

TURÁNYI TAMÁS: REAKCIÓMECHANIZMUSOK VIZSGÁLATA

AKADÉMIAI KIADÓ, BUDAPEST, 2010.

TÓTH JÁNOS

Mi indokolja ennek az ismertetésnek a megjelentetését az *Alkalmazott Matematikai Lapok*ban?

Turányi Tamás vegyész és alkalmazott matematikus hosszú évek óta foglalkozik nagy összetett kémiai reakciók modellezésével, egyszerűsítésével és numerikus vizsgálatával. Az itt szereplő modellek leggyakrabban nemlineáris (sokszor polinomiális) közönséges, ritkábban parciális differenciálegyenletről álló rendszerek. A *nagy* jelző arra utal, hogy az egyenletek száma, vagyis a figyelemmel kísért anyagfajták száma legalább néhány tucat, de esetenként többszáz, sőt több ezer is lehet. Hogyan foghatunk hozzá egy ilyen, matematikusi szemmel elrettentő rendszer vizsgálatához?

A szerző a legfontosabb alapfogalmak és alapproblémák ismertetése (2. *Néhány reakciókinetikai alapismeret*) után a következő megközelítéseket ajánlja.

3. *Reakcióutak* A reakcióutak igen szemléletes heurisztikus módszere Horiutitól [10] és Temkintől (Tyomkin) [17] származik. A könyv néhány ábrája ennek a módszernek a felhasználásával megmutatja egyes elemek átvitelét a különféle anyagfajták között metán-levegő elegyek robbanása közben. A módszer részletes és matematikailag kielégítő tárgyalása nem ismeretes, feltehetőleg az operációkutatás, speciálisan a hálózati folyamatok elmélete nyújtana ehhez alkalmas eszközöket.

4. *Érzékenység- és bizonytalanságanalízis* A közönséges differenciálegyenletek elméletében – az elsőrendű lineáris parciális differenciálegyenletekkel való kapcsolat megvilágítása végett – elő szokott kerülni a *variációs egyenlet*. Ugyanez az egyenlet a műszaki és a reakciókinetikai irodalomban *érzékenységi egyenlet*ként szerepel, ugyanis a megoldások paraméterek szerinti deriváltja úgy is interpretálható, mint a megoldások érzékenysége a paraméterek megváltoztatására, ezért is nevezik őket ezen a tájon *lokális érzékenységeknek* vagy *lokális érzékenységi együtthatóknak*. Mivel meghatározásuk számításgényes feladat, ezért folyamatosan újabb és újabb heurisztikus eljárásokat dolgoznak ki erre a célra. Megjegyzendő, hogy a reakciókinetikán kívüli érzékenységvizsgálattal foglalkozó irodalom jelentős része sokkal egyszerűbb objektumokkal, időtől független megoldásfüggvények paramétertől való függésével foglalkozik.

A bizonytalanságanalízis lényege, hogy a modellek paramétereit valószínűségi változóknak tekintve képesek vagyunk-e valamit mondani a modellek felhasználásával számolt numerikus eredmények eloszlásáról. Ennek a fejezetnek különösen

szép része a reakciósebességi együttható hőmérsékletfüggését leíró Arrhenius-összefüggés paramétereinek bizonytalanságának elemzése.

5. *Időskála-analízis* Itt nem a Stefan Hilger által kezdeményezett [8] és újabban egyre nagyobb érdeklődést kiváltó [5, 19] időskálákon értelmezett dinamikáról van szó, hanem a szinguláris perturbáció klasszikus, Tyihonov-féle elméletének [14, 18, 20] alkalmazásáról. Fizikai folyamatoknál és kémiai reakcióknál ugyanis meglehetősen tipikus, hogy a folyamatok több időskálán zajlanak, egyesek sokkal gyorsabbak a többiekénél. Az ilyen fizikai és kémiai folyamatokat leíró differenciálegyenletek *merevek* és numerikus megoldásuk nehéz. A merev differenciálegyenletek kezelhetlensége speciális numerikus módszerek létrehozását kényszerítette ki, amilyen például Gear módszere [6]. A több, egymástól nagyon különböző időskála léte nemcsak hátrányos: az ilyen folyamatok vizsgálata leegyszerűsíthető azáltal, hogy az egyes időskálákon végbemenő folyamatokat külön kezeljük.

Az egyszerűsítés matematikai alapjáról szól egy fontos speciális esetben (a Michaelis-Menten-reakció esetében) Heineken, Tsuchiya és Aris több mint 40 évvel ezelőtti alapvető, még mindig nem elég széles körben ismert munkája [7]. Mivel a téma általános és matematikailag korrekt tárgyalása várat magára, ezért még napjainkban is lehet közölni meglehetősen naiv cikkeket erről a területről. A terület kvázistacionárius közelítés néven a könyv 6.5. szakaszában újra előkerül.

6. *Reakciómechanizmusok redukciója* A nagy rendszerek egyszerűsítésére irányuló törekvések egyik célja a változók számának csökkentése. A szerző itt nemcsak a szűk értelemben vett változóösszevonás (*lumping*) technikáját ismerteti, ami itt anyagfajták összevonása néven szerepel, hanem számos további hasznosnak bizonyult eljárást is, így a felesleges anyagfajták és reakciólépések elhagyását és a reakciólépések összevonását is.

Szellemes és rendkívül hatékony a *repromodellezés* módszere, ami nem más, mint a kinetikai differenciálegyenlet megoldó operátorának interpolálása polinommal, majd ennek felhasználása a reakciódiffúzió-egyenlet megoldására. Az eljárást parciális differenciálegyenletek megoldására csak az operátorszeletelés módszerével együtt lehet alkalmazni. Ez utóbbit Magyarországon elsősorban Faragó István és munkatársai vizsgálják [2, 11] és alkalmazzák. A repromodellezés módszerével kapott számítások eredményei teljesen meggyőzőek, a közelítések pontosságára és a szükséges gépidőre vonatkozó általános matematikai tárgyalásról nincs tudomásom.

7. *Az érzékenységi függvények hasonlósága* Ez a terület a legjellemzőbb abból a szempontból, hogy matematikus nem merne hozzáfogni, Turányi Tamás és munkatársai viszont bátran alkalmazzák, mint heurisztikus módszert, és például rendkívül érdekes biológiai tanulságokhoz jutnak el. Bonyolult molekuláris biológiai modellekben egyes paraméterek (rendszerint reakciósebességi együtthatók) szerinti érzékenységek hasonlósága azt jelentheti, hogy valamelyik reakciólépés sebességi együtthatójának jelentős megváltozását más reakciólépések sebességi együtthatójának megfelelő megváltoztatásával kompenzálni lehet. Ez a biológiai rendszerek robusztusságának egyik magyarázata lehet.

8. *Programok összetett reakciómechanizmusok vizsgálatára* A könyvben leírt módszerek többségét nem kell beprogramozni, hanem az Internetről számos

program letölthető az eljárások használatához. Áttekintést kapunk az általános programokról, amelyek kinetikai differenciálegyenletek megoldására vagy a folytonos idejű, diszkrét állapotterű sztochasztikus modell (lásd például Rényi cikkét 1953-ból: [15]) szimulálására [16], illetve elemzésére szolgálnak. Az általános matematikai módszerek mellett a szerző – érdeklődésének megfelelően – ismerteti az égési, légkörkémi és biokémi kinetikai modelleket kezelő speciális szimulációs és analízis programokat is.

9. *Összefoglalás* Ez a könyv záró fejezetének címe, de itt a recenzió összegezése következik.

A könyv nem kis részben a szerző, kollégái és tanítványai nemzetközi folyóiratokban megjelent munkáin alapul. Ugyanakkor a könyv több témakör széleskörű áttekintését is tartalmazza és különösen hasznos az elképesztően gazdag (464 tételt tartalmazó) irodalomjegyzék. Az Internet pozitív hatása több helyen is érezhető. A könyv számos számítógépes program honlapjának címét is megadja. A könyvvel kapcsolatos újabb híreket és kiegészítéseket a

<http://garfield.chem.elte.hu/Turanyi/reakciomechanizmusok.html> weboldalon lehet elolvasni, és a könyv néhány kedvcsináló fejezetét is le lehet onnan tölteni.

Igen hasznos a területtel ismerkedő számára, hogy a *Tárgymutató* a kifejezések angol eredetijét is megadja. A könyv tartalomjegyzéke angol nyelven is szerepel, remélhetőleg felkeltve valamely nemzetközi kiadó érdeklődését is.

Ami a formát illeti: a tipográfia megfelelő, a megértéshez jelentősen hozzájáruló ábrák szépek, a képletek persze olyanok, amilyeneket a Word megenged...

Egy kritikai megjegyzés: ha egy ilyen könyv irodalomjegyzékéből Craciun [1], Feinberg [3, 4], Horn és Mincheva [12] neve hiányzik (csak Volpert képviseli a formális reakciókinetika matematikai elméletét), akkor helyesebb lett volna címként ezt adni: *Reakciómechanizmusok számítógépes vizsgálata*, mert a legnagyobb hangsúly a számítógépes módszerekre esik.

A mű a szerző szándéka szerint segítséget kíván nyújtani egyetemi hallgatóknak, illetve a területtel ismerkedni kívánó kutatóknak. Ezen feladatainak a könyv kiválóan megfelel. A jelen ismertetést olvasó alkalmazott matematikusok számára azonban a fentiekből az is kiderülhetett, hogy a reakciókinetikai alkalmazások területén nem kevesebb és nem könnyebb feladatok várnak a – statisztikával, analízissel, numerikus matematikával foglalkozó – matematikusokra (is), mint a rozsomákok vándorlásának területén [13], és talán ezeknek a feladatoknak a megoldása még némi (egyéni anyagi és közérdekű környezetvédelmi) haszonnal is járhat.

Hivatkozások

- [1] CRACIUN, M., FEINBERG, M.: *Multiple equilibria in complex chemical reaction networks. II. The species-reaction graph*. SIAM J. Appl. Math. **66**, (4) (2006) 1321–1338.
- [2] FARAGÓ, I., HAVASI, Á.: *Consistency analysis of operator splitting methods for C_0 -semigroups*. Semigroup Forum **74**, (2007) 125–139.

- [3] FEINBERG, M.: *Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors: I. The deficiency zero and deficiency one theorems*. Chem. Eng. Sci. **42**, (10) (1988) 2229–2268.
- [4] FEINBERG, M.: *Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors: II. Multiple steady states for networks of deficiency one*. Chem. Eng. Sci. **43**, (1) (1988) 1–25.
- [5] GARAY, B. M., VÁRDAI, J.: *Interpolation of dynamic equations on time scales*. J. Difference Eq. Appl. **13**, (8–9) (2007) 847–854.
- [6] GEAR, C. W.: *The automatic integration of ordinary differential equations*. Communications of the ACM **14**, (3) (1971) 176–179.
- [7] HEINEKEN, F. G., TSUCHIYA, H. M., ARIS, R.: *On the mathematical status of the pseudo-steady state hypothesis of biochemical kinetics*. Math. Biosci. **1**, (1) (1967) 95–113.
- [8] HILGER, S.: „*Ein Maßkettenkalkül mit Anwendung auf Zentrumsmannigfaltigkeiten*“, Thesis, Universität Würzburg, (1998).
- [9] Honlap a szinguláris perturbációról és alkalmazásairól:
<http://www.ima.umn.edu/~milik/singdir.html#apl:chem>
- [10] HORIUTI, J.: *Theory of reaction rates as based on the stoichiometric number concept*. Annals of the New York Academy of Sciences **213**, (1973) 5–30.
- [11] LADICS, T.: *The analysis of the splitting error for advection-reaction problems in air pollution models*. Időjárás – (Quarterly Journal of the Hungarian Meteorological Service) **109**, (3) (2005) 173–188.
- [12] MINCHEVA, M., SIEGEL, D.: *Tömeghatás típusú reakciódiffúzió-rendszerek stabilitása*. Alk. Mat. Lapok **26**, (2009) 97–127. (Fordította: Egri Edit).
- [13] Rozsomákokról:
http://bme.ysolt.net/3_felev/Matek_A4/matb4gyakorlat_2005_mo.pdf
- [14] O'MALLEY, R. E., JR.: *Singular perturbation methods for ordinary differential equations* (Springer-Verlag, New York, 1991).
- [15] RÉNYI, A.: *Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus folyamatok elmélete segítségével*. Magy. Tud. Akad. Mat. Kut. Int. Közl. **2**, (1953) 83–101.
- [16] SIPOS, T., TÓTH, J., ÉRDI, P.: *Stochastic simulation of chemical reaction by digital computer, I. The model*. React. Kinet. Catal. Lett. **1**, (1) (1974) 113–117.
- [17] TEMKIN, O., ZEIGARNIK, A., BONCHEV, D.: *Chemical Reaction Networks: A Graph Theoretical Approach*, (CRC Press, 1996).
- [18] VASIL'eva, A. B.: *Andrey Nikolaevich Tikhonov and his school for singular perturbation problem*. Matem. Mod. **13**, (12) (2001) 6–9.
- [19] YANTIR, A., ÜNAL UFUKTEPE, Ü.: *Mathematica applications on time scales*. Lecture Notes in Computer Science **3482**, (2005) 529–537.
- [20] ZACHÁR, A.: *Comparison of transformations from nonkinetic to kinetic models*. Acta Chimica Hungarica – Models in Chemistry **135**, (3) (1998) 425–434.

TÓTH JÁNOS
BME, TTK
Analízis Tanszék
Budapest, Egry J. u. 1.
jtoth@math.bme.hu

A jelen ismertető már útban volt a nyomda felé, amikor megjelent a hír, hogy a Kémiai Tudományok Osztályának ajánlása alapján az Akadémiai Kiadó Nívódíját vehette át Maróth Miklóstól, az MTA alelnökétől Turányi Tamás, az MTA doktora, a Reakciómechanizmusok vizsgálata című könyvéért.