetben azonban egy anyag koncentrációja csökkenhet, növekedhet, vagy állandó is maradhat, a felezési idejétől függetlenül.

A felezési idő nagyon hasznos a gondolkodás irányítására, ha valóban az a helyzet, hogy egy anyag nem keletkezik a vizsgált rendszerben (vagy nem jut be többé a vizsgált rendszerbe), és a bomlása nem függ a változó körülményektől. Például egy nukleáris baleset során a szabadba kerülhet két veszélyes izotóp, a ^{131}I jódizotóp (felezési ideje 8,05 nap) és a ^{137}Cs céziumizotóp (felezési ideje 30,1 év). Ahhoz, hogy a koncentrációjuk az

eredeténél 2^7 -szer, tehát 128-szor legyen kisebb, a felezési idő hétszeresének kell eltelnie. Ez a jódizotóp esetén 56 nap, míg a céziumizotóp esetén 210 év. Azonnal látható, hogy a jódizotóp okozta probléma néhány hónap után megszűnik, míg a céziumizotóp okozta környezeti probléma évszázadokig fennállhat. A felezési idő közkedveltsége tehát azon alapul, hogy mindenki könnyen el tudja képzelni, hogy egy mennyiség a felére csökken, míg sokkal nagyobb képzelőerő kell annak elképzeléséhez, hogy valami a 2,71828-ed részére csökken.

Nagyon sok dinamikus folyamat olyan, hogy a változás sebessége egyenesen arányos magával a változó mennyiséggel. Ilyenek a reakciókinetikában az elsőrendű reakciók, vagy ilyen a radioaktív anyagok bomlása. Az ilyen folyamatok exponenciális függvényekkel írhatók le, emiatt ezeknél azt érdemes vizsgálni, hogy mennyi idő alatt csökkenhet a mennyiség e -ed részére, ahol e a természetes alapú logaritmus alapszáma (2,71828...).

Egy anyagfajta *élettartama* az az időtartam, amennyi idő alatt a koncentrációja e -ed részére csökkenne az anyagot fogyasztó reakciólépések pillanatnyi sebessége alapján számítva. Ha egy A anyagfajta egyetlen elsőrendű reakcióban fogy, akkor a koncentrációváltozását az $a(t) = a_0 \exp(-kt)$ képlet adja meg. Ha a τ_A időtartamra teljesül, hogy $k\tau_A = 1$, akkor $a(\tau_A) = a_0/e$, tehát ekkor az A anyag kezdeti koncentrációja e -ed részére csökken, és innen az A anyagfajta élettartama $\tau_A = 1/k$. Ha egy anyagfajta csak elsőrendű reakciólépésekben fogy, akkor a koncentrációváltozását az

$a(t) = a_0 \exp\left(-t \sum_j k_j\right)$ képlet adja meg, és emiatt az élettartama a sebességi együtthatók összegének reciproka: $\tau_A = 1/\sum_j k_j$. Így számítható

például a gerjesztett részecskék élettartama fotokémiai rendszerekben (l. [286], 367. oldal).

A légkörben a gyökkoncentrációk kicsik, emiatt két gyökkoncentráció szorzata nagyon kicsi lesz, tehát két gyök reagálásakor lejátszódó reakció sebessége is nagyon kicsi lesz, így az ilyen reakciók a reakciómechanizmusból elhagyhatók. Két molekula viszont légköri

körülményeknél elhanyagolható sebességgel reagál egymással. Ennek következtében két azonos anyagfajta reakcióját tartalmazó ($2A \rightarrow B$ típusú) reakciólépéseket (pl. $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$) nem kell figyelembe venni a légkörkémiái mechanizmusok készítésénél. A légkörkémiában ezért a koncentrációváltozási sebességeket $dY_i/dt = P_i - L_i Y_i$ általános alakban szokás felírni, ahol a P_i termelő és L_i fogyasztó tagok függetlenek Y_i koncentrációjától, de függenek a többi anyagfajta koncentrációjától. A légkörkémiában egy anyagfajta élettartamának szokásos [155] definíciója $\tau_i = 1/L_i$.

Egy tetszőleges kémiai mechanizmusban másodrendű reakciók és esetleg még $2A \rightarrow B$ típusú reakciólépések is vannak, ezért a fenti definíciók nem használhatók. Számítsuk ezért az anyagfajták élettartamát az alábbi módon:

$$\tau_i = -\frac{1}{j_{ii}} \quad (5.8)$$

ahol j_{ii} az adott koncentrációkészletnél számított Jacobi-mátrix főátlójának i -edik eleme. A reakciókinetikai differenciálegyenlet-rendszer szerkezetéből és a Jacobi-mátrix számítási módjából következik, hogy elemi reakciókból álló mechanizmus esetén j_{ii} általában negatív szám tetszőleges koncentrációkészlet esetén, ha az i -edik anyagfajtának van fogyasztó reakciója. Ha nincs fogyasztó reakció, akkor a j_{ii} elem nulla. Csak akkor kaphatunk pozitív elemet a Jacobi-mátrix főátlójában, ha a mechanizmusban pl. $X \rightarrow 2 X$ vagy $2 X \rightarrow 3 X$ típusú, összevont egy lépéses autokatalitikus reakciólépés található. Az (5.8) egyenlettel megadott mennyiség a kinetikai élettartam általánosítása, hiszen tetszőleges mechanizmus esetén számítható, és könnyen belátható, hogy fotokémiai és légkörkémiái rendszerekben az ott alkalmazott élettartam-definícióval azonos [398].

Nézzük meg ezt az állítást két példán! Mint korábban, most is egy anyag koncentrációját a megfelelő dőlt kisbetűvel jelöljük. Legyen az első mechanizmusunk a következő:



A fentiek alapján az A anyag koncentrációváltozása $a(t) = a_0 \exp(-(k_1 + k_2)t)$, tehát az élettartama $\tau_A = 1/(k_1 + k_2)$. A légkörkémiában így írják fel A anyag koncentrációváltozási sebességét:

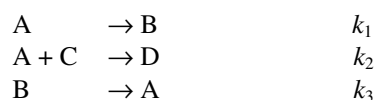
$$d a / d t = P_A - L_A a = 0 - (k_1 + k_2) a \quad (5.9)$$

Aminek alapján az élettartam $\tau_A = 1/L_A = 1/(k_1 + k_2)$. A Jacobi-mátrix megfelelő eleme:

$$j_{AA} = \frac{\partial (d a / d t)}{\partial a} = -(k_1 + k_2) \quad (5.10)$$

Aminek alapján az élettartam ismét $\tau_A = -1/j_{AA} = 1/(k_1 + k_2)$.

Nézzünk most egy olyan mechanizmust, amelyben a vizsgált anyag másodrendű reakcióban is fogy:



Itt a fotokémiai élettartam-számítás, $\tau_A = 1/\sum_j k_j$ már nem alkalmazható. Légkörkémiai jelölésekkel az A anyag koncentrációváltozása:

$$d a / d t = P_A - L_A a = k_3 b - (k_1 + k_2 c) a \quad (5.11)$$

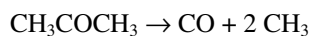
Ennek alapján látható, hogy a légkörkémiai élettartam függ a C anyag pillanatnyi koncentrációjától: $\tau_A = 1/L_A = 1/(k_1 + k_2 c)$. A Jacobi-mátrix megfelelő eleme:

$$j_{AA} = \frac{\partial (da/dt)}{\partial a} = -(k_1 + k_2 c), \quad (5.12)$$

és az ebből számított élettartam $\tau_A = -1/j_{AA} = 1/(k_1 + k_2 c)$.

Az egyes anyagfajtákhoz rendelhető élettartam alapján lehet arra következtetni, hogy mi történik akkor, ha egy anyagfajta koncentrációját gyorsan megváltoztatjuk. Ilyen gyors változást kísérletileg is el lehet érni, például ha előanyagot (prekurzort) adunk egy elegyhez, azt villanófény fotolízissel részben elbontjuk és így a reakció termékeinek koncentrációját hirtelen megnöveljük.

Tételezzük fel, hogy egy szénhidrogén-oxidációs rendszerben az aceton csak nagyon lassan reagál. Ugyancsak lassúak a CO reakciói, de a CH₃ gyökök gyorsan reagálnak. A fentiek alapján ezt úgy is fogalmazhatjuk, hogy a CO élettartama hosszú, míg a CH₃ élettartama rövid ilyen körülmények között. Ez a rendszer vizsgálható úgy, hogy kis koncentrációban acetont adunk a rendszerhez (ez még nem zavarja meg), majd 308 nm hullámhosszú lézervillanással az aceton egy részét pillanatszerűen elbontjuk. A pillanatszerű itt azt jelenti, hogy a lézervillanás néhány ns (10⁻⁹ s) idő alatt lejátszódik, míg a rendszerben a koncentrációváltozások jellemző időskálája 1000 s. Az aceton a következő egyenlet szerint bomlik el:



A rendszerben tehát pillanatszerűen többlet CO és CH₃ jelenik meg. Ennek hatására a CO koncentrációja megugrik, de mivel a CO csak lassan fogy, ezért ez a többlet koncentráció megmarad. A CH₃ esetén a többlet koncentráció megnöveli a CH₃ fogyásának sebességét is, ezért a CH₃ koncentrációja gyorsan vissza fog térni a megzavarás nélküli érték közelébe.

A hosszú élettartamú, úgynevezett *lassú változók* esetén az eredeti és a megváltoztatás utáni trajektória távolsága a koncentráció térben a reakció előrehaladtával közel azonos marad, míg a rövid élettartamú, úgynevezett *gyors változók* esetén a megzavarás után az anyagfajta trajektóriája visszatér az eredeti trajektóriához [184]. Ezt úgy is lehet fogalmazni, hogy a gyors változók értékét teljes mértékben megszabja a lassú változók

értéke, azaz a gyors változók pillanatnyi értéke algebrai függvénye a lassú változók értékének. Ezen a felismerésen alapul minden időskála-analízis alapú modellredukció. Fontos, hogy nincs kapcsolat a koncentrációváltozási sebesség nagysága és a lassú változó – gyors változó szétválasztás között. Az utóbbi besorolás csak a perturbációra adott válasz gyorsaságán alapul. Gyorsan változó koncentráció tartozhat lassú változóhoz és közel állandó koncentráció tartozhat gyors változóhoz.

Nagyon sok matematika- és fizikakönyv (pl. [288]) tartalmazza a következő rendszer elemzését: Egy differenciálegyenlet-rendszerrel leírt dinamikai rendszer stacionárius állapotban van, azaz a változók értéke állandó. Pillanatszerűen megváltoztatjuk a változók értékét és azt vizsgáljuk, hogy azok hogyan fognak változni az időben? A vizsgálat eredménye lehet az, hogy a stacionárius állapot aszimptotikusan stabilis, amikor tetszőleges változtatás után a rendszer előbb-utóbb visszatér a stacionárius állapotba. De lehetséges például az is, hogy a stacionárius pont úgy instabilis, hogy egyes irányokba kitérítve a rendszert az visszatér az eredeti állapotba, míg más irányokba kitérítve ez a visszatérés nem következik be.

A továbbiakban egy bonyolultabb rendszert vizsgálunk, aminek az előbbi a speciális esete. Az általunk vizsgált rendszert a (2.9) közönséges differenciálegyenlet-rendszer írja le. A rendszer nincs stacionárius állapotban, a koncentrációk időben változnak, és pillanatszerűen megváltoztatjuk egy vagy több anyag koncentrációját. A kérdés az, hogy egy tetszőleges kémiai kinetikai rendszer esetén milyen következményekre számíthatunk?

Általános esetben tehát egyszerre több anyagfajta koncentrációját megváltoztatjuk a reakció zajlása közben egy önkényesen megválasztott $t_0 = 0$ időpontban valamilyen $\Delta \mathbf{Y}^0$ vektornak megfelelően:

$$\tilde{\mathbf{Y}}(0) = \mathbf{Y}(0) + \Delta \mathbf{Y}^0 \quad (5.13)$$

Későbbi t időpontokban is felírhatjuk a perturbált rendszer koncentrációit mint az eredeti (nem perturbált) koncentráció és az időben változó perturbációs hatás összegét:

$$\tilde{\mathbf{Y}}(t) = \mathbf{Y}(t) + \Delta \mathbf{Y}(t) \quad (5.14)$$

$\tilde{\mathbf{Y}}(t)$ idő szerinti deriváltja kétféleképpen is számolható. Egyrészt a Taylor-sorfejtésnél elhagyhatjuk a magasabb rendű tagokat:

$$\frac{d\tilde{\mathbf{Y}}}{dt} = \frac{d(\mathbf{Y} + \Delta\mathbf{Y})}{dt} \approx \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) + \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} \Delta\mathbf{Y} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) + \mathbf{J} \Delta\mathbf{Y} \quad (5.15)$$

Az $\mathbf{Y} + \Delta\mathbf{Y}$ összeg deriváltját számolhatjuk a deriváltak összegeként is:

$$\frac{d\tilde{\mathbf{Y}}}{dt} = \frac{d(\mathbf{Y} + \Delta\mathbf{Y})}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) + \frac{d\Delta\mathbf{Y}}{dt} \quad (5.16)$$

Mivel az (5.15) és (5.16) egyenletek bal oldala megegyezik:

$$\frac{d(\Delta\mathbf{Y})}{dt} = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} \Delta\mathbf{Y} = \mathbf{J} \Delta\mathbf{Y} \quad (5.17)$$

Olyan kis időtartamokra, amelyekre a lineáris közelítés érvényes marad, azaz a Jacobi-mátrix változása elhanyagolható (a Jacobi-mátrix $\mathbf{J}_0 = \mathbf{J}(t_0)$ állandó), az (5.17) differenciálegyenlet analitikusan megoldható:

$$\Delta\mathbf{Y}(t) = e^{\mathbf{J}_0 t} \Delta\mathbf{Y}^0 \quad (5.18)$$

Általában azzal találkozunk, hogy az exponenciális függvénynek skaláris argumentuma van. Az exponenciális függvény azonban felírható végtelen sor alakjában, és mivel mátrixokból álló sorok konvergenciáját és mátrixok hatványait lehet értelmezni, ezért az exponenciális függvény hatványsorát lehet mátrixra is alkalmazni, és meg lehet mutatni, hogy az így kapott végtelen sor tetszőleges mátrix esetén konvergens. A mátrixargumentumú exponenciális függvény tehát az exponenciális függvény sorfejtése alapján értelmezhető. A mátrix exponenciális függvényének kiszámításához célszerű a \mathbf{J}_0 mátrixot felbontani a \mathbf{J} Jordan-féle kanonikus alakra [293] egy invertálható \mathbf{P} mátrix segítségével:

$$\mathbf{J}_0 = \mathbf{P} \mathbf{J} \mathbf{P}^{-1}, \quad (5.19)$$

ahonnan

$$e^{\mathbf{J}_0 t} = \mathbf{P} e^{\mathbf{J} t} \mathbf{P}^{-1} \quad (5.20)$$

A \mathbf{J}_0 mátrix sajátérték–sajátvektor felbontása a következő:

$$\mathbf{J}_0 = \mathbf{V} \mathbf{\Lambda} \mathbf{W} \quad (5.21)$$

ahol $\mathbf{\Lambda}$ a sajátértékek diagonális mátrixa ($\mathbf{\Lambda} = \text{diag}(\lambda_1, \dots, \lambda_n)$), \mathbf{V} mátrix tartalmazza a jobboldali sajátvektorokat mint oszlopvektorokat ($\mathbf{V} = [\mathbf{v}_1 \dots \mathbf{v}_n]$) és a $\mathbf{W} = \mathbf{V}^{-1}$ mátrix tartalmazza a baloldali sajátvektorokat mint sorvektorokat ($\mathbf{W} = [\mathbf{w}_1 \dots \mathbf{w}_n]^T$). A sajátértékeknek lehet algebrai és lehet geometriai multiplicitása [293]. A λ sajátérték $a(\lambda)$ algebrai multiplicitása egyenlő a karakterisztikus polinom λ gyökének multiplicitásával. A $g(\lambda)$ geometriai multiplicitás egyenlő a λ -hoz tartozó sajátaltér dimenziójával, tehát a λ -hoz tartozó lineárisan független sajátvektorok számával. Ha a λ többszörös sajátérték esetén $g(\lambda) < a(\lambda)$, akkor λ -t degenerált sajátértéknek nevezzük. Ha a \mathbf{J}_0 mátrix legalább egy sajátértéke degenerált, akkor \mathbf{J}_0 mátrixnak nem létezik (5.21) alakú sajátvektor–sajátérték felbontása.

A \mathbf{J}_0 Jacobi-mátrixnak mindenképpen létezik viszont (5.19) alakú Jordan-felbontása. Ha a Jacobi-mátrix nem diagonalizálható, akkor csak Jordan-felbontással lehet leírni a koncentrációperturbáció hatását [267]. Ilyen előfordulhat akkor, ha egy mechanizmusban több sebességi együttható azonos, ami gyakori például részletes troposzférakémiai modellekben.

Ha a Jacobi-mátrix (5.21) alakban diagonalizálható, akkor egyszerűbb egyenletet kapunk:

$$\Delta \mathbf{Y}(t) = e^{\mathbf{J}_0 t} \Delta \mathbf{Y}^0 = \sum_{l=1}^n e^{\lambda_l t} \mathbf{v}_l (\mathbf{w}_l \Delta \mathbf{Y}^0) = \sum_{l=1}^n e^{\lambda_l t} (\mathbf{v}_l \circ \mathbf{w}_l) \Delta \mathbf{Y}^0 = \sum_{l=1}^n e^{\lambda_l t} \mathbf{P}_l \Delta \mathbf{Y}^0 \quad (5.22)$$

ahol \mathbf{v}_l a jobboldali sajátvektor mátrix l -edik oszlopa, \mathbf{w}_l a baloldali sajátvektor mátrix l -edik sora és a \mathbf{P}_l projektormátrixot a \mathbf{v}_l és \mathbf{w}_l vektorok diadikus szorzatával számítjuk.

Mivel a Jacobi-mátrix általában nem szimmetrikus, ezért a sajátértékei között komplex számok is előfordulhatnak. Az (5.22) függvényt átírva csak skalárváltozójú függvényeket tartalmazó alakra, az egyes anyagfajták koncentrációváltozását exponenciális függvények összege adja meg, ahol az egyes exponenciális függvények kitevőiben a Jacobi-mátrix sajátértékei szerepelnek. A sajátértékek száma megegyezik a változók számával, nincs azonban kölcsönösen egyértelmű megfeleltetés a λ_i sajátértékek és a változók (anyagok koncentrációi) között. Általában tehát nincsen kapcsolat a koncentrációváltoztatás utáni visszatérés sebessége és az egyes anyagfajták (5.8) egyenlettel meghatározott élettartama között.

Ha egyetlen anyagfajta koncentrációját változtatjuk meg Δy_i^0 értékkel úgy, hogy a koncentráció-változtatás elég kicsi legyen ahhoz, hogy rendszer lineárisan reagáljon (tehát hogy a visszatérés sebessége arányos legyen az eltérés nagyságával), és hogy a koncentráció visszatérése alatt a többi anyagfajta koncentrációja csak elhanyagolható mértékben változzon meg, akkor a koncentráció visszatérése a következő exponenciális függvénnyel írható le:

$$\Delta y_i(t) = \Delta y_i^0 e^{j_i t} \quad (5.23)$$

Rövid élettartamú (tehát nagy reaktivitású) anyagok esetén a fenti feltételek gyakran teljesülnek, ezért azok koncentrációja megzavarás után gyorsan visszatér az eredeti értékéhez, a visszatérés egyetlen exponenciális függvénnyel határozható meg, és az exponenciális függvény együtthatója egyértelmű kapcsolatban van (l. (5.8) egyenlet) az anyagfajta élettartamával.

Több anyagfajta koncentrációjának egyidejű változtatása esetén is lehetséges, hogy egyetlen exponenciális függvény írja le a perturbáció utáni koncentrációváltozást, ha megfelelő irányú perturbációt alkalmazunk. A Jacobi-mátrix diagonalizációja szerint:

$$\Lambda = \mathbf{W} \mathbf{J}_0 \mathbf{V} \quad (5.24)$$

ahol \mathbf{W} a baloldali sajátvektorok (sorvektorok) mátrixa és \mathbf{V} a jobboldali sajátvektorok (oszlopvektorok) mátrixa. Ez a felírás ekvivalens a korábbi (5.21) egyenlettel, mert

$$\mathbf{WV}=\mathbf{VW}=\mathbf{I} \text{ és így } \mathbf{J}_0=\mathbf{V}\mathbf{\Lambda}\mathbf{W} \quad (5.25)$$

Ha a változók értékét $\Delta\mathbf{Y}_j^0 = \alpha \mathbf{v}_j$ mennyiséggel megváltoztatjuk, ahol α egy kis skalár, és \mathbf{v}_j a \mathbf{V} mátrix j -edik oszlopa, azaz a j -edik jobboldali sajátvektor, akkor az (5.22) egyenlet alapján a változók eltérését az eredeti értéktől az idő függvényében a következő egyenlet segítségével számolhatjuk:

$$\Delta\mathbf{Y}_j(t) = \Delta\mathbf{Y}_j^0 e^{\lambda_j t} \quad (5.26)$$

A lokális lineáris közelítés szerint tehát a j -edik perturbációs irányból a közeledés vagy távolodás az eredeti trajektóriához képest egyetlen, λ_j paraméterrel jellemzett exponenciális függvénnyel adható meg. A probléma az, hogy mivel a Jacobi-mátrix nem szimmetrikus, ezért λ_j komplex szám is lehet.

Ha λ_j valós szám ($\text{Im}(\lambda_j)=0$), akkor a koncentrációtérben a rendszer perturbáció utáni állapotát megadó pont az eredeti állapothoz tartozó ponttal közel egy irányban mozog, távolságuk pedig egy valós exponenciális függvény szerint változik az időben.

Ha λ_j komplex szám ($\text{Im}(\lambda_j) \neq 0$), akkor a rendszer perturbáció utáni állapotát megadó pont a komplex sajátvektor valós és képzetes részei által kifeszített kétdimenziós térben mozog, ahol az általános esetben $\omega=\text{Im}(\lambda_j)$ körfrekvenciájú (tehát $2\pi/\text{Im}(\lambda_j)$ periódusidejű) ellipszizmozgást végez, amelynek tengelyei az $\exp(\text{Re}(\lambda_j)t)$ függvény szerint változnak az időben.

A perturbált rendszerhez tartozó pont mozgása általános esetben egy logaritmikusan spirálmozgás a perturbálatlan rendszer trajektóriája körül.

Ha λ_j valós, azaz $\lambda_j=\text{Re}(\lambda_j)$, akkor λ_j előjelétől függően a két pont távolsága az idő függvényében monotonon változik, és pedig exponenciálisan csökken ($\lambda_j<0$), nő ($\lambda_j>0$), illetve állandó marad ($\lambda_j=0$).

Ha λ_j komplex szám és valós része ($\text{Re}(\lambda_j)$) negatív, akkor a két pont közötti, egy periódusidőre kiátlagolt távolság az idő függvényében csökken. A közeledés gyorsabb, ha $\text{Re}(\lambda_j)$ kisebb negatív szám, tehát ha $|\text{Re}(\lambda_j)|$ nagyobb. Ha $\text{Re}(\lambda_j)$ értéke zérus, akkor a két pont egy periódusidőre kiátlagolt távolsága állandó marad. Ha $\text{Re}(\lambda_j)$ pozitív, akkor az eredeti és a perturbált rendszer közti, egy periódusidőre kiátlagolt távolság nő, és annál gyorsabban nő az eltérés, minél nagyobb $\text{Re}(\lambda_j)$.

Ha van olyan sajátérték, amelynek a valós része pozitív, akkor pozitív visszacsatolás dominálja a rendszert. Ilyenek reakciókinetikai rendszerekben az autokatalitikus szakaszok. Robbanások esetén például a Jacobi-mátrix legnagyobb sajátértéke pozitív a koncentrációk gyors változása idején, és az összes sajátérték valós része negatív az ezt követő relaxációs periódusban. Az $1/|\text{Re}(\lambda_j)|$ hányadost a dinamikai rendszer j -edik *időskálájának* hívják. Nemlineáris dinamikai rendszerekben az időskálák változnak a változók változásával, tehát az idő előrehaladtával.

Látható tehát, hogy több anyagfajta egyidejű kis koncentrációváltoztatása esetén is rendelkezhet a kémiai kinetikai rendszerhez élettartamok, de ezek az élettartamok általában nem az egyes anyagfajtákhoz, hanem a Jacobi-mátrix jobb oldali sajátvektorai irányának megfelelő anyagfajta-koncentráció kombinációkhoz tartoznak tartoznak, amiket *módusoknak* neveznek. Mivel az $N_S \times N_S$ méretű Jacobi-mátrixnak N_S számú sajátértéke van, ezért a módusok száma azonos a változók számával. Lineáris rendszer esetén (a reakciókinetikában ez azt jelenti, hogy a reakciómechanizmus csak elsőrendű reakciólépésekből áll) a Jacobi-mátrix független a változók értékétől (a koncentrációktól). Nemlineáris rendszer esetén (amilyen a legtöbb kémiai kinetikai rendszer) a Jacobi-mátrix függ a változók értékétől, és így az időskálák is függenek a koncentrációkészlettől. Más szóval, az időskálák csak a koncentrációter egy adott pontjához tartoznak, és helyről helyre változnak.

Az (5.26) egyenlet mutatja, hogy kitüntetett jelentősége van a Jacobi-mátrix jobboldali sajátvektorai irányába eső koncentrációperturbációknak. Emiatt érdemes új koordinátarendszert bevezetnünk, amit a módusok terének fogunk nevezni, és amelynek tengelyeit ezek a sajátvektorok adják meg. A Jacobi-mátrix ismeretében a koncentrációter minden pontjában áttérhetünk a módusok terébe és vissza. A módusok vektorát a következő egyenlettel számíthatjuk:

$$\mathbf{z} = \mathbf{W} \mathbf{Y} \quad (5.27)$$

Tehát az i -edik móduskoordináta értéke:

$$z_i = \mathbf{w}_i \mathbf{Y} \quad (5.28)$$

A módusok vektorának ismeretében megkaphatjuk a koncentrációvektort, illetve egyetlen anyagfajta koncentrációját:

$$\mathbf{Y} = \mathbf{V} \mathbf{z} \quad (5.29)$$

$$y_i = \mathbf{v}_i \mathbf{z} \quad (5.30)$$

A (2.9) kezdetiérték-probléma segítségével számítható a koncentrációk változása az időben. Ehhez hasonló kezdetiérték-problémát fel tudunk írni a módusok időbeni változására is:

$$\frac{d\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{W} \mathbf{f}(\mathbf{V}\mathbf{z}), \quad \mathbf{z}_0 = \mathbf{W} \mathbf{Y}_0 \quad (5.31)$$

Mivel nemlineáris kinetikai egyenletek esetén a Jacobi-mátrix koncentrációfüggő, emiatt a fenti transzformációk is különbözőek a koncentrációter minden pontjában.

Kövessük most egy tetszőleges $\Delta\mathbf{Y}$ koncentrációperturbáció sorsát a módusok terében! A $\Delta\mathbf{Y}$ koncentrációperturbáció az alábbi módon számítható át $\Delta\mathbf{z}$ módusperturbációvá:

$$\Delta\mathbf{z} = \mathbf{W} \Delta\mathbf{Y} \quad (5.32)$$

Lineáris közelítésben $\Delta\mathbf{Y}$ változását az időben az alábbi differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$\frac{d\Delta\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{J}_0 \Delta\mathbf{Y} \quad (5.33)$$

Bővítsük ezt az egyenletet a $\mathbf{VW}=\mathbf{I}$ egységmátrixszal és mindkét oldalt szorozzuk meg balról a \mathbf{W} mátrixszal:

$$\mathbf{W} \frac{d\Delta\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{W} \mathbf{J}_0 \mathbf{V} \mathbf{W} \Delta\mathbf{Y} \quad (5.34)$$

Ez az egyenlet az (5.32) és (5.24) egyenletek alapján az alábbi alakra írható át:

$$\frac{d\Delta\mathbf{z}}{dt} = \mathbf{\Lambda} \Delta\mathbf{z} \quad (5.35)$$

Mivel $\mathbf{\Lambda}$ diagonális mátrix, ezért minden i -re külön teljesül hogy

$$\frac{d\Delta z_i}{dt} = \lambda_i \Delta z_i \quad (5.36)$$

Ha a kezdeti ($t=0$ időponthoz tartozó) perturbáció $\Delta\mathbf{z}^0 = \mathbf{W} \Delta\mathbf{Y}^0$, akkor:

$$\Delta z_i(t) = \Delta z_i^0 e^{\lambda_i t} \quad (5.37)$$

Tehát a módusok terében a módusok értékének perturbációi egymástól függetlenül csengenek le.