

Takács Bálint

A fluxusgráfok és a Feinberg–Horn–Jackson gráf kapcsolatáról¹

A konzulens pedig: Dr. Tóth János

Bevezetés

A modern tudományokban, így a biokémiában, a gyógyászatban vagy a kőolajiparban egyre nagyobb jelentőséggel bírnak a viszonylag bonyolult, sok lépésben végbemenő és sok köztterméken keresztül lejátszódó kémiai reakciók. Ezek vizsgálatára hasznos módszer lehet, ha a folyamatokat a matematikai gráfelmélet segítségével modellezzük. Ezen módszer mellett, hogy lehetőséget ad a bonyolult folyamatok szemléletes ábrázolására, további, a reakciók kinetikai viszonyaira vonatkozó információk megállapítására is alkalmas.

Dolgozatom második fejezetében néhány kémiai gráfelméleti alapfogalomról esik szó, míg a harmadikban egy lehetséges átalakítást adok a fluxusgráfok és a Feinberg–Horn–Jackson gráfok között. A negyedik fejezetben az előbbi átalakítást felhasználva ismertetünk néhány tételt a gráfok kapcsolatáról, majd az ötödikben további lehetséges alkalmazásokról esik szó.

Alapfogalmak

Tegyük fel, hogy a vizsgált térrészben véges számú, $M \in \mathbb{N}$ **kémiai anyagfajta** van jelen, amiket $X(1), X(2), \dots, X(M)$ módon jelölünk – ezek halmaza legyen M . Tegyük fel továbbá, hogy ezen anyagfajták között véges sok **reakciólépés** megy végbe:

$$\sum_{m \in \mathcal{M}} \alpha(m, r) X(m) \rightarrow \sum_{m \in \mathcal{M}} \beta(m, r) X(m) \quad (r \in \mathcal{R} := \{1, 2, \dots, R\}) \quad (1)$$

ahol \mathcal{R} a **reakciók halmazát** jelöli. A fenti formális kémiai egyenlet adott $r \in \mathcal{R}$ esetén egy adott reakciólépést ad meg, s ezek együtt alkotják a **reakciót**. Adott m és r esetén a folyamatot átalakulásnak fogjuk nevezni. Az előbbi formális egyenlet nemnegatív egész együtthatói alkotják az alábbi mátrixokat:

$$\boldsymbol{\alpha} = (\alpha(m, r))_{m \in \mathcal{M}; r \in \mathcal{R}} \text{ és } \boldsymbol{\beta} = (\beta(m, r))_{m \in \mathcal{M}; r \in \mathcal{R}}$$

¹ A dolgozat egy része szerepelt a hetedik European Combustion Meeting keretében bemutatott „Reactionkinetics – Theorems, Developments and Application” című poszteren, amely részben az OTKA (R 840 60) és a CMST Cost Action CM1404(SMARTCATS) támogatásával készült.

Ezen mátrixok adják meg a reakcióban szereplő anyagok **sztochiometriai együtthatóit**. Az (1) egyenlet bal oldalán álló formális lineáris kombinációt **reaktánskomplexnek** nevezzük, míg a jobb oldalt **termékkomplexnek** – ezeket együtt **komplexeknek** nevezzük. Az r -edik reakciólépés **reaktánskomplexének vektora** $\alpha(\cdot, r) = (\alpha(1, r), \alpha(2, r), \dots, \alpha(M, r))$,

míg a **termékkomplex vektor** $\beta(\cdot, r) = (\beta(1, r), \beta(2, r), \dots, \beta(M, r))$,

és ugyanezen lépéshez tartozó **reakciólépés vektor** pedig $\gamma(\cdot, r) = \beta(\cdot, r) - \alpha(\cdot, r)$.

A Y mátrix rangját S -el fogjuk jelölni.

Az idők során a kémiai reakciókinetika leírására sokféle gráf született, a legismeretesebb talán a **Feinberg–Horn–Jackson-gráf**. Legyenek a gráf csúcsai a C komplexek $C := \{\alpha(\cdot, r) | r \in \mathcal{R}\} \cup \{\beta(\cdot, r) | r \in \mathcal{R}\}$, és húzzunk egy irányított élt az $y \in C$ és $y' \in C$ és komplexek között, ha az $y \rightarrow y'$ reakciólépés lejátszódik. A gráf gyengén összefüggő komponenseit **összefüggőségi osztályoknak** fogjuk nevezni, és számukat L -el jelöljük. Szép példa a Belouszov–Zsabotyinszkij reakció gráfja – ennek kirajzolásához a Györgyi és Field által leírt reakciómodellt, valamint a ReactionKinetics *Mathematica* csomagot ([10]) használjuk. (Lásd 1. ábra)

Egy további, a reakciókinetikát jól szemléltető gráf az először Revel és társai ([12]) által leírt **fluxusgráf**, amelyen a reakció során végbemenő különböző folyamatok sebességét is szemléltethetjük az élek vastagságával. Minden, a reakcióban szereplő atomhoz hozzárendelhetünk egy gráfot oly módon, hogy az adott gráf csúcsai az adott atomot tartalmazó anyagfajták, adott $X(m_1)$ és $X(m_2)$ csúcsok között pedig akkor húzzunk élt s vastagsággal, ha a reakciólépések között zerepelt olyan reakció, amelyben volt $X(m_1) \rightarrow X(m_2)$ átalakulás. Az s értékét Tóth ([14]) szerint az alábbi módon tudjuk kiszámítani (A az adott fluxusgráf által leírt atom):

$$s_{X(m_1) \rightarrow X(m_2)}(A, t) = \frac{n_{X(m_1)}(A)\alpha(m_1, r) * n_{X(m_2)}(A)\beta(m_2, r)}{(\sum_{m \in \mathcal{M}} n_{X(m)}(A)\alpha(m, r))(\sum_{m \in \mathcal{M}} n_{X(m)}(A)\beta(m, r))} * q_r(t)$$

ahol $n_{X(m)}(A)$ jelöli az adott anyagfajtában található A atomok számát, α és β a fent definiált együtthatókat, és $q_r(t)$ pedig az adott átalakuláshoz tartozó **reakciósebesség** (mértékegysége $mol * s^{-1}$). Ezen sebesség kiszámítható, ha egy dinamikai modellt rendelünk az (1) egyenlet által leírt reakcióhoz, például a szokásos, autonóm differenciálegyenlet-rendszer. A ReactionKinetics programcsomag segítségével könnyen kirajzolhatók ezen gráfok, például a hidrogén égési reakcióját leíró fluxusgráfok a különböző időpillanatokban a 2–5. ábrákon láthatók.

ÁTALAKÍTÁS

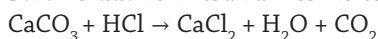
A gráfok tulajdonságainak vizsgálatát megkönnyíti, ha adunk egy átalakítást a fluxus és a fluxusgráfok és a Feinberg–Horn–Jackson-gráf között.

Az összeggráf megkonstruálása

A Feinberg–Horn–Jackson-gráf nem tesz különbséget a különböző folyamatok között az átalakuló atomok minősége szerint – így első lépésként szükséges a különböző fluxusgráfokból egyetlen gráfot konstruálni. Ezt úgy tehetjük meg, ha a reakcióhoz tartozó fluxusgráfok unióját tekintjük (az uniót a továbbiakban **összeggráfnak** nevezzük). Ilyenkor az összeggráf csúcsai a fluxusgráfok csúcsainak egyesítése, két csúcsa pedig pontosan akkor van összekötve, ha ezen él valamelyik fluxusgráfban már szerepelt.

A fluxusgráfokból az összeggráfot viszonylag egyszerűen megkaphatjuk, ha egy üres, a reakció anyagait, mint csúcsokat tartalmazó gráfba behúzzuk az összes, a fluxusgráfokban szereplő élt.

3.1. Példa. Tekintsük a mészkő és a sósav reakcióját:

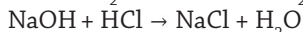
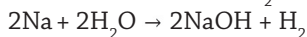
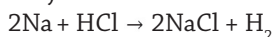


Ekkor az adott atomokhoz tartozó fluxusgráfok a 6. ábrán láthatók, az ezekből kapott összeggráf pedig a 7.-en.

Az átalakítás során az összeggráfban kialakulhatnak egyirányú dupla élek (hiszen elképzelhető, hogy két csúcs több fluxusgráfban is össze van kötve): ez esetben egy él kivételével az éleket töröljük. A fenti példában például a CaCO_3 és CO_2 csúcsok között első lépésben egy dupla él szerepelne, mivel a C és O atomokhoz tartozó fluxusgráfokban is szerepelt ezen él. Abban az esetben fogunk eltekinteni ezen élek törlésétől, ha adott dupla él különböző reakciólépéseket ír le – ekkor ezen éleket megtartjuk (lásd a következő példát).

3.2. Példa. Tekintsünk egy légmentesen lezárt tartályt, amelyben tiszta hidrogén-klorid gázt tárolunk. Ebbe a tartályba egy nátriumdarabkát dobunk, majd egy idő elteltével vizet fecskendezünk bele.

A lejátszódó reakciók:



Az ezekhez tartozó fluxusgráfok a 8. ábrán láthatók, míg az összeggráf a 9.-en.

Látható, hogy ekkor a klóratomhoz tartozó fluxusgráfban csupán egy él fog szerepelni a HCl és NaCl csúcsok között, és mivel másik fluxusgráfban ez az él nem szerepel, ezért az összeggráfban is csupán egy él fog itt szerepelni. Ebből következik, hogy csupán egyetlen reakcióhoz lehet majd kötni, holott kettő reakcióban is végbemegy. Ezen probléma kiküszöbölhető a fluxusgráfok módosításával: ekkor a fluxusgráfokban annyi élt húzunk az adott csúcsok közé, ahány reakciólépésben az adott átalakulás végbemegy. Ezután ezen módosított összeggráfot fogjuk vizsgálni.

A Feinberg–Horn–Jackson-gráf megkonstruálása

A továbbiakban megkísérlünk egy olyan átalakítást adni, amelynek segítségével csupán az összeggráf ismeretéből megkaphatjuk a Feinberg–Horn–Jackson-gráfot.

A Feinberg–Horn–Jackson-gráfban alapvetően két típusú csúcs szerepel: egy csúcs

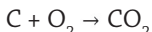
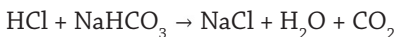
jelölheti egy reakcióban a kiindulási anyagokat, vagy a termékeket (a két halmaz nem feltétlenül diszjunkt). Ezek alapján érdemes az összeggráfot elsőként egy páros gráf-ként leírni, ahol az egyik osztályba a reakciók kiindulási anyagai fognak szerepelni, míg a másikban a termékek. Ha a reakciók kapcsolatban vannak egymással, akkor léteznek olyan anyagok, amelyek az egyik reakcióban mint kiindulási anyag, míg a másikban mint termék szerepelnek. Mivel ezen anyagok mindkettő gráfosztályban szerepelnének, ezért ezeket kettébontjuk az alábbi módon (ahol U jelöli az összeggráf csúcsait, és V az összeggráf éleit, U' pedig az új csúcsok halmazát):

Ha $u \in U$ csúcsra teljesül, hogy $\exists a_i, b_j \in U$ úgy, hogy $\forall i, j (a_i, u) \in V, (u, b_j) \in V$, akkor $u \notin U'$ és $\exists u_1, u_2 \in U'$ úgy, hogy $\forall i, j (a_i, u_1) \in V$ és $(u_2, b_j) \in V$

Ezután egy páros gráfot alkotunk úgy, hogy az egyik osztályba a csupán kifelé mutató élekkel rendelkező csúcsok, míg a másikba a csupán befelé vezető élekkel rendelkezők fognak kerülni. Ekkor a reakciók többsége diszjunkt lesz, és páros gráfokat fognak alkotni: az egyik osztályban a kiindulási anyagok, míg a másikban a termékek fognak szerepelni. Így a páros gráfok adott osztályait összehúzva egyetlen csúccsá, megkapjuk a Feinberg–Horn–Jackson gráf csúcsait.

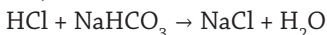
Előfordulhat azonban olyan eset, amikor az adott anyag több reakcióban is kiindulási anyag, vagy több reakcióban keletkezik – ekkor mindegyik ilyen típusú reakcióban szerepelni fog, s így mindegyik gráffal össze lesz kötve.

3.3. Példa. Tekintsük ezen két reakciót:



Ekkor a felírt páros gráf a 10. ábrán látható.

Látható, hogy a pirossal jelölt csúcsok problémásak, hiszen a reakciólépések ismerete nélkül ezen összeggráf két reakcióhoz is tartozhat: ha a CO_2 -hoz tartozó csúcsot vágjuk ketté, akkor a valós reakcióhoz jutunk – ha viszont a szódabikarbónához tartozót, akkor az alábbi:

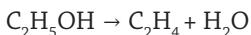


A reakciólépések ismerete nélkül nem tudjuk megmondani, hogy melyik lesz a valós reakció (ez leginkább olyan szerves reakciónál lehet probléma, ahol a vegyületek összetételéből nem tudunk következtetni a reakciólépésekre).

Habár az előző kérdés sok esetben megoldható, további probléma lehet, hogy a teljes páros gráfok között is előfordulhat olyan, amely több reakciólépésre vonatkozik. Ez akkor fordul elő, ha több olyan reakciólépés is van, amelynek azonosak a termékei, vagy a kiindulási anyagai. Erre egy klasszikus középiskolai példa az etil-alkohol és a tömény kénsav reakciója. Míg 120–130 fokon a reakció során dietil-éter keletkezik:



Ezzel szemben 160–170 fokon (szilícium-dioxid katalizátor mellett) etén lesz a termék:



Amennyiben a két reakciólépés egyszerre megy végbe (például a reakcióter különböző-

ző területein különböző a hőmérséklet), akkor egy $K_{1,3}$ gráfot kapunk, ami habár teljes gráf, de nem egy reakcióhoz tartozik.

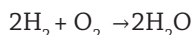
A nemegység sztöchiometriai együtthatójú reakciók esetében további problémák léphetnek fel az adott komplexek azonosításánál – ugyanis a fenti eljárás során az azonos anyagokat, de eltérő sztöchiometriai együtthatókat jelölő csúcsokat is összehúznánk. Tehát például azonos csúcs lenne az előző példában szereplő C_2H_5OH és $2C_2H_5OH$ is, holott ezek a Feinberg–Horn–Jackson–gráfban külön csúcsok (tehát az előző példa ebből a szempontból is problémás).

Ezen probléma kiküszöbölésére minden, fluxusgráfokban szereplő élhez hozzárendelünk két számot: az egyik a kiindulási csúcs együtthatója az adott reakcióban, míg a másik az él másik végén lévő anyag együtthatóját jelöli. Ezen módszer segítségével a Feinberg–Horn–Jackson–gráf csúcsainak megkonstruálásakor (a páros gráfok csúcsainak összehúzása során) már egyértelműek lesznek az egyes reakciók bal, illetve jobb oldalai. Ennek oka, hogy az összehúzáskor nemcsak az összehúzott csúcsokat jelölő anyagokat jegyezzük fel, hanem a csúcsba befutó éleken lévő, a hozzájuk tartozó sztöchiometriai együtthatókat jelölő számokat is.

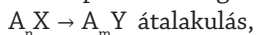
A fenti, összesen $2*|V|$ adat (ahol $|V|$ az összeggráf éleinek száma) tárolásával járó módszer helyett kidolgozhatunk egy sok tekintetben jobb módszert is – erről szól a következő állítás.

3.4. Állítás. Az átalakítás során elegendő élenként egy számot tárolni, amely a sztöchiometriai együtthatókra vonatkozik, és még egyet, amely azt mondja meg, hogy az adott átalakulás mely reakcióban ment végbe.

Bizonyítás. Legyen ez a sztöchiometriai együtthatókra vonatkozó szám az adott reakcióban átalakuló atomok száma. Például tekintsük az alábbi reakciót:



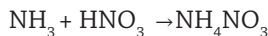
Ezen reakció oxigénatomhoz tartozó fluxusgráfiájában szereplő (egyetlen) élhez az eredeti módszer szerint a (2,2) számpárt rendeltük volna – most elegendő egyetlen paramétert, a (2) számot hozzárendelni. Általánosan, egy adott reakciólépésre: ha a reakciólépés során végbemegy az



és az élhez egy Y szám van hozzárendelve, akkor $A_n X$ sztöchiometriai együtthatója

$$\frac{Y}{n}, \text{ míg } A_m Y \text{-é } \frac{Y}{m}.$$

Ezen módszer azonban a következő reakciónál például nem lesz működőképes:



Ekkor a nitrogénhez tartozó fluxusgráfban mind az ammóniából, mind a salétromsavból egy-egy él fog érkezni az ammónium-nitrát csúcsába. Így a fenti, általános eset alapján az ammónium-nitrát sztöchiometriai együtthatója $1/2$ lenne, holott ez 1. Így szükséges még egy paramétert az élekhez rendelni – ez azt fogja megmondani, hogy adott él mely reakciólépéshez tartozik. Az előbbi probléma olyan módon oldódik meg, hogy az együttható meghatározásakor figyelembe vesszük, hogy adott csúcsba hány él érkezik, és milyen számok vannak ezekhez rendelve. Általánosan, ha egy fluxusgráfban

az adott atommagból m darabot tartalmazó anyagot reprezentáló csúcsba érkezik n él k_i súlyokkal, és ezen élek azonos reakcióhoz tartoznak, akkor az adott anyag sztöchiometriai együtthatója

$$\sum_i \frac{k_i}{m}$$

Azaz a fenti, ammónium-salétromsav reakció esetében mivel mindkét, az ammónium-nitrátba tartó él azonos reakcióban volt, így a só együtthatója:

$$\sum_i \frac{k_i}{m} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

ami már a valós eredmény.

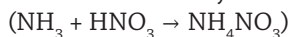
3.5. Megjegyzés. A számok hozzárendelése során az adott átalakulás során mindig azon atomot vagy atomcsoportot vizsgáljuk, amelyik a kiindulási anyagban és a termékben közös volt (előző példánkban ez A).

Habár a fenti módszer szintén $2*|V|$ adat tárolását követeli meg, a reakciók éleken való tárolása sok esetben alkalmazható. Például az előzőekben tárgyalt, páros gráfoknál fellépő szétvágási probléma sem fog fellépni, hiszen a gráfokat a reakciók ismeretében könnyen szétválaszthatjuk diszjunkt, a különálló reakciókat jelölő páros gráfokká.

Összefüggőség

A fluxusgráfok esetében az összefüggőség meglehetősen kevés információval szolgál, hiszen csak arról ad felvilágosítást, hogy egy adott atomot tartalmazó vegyületek közül melyek vesznek részt a reakcióban – de a reakciólépések minőségéről (melyik átalakulások tartoznak egy reakciólépéshez), vagy más folyamatokról nem ad felvilágosítást. Emiatt a továbbiakban az összeggráfot fogjuk vizsgálni.

4.1. Megjegyzés. Ha egy adott fluxusgráf minden reagáló anyagot tartalmaz és összefüggő, akkor abból következik az összeggráf összefüggősége. Ez azt jelenti, hogy van olyan atom, amely minden vegyületben megtalálható. Például az ammóniagáz és a salétromsav reakciója



esetében a nitrogénhez tartozó fluxusgráf minden reagáló anyagot tartalmaz, és összefüggő.

4.2. Megjegyzés. Az összeggráfról mindig feltehető, hogy összefüggő – ellenkező esetben nincs értelme az adott reakciólépéseket együtt tárgyalni, hiszen ekkor nincsenek egymásra hatással.

4.3. Következmény. Az összeggráfban nincsenek izolált csúcsok.

Bizonyítás. Ha lenne izolált csúcs, az azt jelentené, hogy ezen csúcs minden fluxusgráfban izolált – azaz egyetlen reakciólépésben sem szerepel, ez viszont ellentmondás.

Az összefüggőség kérdését könnyebben tudjuk tárgyalni, ha a már felcímkezett összeggráfból (lásd előző fejezet) előállítunk egy, a lejátszódó reakciólépéseket leíró gráfot, az alábbi módon.

4.4. Definíció. Legyenek a gráf csúcsai a lejátszódó reakciólépések. A gráf egy V csúcsából mutasson egy él egy másik W csúcsba, ha létezik olyan termék a V által jelölt reakciólépésben, ami a W által jelölt reakciólépésben kiindulási anyag. Ha a két reakciólépés kiindulási anyagai azonosak, akkor hozzunk létre egy új „**forrás**” csúcst, amelyből mindkettő reakciólépést jelölő csúcsba vezet él. Hasonlóan, ha két reakciólépés termékei megegyeznek, akkor létrehozunk egy új „**nyelő**” csúcst, amelybe mindkettő csúcsból vezet él. Továbbá definiáljunk egy újfajta élt is: a gráfban V csúcsból vezetesen egy **vastag él** egy másik W csúcsba, ha a V csúcs által jelölt reakciólépés termékei azonosak a W csúcs által jelölt reakciólépés termékeivel. Ha két reakciólépés termékei vagy kiindulási anyagai azonosak, akkor a „forrás-”, illetve a „nyelőcsúcst” egy vastag éllel kötjük össze a reakciók csúcsaival. Ezt a gráfot a továbbiakban **reakciógráfnak** fogjuk nevezni.

4.5. Megjegyzés. A fenti gráfot úgy is definiálhatjuk, hogy csak a vastag éleket tartalmazza, ugyanis a következő tételek feltételeiben ezen éleknek lesz szerepe.

4.6. Megjegyzés. Az összeggráf összefüggőségéből nem feltétlenül következik a Feinberg–Horn–Jackson-gráf összefüggősége. Ennek oka, hogyha az adott reakciók termékei és kiindulási anyagai nem azonosak, akkor a keletkező gráf már nem lesz összefüggő, hiszen nem lesznek a termékek és az adott kiindulási anyagok egy, közös csúcsba összehúzva.

Az alábbi tétel írja le az összefüggőség feltételét:

4.7. Tétel. Egy összeggráf Feinberg–Horn–Jackson-gráfja akkor és csak akkor lesz összefüggő, hogyha az összeggráfból konstruált reakciógráf a nem vastag éleket törölve is összefüggő marad.

Bizonyítás. Indirekten bizonyítjuk az állítást! Tegyük fel, hogy a Feinberg–Horn–Jackson-gráf összefüggő, de a reakciógráf a törléseket követően több komponensre esik szét! Ez azt jelenti, hogy volt egy olyan él, amelynek törlését követően a reakciógráf már nem egy komponensből állt – tehát a törlést megelőzően ezen él kötötte össze a gráf két komponensét, amelyek más módon nem, csupán egy nem vastag élen keresztül voltak összekötve. Ez azt jelenti, hogy a két komponensben lévő reakciók nem voltak kapcsolatban egymással, legfeljebb már törölt, nem vastag élekkel voltak összekötve. Mivel a Feinberg–Horn–Jackson-gráfban csupán akkor követheti egymást két reakciólépés (azaz akkor lehet két, reakciólépést jelölő él szomszédos, tehát azonos csúcsba vagy csúcsból mutató), ha az egyik reakciólépés termékei megegyeznek a másik kiindulási anyagaival, azaz közöttük a reakciógráfban vastag él szerepel. Azaz a kettő, előzőleg elválasztott komponens esetében biztos, hogy a különböző komponensekben szereplő reakciók nem rendelkeznek a Feinberg–Horn–Jackson-gráfban közös csúccsal (hiszen nincs köztük vastag él), tehát így nincsenek kapcsolatban, azaz kettő-vagy többkomponensű a Feinberg–Horn–Jackson-gráf, ami ellentmondás.

A másik irány bizonyításához tegyük fel, hogy a reakciógráf a nem vastag élek törlése után is összefüggő marad. Indirekt tegyük fel, hogy a Feinberg–Horn–Jackson-gráf viszont nem összefüggő, azaz létezik olyan két csúcs (legyenek ezek a és b), amelyek között nem tudunk találni egy általánosított utat (azaz olyan utat, amely során az irányításokat nem vesszük figyelembe, azaz irányítással visszafelé is haladhatunk az éle-

ken). Induljunk ki az a csúcsból! Mivel a Feinberg–Horn–Jackson gráfban nincsenek izolált csúcsok, így biztos, hogy a csúcshoz csatlakozik egy él is, ami egy reakciólépést jelöl, aminek egy csúcs felel meg a reakciógráfban – legyen ez A ! Ugyanígy b csúcshoz is csatlakozik egy él, amit szintén egy reakciógráf-beli csúcs jelöl, legyen ez B . Mivel a reakciógráf összefüggő, így elindulva A csúcsból, vastag éleken haladva végül B -be jutunk (az élek irányításától eltekintünk) – legyen ez az út C_1, C_2, \dots, C_n . Ekkor mivel A és C_1 össze vannak kötve, így van közös komplexük – azaz a komplexeiket jelölő csúcsok között van út. Ezt a gondolatot folytatva belátható, hogy lesz út a -ból b -be is, ami viszont ellentmondás, azaz beláttuk a tételt.

4.8. Következmény. A Feinberg–Horn–Jackson-gráf annyi komponenst fog tartalmazni, amennyi komponensű lesz a reakciógráf a nem vastag élek törlése után.

További alkalmazások, kitekintés

A fenti összefüggőségről szóló eredményeket használhatjuk például arra is, hogy a Feinberg–Horn–Jackson-gráf ismerete nélkül, közvetlenül a fluxusgráfokból meg tudjuk határozni a **deficienciát** (δ), amit az alábbi módon számíthatunk:

$$\delta = N - L - S$$

ahol N jelöli a reakció sztöchiometriailag diszjunkt komplexeinek számát (ez a Feinberg–Horn–Jackson-gráf csúcsainak száma), L az összefüggőségi osztályok számát, és S pedig a korábban leírt Y mátrix rangja lesz. Ezen mennyiség fontos tulajdonságok leírására alkalmas – például a Horn és Feinberg által kimondott zéró-deficiencia ([3], [4], [5], [6], [9]) és egy-deficiencia tételek ([1], [5], [6]) is ennek segítségével tesznek megállapításokat a reakciók kinetikai jellemzőire.

A harmadik fejezetben leírt átalakítás segítségével hasznos tételeket mondhatunk a gráfokban szereplő körök, vagy párhuzamos utak meglétéről is – az ezekről szóló tételek a készülő szakdolgozatomban ([13]) találhatóak.

További terveim között szerepel a reakciógráf és a fluxusgráf kapcsolatának szélesebb körű vizsgálata, valamint a deficienciára vonatkozó tételek kimondása a fluxusgráfokra – esetleg a deficiencia fogalma nélkül állításokat kimondani a reakciók kinetikai tulajdonságaira. Mindezek mellett további fogalmak bevezetésével (erősen összefüggő komponensek, erős és gyenge reverzibilitás) még jobban leírni a fluxus és a Feinberg–Horn–Jackson-gráfok közötti kapcsolatot.

Bibliográfia

- [1] BOROS B.: On the dependence of the existence of the positive steady states on the rate coefficients for deficiency-one mass action systems: single linkage class. *Journal of Mathematical Chemistry*, 2013. 51.(9) sz. 2455–2490 o.
- [2] DIESTEL R.: *Graphentheorie* Berlin 2014, Springer
- [3] FEINBERG M., HORN F. J. M.: Dynamics of open chemical systems and the algebraic structure of the underlying reaction network. *Chem. Eng. Sci.*, 1974. 29.(3) szám, 775–787. o.
- [4] FEINBERG M.: *Mathematical aspects of mass action kinetics*. In. L LAPIDUS, N. AMUDSON(szerk.):

- Chemical Reactor Theory: A Review*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1977, 1–78. o.
- [5] FEINBERG M.: *Chemical oscillations, multiple equilibria and reaction network structure*. In: W. STEWARD, W. H. RAY, C. CONLEY (szerk.): *Dynamics and Modelling of Reactive Systems*. Academic Press, New York, 1980, 59–130. o.
- [6] FEINBERG M.: The existence and uniqueness of steady states for some chemical reaction networks for positive deficiency *Arch. Rational Mech. Anal.* 1986. 132. sz. 311–370. o.
- [7] FEINBERG M.: Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors – I. The deficiency zero and deficiency one theorems. *Chem. Eng. Sci.* 1987. 42.(10) sz. 2229–2268. o.
- [8] GYÖRGYI L., R. J. FIELD.: A Three-Variable Model of Deterministic Chaos in the Belousov-Zhabotinsky Reaction. *Nature*, 1992. 355. sz. 808–810. o.
- [9] HORN F. J. M.: On a connection between stability and graphs in chemical kinetics, I. Stability and the reaction diagram, II. Stability and the complex graph. *Proc. R. Soc.* 1973. A334. sz. 299–330. o.
- [10] NAGY A. L., PAPP D., TÓTH J.: ReactionKinetics – A Mathematica package with applications. *Chemical Engineering Science*, 2012. 83.(1) sz. 12–23. o.
- [11] NAGY A. L., TAKÁCS B., TÓTH J.: ReactionKinetics – Theorems, Developments and Application. 7th Combustion Meeting, poszter.
- [12] REVEL J., BOETTNER J. C., CATHONNET M., BACHMAN J. S.: Derivation of a global chemical kinetic mechanism for methane ignition and combustion. *Journal de chimie physique*. 1994. 91.(4) sz. 365–382. o.
- [13] TAKÁCS B.: A kémiai reakciók gráfelméleti kezeléséről. Szakdolgozat, 2015.
- [14] TÓTH J., NAGY A. L., PAPP D.: *Reaction Kinetics: Exercises, Programs and Theorems*. Előkészületben.
- [15] TURÁNYI T., TOMLIN A. S.: *Analysis of Kinetic Reaction Mechanisms*. 2014, Springer

Függelék

Gráfelméleti alapfogalmak

Egy $G=(V,E)$ halmazpárt **gráfnak** nevezünk, ha V és E diszjunkt halmazok, valamint $E \subseteq [V]^2$, tehát E elemei V kételemű részhalmazai. V elemeit **csúcsoknak**, míg E elemeit **éleknek** nevezzük. Egy élt **irányítottnak** nevezünk, ha az E halmaz elemei rendezett párok. A gráfok elterjedt ábrázolási módja, hogy a csúcsoknak a sík pontjait, míg az éleknek a csúcsok között húzott vonalakat tekintünk – irányított élek esetében a vonalak nyilak lesznek. Ha egy gráf élei irányítottak, akkor **irányított gráfról** beszélünk, ellenkező esetben **irányítatlan gráfról**.

Egy gráfban egy **út** a gráf egy $P = (V', E')$ részhalmaza úgy, hogy

$$V' = \{v_0, v_1, \dots, v_n\}$$

és

$$E' = \{\{v_0, v_1\}, \{v_1, v_2\}, \dots, \{v_{n-1}, v_n\}\}$$

ahol $\forall i, j \ v_i \neq v_j$.

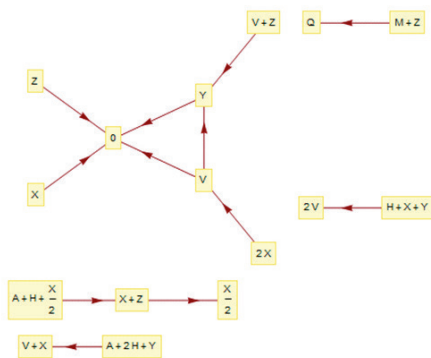
Egy irányítatlan gráf **összefüggő**, ha tetszőleges két csúcsa között szerepel út. Egy irányított gráfot **gyengén összefüggőnek** nevezünk, ha az irányított éleit irányítatlan élekre cserélve összefüggő gráfot kapunk.

Egy gráf maximálisan összefüggő részalmazait (tehát azon részgráfot, amelyhez tetszőleges csúcsot hozzávéve már nem lesz összefüggő a gráf) **összefüggő komponensnek** nevezzük.

Egy utat **körnek** nevezzük, ha első és utolsó csúcsa megegyezik. Azt mondjuk, hogy két csúcs között található egy **párhuzamos útpár**, ha a két csúcs között található kettő egyirányú, legalább egy csúcsban különböző út.

Egy gráfot **páros gráfnak** nevezzük, ha a gráf csúcsainak halmaza felbontható két diszjunkt halmazra úgy, hogy az egyes halmazokon belüli csúcsok között nem léteznek élek –az összes él a két halmaz között fut. Ekkor a két halmazt a gráf két **osztályának** nevezzük.

Egy gráf **teljes**, ha tetszőleges két csúcs között létezik valamilyen irányítású él. Egy n csúcsú teljes gráfot K_n -el, egy n és m csúcsú osztályokkal rendelkező teljes páros gráfot $K_{n,m}$ -el jelöljük.



1. ábra: a Belousov–Zsabotyinszkij reakció Feinberg–Horn–Jackson-gráfja



2. ábra: A hidrogén égésének oxigénatomhoz tartozó fluxusgráfja a $t=0$ időpontban



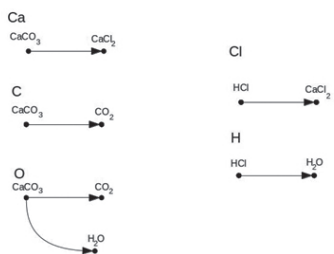
3. ábra: A hidrogén égésének oxigénatomhoz tartozó fluxusgráfja a $t=2$ időpontban



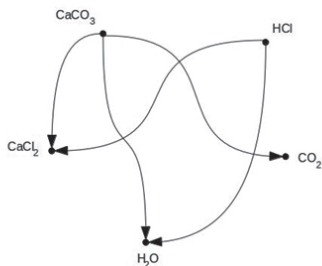
4. ábra: A hidrogén égésének hidrogénatomhoz tartozó fluxusgráfja a $t=0$ időpontban



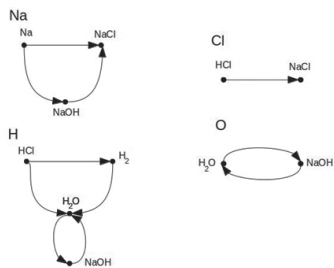
5. ábra: A hidrogén égésének hidrogénatomhoz tartozó fluxusgráfja a $t=2$ időpontban



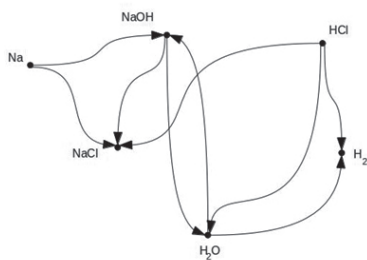
6. ábra: A reakcióhoz tartozó fluxusgráfok.



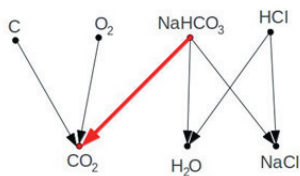
7. ábra: A reakcióhoz tartozó összeggráf.



8. ábra: A reakcióhoz tartozó fluxusgráfok.



9. ábra: A reakcióhoz tartozó összeggráf.



10. ábra: A felírt páros gráf.

