

Konformációváltozások kinetikájának modellezése elsőrendű reakcióhálózatokkal

Doktori (PhD) értekezés

TÓBIÁS ROLAND JÓZSEF

okleveles vegyész

Témavezető:

DR. TASI GYULA

egyetemi docens

Kémiai Doktori Iskola



Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék
Természettudományi és Informatikai Kar
Szegedi Tudományegyetem

Szeged

2017

Mottó: „*Bonyolult problémákra mindig akad egyszerű, könnyen érthető, téves válasz.*” (H. L. Mencken mondásának Grossman-féle fordítása)

Rövidítések jegyzéke

rövidítés	magyar elnevezés	angol elnevezés
(aug-)cc-pCVXZ	–	(augmented) Correlation Consistent Polarized Core-Valence <i>X</i> -tuple Zeta basis set
(aug-)cc-pVXZ	–	(augmented) Correlation Consistent Polarized Valence-only <i>X</i> -tuple Zeta basis set
6-31G*	Pople-típusú bázis	Pople-type basis
AM1	–	Austin Model 1
B2GP-PLYP	általános célú két paraméteres perturbatív Becke–Lee–Yang–Parr hibrid funkcionál	general-purpose two-parameter perturbative Becke–Lee–Yang–Parr hybride functional
B3LYP	háromparaméteres Becke–Lee–Yang– Parr hibrid funkcionál	three-parameter Becke–Lee–Yang–Parr hybride functional
BGT	Bini–Gemignani–Tisseur módszer	Bini–Gemignani–Tisseur method
BMJ	Biloti–Matioli–Yuan módszer	Biloti–Matioli–Yuan method
CBS	teljes báziskészlet	Complete Basis Set
CCCBDB	–	Computational Chemistry Comparison and Benchmark DataBase
CD	cirkuláris dikroizmus spektroszkópia	Circular Dichroism spectroscopy
CPES	konformációs potenciális energia felület	Conformational Potential Energy Surface
CRN	kémiai reakcióhálózat	Chemical Reaction Network
CV	atomtörzs-atomtörzs és atomtörzs- vegyérték kölcsönhatás	Core-core and core-Valence interaction
CCSD	egyszeres és kétszeres gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter módszer	Coupled-Cluster Singles and Doubles method
CCSD(T)	egyszeres, kétszeres és perturbatív háromszoros gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter módszer	Coupled-Cluster Singles, Doubles and perturbative Triples method
CCSD(T)-F12	expliciten korrelált CCSD(T) módszer	explicitly correlated CCSD(T) method
CCSDT	egyszeres, kétszeres és háromszoros gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter módszer	Coupled-Cluster Singles, Doubles and Triples method
CCSDT(Q)	egyszeres, kétszeres, háromszoros és perturbatív négyes gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter módszer	Coupled-Cluster Singles, Doubles, Triples and perturbative Quadruples method
CSD	–	Cambridge Structural Database
D2	Grimme-féle 2-es típusú diszperzió séma	Grimme dispersion scheme of type 2

rövidítés	magyar elnevezés	angol elnevezés
DAC	„oszd meg és uralkodj” algoritmus	„ D ivide A nd C onquer” algorithm
DBOC	diagonális Born–Oppenheimer korrekció	D agonal B orn– O ppenheimer C orrection
DFT	sűrűségfukcionál elmélet	D ensity F unctional T heory
DSD-PBP86-D2	D2-típusú diszperzióval korrigált, spin komponensek szerint skálázott hibrid PBE-P86 funkcionál	D ispersion-corrected S pin-component scaled D ouble-hybride PBE-P86 functional with D2 dispersion
ESR	elektronspin-rezonancia spektroszkópia	E lectron S pin R esonance spectroscopy
fc	törzselektron közelítés	frozen- c ore approximation
FCRN	elsőrendű kémiai reakcióhálózat	F irst-order C hemical R eaction N etwork
FLSODE	elsőrendű lineáris differenciálegyenlet-rendszer	F irst-order L inear S ystem of O rdinary D ifferential E quations
FPA	fókuszpont analízis	F ocal- P oint A nalysis
FPA_{na}	fókuszpont analízis modell <i>n</i> -alkánok interkonverzióinak leírására	F ocal- P oint A nalysis model describing the interconversions of <i>n</i> -alkanes
GED	gáz-elektron diffrakció	G as E lectron D iffraction
GRMSD	geometriára vonatkozó RMSD	RMSD in geometry
GRMSD_{tot}	teljes GRMSD	total GRMSD
HDCPT2	másodrendű hibrid, degenerációkorrigált (rezgési) perturbációs elmélet	second-order hybride degeneracy-corrected (vibrational) perturbational theory
HEAT	nagy pontosságú extrapolált <i>ab initio</i> termokémia	H igh accuracy E xtrapolated A b <i>initio</i> T hermochemistry
HF	Hartree–Fock elmélet	H artree– F ock theory
IRC	reakciókoordináta	I ntrinsic R eaction C oordinate
IRN	izomerizációs reakcióhálózat	I somerization R eaction N etwork
LRR	Luther–Rost reprezentáció	L uther– R ost R epresentation
M06	Minnesota 06 funkcionál	M innesota 06 functional
M06-2X	M06 funkcionál kétszeres nemlokális kicserélődéssel	M06 functional with double non-local exchange
MD	molekuladinamika	M olecular D ynamics
MM	molekulamechanika	M olecular M echanics

rövidítés	magyar elnevezés	angol elnevezés
MMDB	–	M olecular M odeling D ata B ase
MNDO	–	M odified N eglect of D ifferential O verlap method
MP2	másodrendű Møller–Plesset perturbáció	second-order Møller–Plesset perturbation
MP2(full)	teljesen korreláltatott MP2 módszer	fully correlated MP2 method
P86	gradienskorrigált Perdew 86 funkcionál	gradient-corrected P erdew 86 functional
PBE	Perdew–Burke–Ernzerhof funkcionál	P erdew– B urke– E rnzerhof functional
PBE0	paramétermentes PBE funkcionál	parameter-free PBE functional
PDB	–	P rotein D ata B ank
PES	potenciális energiafelület	P otential E nergy S urface
PM3	–	P arameterized M odel 3
QST2	–	two-structure quadratic synchronous transit method
Ref. []	egyszeres hivatkozások jelölése	notation of a single reference
Refs. []	többszörös hivatkozások jelölése	notation of multiple references
RMSD	négyzetes eltérések átlagának négyzetgyöke	R oot M ean- S quare D eviation
SCS-MP2	spin komponensek szerint skálázott MP2	spin-component scaled MP2
SEOEM	skálázott effektív egyelektron módszer	S caled E ffective O ne- E lectron M ethod
TST	átmeneti állapot elmélet	T ransition S tate T heory
ZINC	–	„ Z inc I s N ot C ommercial” database
ZPE	zéruspont rezgési energia	Z ero- P oint (vibrational) E nergy

Tartalomjegyzék

1. Előszó.....	8
2. Célkitűzések.....	11
3. Irodalmi áttekintés	12
3.1. A kémiai reakcióhálózatok irodalmi háttere	12
3.2. Az n -alkánok konformációs analízisének irodalmi előzményei	15
4. Elméleti összefoglaló	20
4.1. A fenomenológikus reakciókinetika posztulátumai.....	20
4.2. Formális mechanizmusok, kémiai reakcióhálózatok	28
4.3. Az elsőrendű kémiai reakcióhálózat (FCRN) fogalma.....	29
4.3.1. A $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenlet megoldása spektrálfelbontással és Jordan-felbontással	30
4.3.2. Az $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak numerikus előállítása	32
4.4. Interkonverziós reakciók kinetikája.....	41
4.5. Konformációváltozások kinetikájának tanulmányozása kísérleti módszerekkel.....	43
4.6. Interkonverziós energiagátak predikciója kvantumkémiai modellekkel	45
5. Eredmények és értékelésük.....	49
5.1. A $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer megoldásának Luther–Rost-féle reprezentációja	49
5.1.1. Az $A_1 \rightleftharpoons A_2$ hálózat kinetikai problémájának megoldása	50
5.1.2. A háromszögreakció kinetikai problémájának megoldása	52
5.1.3. A négyszögreakció kinetikai problémájának megoldása.....	55
5.1.4. Az ötszögreakció kinetikai problémájának megoldása.....	57
5.2. Új eredmények az elsőrendű reakcióhálózatok kvalitatív elméletében	60
5.2.1. A felbonthatóság szükséges és elégséges feltétele	61
5.2.2. A tömeginkompatibilitási relációk következményei	64
5.2.3. A jelölőhálózat létezése konzervatív elsőrendű reakcióhálózatok esetén	66
5.2.4. Az $\mathbf{F}$ mátrixhoz tartozó sajátértékek algebrai előállíthatóságának analízise	68

5.3. Fortran nyelvű programok elsőrendű reakcióhálózatok kinetikai szimulációjára	71
5.3.1. A butén-izomerizáció.....	74
5.3.2. Az etilbenzol-izomerizáció	76
5.3.3. A $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ izotóppár felhalmozódása vízi ökorendszerekben	79
5.3.4. A tetraklórétén redukzív deklórozása.....	81
5.3.5. Csillapodó oszcillációt mutató elsőrendű reakcióhálózatok.....	83
5.4.1. A referencia geometriák elméleti szintjének kiválasztása	86
5.4.2. Határozott FPA modell n -alkánok interkonverziós paramétereinek becslésére	88
5.4.3. Legjobb becslések az n -bután és az n -pentán interkonverziós paramétereire	92
5.4.4. Az FPA _{na} eljárás legjobb becslései a korábbi modellek eredményeinek tükrében....	95
5.4.5. Az FPA _{na} modellel számított kinetikai adatok stabilitása.....	98
6. Összefoglalás	101
7. Summary	104
8. Köszönetnyilvánítás.....	107
9. Irodalomjegyzék	108

1. Előszó

A molekuláris konformáció a modern kémia és szerkezeti biológia egyik központi fogalmává nőtte ki magát. A *bioaktív makromolekulák* (pl. lipidek, szénhidrátok, fehérjék, nukleinsavak) konformációs sajátosságai, amelyek a bennük lévő nehézatomok (pl. szén, oxigén, nitrogén, foszfor, kén) különféle kötési állapotainak köszönhetőek, alapvető szerepet töltenek be (i) a genetikai információ tárolásában, (ii) a sejtfelismerésben, (iii) a sejten belüli folyamatok szabályozásában, (iv) a membránon keresztüli iontranszportban, (v) az ATP szintézisében, (vi) a biokémiai reakciók katalízisében, (vii) az immunválasz kialakításában, (viii) az oxigén szállításában, valamint (ix) az izommozgás folyamatában.

A molekulákra jellemző stabil térszerkezetek (*konformerek*) kialakulásának hátterében az *inter- és intramolekuláris kölcsönhatások (erők)* állnak. Míg az intermolekuláris effektusok általában másodlagos kötésekkel kísért szolvatáció révén jutnak érvényre, addig az intramolekuláris kölcsönhatások hidrogénkötések és elsőrendű kémiai kötések (pl. fémi-on-koordináció a molekula „centrumához”, Coulomb-vonzás az ionos oldalláncok között) közreműködésével is kialakulhatnak. Ahhoz azonban, hogy egy molekula konformációs terét és konformációs preferenciáit megismerjük és az azokban domináló kölcsönhatásokat leírassuk, kísérleti és elméleti módszerekre egyaránt szükségünk van.

A térszerkezet felderítésére alkalmas *kísérleti technikákat* [1-3] a minta *halmazállapota* és a *mérés elve* szerint is osztályozhatjuk, amely utóbbi alapján *diffrakciós vagy spektroszkópai módszerekről* beszélhetünk. Ha az adott vegyület kristályosítható, akkor a *röntgenkristallográfiához* érdemes folyamodni, amely a nehézatomok pozícióját – az elektron-sűrűség feltérképezésével – pontosan (még nagy molekulák esetén is csupán 1-2 Å hibával) meg tudja adni. Oldatfázisú minták esetén *nagyfelbontású NMR mérést* végezhetünk, ahol a mért jel integrálja r^{-6} -tal arányos, ha a kérdéses jel két olyan mágnesesen aktív (pl. ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{31}P) atommag csatolásából ered, amelyek egymástól $r < 6$ Å távolságra esnek. Ha a spektrumból meghatározott távolságokat adott bizonytalanságú kényszerfeltételként alkalmazzuk a szerkezetfinomítás során, úgy kellő számú adat birtokában olyan molekulageometriák szerkeszthetők, amelyek a kísérleti eredményeket a lehető legjobban tükrözik. (E feladat megoldása során – kvantumkémiai, illetve kísérleti elgondolások alapján – további paramétereket is megköthetünk.) Fehérjeoldatok vizsgálatában az ún. *cirkuláris dikroizmus (CD) spektroszkópia* is igen elterjedt módszernek számít, amellyel *másodlagos szerkezeti*

elemek (pl. α -hélix, β -redő, poliprolin láncok) meglétét vagy hiányát igazolhatjuk. Bár a gázfázisú minták (*mikrohullámú, infravörös, ultraibolya-látható és fluoreszcencia*) spektroszkópiai vizsgálatával is létfontosságú szerkezeti információkhoz is juthatunk, az említett technikák nagy molekulák atomi felbontású struktúráinak előállítására csak nehézkesen alkalmazhatók, így azokat *gáz-elektrondiffrakcióval (GED)* szokás helyettesíteni.

A molekulák egyensúlyi magkonfigurációinak elméleti kémiai leírása [4-7] kvantummechanikai vagy klasszikus fizikai alapokon történhet. Noha a (*kvantumkémiai*) *elektron-szerkezet-számító eljárások*, amelyek a kvantummechanika formalizmusára hagyatkoznak, rendkívül jó minőségű (közel kísérleti pontosságú) konformer struktúrákat eredményezhetnek, azok számítási kapacitás igénye a molekulaméret növekedésével drasztikusan emelkedik. E komoly probléma azonban a számítástechnika rohamos fejlődésével egyre inkább enyhülni látszik: az alacsonyabb rendű (kevésbé pontos) kvantumkémiai technikák ma már néhány ezer atomos molekulákra is kivitelezhetők. Az elektronszerkezet-számító algoritmusok lehetnek (i) *hullámfüggvény alapú eljárások*, amelyek közé a *félempirikus és az ab initio technikák* tartoznak, illetve (ii) *sűrűségfüggvény* módszerek, amelyekben a hullámfüggvény szerepét a rendszer elektronsűrűsége váltja fel. A *klasszikus fizikán* nyugvó számítási eljárások köréből a *molekulamechanika (MM)* és *molekuladinamika (MD)* emelhető ki: míg az előbbi egy empirikus potenciálfüggvény minimalizálásával vezet az optimális geometriához, addig az utóbbi a Newton-féle mozgásegyenletek integrálásával a lehetséges szerkezeteknek egy időfüggő trajektóriáját feszíti ki. Az *empirikus potenciálfüggvények* paraméterei, amelyek a vegyérték (nyújtási, hajlítási, torziós) és a másodlagos kölcsönhatások erősségét írják le, kísérleti vagy kvantumkémiai adatokra történő illesztéssel határozhatók meg. Az effajta modellek kizárólag a konformációs változások (félkvantitatív) predikciójára képesek, a kötések felhasadásának leírása nem tárgya ezeknek az elméleteknek.

A molekulák konformereinek kísérleti és elméleti geometriái *adatbázisokba* rendezve is elérhetők. Az élettudományok területén közkedvelt adatbankok (pl. PDB [8], CSD [9], MMDB [10], ZINC [11]) fehérjék, nukleinsavak és kis méretű, gyógyszerjelölt molekulák szerkezeteit tartalmazzák, amely által a számítógépes gyógyszertervezés folyamatát jelentősen felgyorsítják. Általános célú adatbázisokra (pl. CCCBDB [12], PubChem [13], ChemSpider [14]) is szép számmal találunk példákat, amelyek közül a *referenciaértékű szerkezeti információkat* hordozó CCCBDB adattárat említjük meg.

A bioaktív makromolekulák konformációs állapotainak felderítésén túl azok egymásba alakulásainak (*interkonverzióinak*) megismerésére is nagy hangsúlyt fektetnek a kémiai és biokémiai szerkezetkutatásban. Ez a fajta tudományos érdeklődés a fehérjék és nukleinsavak *feltekeredésének* (folding) problémájában [15,16] csúcsosodik ki, amelyre a jelenség komplexitása miatt részletes kinetikai modell ez idáig nem született.

Mivel már egy néhány száz atomos biomolekulának is *rendkívül nagy számú* stabil állapota lehetséges, ezek egyenkénti generálására nem vállalkozhatunk. A konformerek ijesztő sokaságából kiindulva viszont az is egyértelmű, hogy a természet sem hozza létre az összes egyensúlyi struktúrát a *natív állapot* kialakítása során, ugyanis az nagyságrendekkel hosszabb folyamat lenne, mint az univerzum életkora (*Levinthal-paradoxon*, Ref. [17]). Létezniük kell tehát olyan, a sejtben uralkodó körülményektől függő reakcióutaknak, amelyek reális számú konformeren és átmeneti állapoton keresztül vezetnek a natív szerkezet felépüléséhez. Ez a natív állapot bizonyos fokú *rezisztenciát* mutat a külső tényezőkkel (pl. hőmérséklet, nyomás, pH) szemben, amelyet az alapváz és az általában egyes kötésekkel összeláncolt ligandumok flexibilitásának tulajdoníthatunk.

A kisebb molekuláris rendszerekben beálló konformációs egyensúlyokhoz hasonlóan a bioaktív molekulák feltekeredését is egy olyan komplex reakciómechanizmus (*interkonverziós reakcióhálózat*) szabályozza, amely $A_1 \rightarrow A_2$ alakú elsőrendű reakciók (interkonverziók) sorozatából áll össze, ahol A_1 és A_2 a molekula két konformerét jelöli. Az interkonverziós reakcióhálózatok olyan elsőrendű lineáris differenciálegyenlet-rendszereket indukálnak, amelyek megoldásai a vizsgált kémiai rendszerek konformerpopulációinak időbeli eloszlását írják le. Bár ezek a koncentrációprofilok, amelyek az ún. *mátrix exponenciális* [18,19] bevezetésével analitikus formában is felírhatók, nagyon gyakran az együttható mátrix sajátértékeinek iteratív előállítását igénylik, numerikus szempontból relatíve egyszerűen kezelhetők. Következésképp az interkonverziós hálózatok természetüknél fogva alkalmasak lehetnek nagyszámú (akár több ezer) komponens figyelembevételére, lehetővé téve egy mélyreható kinetikai feltekeredés-modell sikeres felállítását a jövőben. Ez a nemes tudományos cél azonban mind a másodlagos kölcsönhatások pontosabb leírása, mind az egyszerű szerves vegyületcsoportok *teljes konformációs analízisének* automatizálása terén komoly kihívásokat fogalmaz meg a molekulamodellező szoftverek fejlesztői felé.

2. Célkitűzések

Jelen doktori munka témája az elsőrendű reakcióhálózatok (FCRN) *algebrai jellemzése*, valamint két n -alkán, az n -bután és az n -pentán *interkonverziós sebességi együtthatóinak lehető legpontosabb becslése*. Míg az előbbi irányvonal a formálkinetika területéhez kíván egy újfajta szemléletet hozzáadni, addig az utóbbi törekvés a kis méretű szerves molekulák rugalmasságának és diszperziós tulajdonságainak alaposabb megértésére szolgál, ami nagyobb rendszerek alkilláncainak vizsgálatában közvetlen haszonnal járhat.

Az elméleti háttér és az irodalmi előzmények részletes bemutatását követően Luther és Rost egyszerű, de kevésbé elterjedt algebrai gondolatmenetét [20] ismertetjük, amellyel bármely FCRN koncentrációfüggvényeit – az együttható mátrix diagonalizálhatóságára való tekintet nélkül – hatékonyan kifejezhetjük. Ezt a megoldásmódot az $A_1 \rightleftharpoons A_2$ hálózaton és a háromszögreakción illusztráljuk, továbbá a négy- és ötszögreakció problémáinak megoldásait is felírjuk, amelyek eddig nem voltak elérhetők az irodalomban.

A következő lépésben az FCRN-ek néhány, eddig nem ismert strukturális tulajdonságát (felbonthatóság, tömeginkompatibilitás, a jelölőhálózat létezése) mutatjuk be. Az említett sajátságok bizonyításához – mellőzve mindenféle gráfelméleti megfontolást – konvencionális algebrai eszközöket használunk fel. A zérus sajátértékek sorozatos leválaszthatósága alapján a sajátértékek algebrai előállíthatóságának egy elégséges feltételét is megfogalmazzuk tetszőleges FCRN-ek együttható mátrixaira vonatkozólag.

Mivel az együttható mátrix sajátértékei általában nem állíthatók elő megoldóképletekkel, így fontosnak tartottuk, hogy a lehető legstabilabb sajátértékkereső algoritmust, Bini és mtsai módszerét [21] egy Fortran nyelvű eljárás formájában implementáljuk. A kérdéses procedura futtatásához azonban a kiindulási mátrixot tridiagonális alakra kell hozni, amely célra Biloti és mtsainak általánosított Givens-rotációs algoritmusát [22] programoztuk be.

Az n -alkánok interkonverziós viselkedésének kvantumkémiai modellezésére egy pontos termokémiai protokollt szándékoztunk felállítani, amelyhez az n -butánra [23], valamint az n -pentánra [24] felépített modelleket módosítottuk (i) a geometriai optimalizálás elméleti szintjét kevésbé időigényes módszerrel helyettesítve, illetve (ii) az eredményekre kevésbé jelentős hatással bíró korrekciókat elhanyagolva. Reményeink szerint egy ilyenfajta modell az n -alkánokra vonatkozó konformációs ismeretek bővülését fogja elősegíteni.

3. Irodalmi áttekintés

3.1. A kémiai reakcióhálózatok irodalmi háttere

A kémiai reakcióhálózatok (CRN) *gráfelméleti formalizmusát* az 1970-es években dolgozta ki Horn, Jackson és Feinberg [25-27], amely azóta is folyamatos érdeklődésnek [28-31] örvend. Ennek az elméletnek a keretein belül *számos új kinetikai fogalom* (pl. láncosztály, sztöchiometriai osztály, gyenge reverzibilitás, komplexen, illetve részletesen kiegyensúlyozott hálózat), valamint *eredmény* (multistabilitás [29,30], deficiencia [28], reakcióhálózatok konjugáltsága [32-34]) született meg. Említést kell tennünk arról is, hogy nemrégiben sikerült Craciunak [35] bizonyítani az ún. *globális attraktor sejtést*, miszerint egy komplexen kiegyensúlyozott CRN differenciálegyenlet-rendszerében megoldása bármely nemnegatív kezdeti érték vektor mellett egy olyan egyensúlyi állapothoz konvergál, amely globális attraktor a hálózat sztöchiometriai osztályában. Fontos arról is említést tennünk, hogy a globális attraktor sejtés bizonyításával a *perzisztencia sejtés* [36,37] is beigazolódott.

A reakcióhálózatok azonban nem csak gráfelméleti alapokon vezethetők be. Chellaboina és mtsai egy néhány éve közölt tanulmányukban [38] *mátrix-vektor jelöléssel* éltek, a rendszert leíró dinamikai egyenleteket pedig *vektor-mátrix hatványozás* révén állították fel. A szerzők jelentős eredményeket értek el a kinetikai differenciálegyenlet-rendszerek megoldásainak *nemnegativitás és stabilitás* szempontjából való jellemzésében.

Az *elsőrendű reakcióhálózatok* (FCRN) vizsgálatával számos cikk [39-51] foglalkozik. Ennek oka abban rejlik, hogy látszólagos egyszerűségük dacára a reakciókinetika és *a kémiai dinamika jónéhány effektusát* (pl. sztochasztikus komplexitás [41,52,53], oszcilláció nyílt rendszerben [54], káosz anizoterm állapotban [55]) képesek megjeleníteni.

Az első olyan értekezés, amely az elsőrendű reakcióhálózatok differenciális anyagmérlegeinek *általános megoldását* részletesen taglalja, az *izomerizációs reakcióhálózatok* (IRN, Ref. [56]) esetére korlátozódik [39]. A kérdéses dolgozatban Wei és Prater megmutatta, hogy ha az együttható mátrix diagonalizálható, akkor a koncentráció-idő függvények a spektrálfelbontás segítségével számíthatók. A szerzők az efféle modelleket heterogén katalitikus rendszerek (ciklohexán hidrogénabsztrakciója, butének izomerizációja és hidrogénezése) leírására használták fel, amelyek további alkalmazások [57-63] alapjául szolgáltak az említett tudományterületen.

Bár Ref. [39] egyes helyein (az irreverzibilis elsőrendű hálózatok kapcsán) felmerül az *együttható mátrix diagonalizálhatóságának problémája*, az általános eset kezelésére sokáig nem fordítottak figyelmet. Nagy és Turányi [64] viszont rámutatott arra, hogy egyes légkörkémi modellekben a differenciális anyagmérlegek koncentrációk szerinti Jacobi-mátrixának spektrálfelbontása (a reakciók rendjétől függetlenül) nem létezik, ezért a relaxációs idők csak a Jordan-féle felbontás elvégzését követően határozhatók meg. A Jordan-felbontáson kívül más módszereket (klasszikus integrálási technikák [40], Laplace-transzformáció [43,65], konvolúciós eljárások [41,44]) is felhasználtak néhány komponensű IRN-ek koncentrációfüggvényeinek előállítására, azonban ezek többségével az egyes problémák csak *individuálisan* (nem pedig univerzálisan) oldhatók meg.

Az algebrai eszközök mellett két nemrég megjelent tanulmányban *gráfelméleti módszereket* javasolnak a differenciális anyagmérlegek integrálására. Hasan és Balasubramanian [50] az *áramlási gráfok* elméletére alapozva *nyelő- és forrásdeterminánsokat* definiált, amelyek a *Cramer-szabállyal* kombinálva megfelelően bizonyultak IRN-ek individuális kezelésére. (A szerzők tetszőleges izomerizációs reakcióhálózatok koncentrációfüggvényeinek levezetését nehézkesnek vélték, így megelégedtek azzal, hogy a megoldásmenetet példákon keresztül szemléltessék.) Karmakar és Mandal azon eljárása [51], amely az együttható mátrix karakterisztikus polinomjának faktorizációjával, illetve az „*úttörlő*” *procedúra* [66] révén jut el a megoldásig, az áramlási gráfokra épülő módszerhez hasonlóan egyedi adaptálást igényel az egyes differenciálegyenletes modellekre.

Visszacsatolás-mentes hálózatokra, amelyekben az együttható mátrix egy permutációs mátrix szerint hasonló egy háromszögmátrixhoz, Eykholt – feltételezve, hogy a diagonális elemek különbözőek – egy Laplace-transzformáción alapuló módszert [45] mutatott be. A szerző a kidolgozott eljárást, amelyet azóta több szerves heterogén katalitikus reakciómechanizmusra is alkalmaztak [67-70], az irreverzibilis IRN-ek általános megoldásmenetének tartja, azonban az „*irreverzibilitás*” *kinetikai értelmében* semmiképpen sem tekinthető általánosnak. Annak ugyanis, hogy egy IRN irreverzibilis reakciókból álljon, elégséges, de nem szükséges feltétele az, hogy a komponensek megfelelő indexelésével az együttható mátrix trianguláris alakú legyen. (Egy egyszerű ellenpélda a négy szpécieszből álló $A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \rightarrow A_4$ reakciósor, amelynek egyetlen lépése sem reverzibilis, az együttható mátrix viszont a szpécieszek semmilyen sorrendje mellett sem háromszög alakú.)

Izomerizációs reakcióhálózatokat nemcsak ipari, hanem *biokémiai rendszerek leírására* is előszeretettel használnak, amely modellekben – az anyagfajták kicsiny koncentrációjából kifolyólag – a determinisztikus megfontolásokat *sztochasztikus összefüggések* váltják fel [52,71]. Megkísérelték például a felettebb összetett translációs és transzkripció folyamatok IRN-ekkel való reprezentálását [72], továbbá a fehérjék feltekeredésének modellezését egy $U \rightleftharpoons I \rightleftharpoons N$ ún. *minimális kinetikai sémával* [73], ahol U a feltekeretlen fehérjeszerkezetet, N a natív struktúrát, I pedig az U és N közötti intermediert jelöli. A fehérjekonformáció fluktuációja fontos szerepet játszik bizonyos vegyületek, mint például a mio-globin mozgásában [74,75], így az egyes stabil állapotok populációinak ismerete segítséget nyújthat a ligandumok kötődésének és disszociációjának megértésében. Minthogy az *RNS láncok* is feltekeredett állapotban vannak jelen az élő sejtekben, ezért azok különböző konformereinek *dinamikai viselkedése* [76-78], illetve *fémionokkal való kölcsönhatása* [79-81] is intenzíven kutatott területnek számít.

Az elmúlt két évtizedben (az IRN-eken túlmenően) *tetszőleges elsőrendű reakcióhálózatok karakterizációjára* is sor került, amely eredmények Bernstein és mtsai nevéhez kötődnek [38,60,82]. A szerzők vették először figyelembe a többtermékű elsőrendű reakciókat az FCRN-ek modelljében, továbbá vizsgálták az elsőrendű reakcióhálózatok által indukált differenciálegyenlet-rendszerek nemnegativitását és stabilitását is.

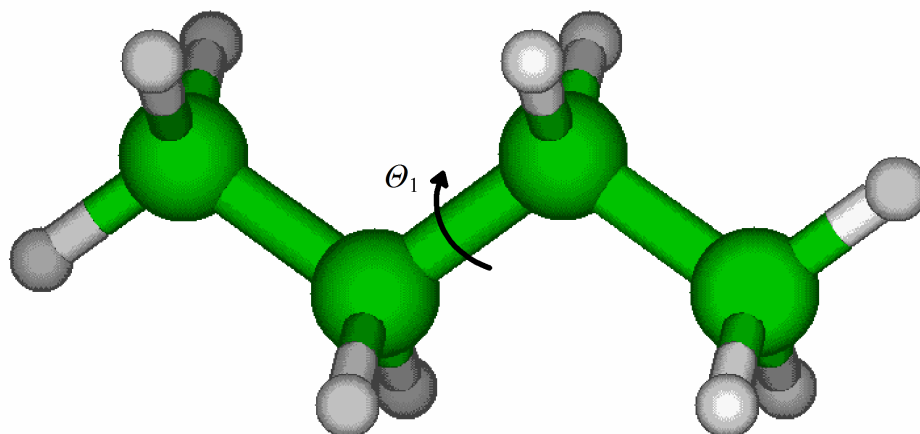
Az elsőrendű reakcióhálózatok tárgyköréhez szorosan kötődik a *rekeszrendszerek* elmélete is, amelyek *strukturális jellemzőit* (stabilitás [83], megfigyelhetőség, szabályozhatóság, azonosíthatóság [84], fizikai megvalósíthatóság [85]) több mint fél évszázada kutatják. A rekeszrendszerek kinetikai szempontból olyan *szubkonzervatív kémiai reakcióhálózatok* (ld. később), amelyek kizárólag izomerizációs, nulladrendű és termék nélküli elsőrendű reakciókat tartalmaznak. Ez az elnevezés abból ered, hogy a szóban forgó hálózatok szpécieszeit kezdetben „*rekeszként*” fogták fel, amelyek között megoszlik az anyag. A rekeszrendszeres modellek a reakciókinetikán kívül *más területeken* (pl. ökológia [86-88], farmakokinetika [89-91], rákkutatás [92-94], közgazdaságtan [95]) is elterjedtek, amelyekkel valamilyen entitás (vegyület, élőlény populáció, fizetőeszköz, stb.) időbeli szétterjedését írják le különböző – jól definiált – rekeszek (szervek, területek, vállalatok) között.

3.2. Az n -alkánok konformációs analízisének irodalmi előzményei

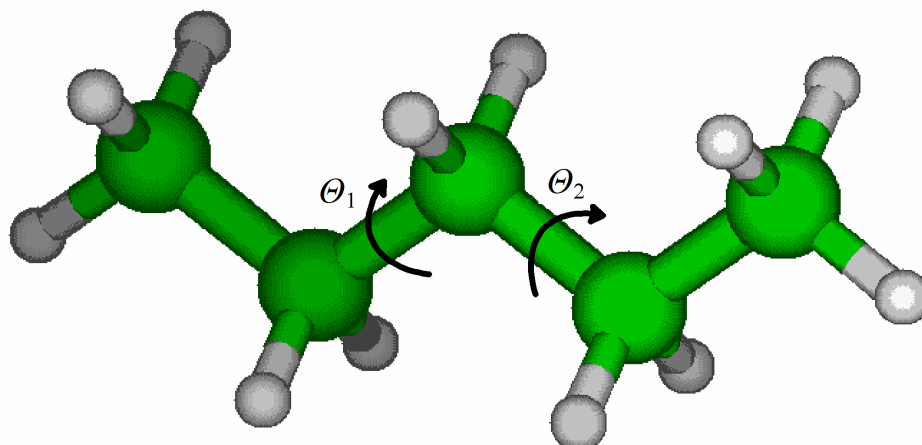
Habár az n -alkánok kétségtelenül a legegyszerűbb szerves vegyületek, a jelentős számú CC egyes kötés és intramolekuláris kölcsönhatás miatt figyelemreméltó *konformációs rugalmassággal* rendelkeznek. Mivelhogy az n -alkánok konformációs viselkedésének mélyebb ismerete elősegíti a bonyolultabb szerkezetű vegyületek (lipidek, polimerek, fehérjék, aminosavak, szénhidrátok, stb.) konformációváltozásainak megértését, nem véletlen, hogy számos kísérleti és elméleti ihletettséggű értekezést publikáltak, amelyek a kérdéses molekulák (főként gázfázisú) konformációs sajátosságait mutatják be.

E tudományos munkákban a szerzők (i) az n -alkánok [96-98] és egyéb nagy flexibilitású molekulák (pl. cikloalkánok [99-101], alkoholok és éterek [102-104], karbonsavak és észterek [105-107], nukleotidok és nukleozidok [108-110], szénhidrátok [111-114], aminosavak [115-122]) konformációs potenciális energiafelületének (CPES) *stacionárius (kritikus) pontjait lokalizálják*, (ii) a kritikus pontok *energetikáját*, valamint a konformerek közötti termodinamikai *egyensúlyi viszonyokat* tárják fel [23,24,123-144], továbbá (iii) a konformerek közötti interkonverziók *kinetikai paramétereinek becslésével* foglalkoznak [145-154]. A kísérleti jellemzésekben [116,126,138,145-154] jórészt spektroszkópai technikák kaptak helyet, míg az igazán kifinomult elméleti okfejtések [23,24,117-121,129,130,133-136,139,140] az ún. *fókuszpont analízisre* (FPA, Refs. [155,156]) hagyatkoznak, amelynek nyomán a kritikus pontok energiakülönbségeire – a kvantumkémiai eszköztár testreszabásával – igen pontos, bizonytalansággal is ellátott predikciót nyerhetünk.

Mivel egy n_C szénatomból álló n -alkán CPES-ének tetszőleges pontja egyértelműen beazonosítható annak $n_C - 3$ számú CCCC (*gerinc*) *torziós szöge* alapján, így azt a szerkezetet, amelynek gerinc torziós szögei rendre $\theta_1, \theta_2, \dots, \theta_{n_C-3}$, a $\Lambda(\theta_1)\Lambda(\theta_2)\dots\Lambda(\theta_{n_C-3})$ ún. *szekvenciával* szimbolizáljuk, amelyben $\Lambda(\theta_i)$ a θ_i torziós szög értékhez rendelt *cím-két* jelöli. (Az n -bután és az n -pentán gerinc torziós szögeit az **1-2. ábrán** is megtekinthetjük.) Bizonyítható [157,158], hogy a $\Lambda(\theta_1)\Lambda(\theta_2)\dots\Lambda(\theta_{n_C-3})$, $\Lambda(\theta_{n_C-3})\dots\Lambda(\theta_2)\Lambda(\theta_1)$, $\Lambda(-\theta_1)\Lambda(-\theta_2)\dots\Lambda(-\theta_{n_C-3})$ és $\Lambda(-\theta_{n_C-3})\dots\Lambda(-\theta_2)\Lambda(-\theta_1)$ ún. *izomorf szekvenciák* azonos fizikai tulajdonságokkal bírnak, amelynek következtében az izomorf n -alkán konformerek spektroszkópai technikákkal megkülönböztethetetlenek. Az izomorf struktúrák *ekvivalenciaosztályokba* sorolhatók, amely osztályokból elegendő egy-egy tetszőleges elemet (ún. *egyedi szerkezetet*) ismernünk.



1. ábra: Az *n*-bután molekula gerinc torziós szöge (Θ_1), amelynek mentén a konformációs interkonverziók végbemennek



2. ábra: Az *n*-pentán molekula gerinc torziós szögei (Θ_1 , Θ_2), amelynek mentén a konformációs interkonverziók végbemennek

A legkisebb *n*-alkán, amely rotációs izomériát mutat, az *n*-bután, amelynek egyváltozós CPES-e az **1. ábrán** feltüntetett Θ_1 torziós szög változtatásával, illetve a további belső szabadsági fokok rögzítésével feltérképezhető. Régóta ismert [159], hogy az *n*-bután molekula CPES-én három minimum (konformer) és három elsőfajú nyeregpon (átmeneti állapot) figyelhető meg, amelyeket rendre a $\Lambda(\approx 180^\circ) \equiv t$, $\Lambda(\approx 60^\circ) \equiv g^+$, $\Lambda(\approx -60^\circ) \equiv g^-$, $\Lambda(\approx 0^\circ) \equiv \tau$, $\Lambda(\approx 120^\circ) \equiv \xi^+$ és $\Lambda(\approx -120^\circ) \equiv \xi^-$ címkékkel jelképezzük. (A *t*, *g*⁺ és *g*⁻ konformereket a „transz”, „gauche-plusz” és „gauche-mínusz” nevekkel is illetik.) E konformerek és átmeneti állapotok az alábbi interkonverziós reakciókat indukálják:

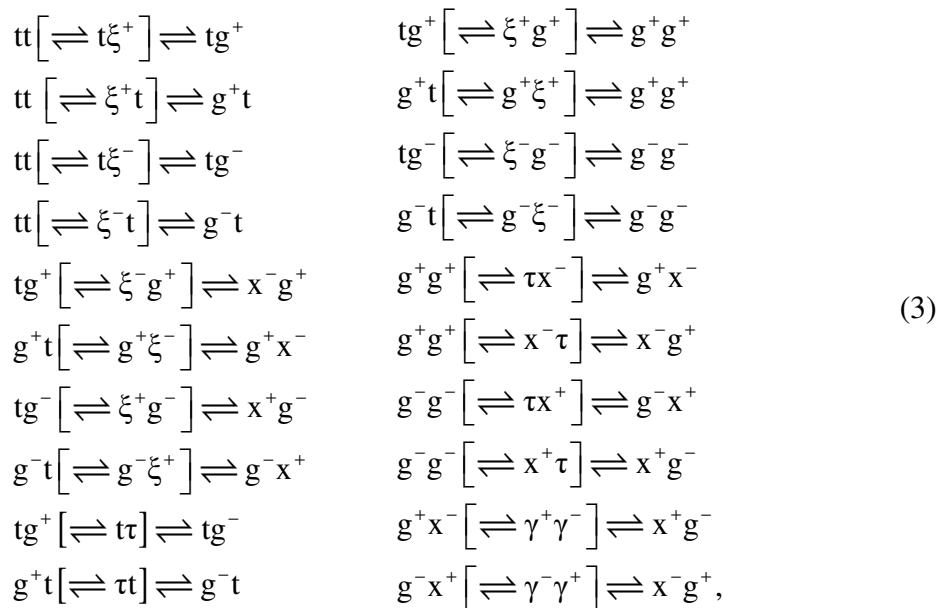


ahol az átmeneti állapotokat szögletes zárójelben tüntettük fel. Az *n*-bután CPES-ének kritikus pontjai négy ekvivalenciaosztályba sorolhatók: az első *t*-t, a második g^+ -t és g^- -t, a harmadik τ -t, míg a negyedik ξ^+ -t és ξ^- -t tartalmazza. Ha az *n*-bután egyedi stacionárius pontjait *t*, $g^\pm$, τ és $\xi^\pm$ jelzi, akkor (1) a következő alakra egyszerűsödik:



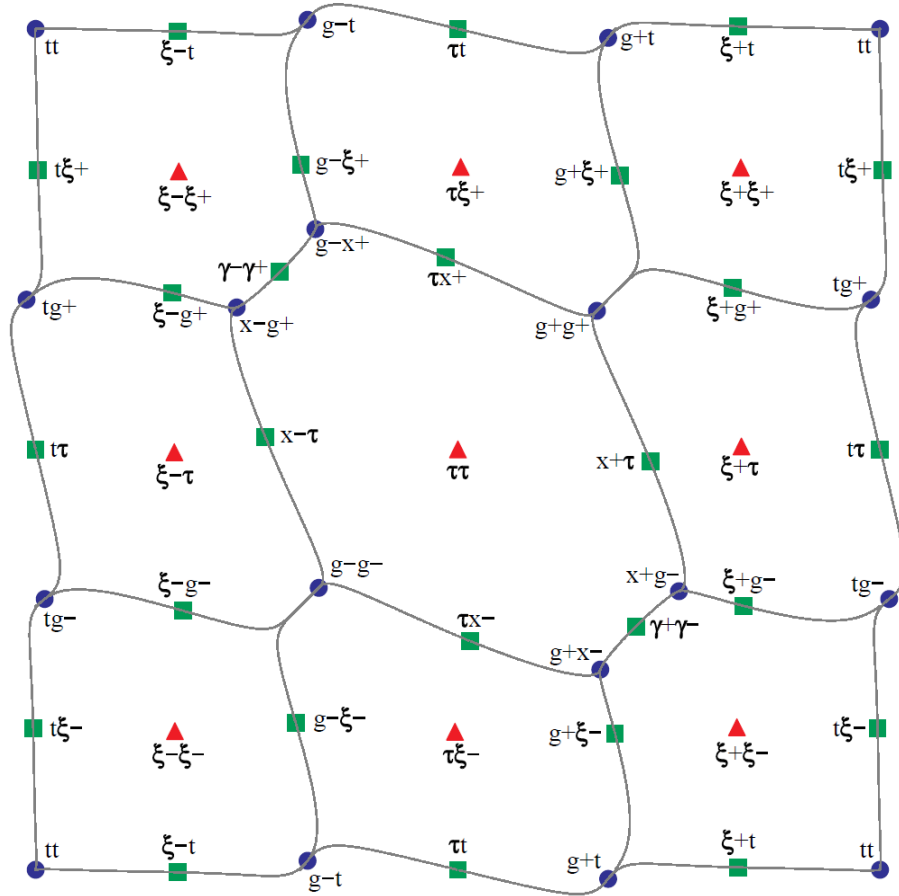
amelyben $t[\rightleftharpoons \xi^\pm] \rightleftharpoons g^\pm$ a $t[\rightleftharpoons \xi^+] \rightleftharpoons g^+$ és a $t[\rightleftharpoons \xi^-] \rightleftharpoons g^-$ megfordítható reakciók valamelyike, továbbá $g^\pm[\rightleftharpoons \tau] \rightleftharpoons g^\pm$ a $g^+[\rightleftharpoons \tau] \rightleftharpoons g^-$ reakciópárt jelenti. Az ily módon előálló hálózat folyamatai az *n*-bután konformációs kinetikáját egzaktul leírják.

Az *n*-pentán molekula CPES-ét Tasi és mtsai [96] térképezték fel különböző számítási szinteken (MP2(full)/6-31G*, HF/6-31G*, B3LYP/6-31G* [160,161], SEOEM [162], AM1 [163], PM3 [164,165], MNDO [166]) végzett konformációs analízissel. A kérdéses felületen 11 minimumot, 20 átmeneti állapotot és 9 maximumot találtak, amelyek létezését Martin [97] is megerősítette. A kritikus pontok mellett a konformerek közötti (másodrendű Gonzalez–Schlegel-módszerrel [167] számított) *minimális energiájú reakcióutak* (**3. ábra**) is rendelkezésre állnak, amelyek alapján az alábbi interkonverziós hálózat írható fel:



ahol $\Lambda(\approx 95^\circ) \equiv x^+$, $\Lambda(\approx -95^\circ) \equiv x^-$, $\Lambda(\approx 75^\circ) \equiv \gamma^+$, továbbá $\Lambda(\approx -75^\circ) \equiv \gamma^-$. A (3)-as egyenletet a tt , $tg^\pm$, $g^\pm g^\pm$, $g^\pm x^\mp$, $\gamma^\pm \gamma^\mp$, $t\tau$, $x^\pm \tau$, $t\xi^\pm$, $g^\pm \xi^\pm$ és $g^\pm \xi^\mp$ egyedi stacionárius pontokkal egyszerűbb alakra hozhatjuk:

$$\begin{aligned}
 tt & \left[\rightleftharpoons t\xi^\pm \right] \rightleftharpoons tg^\pm \\
 tg^\pm & \left[\rightleftharpoons g^\pm \xi^\pm \right] \rightleftharpoons g^\pm g^\pm \\
 tg^\pm & \left[\rightleftharpoons g^\pm \xi^\mp \right] \rightleftharpoons g^\pm x^\mp \\
 g^\pm g^\pm & \left[\rightleftharpoons x^\pm \tau \right] \rightleftharpoons g^\pm x^\mp \\
 tg^\pm & \left[\rightleftharpoons t\tau \right] \rightleftharpoons tg^\pm \\
 g^\pm x^\mp & \left[\rightleftharpoons \gamma^\pm \gamma^\mp \right] \rightleftharpoons g^\pm x^\mp.
 \end{aligned} \tag{4}$$



3. ábra: Az n -pentán MP2(full)/6-31G* elméleti szinten lokalizált kritikus pontjai [96]. A kérdéses ábra Ref. [96] 1. ábrájának reprodukciójával készült a szerzők jóváhagyásával. A kék körök a konformerek, a zöld négyzetek az átmeneti állapotokat, a piros háromszögek a maximumokat, míg a folytonos vonalak a konformerek közötti minimális energiájú reakcióutakat jelölik.

Az *n*-bután és *n*-pentán konformációs termodinamikájával kapcsolatban két áttekintő művet is meg kell említenünk Barna és mtsai [106], illetve Csontos és mtsai [24] tollából. Ezekben a szerzők kimutatták, hogy az említett molekulák konformációs energia- és entalpiakülönbségeire vonatkozó kísérleti adatok szignifikáns torzulást szenvedtek, amely jelenség a mérési eredmények kiértékelésében felhasznált inkorrekt statisztikai modellnek tudható be. Az idézett cikkekben az is bizonyítást nyert, hogy a színvonalas elektronszerkezet-számító módszerek az FPA megközelítés keretén belül képesek versenyre kelni a modern spektroszkópai technikákkal a néhány cal mol⁻¹-os pontosságért vívott küzdelemben.

Tasi és mtsai [168], hogy az *n*-alkánok lehetséges konformereinek szekvenciáira szabályokat állíthassanak fel, a $4 \leq n_c \leq 11$ szénatomszámú *n*-alkánok CPES-ének összes minimumhelyét lokalizálták SEOEM, HF/6-31G* és MP2(full)/6-31G* szinteken végrehajtott konformációs analízissel. A kiindulási struktúrákat Monte-Carlo algoritmussal generálták a gerinc torziós szögek véletlenszerű megválasztásával. Minden optimalizált szerkezeten frekvenciaanalízist végeztek, hogy a kérdéses kritikus pont minimum voltáról meggyőződjenek. A kezdeti geometriák számát mindaddig növelték, míg a felfedezett konformerek száma növekedett. A szerzők a megtalált minimumok gerinc torziós szögeinek elemzésével arra a következtetésre jutottak, hogy minden beazonosított $\Lambda(\Theta_1)\Lambda(\Theta_2)\dots\Lambda(\Theta_{n_c-3})$ konformerszekvencia eleget tesz az alábbi feltételeknek:

- (0) $\Lambda(\Theta_i) \in \{t, g^+, g^-, x^+, x^-\}$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-3}$);
- (1a) ha $\Lambda(\Theta_i) = x^+$, akkor $\Lambda(\Theta_{\max(i-1,1)}) = g^-$ vagy $\Lambda(\Theta_{\min(i+1, n_c-3)}) = g^-$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-3}$);
- (1b) ha $\Lambda(\Theta_i) = x^-$, akkor $\Lambda(\Theta_{\max(i-1,1)}) = g^+$ vagy $\Lambda(\Theta_{\min(i+1, n_c-3)}) = g^+$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-3}$);
- (2) $\Lambda(\Theta_i)\Lambda(\Theta_{i+1}) \notin \{g^+g^-, g^-g^+, x^+x^-, x^-x^+\}$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-4}$);
- (3) $\Lambda(\Theta_i)\Lambda(\Theta_{i+1})\Lambda(\Theta_{i+2}) \notin \{g^+x^+g^-, g^-x^-g^+, x^+g^+x^-, x^-g^-x^+, x^+g^-x^-, x^-g^+x^+\}$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-5}$);
- (4) $\Lambda(\Theta_i)\Lambda(\Theta_{i+1})\Lambda(\Theta_{i+2})\Lambda(\Theta_{i+3}) \notin \{x^-g^+g^+x^-, x^+g^-g^-x^+\}$ ($i \in \mathbb{Z}_{n_c-6}$).

A (0)-(4) szabályokból, amelyek nagy valószínűséggel a homológ sor további tagjaira is érvényesek, a konformerek lehetséges számára egy lineáris rekurziós egyenletrendszert is levezettek [157,158]. A fenti szabályok hasznosnak bizonyultak más vegyületcsoportok alkiláncainak konformációs analízisében is [169-171].

4. Elméleti összefoglaló

4.1. A fenomenológikus reakciókinetika posztulátumai

A kémiai reakciók időbeli lefolyását jórészt olyan empirikus összefüggésekkel írhatjuk le, amelyek a 18-19. században nyertek bizonyítást Mihail Lomonoszov (1711-1765), Antoine Lavoisier (1743-1794), John Dalton (1766-1844), Ludwig Wilhelmy (1812-1864), Peter Waage (1833-1900), Cato Guldberg (1836-1902) és Svante Arrhenius (1859-1927) munkássága révén. Az alábbiakban a jól ismert posztulátumok matematikailag korrekt – kissé egyedi^a – leírására törekszünk, megragadva azok következményeit a rendszer viselkedésére nézve. Ez azonban sok esetben nem egyszerű feladat, hiszen bizonyos reakciókinetikai fogalmak (pl. kémiai anyagfajta, elemi reakció) makroszkopikus és mikroszkopikus jelentéssel is bírhatnak.

Tegyük fel, hogy egy homogén, állandó térfogatú, izobár, izoterm rendszerben K számú, $A_1, A_2, \dots, A_K$ szimbólumokkal jelölt, állandó töltésű és atomi összetételű ún. *kémiai komponensek* (szpécieszek, anyagfajták) fordulnak elő, amelyek a töltést biztosító B_N járulékos elektronból, illetve a $B_1, B_2, \dots, B_{N-1}$ *szubmolekuláris egységekből* (atomokból vagy elemekből) állnak. A **többszörös súlyviszonyok törvényének** (I. posztulátum) értelmében:

$$\alpha_j = \sum_{k=1}^N e_{jk} \beta_k \quad (j \in \mathbb{Z}_K^+), \quad (5)$$

ahol α_j az A_j szpéciesz, β_k pedig a B_k szegmens moláris tömege, e_{jk} a B_k szegmens mennyiségének aránya (*expanziós együtthatója*) A_j -ben, $\mathbb{Z}_K^+ = \{l \in \mathbb{Z} : 1 \leq l \leq K\}$ pedig az első K természetes szám halmaza. Az (5)-ös egyenlet mátrixalakban is megadható:

$$\alpha = \mathcal{E}\beta, \quad (6)$$

amelyben $\alpha = \{\alpha_j\}$ és $\beta = \{\beta_k\}$ a moláris tömegek vektora, illetve $\mathcal{E} = \{e_{jk}\}$ az *expanziós mátrix* vagy más néven kibővített atommátrix. (Megjegyezzük, hogy Dalton (5)-öt semleges szpécieszekre fogalmazta meg, így az akkor még nem ismert járulékos elektront nem kellett figyelembe vennie.)

^a A posztulátumok felsorolásának és kémiai értelmezésének ötlete Lente könyvéből [172] származik, ellenben néhány újabb, a kémiai rendszerek leírásakor gyakran használt, de ki nem mondott elvet is bevezetünk. Ezekkel a megkötésekkel kapcsolatban megpróbáltunk olyan elnevezésekkel élni, melyek minél jobban tükrözik azok tartalmát is. A külön nem hivatkozott, közismert fogalmak az említett monográfiában, valamint Érdi és Tóth könyvében [173] megtalálhatók.

Jelölje az A_j komponens mennyiségét a megfigyelés kezdetén, $t=0$ -ban $n_{0,j}$, majd egy $t \geq 0$ időpillanatban $n_j(t)$ ($j \in \mathbb{Z}_K^+$). Ekkor a zárt rendszerben érvényes **anyag- és töltésmegmaradás** (II. posztulátum, Ref. [174]) miatt:

$$\sum_{j=1}^N \epsilon_{jk} n_j(t) = \sum_{k=1}^N \epsilon_{jk} n_{0,j} \quad (k \in \mathbb{Z}_N^+), \quad (7)$$

amely mátrixalakban az alábbi formát ölti:

$$\mathcal{E}^T \mathbf{n}(t) = \mathcal{E}^T \mathbf{n}_0, \quad (8)$$

ahol $\mathbf{n}_0 = \{n_{0,j}\}$ és $\mathbf{n}(t) = \{n_j(t)\}$. Átrendezve (8)-at, a $\mathcal{D}\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}(t) - \mathbf{n}_0$ vektorra egy homogén lineáris egyenletrendszert kapunk:

$$\mathcal{E}^T \mathcal{D}\mathbf{n}(t) = \mathbf{0}_N, \quad (9)$$

amelyben $\mathbf{0}_N$ az N -dimenziós nullvektort jelöli. Ennek megoldása a következőképp áll elő:

$$\mathcal{D}\mathbf{n}(t) = \mathbf{S}^T \boldsymbol{\xi}(t), \quad (10)$$

amelyből

$$\mathbf{n}(t) = \mathbf{n}_0 + \mathbf{S}^T \boldsymbol{\xi}(t), \quad (11)$$

ahol $\mathbf{S} \in \mathbb{R}^{R \times K}$ az $\mathcal{E}$ mátrix *baloldali nullterének* [175] egy tetszőleges *generátorrendszer*e, $\boldsymbol{\xi}(t) = \{\xi_i(t)\}$ a $\mathcal{D}\mathbf{n}(t)$ vektor koordinátáit adja az $\mathbf{S}^T$ generátorrendszerben, $R \geq \text{rank}(\mathcal{E})$ pedig egy egész számot jelöl. Ezek alapján világos, hogy zárt rendszerben kizárólag olyan anyagmennyiség-változások mehetnek végbe, amelyek (9)-et teljesítik^b.

A (11)-es egyenlet kapcsán fontos megemlítenünk, hogy az anyagmennyiségek időbeli változásának felderítéséhez szükség van egy adott R (pontosabban $\mathbf{S}$) mellett $\boldsymbol{\xi}$ és $\mathbf{n}_0$ ismeretére. A valóságban azonban ilyen $\boldsymbol{\xi}$ függvény nem áll rendelkezésünkre. (Tovább bonyolítja a helyzetet, hogy az $\mathbf{S}$ mátrix és a $\boldsymbol{\xi}$ vektorfüggvény alakja még ismert $\mathbf{n}_0$ és $\mathbf{n}$ mellett sem egyértelmű.)

A kémiai mechanizmus létezésének (reducibilitás) elve (III. posztulátum) szerint a rendszerben rögzített R számú folyamat (ún. *elemi reakció*, a továbbiakban reakció) zajlik le $d_{i1}, d_{i2}, \dots, d_{iK}$ számú $A_1, A_2, \dots, A_K$ fogyaszt és $g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{iK}$ számú $A_1, A_2, \dots, A_K$ keletkezését eredményezve, amelyben $R \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$, $d_{i1}, d_{i2}, \dots, d_{iK} \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ és $g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{iK} \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$ a

^b Fel kell hívnunk a figyelmet arra, hogy (9)-nek pusztán a $[0, \infty)^K$ halmazból való megoldásai rendelkeznek fizikai tartalommal. Az anyagmennyiségek nemnegativitását a VI. posztulátum szavatolja.

reakciók sorrendjétől eltekintve a rendszer állapota és szpécieszei által determinálva van. ($\mathbb{Z}_{\geq 0}$ a nemnegatív egész számok halmazának szimbóluma.) A rendszerben végbemenő átalakulások összességét a rendszer *kémiai mechanizmusának*, a $\mathbf{D} = \{d_{ij}\}$ és $\mathbf{G} = \{g_{ij}\}$ mátrixokat pedig *bal- és jobboldali sztöchiometriai mátrixnak*^c nevezzük. A kémiai reakciókat a következő szimbólumsorozattal (ún. *kémiai reakcióegyenlettel*) szemléltethetjük:

$$\sum_{j=1}^K d_{ij} A_j \rightarrow \sum_{j=1}^K g_{ij} A_j \quad (i \in \mathbb{Z}_R^+), \quad (12)$$

amely „mátrixalakban” a $\mathbf{DA} \rightarrow \mathbf{GA}$ formát ölti magára, ahol $\mathbf{A} = \{A_j\}$ a kémiai komponensek vektorát jelöli. A_j *reaktánsa (terméke)* az i -ik reakciónak, ha $d_{ij} > 0$ ($g_{ij} > 0$).

Belátható, hogy a $\mathbf{G} - \mathbf{D}$ mátrix ebben a kémiai rendszerben $\mathcal{E}$ baloldali nullterének egy generátorrendszerét jelenti, így azt a továbbiakban $\mathbf{S} = \{s_{ij}\}$ -vel jelöljük és *sztöchiometriai mátrixnak* nevezzük. Az i -ik reakció *lineárisan független* a többi folyamattól, ha $\mathbf{S}$ i -ik sora nem fejezhető ki a többi sor lineáris kombinációjaként, ellenkező esetben pedig *lineárisan összefüggő*. A lineárisan független reakciók száma nem nagyobb $\min(K, R)$ -nél.

Az elemi reakciók bevezetésével $\xi_i(t)$ is szemléletes jelentést kap: értéke azt fejezi ki, hogy az i -ik reakció hányszor játszódott le a t időpillanatig ($i \in \mathbb{Z}_R^+$). Erre alapozva $\xi_i(t)$ -t az i -ik reakció *mértékének* vagy *extenzív reakciókoordinátájának* nevezzük.

Az elemi reakciókhoz egyfajta mikroszkopikus értelmezés is társulhat: $d_{i1}, d_{i2}, \dots, d_{iK}$ számú $A_1, A_2, \dots, A_K$ szpéciesz megfelelő energiájú és orientációjú ütközésével egy ún. *átmeneti komplex* jön létre az i -ik reakcióban, amelynek disszociációjával $g_{i1}, g_{i2}, \dots, g_{iK}$ számú $A_1, A_2, \dots, A_K$ anyagfajta keletkezik ($i \in \mathbb{Z}_R^+$). (Az átmeneti komplexet kialakító részecskék száma a reakció *molekularitását* adja meg.)

Sajnos a kémiai mechanizmusok felderítése nem egyszerű feladat. Jóllehet, hogy számos kísérleti és elméleti módszer ismert a mechanizmuskutatásban [176], mégis igen kevés esetben állíthatjuk bizonyossággal, hogy a rendszerben lejátszódó összes elemi reakciót figyelembe vettük, így gyakran meg kell elégednünk egy olyan modell-mechanizmus felállításával, amely az anyagmennyiségek változását kellően kicsiny hibával képes előrejelezni. Gondolatmenetünk további pontjain a mechanizmust ismertnek feltételezzük.

Visszatekintve a (11)-es egyenletre, láthatjuk, hogy bár a harmadik posztulátum rögzítette az $\mathbf{S}$ generátorrendszert és fizikai értelmezést adott a ξ függvényre, annak konkrét

^c A $\mathbf{D}$ és $\mathbf{G}$ jelölések az angol *decrease* (csökkenés) és *growth* (növekedés) szavakra utalnak.

alakjáról semmiféle információval sem szolgált, előrevetítve egy újabb megkötés szükségességét. Ha a vizsgált rendszerben elegendően nagyszámú részecske található, megállapodhatunk abban, hogy állandó körülmények között a reaktív ütközések száma kizárólag a rendszer összetételétől függ, vagyis a $\xi = \xi(\mathbf{n})$ függvénykapcsolatot írhatjuk fel (**időinvariancia-elv**, IV. posztulátum). (Kicsiny anyagmennyiségek mellett az előbbi feltevés nem helytálló, ilyen esetekben sztochasztikus elgondolásokat kell alkalmazni.)

Nagy részecskeszámú rendszerekben az **anyagmennyiség-függvények differenciálhatóságát** (V. posztulátum) is megkövetelhetjük, amelynek révén (11) az alábbi autonóm differenciálegyenlet-rendszerre (ún. *differenciális anyagmérleg*) alakítható:

$$\dot{\mathbf{n}} = \mathbf{S}^T \dot{\xi}(\mathbf{n}), \quad (13)$$

$$\mathbf{n}(t=0) = \mathbf{n}_0, \quad (14)$$

ahol a mennyiségek fölé helyezett pont az idő szerinti differenciálást jelöli. Mivel a rendszer V térfogata állandó, érdemes végrehajtani az $\mathbf{n} \rightarrow V\mathbf{c}$ transzformációt:

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{S}^T \mathbf{r}(\mathbf{c}), \quad (15)$$

$$\mathbf{c}(t=0) = \mathbf{c}_0, \quad (16)$$

amelyben $\mathbf{c} = \{c_j\}$ és $\mathbf{r} \equiv \dot{\xi}/V = \{r_i\}$ a szpécieszek koncentrációvektora és a *reakciósebességek vektora* a t időpillanatban, $\mathbf{c}_0 \equiv \mathbf{n}_0/V = \{c_{0,j}\}$ pedig a *kezdeti koncentrációvektor*.

A koncentrációkkal kapcsolatban alapvető elvárásunk, hogy a $\mathbf{c}(t) \in [0, \infty)^K$ megkötés bármely $t \geq 0$ -ra (**koncentrációk nemnegativitása**, VI. posztulátum) teljesüljön. Chellaboina és mtsai [38] megmutatták, hogy ez $\mathbf{c}_0 \in [0, \infty)^K$ mellett akkor és csak akkor jut érvényre, ha $\dot{\mathbf{c}} = \boldsymbol{\varphi}(\mathbf{c}) = \{\varphi_j(\mathbf{c})\}$ *esszenciálisan nemnegatív*, azaz bármely $\bar{\mathbf{c}} = \{\bar{c}_j\} \in [0, \infty)^K$ esetén, amelyre $\bar{c}_j = 0$, $\varphi_j(\bar{\mathbf{c}}) \geq 0$ van érvényben ($j \in \mathbb{Z}_K^+$).

Termodinamikai tanulmányainkból ismeretes, hogy a spontán folyamatok állandó hőmérsékleten és nyomáson szabadentalpia-minimumra törekednek, így erre a tényre alapozva azt is meg kell kötnünk, hogy a $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{c}(t)$ határérték létezzen (**konvergenciakitétel**, VII. posztulátum). Ezt úgy is megfogalmazhatjuk, hogy az $\mathbf{S}^T \mathbf{r}(\mathbf{c}) = \mathbf{0}_K$ egyenletnek rendelkeznie kell $\mathbf{c} \in [0, \infty)^K$ megoldással, amely (15)-nek stacionárius pontja is egyben. Ettől kezdve $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbf{c}(t)$ -re a $\mathbf{c}_\infty = \{c_{\infty,j}\}$ jelölést alkalmazzuk, és *egyensúlyi koncentrációvektornak* nevezzük, míg azzal az állapottal kapcsolatosan, amelyben a komponensek egyensúlyi koncentrációban vannak jelen, *kémiai egyensúlyról* beszélünk.

Mivel a rendszerben lejátszódó reakciók spontán átalakulások, ezért a termodinamika második főtételenek érvényre kell jutnia [177], amelyből állandó hőmérsékleten és nyomáson az alábbi egyenlőtlenség vezethető le ($t \geq 0$):

$$\sum_{i=1}^R r_i(\mathbf{c}) \ln \frac{Q_i(\mathbf{a})}{K_i} \leq 0, \quad (17)$$

amelyben $Q_i(\mathbf{a})$ és K_i az i -ik reakció *reakcióhányadosa* és *egyensúlyi állandója*, $\mathbf{a} = \{a_j\}$ pedig a szpécieszek *aktivitásainak* vektora, amely – ideális elegyet feltételezve – a $\mathbf{c}$ koncentrációvektorral helyettesíthető (**ideális elegyedés elve**, VIII. posztulátum). Ilyen esetekben $Q_i(\mathbf{c})$ -t és K_i -t a következő összefüggésekkel definiáljuk:

$$Q_i(\mathbf{c}) = \prod_{j=1}^K c_j^{s_{ij}}, \quad (18)$$

$$K_i = Q_i(\mathbf{c}_\infty). \quad (19)$$

A (17)-es egyenletben szereplő logaritmikus kifejezés miatt feltesszük, hogy a koncentrációk bármely $t \geq 0$ időpillanatban pozitívak. Ez a feltételezés nyilvánvalóan megkérdőjelezhető, ugyanis kísérleti eredmények igazolják, hogy egyes anyagfajták a megfigyelés kezdetén nem találhatók meg a rendszerben; ellenben a $c_j = 0$ összefüggés alkalmazása helyett a $c_j \rightarrow 0$ határeset vizsgálata is elegendő lehet ($j \in \mathbb{Z}_K^+$).

A konvergenciakitételhez szorosan kapcsolódik az ún. **mikroszkopikus reverzibilitás elve** (IX. posztulátum) is, miszerint a kémiai mechanizmus minden reakciólépése megfordítható, azaz a $d_{i1}A_1 + d_{i2}A_2 + \dots + d_{iK}A_K \rightarrow g_{i1}A_1 + g_{i2}A_2 + \dots + g_{iK}A_K$ („*odairányú*”) folyamat mellett a $g_{i1}A_1 + g_{i2}A_2 + \dots + g_{iK}A_K \rightarrow d_{i1}A_1 + d_{i2}A_2 + \dots + d_{iK}A_K$ („*visszairányú*”) reakciót is tartalmaznia kell a rendszernek bármely $i \in \mathbb{Z}_R^+$ esetén. Hogy hasztalan fáradságtól kíméljük meg magunkat, az elemi reakciókat – ebben az fejezetben – a következőképp rendezzük:

$$\sum_{j=1}^K d_{2i-1,j}A_j \rightarrow \sum_{j=1}^K g_{2i-1,j}A_j \quad (i \in \mathbb{Z}_{R/2}^+), \quad (20)$$

$$\sum_{j=1}^K d_{2i,j}A_j \rightarrow \sum_{j=1}^K g_{2i,j}A_j \quad (i \in \mathbb{Z}_{R/2}^+), \quad (21)$$

ahol $d_{2i,j} = g_{2i-1,j}$ és $g_{2i,j} = d_{2i-1,j}$. Az $\mathbf{S}^T \mathbf{r}(\mathbf{c}_\infty) = \mathbf{0}_K$ reláció alapján egyértelmű, hogy ha a (20)-ban feltüntetett átalakulások lineárisan függetlenek, a mikroszkopos reverzibilitásból

$r_{2i}(\mathbf{c}_\infty) = r_{2i-1}(\mathbf{c}_\infty)$ következik ($i \in \mathbb{Z}_{R/2}^+$), amelyet *részletes egyensúlynak* nevezünk. Megjegyezzük, hogy Lente egy tanulmányában bebizonyította [177], hogy lineárisan összefüggő „odairányú” reakciók esetén (17) érvényre jutását nem akadályozza, ha a „visszairányú” elemi lépések sebességét zérusnak tekintjük.

További megfontolásaink során az $\mathbf{r}(\mathbf{c})$ függvény alakját kíséreljük meghatározni. Ehhez azonban feltesszük, hogy az első $\mathfrak{R}$ számú reakció lineárisan független, a visszamaradó $R/2 - \mathfrak{R}$ folyamat pedig lineárisan összefüggő (20)-ban. Ha a $\rho_i = r_{2i-1} - r_{2i}$ ún. *előjeles sebességek* a koncentrációk szerint $\mathcal{M}_i$ -szer differenciálhatók (**Samohýl–Malijevský-féle elv** [178], X. posztulátum), akkor ρ_i *Taylor-polinomként* írható fel ($i \in \mathbb{Z}_{\mathfrak{R}}^+$):

$$\rho_i(\mathbf{c}) = \sum_{m=0}^{\mathcal{M}_i-1} \sum_{\langle p_1, p_2, \dots, p_K \rangle \in \mathcal{P}_m} \left(\tilde{\rho}_i^{[p_1, p_2, \dots, p_K]} \prod_{l=1}^K c_l^{p_l} \right) + \mathcal{L}_i(\mathbf{c}), \quad (22)$$

amelyben $\mathcal{L}_i(\mathbf{c})$ az i -ik előjeles sebesség *Lagrange-féle maradéktagja*, valamint

$$\mathcal{P}_m = \left\{ \langle p_1, p_2, \dots, p_K \rangle \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^K : \sum_{j=1}^K p_j = m \right\}, \quad (23)$$

$$\tilde{\rho}_i^{[p_1, p_2, \dots, p_K]} = \frac{1}{m!} \frac{\partial^m \rho_i(\mathbf{c})}{\partial c_1^{p_1} \partial c_2^{p_2} \dots \partial c_K^{p_K}} \Big|_{\mathbf{c}=\mathbf{0}_K}. \quad (24)$$

(Mostantól fogva az $\mathcal{L}_i(\mathbf{c})$ tagot mellőzzük $\rho_i(\mathbf{c})$ kifejezéséből, így az előjeles sebességekre levezetett egyenletek közelítőleg értendők.) Mivelhogy a $\rho_i(\mathbf{c})$ sebességek lineárisan függetlenek, így – részletes egyensúlyt feltételezve – a $\rho_i(\mathbf{c}_\infty) = 0$ összefüggésnek kell érvényesülnie, mégpedig úgy, hogy az egyensúlyi koncentrációk kielégítsék az egyensúlyi állandók kifejezését, a következő egyenletrendszer eredményezve ($i \in \mathbb{Z}_{\mathfrak{R}}^+$):

$$\rho_i(\mathbf{c}_\infty) = \sum_{m=0}^{\mathcal{M}_i-1} \sum_{\langle p_1, p_2, \dots, p_K \rangle \in \mathcal{P}_m} \left(\tilde{\rho}_i^{[p_1, p_2, \dots, p_K]} \prod_{l=1}^K c_{\infty l}^{p_l} \right) = 0, \quad (25)$$

$$\mathcal{K}_{2i-1} = \prod_{j=1}^K c_{\infty, j}^{s_{2i-1, j}}. \quad (26)$$

Ha az $\mathfrak{R}$ számú egyensúlyi állandó segítségével $\mathfrak{R}$ különböző egyensúlyi koncentrációt eliminálunk (25)-ből, akkor a koefficiensek megfelelő megválasztásával az alábbi, racionális kitevőket tartalmazó többváltozós polinomot kapjuk:

$$\rho_i(\mathbf{c}_\infty) = \sum_{\langle q_1, q_2, \dots, q_K \rangle \in \mathbb{Q}^K} \hat{\rho}_i^{[q_1, q_2, \dots, q_K]} \mathfrak{P}^{[q_1, q_2, \dots, q_K]}(\mathbf{c}_\infty), \quad (27)$$

amelyben

$$\mathfrak{P}^{[q_1, q_2, \dots, q_K]}(\mathbf{c}) = \prod_{j=1}^K c_j^{q_j}, \quad (28)$$

$\mathbb{Q}$ pedig a racionális számok halmaza. Mivel a $\mathbf{c}_\infty$ vektor tetszőleges lehet, (27) kizárólag akkor tűnik el, ha bármely $\langle q_1, q_2, \dots, q_K \rangle \in \mathbb{Q}^K$ -ra $\hat{\rho}_i^{[q_1, q_2, \dots, q_K]} = 0$, amelyből megadható, hogy mely $\tilde{\rho}_i^{[p_1, p_2, \dots, p_K]}$ együtthatók térhetnek el zérustól. Ezzel megkaptunk az előjeles sebességek $\mathcal{M}_i$ -ed fokú közelítését, amelyekkel a rendszer további sebességeit is kiszámíthatjuk.

Tekintsünk egy példát a sebességfüggvények előállítására. Ebben a reakciómechanizmusban a komponensek között egyetlen reakciópárt feltételezünk ($K = 2$; $\mathfrak{R} = 1$):



ahol $\rightleftharpoons$ a szokásos módon *reverzibilis reakciót* jelöl. Nyilvánvalóan $\mathcal{M}_1 = 1$ mellett ρ_1 azonosan zéró. Tegyük fel, hogy $\mathcal{M}_1 = 2$, amely alapján az alábbi polinomot kapjuk:

$$\rho_1(\mathbf{c}_\infty) = \tilde{\rho}_1^{[0,0]} + \tilde{\rho}_1^{[1,0]} c_{\infty,1} + \tilde{\rho}_1^{[0,1]} c_{\infty,2} = 0. \quad (30)$$

Az egyensúlyi koncentrációk között az egyensúlyi állandó teremt kapcsolatot:

$$\mathcal{K}_1 = \frac{c_{\infty,2}}{c_{\infty,1}^2}. \quad (31)$$

Kifejezve $c_{\infty,2}$ -t (31)-ből és behelyettesítve (30)-ba, a következő egyenlet adódik:

$$\rho_1(\mathbf{c}_\infty) = \tilde{\rho}_1^{[0,0]} + \tilde{\rho}_1^{[1,0]} c_{\infty,1} + \tilde{\rho}_1^{[0,1]} \mathcal{K}_1 c_{\infty,1}^2 = 0, \quad (32)$$

amelyben $\tilde{\rho}_1^{[0,0]} = \tilde{\rho}_1^{[1,0]} = \tilde{\rho}_1^{[0,1]} = 0$, hiszen a koncentrációk különböző hatványszorzatai lineárisan függetlenek, azaz $\mathcal{M}_1 = 2$ feltételezése sem hozott sikert. Legyen most $\mathcal{M}_1 = 3$. Ekkor (30) és (32) a következőképp módosul:

$$\rho_1(\mathbf{c}_\infty) = \tilde{\rho}_1^{[0,0]} + \tilde{\rho}_1^{[1,0]} c_{\infty,1} + \tilde{\rho}_1^{[0,1]} c_{\infty,2} + \tilde{\rho}_1^{[2,0]} c_{\infty,1}^2 + \tilde{\rho}_1^{[0,2]} c_{\infty,2}^2 + \tilde{\rho}_1^{[1,1]} c_{\infty,1} c_{\infty,2}, \quad (33)$$

$$\rho_1(\mathbf{c}_\infty) = \tilde{\rho}_1^{[0,0]} + \tilde{\rho}_1^{[1,0]} c_{\infty,1} + \tilde{\rho}_1^{[0,1]} \mathcal{K}_1 c_{\infty,1}^2 + \tilde{\rho}_1^{[2,0]} c_{\infty,1}^2 + \tilde{\rho}_1^{[0,2]} \mathcal{K}_1^2 c_{\infty,1}^4 + \tilde{\rho}_1^{[1,1]} \mathcal{K}_1 c_{\infty,1}^3, \quad (34)$$

amelyből $\tilde{\rho}_1^{[0,0]} = \tilde{\rho}_1^{[1,0]} = \tilde{\rho}_1^{[0,2]} = \tilde{\rho}_1^{[1,1]} = 0$ és $\tilde{\rho}_1^{[2,0]} = \tilde{\rho}_1^{[0,1]} \mathcal{K}_1$ következik. Mindezek értelmében $\rho_1(\mathbf{c})$ minimális fokszerű polinommal való közelítése ekképp fejezhető ki:

$$\rho_1(\mathbf{c}) = \tilde{\rho}_1^{[0,1]} (c_2 - \mathcal{K}_1 c_1^2), \quad (35)$$

amely sebességi kifejezés magasabb rendű differenciálhányadosok létét feltételezve további tagokkal is bővíthető. A (35)-ös egyenlet ismeretében az $r_1(\mathbf{c})$ és az $r_2(\mathbf{c})$ függvények alakjait némi önkényességgel $r_1(\mathbf{c}) = \tilde{\rho}_1^{[0,1]} \mathcal{K}_1 c_1^2$ -nek és $r_2(\mathbf{c}) = \tilde{\rho}_1^{[0,1]} c_2$ -nek választhatjuk.

Mint azt már korábban említettük, lineárisan összefüggő odairányú reakciók esetén a részletes kiegyensúlyozottság nem szükséges a (17)-tel való összhanghoz, így a fentiekben bemutatott levezetés nem ültethető át azokra az esetekre, amelyekben valamely visszairányú reakció sebessége zérus. Mindemellett egy-egy előjeles sebesség kifejezésében – több független reakciópár jelenlétében – relatíve sok paramétert kellene kísérletileg meghatározni, így ez a módszer a gyakorlatban nem terjedt el, hanem – Wilhelmy, Guldberg és Waage kísérleti vizsgálataira alapozva – a sebességeket továbbra is a Guldberg–Waage-törvénnyel (**tömeghatás kinetika**, XI. posztulátum) közelítik:

$$r_i(\mathbf{c}) = k_i \prod_{l=1}^K c_l^{d_{il}}, \quad (36)$$

amelyben $k_i > 0$ az i -ik reakció hőmérsékletfüggő (olykor nyomásfüggő) *sebességi együtt-hatója*. A tömeghatás kinetika – érvényességi határain belül – kapcsolatot teremt az elemi reakciók sztöchiometriája és sebessége között. Szemléletes jelentést hordozhat maga a sebességi együtt-ható is, amely a reagáló szpécieszek reakcióra való hajlamosságának mértékeként interpretálható. A XI. kitételhez kapcsolódik a **független kölcsönhatások elve** (XII. posztulátum) is, amelynek alapján egy elemi reakció sebességi együtt-hatójának értéke nem változik, ha egy, a kérdéses reakcióban nem szereplő komponenst adunk a rendszerhez.

Az I–XII. posztulátumok révén egy jól definiált struktúrájú modellt hoztunk létre, amely a reagáló rendszerek időbeni viselkedésének mind kvalitatív, mind kvantitatív jellegű leírását lehetővé teszi. Nem szabad viszont megfedkezünk arról, hogy amennyiben a k_i paraméterek széles skálán mozognak, akkor a (15) alatti differenciálegyenlet-rendszer úgymond *merevvé* [176] válik. Ez a merevség azt indukálja, hogy az *explicit* alakú, irreálisan kicsiny integrációs lépésközt biztosító *procedúrákat* (Euler-eljárás, Runge–Kutta-módszer, lineáris többlépéses integrátorok, Ref. [179]) a megfelelő *implicit formulákra* kell cserélnünk. Az implicit algoritmusok [179] mellett a több nagyságrenddel hatékonyabb *repro-modellezést* [180,181] is gyakran használják, amelynek nyomán a nagyobb számításigényű részfeladatokat a változók számos értékénél megoldják, az eredményeket pedig többváltozós polinomokkal interpolálják.

4.2. Formális mechanizmusok, kémiai reakcióhálózatok

Az előző részben felvázoltuk azokat az elveket, amelyeket a reaktív rendszerek kinetikai leírása során feltételezni szokás. Mindazonáltal sokszor olyan modelleket kell felépítenünk, amelyekre az anyagmegmaradásból adódó konvencionális sztöchiometriai viszonyok nem teljesülnek. Az ilyen jellegű feladatokhoz virtuális sztöchiometriát kell alkalmaznunk, ami valójában azt jelenti, hogy a *formális* A_j ($j \in \mathbb{Z}_K^+$) *szpécieszek* között (12)-vel megegyező alakú *formális reakciókat* feltételezünk. (A „formális” jelző itt arra utal, hogy a komponensek és a reakciók kémiai jelentése érdektelen számunkra.) Tömeghatás kinetikát feltételezve, a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ négyest *kémiai reakcióhálózatnak* (CRN) nevezzük [56], ha $\mathbf{k} = \{k_i\}$ a $\mathbf{DA} \rightarrow \mathbf{GA}$ *formális mechanizmus* sebességi együtthatóinak vektora. Mivel a továbbiakban kizárólag formális mechanizmusokat vizsgálunk, az egyszerűség kedvéért a 4.1-es fejezetben definiált fogalmakhoz illesztendő „formális” attribútumot elhagyjuk.

A kémiai reakcióhálózatok gráfelméleti eszközök igénybevételével is definiálhatók [25-27]: a kémiai szpécieszek nemnegatív együtthatójú lineáris kombinációinak egy-egy ún. *komplexet* feleltetünk meg, a reakciókat pedig a komplexek rendezett párjaiként értelmezzük. Ez az interpretáció ekvivalens a pusztán algebrai fogalmakra épülő leírásmóddal.

Gyakran lesz szükségünk arra, hogy az anyagfajták és átalakulások tetszőlegesen „átindexelhetők”, amelyet egzaktul úgy adhatunk meg, hogy tetszőleges $\mathbf{P}_R \in \mathbb{P}_R$ és $\mathbf{P}_K \in \mathbb{P}_K$ mátrixokra a $\langle \mathbf{P}_R \mathbf{D} \mathbf{P}_K, \mathbf{P}_R \mathbf{G} \mathbf{P}_K, \mathbf{P}_K^T \mathbf{A}, \mathbf{P}_R \mathbf{k} \rangle$ reakcióhálózat *ekvivalens* a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ hálózattal, ahol $\mathbb{P}_R$ és $\mathbb{P}_K$ az $R \times R$ -es és $K \times K$ -s permutációs mátrixok halmazát jelöli.

Habár az anyagmegmaradást nem tudjuk feltétlenül megkövetelni a kémiai hálózatokban, az $\mathbf{S}\mathbf{a} = \mathbf{0}_R$ által kifejezett *tömegmegmaradás* meglétét formális komponensek esetén is vizsgálhatjuk [173]. Ez alapján a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ reakcióhálózat

- (i) *konzervatív*, ha létezik olyan $\mathbf{M} \in (0, \infty)^K$, amelyre $\mathbf{S}\mathbf{M} = \mathbf{0}_R$,
- (ii) *szubkonzervatív*, ha választható olyan $\mathbf{M} \in (0, \infty)^K$, amelyre $\mathbf{S}\mathbf{M} \in (-\infty, 0]^R$,
- (iii) *superkonzervatív*, ha van olyan $\mathbf{M} \in (0, \infty)^K$, amelyre $\mathbf{S}\mathbf{M} \in [0, \infty)^R$,

ahol $\mathbf{a}$ helyett a bizonyos mértékig tetszőleges $\mathbf{M} = \{M_j\} \in (0, \infty)^K$ vektort használtuk. (Mellékesen megjegyezzük, hogy a gráfelméleti formalizmusban a kémiai reakcióhálózat szubkonzervativitása ekvivalens a hálózat ún. *Vol’pert-gráfjának* körmentességével [182].) Későbbi megfontolásaink során az (i)-(iii) tulajdonságokhoz tartozó $\mathbf{M}$ vektort adottnak tekintjük, annak komponenseit pedig a szpécieszek moláris tömegeként fogjuk fel.

4.3. Az elsőrendű kémiai reakcióhálózat (FCRN) fogalma

Ettől a résztől rátérünk azoknak a reakcióhálózatoknak a leírására, amelyekben pusztán elsőrendű reakciók játszódnak le. Azt mondjuk, hogy az i -ik reakció *elsőrendű*, ha $d_{ij} = \delta_{\eta_i j}$, ahol $\delta_{\eta_i j}$ a *Kronecker-delta* szimbólum, η_i pedig egy egyedi $l \in \mathbb{Z}_K^+$ index, amelyre $d_{il} = 1$. Előfordulhat, hogy nemcsak $d_{ij} = \delta_{\eta_i j}$, hanem $g_{ij} = \delta_{\kappa_i j}$ is érvényben van ($\kappa_i \in \mathbb{Z}_K^+$); ilyenkor az i -ik folyamat kapcsán *izomerizációs reakcióról* beszélünk. Mindezek alapján, ha $\mathbf{D} = \{\delta_{\eta_i j}\}$, akkor $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ -t *elsőrendű kémiai reakcióhálózatnak*, ha pedig $\mathbf{D} = \{\delta_{\eta_i j}\}$ és $\mathbf{G} = \{\delta_{\kappa_i j}\}$, akkor *izomerizációs reakcióhálózatnak (IRN)* nevezzük. Elsőrendű reakcióhálózatok esetében (15) az alábbiak szerint írható:

$$\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}, \quad (37)$$

ahol $\mathbf{F} = \{f_{ij}\}$ a $\dot{\mathbf{c}}$ vektor $\mathbf{c}$ szerinti (időfüggetlen) *Jacobi-mátrixa* ($i, j \in \mathbb{Z}_K^+$). $\mathbf{F}$ -et az *elsőrendű reakcióhálózat együttható mátrixának* tekintjük, amely ekképp is kifejezhető [38]:

$$\mathbf{F} = \mathbf{S}^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{D}, \quad (38)$$

amelyben $\text{diag}(\mathbf{k}) \equiv \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+}(k_i) \equiv \text{diag}(k_1, k_2, \dots, k_R)$. Az f_{ij} elem a következő alakot ölti:

$$f_{ij} = \sum_{l=1}^R \sum_{m=1}^R s_{li} \delta_{lm} k_l \delta_{\eta_m j} = \sum_{m=1}^R s_{mi} \delta_{\eta_m j} k_m. \quad (39)$$

Mivel $s_{mi} = g_{mi} - \delta_{\eta_m i}$, így a diagonális és az off-diagonális elemek külön számítandók:

$$f_{ij} = \begin{cases} \sum_{\substack{m=1 \\ \eta_m=i}}^R (g_{mi} - 1) k_m, & \text{ha } i = j \\ \sum_{\substack{m=1 \\ \eta_m=j}}^R g_{mi} k_m, & \text{különben.} \end{cases} \quad (40)$$

A (40)-es egyenlet jól mutatja, hogy $f_{ij} \geq 0$, ha $i \neq j$, vagyis $\mathbf{F}$ egy *Metzler-mátrix* [19].

A (37)-es összefüggés egy *elsőrendű, homogén lineáris differenciálegyenlet-rendszer* (FLSODE) a $\mathbf{c}_0 = \mathbf{c}(0) = \{c_{0,j}\}$ feltétellel, amelynek megoldása Taylor-sorként [183] áll elő:

$$\mathbf{c}(t) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \mathbf{c}^{(k)}(0) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{t^k}{k!} \mathbf{F}^k \mathbf{c}_0 = \exp(\mathbf{F}t) \mathbf{c}_0, \quad (41)$$

amelyben $\mathbf{c}^{(k)}(0) = d^{(k)} \mathbf{c}(t) / dt^k |_{t=0}$, illetve bevezettük az $\exp(\mathbf{F}t)$ mátrixot. Megmutatható [20], hogy a $\mathbf{c}(t)$ függvény egy megfelelő $\mathcal{B}$ mátrix által reprezentált bázisban az $\mathbf{E}(t)$ ún. *időfejlődés-vektorral* számítható:

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{B}\mathbf{E}(t), \quad (42)$$

$$\mathbf{E}(t) = \left\{ e^{\lambda_1 t}, t e^{\lambda_1 t}, t^2 e^{\lambda_1 t}, \dots, t^{\mu_1-1} e^{\lambda_1 t}, \dots, e^{\lambda_L t}, t e^{\lambda_L t}, t^2 e^{\lambda_L t}, \dots, t^{\mu_L-1} e^{\lambda_L t} \right\}^T, \quad (43)$$

ahol az L paraméter az $\mathbf{F}$ mátrix különböző sajátértékeinek száma, λ_k annak k -ik sajátértéke, μ_k a λ_k sajátérték *multiplicitása* ($k \in \mathbb{Z}_L^+$), a $\mathbf{B}$ mátrix elemeit pedig a kezdeti feltétel alapján adhatjuk meg.

A (37)-es egyenletet számos módszerrel megoldhatjuk, amelyek közül a spektrálfelbontásra és a Jordan-féle normálalakra [19] épülő algoritmus vált közismertté. (Több tanulmány jelent meg a mátrix exponenciális numerikus becsléséről [184,185] is.) A következő részben az említett protokollokat Ref. [19] és Ref. [183] alapján taglaljuk, később azonban egy egyszerű, elegáns módszer is bemutatunk, amely $\mathbf{B}$ számítására közvetlenül alkalmas.

4.3.1. A $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenlet megoldása spektrálfelbontással és Jordan-felbontással

Legyen $\mathbf{U} = \{\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_I\}$ egy olyan mátrix, amelyben $\mathbf{u}_i$ az $\mathbf{F}$ mátrix egy sajátvektora az ℓ_i sajátértékkel,^d I pedig $\mathbf{F}$ maximálisan lineárisan független sajátvektorainak száma. Ha $I = K$, akkor azt mondjuk, hogy $\mathbf{F}$ diagonalizálható, azaz létezik az

$$\mathbf{F} = \mathbf{U} \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+}(\ell_i) \mathbf{U}^{-1} \quad (44)$$

spektrálfelbontás. Ekkor

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{U} \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+}(e^{\ell_i t}) \mathbf{U}^{-1} \mathbf{c}_0. \quad (45)$$

Mivel a $\text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+}(e^{\ell_i t})$ mátrix diagonális elemei és az $\mathbf{U}^{-1} \mathbf{c}_0$ vektor komponensei felcserélhetők, $\mathbf{c}(t)$ -t (42)-höz hasonló alakban is felvehetjük:

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{B}_{\text{sp}} \mathbf{E}_{\text{sp}}(t), \quad (46)$$

ahol $\mathbf{E}_{\text{sp}}(t) = \{e^{\ell_1 t}, e^{\ell_2 t}, \dots, e^{\ell_K t}\}^T$, $\mathbf{B}_{\text{sp}} = \mathbf{U} \text{diag}(\mathbf{U}^{-1} \mathbf{c}_0)$ pedig a megoldás spektrálfelbontáson alapuló bázisa.

Sajnos ha $I < K$, akkor az $\mathbf{F}$ mátrix spektrálfelbontása nem létezik. Megoldás viszont tetszőleges $\mathbf{F}$ mátrix esetén is található, amelyet az ún. Jordan-féle felbontás segítségével állíthatunk elő. Mielőtt azonban a Jordan-felbontáson alapuló módszert bemutatnánk, néhány jelölést és fogalmat be kell vezetnünk.

^d Természetesen az ℓ_i paraméterek mindegyike megegyezik valamely λ_j sajátértékkel ($j \in \mathbb{Z}_L^+$). A jelölés bevezetése pusztán a lényegesen egyszerűbb leírásmód miatt indokolt.

Jelölje $\{\Gamma_1^{(i)}, \Gamma_2^{(i)}, \dots, \Gamma_{m_i}^{(i)}\}$ az $\mathbf{u}_i$ vektor ún. *Jordan-láncát* [186], azaz egy olyan vektorsorozatot, amelyre érvényesek az alábbi feltételek: (i) a $\mathbf{0}_K$ vektor nem tagja a sorozatnak, (ii) $\Gamma_1^{(i)} = \mathbf{u}_i$, (iii) $(\mathbf{F} - \ell_i \mathbf{I}_{K \times K}) \Gamma_{j+1}^{(i)} = \Gamma_j^{(i)}$ ($j \in \mathbb{Z}_{m_i-1}^+$), ahol $\mathbf{I}_{K \times K}$ a $K \times K$ -s egységmátrix, továbbá (iv) nincs olyan $\Gamma_{m_i+1}^{(i)}$ vektor, amelyre $(\mathbf{F} - \ell_i \mathbf{I}_{K \times K}) \Gamma_{m_i+1}^{(i)} = \Gamma_{m_i}^{(i)}$ ($i \in \mathbb{Z}_l^+$). Bebizonyítható, hogy a

$$\Gamma = \{\Gamma_1^{(1)}, \Gamma_2^{(1)}, \dots, \Gamma_{m_1}^{(1)}, \Gamma_1^{(2)}, \Gamma_2^{(2)}, \dots, \Gamma_{m_2}^{(2)}, \dots, \Gamma_1^{(l)}, \Gamma_2^{(l)}, \dots, \Gamma_{m_l}^{(l)}\} \quad (47)$$

mátrix K oszlopból áll, nem szinguláris, illetve $\mathbf{F}$ -et az alábbi alakra transzformálja:

$$\Gamma^{-1} \mathbf{F} \Gamma = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_l^+} (\mathbf{J}_i), \quad (48)$$

ahol $\mathbf{J}_i = \ell_i \mathbf{I}_{m_i \times m_i} + \mathbf{N}_i$ az $\mathbf{u}_i$ vektor ún. *Jordan-blokkja*, illetve $\mathbf{N}_i = \{\delta_{k+1,l}\}$ egy olyan nilpotens mátrix, amelyre $\mathbf{N}_i^{m_i} = \mathbf{0}_{m_i \times m_i}$, ha $\mathbf{0}_{m_i \times m_i}$ az $m_i \times m_i$ -s nullmátrix. Mindezek alapján az $\mathbf{F} = \Gamma \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_l^+} (\mathbf{J}_i) \Gamma^{-1}$ szorzatot $\mathbf{F}$ *Jordan-féle felbontásának*, Γ -t pedig $\mathbf{F}$ *Jordan-bázisának* nevezzük. A Jordan-féle felbontás és (41) felhasználásával

$$\mathbf{c}(t) = \exp(\mathbf{F}t) \mathbf{c}_0 = \Gamma \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_l^+} (\exp(\mathbf{J}_i t)) \Gamma^{-1} \mathbf{c}_0 \quad (49)$$

adódik, amelyben $\ell_i \mathbf{I}_{m_i \times m_i}$ és $\mathbf{N}_i$ kommutációja miatt

$$\exp(\mathbf{J}_i t) = e^{\ell_i t} \exp(\mathbf{N}_i t). \quad (50)$$

Mivel $\mathbf{N}_i^{m_i} = \mathbf{0}_{m_i \times m_i}$, így $\exp(\mathbf{N}_i t)$ Taylor-sora véges számú ($m_i - 1$) tagból áll:

$$\exp(\mathbf{N}_i t) = \sum_{k=0}^{m_i-1} \frac{t^k}{k!} \mathbf{N}_i^k. \quad (51)$$

$\Gamma^{-1} \mathbf{c}_0$ -t χ -vel jelölve, majd partícionálva azt a $\chi = \{\chi_1^T, \chi_2^T, \dots, \chi_l^T\}^T$ alakban ($\chi_i \in \mathbb{C}^{m_i}$), az $\exp(\mathbf{J}_i t) \chi_i = \mathcal{D}_i \mathbf{E}_i(t)$ összefüggést kapjuk, ahol

$$\mathbf{E}_i(t) = e^{\ell_i t} \{1, t, t^2, \dots, t^{m_i-1}\}^T, \quad (52)$$

$$\mathcal{D}_i = \left\{ \chi_i, \mathbf{N}_i \chi_i, \frac{1}{2} \mathbf{N}_i^2 \chi_i, \dots, \frac{1}{(m_i-1)!} \mathbf{N}_i^{m_i-1} \chi_i \right\}. \quad (53)$$

A mátrixszorzatok kiértékelését követően a $\mathcal{D}_i$ mátrix (k, l) eleme az alábbi formát ölti:

$$\llbracket \mathcal{D}_i \rrbracket_{kl} = \begin{cases} \frac{\llbracket \Psi_i \rrbracket_{l-k+1}}{(l-1)!}, & \text{ha } k \leq m_i - l + 1 \\ 0, & \text{különben,} \end{cases} \quad (54)$$

ha $\llbracket \Psi_i \rrbracket_{l-k+1}$ az Ψ_i vektor $(l-k+1)$ -ik eleme. Behelyettesítve $\mathcal{D}_i$ -t és $\mathbf{E}_i(t)$ -t (49)-be,

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{B}_J \mathbf{E}_J(t) \quad (55)$$

adódik, ahol

$$\mathbf{B}_J = \Gamma \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_l^+}(\mathcal{D}_i) \quad (56)$$

a (37)-es egyenlet megoldásterének Jordan-felbontásra épülő bázisát alkotja az

$$\mathbf{E}_J(t) = \left\{ \left(\mathbf{E}_1(t) \right)^T, \left(\mathbf{E}_2(t) \right)^T, \dots, \left(\mathbf{E}_l(t) \right)^T \right\}^T \quad (57)$$

koordinátázással. Megemlítjük, hogy bázistranszformációval mind a (46)-os, mind pedig az (55)-ös egyenlet (42)-vel azonos alakra hozható, de ennek részleteire nem térünk ki.

4.3.2. Az $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeinek és sajátvektorainak numerikus előállítása

Jóllehet a (37)-es egyenlet megoldásának bemutatásakor az $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeit ismertnek tételeztük fel, e paraméterek értékeit a legtöbb esetben csak numerikusan tudjuk lokalizálni: ekkor (42)-t (37) *szemianalitikus megoldásának* nevezzük.

Négyzetes mátrixok sajátértékeit faktorizációs algoritmusokkal, valamint a szekuláris egyenlet megoldásával is közelíthetjük. A *faktorizációs módszerek* közül a *QR-algoritmus* [187] terjedt el leginkább, amely az alábbi iterációs formulával írható fel ($k \in \mathbb{Z}_{\geq 0}$):

$$\mathbf{F}_k = \mathbf{Q}_k \mathbf{R}_k, \quad (58)$$

$$\mathbf{F}_{k+1} = \mathbf{R}_k \mathbf{Q}_k, \quad (59)$$

amelyben $\mathbf{F}_0 = \mathbf{F}$, $\mathbf{R}_k$ egy felső trianguláris mátrix, $\mathbf{Q}_k$ pedig egy ortogonális mátrix. Bizonyítható, hogy $\mathbf{F}_{k+1}$ és $\mathbf{F}_{l-1}$ ($l \in \mathbb{Z}_{k+1}^+$) hasonló mátrixok, továbbá hogy – bizonyos megszorítások mellett – $\mathbf{R}_k$ diagonális elemei $\mathbf{F}$ sajátértékeihez konvergálnak. A konvergencia sebességet eltolással szokták növelni [175]. A *QR-algoritmus* lépésenként $O(K^3)$ műveletszámot vesz igénybe, amely komplexitás Hessenberg-alakú, illetve tridiagonális mátrixok esetén $O(K^2)$ -re és $O(K)$ -ra redukálódik. Következésképpen, mielőtt a sajátértékeket kiszámítanánk, célszerű egy *Hessenberg-redukciót* vagy egy *tridiagonális transzformációt* végrehajtani az $\mathbf{F}$ mátrixon [187]:

$$\mathbf{F}_H = \mathbf{Q}_H \mathbf{F} \mathbf{Q}_H^{-1}, \quad (60)$$

$$\mathbf{F}_T = \mathbf{Q}_T \mathbf{F} \mathbf{Q}_T^{-1}, \quad (61)$$

ahol $\mathbf{F}_H$ egy Hessenberg-alakú mátrix, $\mathbf{F}_T$ egy tridiagonális mátrix, továbbá $\mathbf{Q}_H$ és $\mathbf{Q}_T$ a megfelelő transzformációs mátrixokat jelöli.

A $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = \det(\mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}_{K \times K})$ karakterisztikus polinom gyökeinek felderítésére többféle módszer is létezik. A *Newton–Raphson-eljárás* [188] során az

$$\mathcal{L}_k^{(m+1)} = \mathcal{L}_k^{(m)} - \frac{\Phi_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})}{\Phi'_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})} \quad (62)$$

sorozatot képezzük, amelyben $\Phi'_{\mathbf{F}}(\lambda) = d\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda)/d\lambda$, $\mathcal{L}_l^{(m)}$ az $\mathbf{F}$ mátrix $\mathcal{L}_k$ sajátértékének^c közelítő értéke az m -ik iterációban ($m \in \mathbb{Z}_{\leq 0}$), $\mathcal{L}_k^{(0)}$ pedig $\mathcal{L}_k$ kezdőértéke ($k \in \mathbb{Z}_K^+$). A determinánsok deriválására levezetett *Jacobi-formulára* [189] hagyatkozva a $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda)/\Phi'_{\mathbf{F}}(\lambda)$ ún. *Newton-korrekción* – $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) \neq 0$ esetén – a következő módon fejezhetjük ki:

$$\frac{\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda)}{\Phi'_{\mathbf{F}}(\lambda)} = -\frac{1}{\text{tr}[\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F},\lambda}^{-1}]}, \quad (63)$$

ahol $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F},\lambda} = \mathbf{F} - \lambda \mathbf{I}_{K \times K}$, $\text{tr}[\]$ pedig az argumentumában álló mátrix *spúrját* adja vissza.

A Newton–Raphson algoritmus hátránya, hogy minden gyököt külön iterációsorozattal kell meghatároznunk, továbbá nehézséget jelent az is, hogy egy λ_l sajátértéket pontosan μ_l -szer tudjunk megtalálni ($l \in \mathbb{Z}_L^+$). Mindkét problémára megoldást jelent, ha (62)-t az

$$\mathcal{L}_k^{(m+1)} = \mathcal{L}_k^{(m)} - \frac{\Phi_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})/\Phi'_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})}{1 - \frac{\Phi_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})}{\Phi'_{\mathbf{F}}(\mathcal{L}_k^{(m)})} \sum_{\substack{l=1 \\ l \neq k}}^K \frac{1}{\mathcal{L}_k^{(m)} - \mathcal{L}_l^{(m)}}} \quad (64)$$

Ehrlich–Aberth-iterációra [190] cseréljük, amelynek minden lépése szimultán „finomítja” az $\mathcal{L}_k$ sajátértékeket ($k \in \mathbb{Z}_K^+$).

Az Ehrlich–Aberth-procedúra optimális működéséhez elengedhetetlen, hogy a Newton-korrekción konstrukciója gyors, robusztus és numerikusan stabil legyen, illetve hogy az $\mathcal{L}_k^{(0)}$ kezdőérték – a kicsiny iterációs szám érdekében – kellően közel essen az $\mathcal{L}_k$ sajátértékhez ($k \in \mathbb{Z}_K^+$). Mindezeket szem előtt tartva Bini és mtsai [21] egy olyan eljárást (*Bini–Gemignani–Tisseur-algoritmus*, BGT) fejlesztettek ki, amely képes egy tetszőleges tridiagonális mátrix sajátértékeit – a kezdőértékek automatikus megválasztásával – lépésenként $O(K^2)$ művelet mellett lokalizálni. Mivel az iterációnkénti műveletszám szabálytalan struktúrájú $\mathbf{F}$ mátrix esetén $O(K^4)$ -nek felel meg, érdemes $\mathbf{F}$ -et egy $O(K^3)$ komplexitással járó hasonlósági transzformációval tridiagonális alakra hozni, amelyen a BGT protokoll hatékonyan végrehajtható.

^c Az $\mathcal{L}_l$ szimbólum az $\mathbf{F}$ mátrix (multiplicitással számolt) l -ik sajátértékét jelöli ($l \in \mathbb{Z}_K^+$).

Ha az $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeit annak tridiagonális formájából állítjuk elő, akkor az $\tilde{\mathcal{L}}_k$ közelítő sajátértékhez társított $\tilde{\mathbf{u}}_k$ közelítő sajátvektort az $\tilde{\mathbf{u}}_k = \mathbf{Q}_T^{-1} \tilde{\mathbf{u}}_{T,k}$ egyenletből kaphatjuk meg, ahol $\tilde{\mathbf{u}}_{T,k}$ az $\mathbf{F}_T$ mátrix $\tilde{\mathcal{L}}_k$ -hoz rendelt *közelítő sajátvektorát* jelenti ($k \in \mathbb{Z}_K^+$). Az $\tilde{\mathbf{u}}_{T,k}$ vektort az $\mathbf{F}_T \tilde{\mathbf{u}}_{T,k} \approx \tilde{\mathcal{L}}_k \tilde{\mathbf{u}}_{T,k}$ közelítő egyenletrendszerből $O(K)$ komplexitással fejezhetjük ki, amely célra a *teljes főelemkiválasztásos LU-faktorizációt* [191,192] ajánljuk. (Az LU-faktorizációt *kettős faktorizációval* és *inverz iterációval* [21,193] is felválthatjuk.)

4.3.2.1. Biloti–Matioli–Yuan (BMY) algoritmus

A valós mátrixok tridiagonalizációjára alkalmas módszerek [22,194-196] közül Biloti és mtsai [22] eljárása, amely a Givens-féle forgatómátrixok általánosításán alapul, tekinthető a legújabbnak (és talán a legegyszerűbbnek). A $\mathbf{G}_{\text{ext}} \in \mathbb{R}^{2 \times 2}$ mátrixot, amelynek alakja

$$\mathbf{G}_{\text{ext}} = \alpha_{\text{ext}} \begin{pmatrix} c_{\text{ext}} & d_{\text{ext}} \\ s_{\text{ext}} & c_{\text{ext}} \end{pmatrix}, \quad (65)$$

kiterjesztett Givens-mátrixnak nevezzük, ha

$$\mathbf{G}_{\text{ext}}^{-1} = \beta_{\text{ext}} \begin{pmatrix} c_{\text{ext}} & -d_{\text{ext}} \\ -s_{\text{ext}} & c_{\text{ext}} \end{pmatrix}, \quad (66)$$

ahol $\beta_{\text{ext}} = \left(\alpha_{\text{ext}} (c_{\text{ext}}^2 - s_{\text{ext}} d_{\text{ext}}) \right)^{-1}$. Az α_{ext} , β_{ext} , c_{ext} , s_{ext} és d_{ext} valós paramétereket válasszuk meg úgy, hogy adott $\mathbf{x} = \{x_1, x_2\}^T$ és $\mathbf{y} = \{y_1, y_2\}^T$ vektorok esetén

$$\mathbf{G}_{\text{ext}} \mathbf{x} = \gamma_{\text{ext}} \{1, 0\}^T, \quad (67)$$

$$\mathbf{y}^T \mathbf{G}_{\text{ext}}^{-1} = \delta_{\text{ext}} \{1, 0\}. \quad (68)$$

Ebben az esetben

$$\alpha_{\text{ext}} = \text{sgn}(x_1 y_1) / \sqrt{|\mathbf{x}^T \mathbf{y}|}, \quad (69)$$

$$\beta_{\text{ext}} = \text{sgn}(x_1 y_1) \text{sgn}(\mathbf{x}^T \mathbf{y}) \alpha_{\text{ext}}, \quad (70)$$

$$c_{\text{ext}} = \sqrt{|x_1 y_1|}, \quad (71)$$

$$s_{\text{ext}} = -x_2 c_{\text{ext}} / x_1, \quad (72)$$

$$d_{\text{ext}} = y_2 c_{\text{ext}} / y_1, \quad (73)$$

$$\gamma_{\text{ext}} = \text{sgn}(x_1) \text{sgn}(\mathbf{x}^T \mathbf{y}) \sqrt{|(x_1 / y_1) \mathbf{x}^T \mathbf{y}|}, \quad (74)$$

$$\delta_{\text{ext}} = \text{sgn}(x_1) \sqrt{|(x_1 / y_1) \mathbf{x}^T \mathbf{y}|}. \quad (75)$$

Azt a kiterjesztett Givens-mátrixot, amelyre (69)-(75) teljesül, $\mathbf{G}_{\text{ext}}(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ -nal jelöljük.

A $\mathbf{G}_{\text{ext}}$ mátrix elemeiből egy olyan $\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}]$ mátrixot készíthetünk, amellyel az (i, j) és (j, i) elemeket szimultán „kinullázhatjuk” a $\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}] \mathbf{F} (\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}])^{-1}$ mátrixban $(i, j) \in \mathbb{Z}_K^+$:

$$\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}] = \mathbf{I}_{K \times K} + \alpha_{\text{ext}} c_{\text{ext}} (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_i^T + \mathbf{e}_j \mathbf{e}_j^T) + \alpha_{\text{ext}} (s_{\text{ext}} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_i^T + d_{\text{ext}} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j^T), \quad (76)$$

amelyben $\mathbf{e}_i = \text{col}_i(\mathbf{I}_{K \times K})$ az $\mathbf{I}_{K \times K}$ egységmátrix i -ik oszlopa. A *Shermann–Morrison-formula* [197] felhasználásával $\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}]$ inverze a következőképp számítható:

$$(\tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext}}])^{-1} = \mathbf{I}_{K \times K} + \beta_{\text{ext}} c_{\text{ext}} (\mathbf{e}_i \mathbf{e}_i^T + \mathbf{e}_j \mathbf{e}_j^T) - \beta_{\text{ext}} (s_{\text{ext}} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_i^T + d_{\text{ext}} \mathbf{e}_i \mathbf{e}_j^T). \quad (77)$$

Képezzük most az alábbi rekurzív mátrixsorozatot ($2 \leq i \leq K-1$; $i+1 \leq j \leq K$):

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_{1K} &= \mathbf{F} \\ \mathbf{F}_{i,i} &= \mathbf{F}_{i-1,K} \\ \mathbf{F}_{ij} &= \mathbf{T}_{ij} \mathbf{F}_{i,j-1} \mathbf{T}_{ij}^{-1}, \end{aligned} \quad (78)$$

ahol $\mathbf{T}_{ij} = \tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}_{\text{ext},ij}]$, $\mathbf{G}_{\text{ext},ij} = \mathbf{G}_{\text{ext}}(\mathbf{x}_{ij}, \mathbf{y}_{ij})$, $\mathbf{x}_{ij} = \{f_{i,i-1}, f_{j,i-1}\}^T$ és $\mathbf{y}_{ij} = \{f_{i-1,i}, f_{i-1,j}\}^T$. A sorozat $(K-1, K)$ tagja, amely tridiagonális alakot vesz fel, explicite is felírható:

$$\mathbf{F}_{K-1,K} = \mathbf{T}_{K-1,K} \mathbf{T}_{K-2,K} \dots \mathbf{T}_{2K} \dots \mathbf{T}_{23} \mathbf{F} \mathbf{T}_{23}^{-1} \dots \mathbf{T}_{2K}^{-1} \dots \mathbf{T}_{K-2,K}^{-1} \mathbf{T}_{K-1,K}^{-1}. \quad (79)$$

Mivel $\mathbf{x}_{ij}$ és $\mathbf{y}_{ij}$ elemei a (69)-(75)-ös formulák nevezőiben is előfordulnak, a fenti tridiagonalizációs módszert főelemkiválasztással kell kiegészítenünk ($\Pi'_{ij}, \Pi''_{ij} \in \mathbb{P}_K$):

$$\begin{aligned} \mathbf{F}'_{1K} &= \mathbf{F} \\ \mathbf{F}'_{i,i} &= \mathbf{F}'_{i-1,K} \\ \mathbf{F}''_{i,j-1} &= \Pi'_{ij} \mathbf{F}'_{i,j-1} \Pi'^T_{ij} \\ \mathbf{F}'''_{i,j-1} &= \Pi''_{ij} \mathbf{F}''_{i,j-1} \Pi''^T_{ij} \\ \mathbf{F}'_{ij} &= \mathbf{T}'_{ij} \mathbf{F}'''_{i,j-1} \mathbf{T}'^{-1}_{ij}, \end{aligned} \quad (80)$$

ahol a Π'_{ij} mátrix felcseréli $\mathbf{F}'_{i,j-1}$ i -ik és π'_{ij} -ik sorát, Π''_{ij} permutálja $\mathbf{F}''_{i,j-1}$ $(i+1)$ -ik és π''_{ij} -ik oszlopát, illetve $\mathbf{T}'_{ij} = \tilde{\mathbf{T}}[i, j, \mathbf{G}'_{\text{ext},ij}]$, $\mathbf{G}'_{\text{ext},ij} = \mathbf{G}_{\text{ext}}(\mathbf{x}'_{ij}, \mathbf{y}'_{ij})$, $\mathbf{x}'_{ij} = \{\llbracket \mathbf{F}'''_{i,j-1} \rrbracket_{i,i-1}, \llbracket \mathbf{F}'''_{i,j-1} \rrbracket_{j,i-1}\}^T$ és $\mathbf{y}'_{ij} = \{\llbracket \mathbf{F}'''_{i,j-1} \rrbracket_{i-1,i}, \llbracket \mathbf{F}'''_{i,j-1} \rrbracket_{i-1,j}\}^T$. A (80) alatti sorozat stabilitását akkor biztosíthatjuk, ha

$$\pi'_{ij} = \arg \max_{m=i}^K |\llbracket \mathbf{F}'_{i,j-1} \rrbracket_{m,i-1} \llbracket \mathbf{F}'_{i,j-1} \rrbracket_{i-1,m}|, \quad (81)$$

$$\pi''_{ij} = \arg \max_{m=i+1}^K |\llbracket \mathbf{F}''_{i,j-1} \rrbracket_{i,i-1} \llbracket \mathbf{F}''_{i,j-1} \rrbracket_{i-1,i} + \llbracket \mathbf{F}''_{i,j-1} \rrbracket_{m,i-1} \llbracket \mathbf{F}''_{i,j-1} \rrbracket_{i-1,m}|. \quad (82)$$

A főelemkiválasztásos algoritmus befejeztével egy jó definiált, stabilan számított

$$\mathbf{F}_T = \mathbf{F}'_{K-1,K} = \begin{pmatrix} \alpha_1^{\mathbf{F}_T} & \gamma_1^{\mathbf{F}_T} & & \\ \beta_1^{\mathbf{F}_T} & \alpha_2^{\mathbf{F}_T} & \ddots & \\ & \ddots & \ddots & \gamma_{K-1}^{\mathbf{F}_T} \\ & & \beta_{K-1}^{\mathbf{F}_T} & \alpha_K^{\mathbf{F}_T} \end{pmatrix} \quad (83)$$

tridiagonális mátrixhoz jutunk, amelyben az explicite nem jelölt elemek zérók, és amely a

$$\mathbf{Q}_T = \mathbf{T}'_{K-1,K} \mathbf{\Pi}''_{K-1,K} \mathbf{\Pi}'_{K-1,K} \mathbf{T}'_{K-2,K} \mathbf{\Pi}''_{K-2,K} \mathbf{\Pi}'_{K-2,K} \dots \mathbf{T}'_{2K} \mathbf{\Pi}''_{2K} \mathbf{\Pi}'_{2K} \dots \mathbf{T}'_{23} \mathbf{\Pi}''_{23} \mathbf{\Pi}'_{23} \quad (84)$$

transzformációs mátrix szerint hasonló a kiindulási mátrixhoz (ld. (61)-es egyenlet). Az eljárás stabilitását egy véletlenszerű *Householder-tükrözéssel* [195] tovább növelhetjük.

4.3.2.2. Bini–Gemignani–Tisseur (BGT) eljárás

A BGT procedúra [21], amelyet tridiagonális mátrixok Ehrlich–Aberth-iterációjának stabilizálására terveztek, (i) a $\mathcal{L}_i^{(0)}$ kezdőértékek ($i \in \mathbb{Z}_K^+$) ésszerű megválasztását, illetve (ii) az $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}^{-1}$ inverz szekuláris mátrix diagonális elemeinek számítását foglalja magában. Míg (i) effektív megoldását a szerzők egy „*oszd meg és uralkodj*” (DAC) típusú stratégiában találták meg, addig (ii) kivitelezésére egy skálázott QR-felbontást dolgoztak ki.

Az $\mathbf{F}_T$ mátrix sajátérték-feladatát – a DAC-filozófia értelmében – (közelítőleg) két kisebb részfeladatra bonthatjuk, ha bevezetünk egy $\mathcal{T}$ transzformációt ($\tilde{K} = \lfloor K/2 \rfloor$):

$$\mathcal{T}(\mathbf{F}_T) = \begin{cases} \mathbf{F}_T, & \text{ha } K \leq 2 \\ \mathbf{F}_T - (\mathbf{e}_{\tilde{K}} + \mathbf{e}_{\tilde{K}+1}) (\beta_{\tilde{K}}^{\mathbf{F}_T} \mathbf{e}_{\tilde{K}} + \gamma_{\tilde{K}}^{\mathbf{F}_T} \mathbf{e}_{\tilde{K}+1})^T, & \text{különben,} \end{cases} \quad (85)$$

vagyis $K > 2$ esetén $\mathcal{T}(\mathbf{F}_T)$ -t úgy kapjuk meg $\mathbf{F}_T$ -ből, hogy a $\beta_{\tilde{K}}^{\mathbf{F}_T}$ és $\gamma_{\tilde{K}}^{\mathbf{F}_T}$ elemeket nullával helyettesítjük. $\mathcal{T}(\mathbf{F}_T)$ nyilvánvalóan felírható az alábbi alakban is:

$$\mathcal{T}(\mathbf{F}_T) = \text{diag}(\langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T) \rangle_1, \langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T) \rangle_2), \quad (86)$$

ahol $\langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T) \rangle_1 \in \mathbb{R}^{\tilde{M}_1 \times \tilde{M}_1}$ és $\langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T) \rangle_2 \in \mathbb{R}^{\tilde{M}_2 \times \tilde{M}_2}$ tridiagonális mátrixok, $\tilde{M}_2 = K - \tilde{M}_1$, illetve

$$\tilde{M}_1 = \begin{cases} 0, & \text{ha } K \leq 2 \\ \tilde{K}, & \text{különben.} \end{cases} \quad (87)$$

Mindezek alapján – (86) jelöléseivel – egy tridiagonális mátrixsorozatot definiálhatunk:

$$\mathbf{F}_T^{\langle v_1, v_2, \dots, v_k \rangle} = \begin{cases} \langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T) \rangle_{v_1}, & \text{ha } k = 1 \\ \left\langle \mathcal{T}(\mathbf{F}_T^{\langle v_1, v_2, \dots, v_{k-1} \rangle}) \right\rangle_{v_k}, & \text{ha } k > 1, \end{cases} \quad (88)$$

amelyben $\langle v_1, v_2, \dots, v_k \rangle \in \{1, 2\}^k$. Ha $\mathbf{F}_T^{\langle v_1, v_2, \dots, v_k \rangle}$ -t egyszerűen $\mathbf{F}_T^{[k, m]}$ -ként indexeljük, ahol

$$m = \sum_{i=1}^k 2^{i-1} (v_i - 1) + 1, \quad (89)$$

úgy az $\mathbf{F}_T^{[k,m]}$ mátrix a következő mátrix m -ik diagonális blokkját adja:

$$\mathbf{F}_{T,k} = \text{diag}_{m \in \mathbb{Z}_K^+} \left(\mathbf{F}_T^{[k,m]} \right). \quad (90)$$

Amennyiben az $\{\mathbf{F}_{T,k} : k \geq 1\}$ sorozat tagjait addig képezzük, míg el nem érjük a legkisebb $\hat{k}$ indexet, amelyre $\mathbf{F}_{T,\hat{k}}$ minden $\mathbf{F}_T^{[\hat{k},m]}$ blokkja legfeljebb két sorból áll, úgy az $\mathbf{F}_{T,\hat{k}}$ mátrix (algebrailag egzaktul számítható) $\hat{\mathcal{L}}$ sajátértéke az Ehrlich–Aberth-iteráció alkalmas $\mathcal{L}_l^{(0)}$ kezdőértéke lehet ($l \in \mathbb{Z}_K^+$). Ügyelnünk kell azonban arra, hogy az $\hat{\mathcal{L}}$ paraméterek túlzottan közel eshetnek egymáshoz, így $\mathcal{L}_l^{(0)} = \hat{\mathcal{L}}$ -t ajánlatos az $\mathcal{L}_l^{(0)} = (1 + i\hat{p}_l)\hat{\mathcal{L}}$ perturbált összefüggéssel felváltani, amelyben $i^2 = -1$, $\hat{p}_l \in [-10\varepsilon_m, -5\varepsilon_m) \cup [5\varepsilon_m, 10\varepsilon_m)$ egy egyenletes eloszlású véletlen szám, ε_m pedig a számábrázolás pontossága (duplapontos valós számok esetén $\varepsilon_m \approx 10^{-16}$). A [21]-es közlemény szerzői egyetlen $\hat{p} \in [5\varepsilon_m, 10\varepsilon_m)$ véletlen szám generálását javasolják, amelyek a $\hat{p}_l$ paramétereket – feltéve, hogy az $\hat{\mathcal{L}}$ sajátértékek követik a hozzájuk tartozó blokkok $\mathbf{F}_{T,\hat{k}}$ -beli sorrendjét – ekképp kódolják:

$$\hat{p}_l = \begin{cases} \hat{p}, & \text{ha } l \leq \tilde{K} \\ -\hat{p}, & \text{különben.} \end{cases} \quad (91)$$

Az $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}$ mátrix, amelynek inverze fontos szerepet kap a $\Phi_F(\lambda)/\Phi'_F(\lambda)$ Newton-korrekciónumerikus kiértékelésében, egy olyan tridiagonális mátrix, amelyben az $\alpha_i^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}} = \alpha_i^{\mathbf{F}_T} - \lambda$ ($i \in \mathbb{Z}_K^+$) diagonális elemek $\lambda \in \mathbb{C}$ -ből adódóan nem szükségszerűen valósak. Az $\llbracket \mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}^{-1} \rrbracket_{ii}$ elemek meghatározásához az

$$\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda} = \mathbf{Q}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}} \mathbf{R}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}} \quad (92)$$

QR-felbontást fogjuk segítségül hívni, ahol $\mathbf{Q}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}}$ unitér, $\mathbf{R}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}}$ pedig egy olyan felső háromszögmátrix, amelynek diagonális elemei nemnegatívak. Mivel $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}$ tridiagonális mátrix, ezért az $\llbracket \mathbf{R}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}} \rrbracket_{kl}$ elemek csak akkor különbözhetnek zérustól, ha $k \in \{l, l+1, l+2\}$:

$$\llbracket \mathbf{R}^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}} \rrbracket_{kl} = \begin{cases} r_k^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}}, & \text{ha } k = l \\ s_k^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}}, & \text{ha } l = k+1 \\ t_k^{\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}}, & \text{ha } l = k+2 \\ 0, & \text{különben.} \end{cases} \quad (93)$$

Az $\mathbf{\Omega}_{\mathbf{F}_T, \lambda}$ mátrix QR-faktorizációját a

$$\mathcal{G}_j = \mathbf{I}_{K \times K} + \phi_{\mathcal{G}_j} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_j^T + \phi_{\mathcal{G}_j}^* \mathbf{e}_{j+1} \mathbf{e}_{j+1}^T + \psi_{\mathcal{G}_j} \mathbf{e}_j \mathbf{e}_{j+1}^T - \psi_{\mathcal{G}_j}^* \mathbf{e}_{j+1} \mathbf{e}_j^T \quad (94)$$

unitér Givens-rotációval tudjuk végrehajtani, ahol $\phi_{\mathcal{G}_j}$ és $\psi_{\mathcal{G}_j}$ komplex paraméterek, a felső indexbe tett csillag a *komplex konjugálás operátora*, illetve $|\phi_{\mathcal{G}_j}|^2 + |\psi_{\mathcal{G}_j}|^2 = 1$ az unitaritás következményeként. Ahhoz, hogy $\mathcal{G}_j$ kiküszöbölje $\mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}$ -ból a β_j^{FT} elemet ($j \in \mathbb{Z}_{K-1}^+$), az $\langle r_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, \phi_{\mathcal{G}_j}, \psi_{\mathcal{G}_j} \rangle$ hármasnak ki kell elégítenie az alábbi egyenletrendszert:

$$\begin{pmatrix} \phi_{\mathcal{G}_j} & \psi_{\mathcal{G}_j} \\ -\psi_{\mathcal{G}_j}^* & \phi_{\mathcal{G}_j}^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \\ \beta_j^{\text{FT}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (95)$$

$$|\phi_{\mathcal{G}_j}|^2 + |\psi_{\mathcal{G}_j}|^2 = 1, \quad (96)$$

amelyből

$$r_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \sqrt{|\alpha_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}|^2 + (\beta_j^{\text{FT}})^2}, \quad (97)$$

$$\phi_{\mathcal{G}_j} = \frac{|\alpha_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}|}{r_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}} e^{i\vartheta_j}, \quad (98)$$

$$\psi_{\mathcal{G}_j} = \frac{\beta_j^{\text{FT}}}{\alpha_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}} \phi_{\mathcal{G}_j}, \quad (99)$$

ahol $\phi_{\mathcal{G}_j}$ önkényesen választható fázisszögét $\vartheta_j \in [0, 2\pi)$ jelöli. A túl- és alulcsordulások elkerülése végett a fenti egyenletekben fellépő osztásokat igen körültekintően kell implementálni, amelynek részleteiről Bindel és mtsai cikkében [198] olvashatunk. A szerzőktől származó megfontolásokat a `zlarg` nevű LAPACK szubrutinba [199] is beépítették, amely a $\vartheta_j = 0$ választás mellett ($\phi_{\mathcal{G}_j}$ -t valós paraméterként kezelve^f) adja vissza az $r_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$, $\phi_{\mathcal{G}_j}$ és $\psi_{\mathcal{G}_j}$ elemeket.

Ha tehát a $\phi_{\mathcal{G}_j}$ és $\psi_{\mathcal{G}_j}$ tényezőknek a (98)-(99) alatti értékeket adjuk, akkor a $\mathcal{G}_j$ mátrixokkal való szorzások elvégzése az $\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ mátrixhoz vezet:

$$\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^\dagger \mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda} = \mathcal{G}_{K-1} \dots \mathcal{G}_2 \mathcal{G}_1 \mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}, \quad (100)$$

vagyis $\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\mathcal{G}_{K-1} \dots \mathcal{G}_2 \mathcal{G}_1)^\dagger$, ahol „ $\dagger$ ” *adjungálást* (komplex konjugálást követő transzponálást) jelent. Mivel $\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ diagonális elemeit a forgatások közvetlenül szolgáltatják, így csupán $s_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ -t ($j \in \mathbb{Z}_{K-1}^+$) és $t_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ -t ($k \in \mathbb{Z}_{K-2}^+$) kell kifejeznünk:

$$t_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \psi_{\mathcal{G}_{k+1}} \gamma_{k+1}^{\text{FT}}, \quad (101)$$

^f Habár Bini és mtsai is Ref. [198]-at javasolják a túl- és alulcsordulások megfékezésére, $\phi_{\mathcal{G}_j}$ helyett – eltérve a hivatkozott irodalomtól – a $\psi_{\mathcal{G}_j}$ paramétert választották valósnak. Hogy a későbbi numerikus számításainkhoz hasznosíthassuk a `zlarg` szubrutint, Ref. [198] fázisszögválasztását részesítjük előnyben.

$$s_j^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \begin{cases} \phi_{\mathcal{G}_1} \gamma_1^{\text{FT}} + \psi_{\mathcal{G}_1} \alpha_2^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{ha } j=1 \\ \phi_{\mathcal{G}_{j-1}} \phi_{\mathcal{G}_j} \gamma_j^{\text{FT}} + \psi_{\mathcal{G}_j} \alpha_{j+1}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{különben.} \end{cases} \quad (102)$$

A $\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ mátrix elemeinek explicit felírása némileg összetettebb feladat, amelyhez szükségünk van a $\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+} (d_i^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})$ mátrixra:

$$d_i^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \begin{cases} 1, & \text{ha } i=1 \\ -d_{i-1}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \psi_{\mathcal{G}_{i-1}}^*, & \text{különben.} \end{cases} \quad (103)$$

A $\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ mátrix értelmezi az $\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{u_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}\}$ és $\mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{v_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}\}$ vektorokat:

$$\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \{1, \phi_{\mathcal{G}_1}, \phi_{\mathcal{G}_2}, \dots, \phi_{\mathcal{G}_{K-1}}\}^T, \quad (104)$$

$$\mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \{\phi_{\mathcal{G}_1}, \phi_{\mathcal{G}_2}, \dots, \phi_{\mathcal{G}_{K-1}}, 1\}^T, \quad (105)$$

amelyekből a

$$\left[\left(\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \right)^\dagger \right]_{kl} = \begin{cases} u_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} v_l^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{ha } k \geq l \\ \psi_{\mathcal{G}_k}, & \text{ha } l = k+1 \\ 0, & \text{különben} \end{cases} \quad (106)$$

mátrixelem nyerhető $(k, l \in \mathbb{Z}_K^+)$. Az $\mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1} = (\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} (\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^\dagger$ relációnak köszönhetően az $\llbracket \mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1} \rrbracket_{kk}$ diagonális elemek már egyszerűen meghatározhatók:

$$\llbracket \mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1} \rrbracket_{kk} = \mathbf{e}_k^T (\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} (\mathbf{Q}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^\dagger \mathbf{e}_k = u_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \mathbf{e}_k^T (\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = u_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} w_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, \quad (107)$$

amelyben $\mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{w_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}\}$ -t az $\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ trianguláris egyenletrendszer definiálja, amelynek megoldását visszahelyettesítéssel [200] keressük meg. Mindezek alapján

$$\text{tr}[\mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1}] = \sum_{k=1}^K u_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} w_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^T \mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}. \quad (108)$$

Mivel a $\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ mátrix számításában – a $|\psi_{\mathcal{G}_j}| \leq 1$ tulajdonságú $\psi_{\mathcal{G}_j}$ tényezők szorzatai miatt – alulcsordulás jelentkezhet, így $\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$, $\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$, $\mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ és $\mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ helyett azok skálázott formáját kell alkalmaznunk:

$$\begin{aligned} \tilde{\mathbf{R}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda} &= (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, \\ \tilde{\mathbf{u}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda} &= (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}) \mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{1, \phi_{\mathcal{G}_1}, \phi_{\mathcal{G}_2}, \dots, \phi_{\mathcal{G}_{K-1}}\}^T, \\ \tilde{\mathbf{v}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda} &= (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \mathbf{v}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{\phi_{\mathcal{G}_1}, \phi_{\mathcal{G}_2}, \dots, \phi_{\mathcal{G}_{K-1}}, 1\}^T, \\ \tilde{\mathbf{w}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda} &= (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, \end{aligned} \quad (109)$$

amelyben az $\tilde{\mathbf{R}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ mátrix $\mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}$ struktúráját örökli, azaz

$$\llbracket \tilde{\mathbf{R}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \rrbracket_{kl} = \frac{d_l^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}}{d_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}} \llbracket \mathbf{R}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \rrbracket_{kl} = \begin{cases} r_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{ha } k = l \\ -\psi_{\mathcal{G}_k}^* s_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{ha } l = k + 1 \\ \psi_{\mathcal{G}_k}^* \psi_{\mathcal{G}_{k+1}}^* t_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}, & \text{ha } l = k + 2 \\ 0, & \text{különben,} \end{cases} \quad (110)$$

a $\tilde{\mathbf{w}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \{\tilde{w}_k^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}\}$ vektort pedig az $\tilde{\mathbf{R}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \tilde{\mathbf{w}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = \tilde{\mathbf{u}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ egyenletrendszer megoldásával adhatjuk meg. Az $\tilde{\mathbf{u}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ és $\tilde{\mathbf{w}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}}$ vektorok definíciójából

$$\text{tr}[\mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1}] = (\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^T \mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\mathbf{u}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^T \mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} (\mathbf{D}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^{-1} \mathbf{w}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} = (\tilde{\mathbf{u}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}})^T \tilde{\mathbf{w}}^{\Omega_{\text{FT},\lambda}} \quad (111)$$

adódik, amelynek révén az $\mathbf{\Omega}_{\text{FT},\lambda}^{-1}$ mátrix $O(K)$ komplexitású spúrja stabilan számítható.

4.3.3. A $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenlet nemnegativitása és stabilitása

Mint azt a 4.1-es fejezetben már kifejtettük, a $\mathbf{c}(t)$ vektornak teljesítenie kell a nemnegativitás posztulátumát és a konvergenciakitélt. Az alábbiakban Chellaboina és mtsai munkája [38] alapján (41) nemnegativitását és stabilitását vizsgáljuk. (Tetszőleges reakcióhálózatok nemnegativitásának feltételeiről Vol’pert cikkéből [182] is tájékozódhatunk.)

A $\mathbf{c}(t) = \exp(\mathbf{F}t)\mathbf{c}_0$ függvény nemnegativitása abból a jól ismert tényből következik, hogy $\exp(\mathbf{F}t) \in [0, \infty)^{K \times K}$ pontosan akkor áll fenn minden $t \geq 0$ -ra, ha $\mathbf{F}$ Metzler-mátrix. Mivel ez (40) alapján teljesül, így $\mathbf{c}_0 \in [0, \infty)^K$ esetén $\exp(\mathbf{F}t)\mathbf{c}_0 \in [0, \infty)^K$.

A (41)-es egyenlet stabilitásának vizsgálata előtt néhány stabilitáseméleti fogalmat kell bevezetnünk. A $\bar{\mathbf{c}}$ vektor *egyensúlyi pont*, ha $\mathbf{F}\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{0}_K$. A $\bar{\mathbf{c}}$ egyensúlyi pont *Lyapunov stabil*, ha minden $t \geq 0$ -hoz és $v > 0$ -hoz van olyan $\theta > 0$, amelyre $\|\bar{\mathbf{c}} - \mathbf{c}_0\| < \theta$ esetén $\|\mathbf{c}(t) - \bar{\mathbf{c}}\| < v$, ahol $\|\cdot\|$ az euklideszi vektornormát jelöli. A $\bar{\mathbf{c}}$ Lyapunov stabil egyensúlyi pont *szemistabil*, ha létezik olyan $v > 0$, amelyre tetszőleges $\mathbf{c}_0$ esetén $\|\bar{\mathbf{c}} - \mathbf{c}_0\| < v$ a $\bar{\mathbf{c}}$ pont Lyapunov-stabilitását vonja magával. Bizonyítható, hogy autonóm lineáris differenciálegyenlet-rendszerek Lyapunov-féle stabilitása és szemistabilitása ekvivalens, illetve hogy $\bar{\mathbf{c}}$ pontosan akkor szemistabil, ha minden $k \in \mathbb{Z}_L^+$ -ra $\text{Re}(\lambda_k) < 0$ vagy $\lambda_k = 0$, a $\lambda_k = 0$ sajátértékhez pedig μ_k számú lineárisan független sajátvektor tartozik. A $\bar{\mathbf{c}} = \mathbf{0}_K$ egyensúlyi pont szemistabilitásához elegendő, hogy $\mathbf{F}^T \mathbf{M} \in (-\infty, 0]^K$ legyen valamely $\mathbf{M} \in (0, \infty)^K$ -ra. Mivel szubkonzervatív FCRN-ekre van olyan $\mathbf{M} \in (0, \infty)^K$, amellyel $\mathbf{S}\mathbf{M} \in (-\infty, 0]^R$, az

$$\mathbf{F}^T \mathbf{M} = (\mathbf{S}^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{D})^T \mathbf{M} = \mathbf{D}^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{S} \mathbf{M} \in (-\infty, 0]^K \quad (112)$$

feltételnek is érvényben kell lennie. (Általánosabb szerkezetű reakcióhálózatok stabilitásának biztosításához további megkötésekről kell gondoskodni.)

4.4. Interkonverziós reakciók kinetikája^g

Habár az elsőrendű reakcióhálózatok bomlások és izomerizációs átalakulások kinetikai leírására egyaránt alkalmazhatók, jelen dolgozatban az izomerizáció egy speciális formájára, a (*konformációs*) *interkonverzióra* (konformerek egymásba alakulására) összpontosítjuk figyelmünket, amely a makromolekulák (pl. poliszacharidok, fehérjék, lipidek, nukleinsavak) szerkezeti viselkedésének leírásában fontos szereppel bír. Gondolatsorunkat, amely a molekuláris konformáció változásának fizikai-kémiai hátterét hivatott vázolni, a konformációs potenciális energia felület koncepciójára alapozzuk.

Egy molekula *potenciális energia (hiper)felülete* (PES) az atommagok helyvektorainak függvénye, amely az elektronok teljes energiáját, azaz a magmozgás potenciális energiáját reprezentálja. Ennek a felületnek minden pontja értelmezhető: egy tetszőleges ponthoz az adott magkonfiguráció teljes elektronenergiája tartozik, a minimumok a molekula *stabil állapotait* jelentik, míg az elsőfajú nyeregpontok (*átmeneti állapotok*) két stabil szerkezetet kötnek össze, lehetővé téve számos kémiai reakció elméleti értelmezését, valamint szemléletes képet nyújtva a *reakció „koordinátájára”* és az aktiválási energiára is. Azt egyébként, hogy egy ilyen felület létezik, egyedül a *Born–Oppenheimer-közelítés* keretein belül garantálhatjuk, amely azon a hipotézisen nyugszik, hogy a tömegekben megmutatkozó nagyságrendbeli különbségekből kifolyólag az elektronok és az atommagok mozgása szeparálható, a molekula hullámfüggvénye pedig szorzatalakban írható. (Magasan gerjesztett rezgési-forrási állapotokban, továbbá a felületek kereszteződése esetén a Born–Oppenheimer-közelítés – a tradicionális kémiai fogalmakkal egyetemben – elveszíti érvényét, „homályos kvantumlevest” [3] hagyva hátra maga után.)

Ha az atommagok pozícióját belső koordinátarendszerben fejezzük ki, a kötэшosszak és kötэшszögek relaxálásával egy torziófűggű redukált felülethez, a *konformációs potenciális energiafelülethez* (CPES, Ref. [202]) jutunk. A CPES minimumai a *konformerekkel*, elsőfajú nyeregpontjai pedig a *konformációs átmeneti állapotokkal* vannak kapcsolatban, ennélfogva a felület topológiája kijelöli az adott molekula lehetséges konformációs állapotait és azok átalakulásait. A konformációs tér jellemzően nagyszámú *kritikus pontot* (minimumot, maximumot és nyeregpontot) tartalmaz, amelyeket – az egzakt függvényalakra vonatkozó ismeretek híján – a CPES numerikus feltérképezésével különböző kvantumkémiai

^g E fejezet hátteréül – az explicite hivatkozott munkák mellett – Veszprémi és Fehér könyve [201] szolgált.

szinteken lokalizálhatunk. A stacionárius pontok elhelyezkedésének feltárása történhet véletlenszerűen vagy szisztematikus kereséssel [203], valamint a hiperfelület (legfőképp polinomiális [204] vagy Fourier-soros [205]) illesztésével, amelyet a szóban forgó modellfüggvény kritikus pontjainak azonosítása követ.

A konformációs potenciális energiafelület minimumainak és elsőfajú nyeregpontjainak birtokában az $\mathcal{S}_{12}$ átmeneti állapoton keresztül végbemenő $\mathcal{R} = \mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ interkonverziós folyamat $k_{\mathcal{R}}(T)$ sebességi együtthatóját^h az *átmenetiállapot-elmélet* (TST) és az ideális gáz közelítés keretein belül az ún. *Eyring–Polányi-egyenlettel* [206,207] becsülhetjük:

$$k_{\mathcal{R}}(T) = \frac{k_{\text{B}}T}{h} \exp \left\{ -\frac{\Delta^{\ddagger}G_{\mathcal{R}}(T)}{N_{\text{A}}k_{\text{B}}T} \right\}, \quad (113)$$

ahol N_{A} , k_{B} és h az Avogadro-, a Boltzmann- és a Planck-állandó. Az $\mathcal{R}$ reakció T hőmérsékletre vonatkozó $\Delta^{\ddagger}G_{\mathcal{R}}(T)$ *aktiválási szabadentalpiája* az $\mathcal{S}_1$ reaktáns és az $\mathcal{S}_{12}$ átmeneti állapot geometriájához tartozó teljes szabadentalpia különbségeként értelmezhető:

$$\Delta^{\ddagger}G_{\mathcal{R}}(T) = G_{\mathcal{S}_{12}}(P, T) - G_{\mathcal{S}_1}(P, T), \quad (114)$$

amelyben felhasználtuk, hogy $\Delta^{\ddagger}G_{\mathcal{R}}(T)$ ideális gázok esetében nem függ a P nyomástól. Egy $\mathcal{S}$ szerkezetű molekula teljes szabadentalpiáját az alábbiak szerint közelíthetjük:

$$G_{\mathcal{S}}(P, T) = E_{\mathcal{S}} + E_{\text{ZPE}, \mathcal{S}} + G_{\text{c}, \mathcal{S}}(P, T), \quad (115)$$

ahol $E_{\mathcal{S}}$ a *teljes elektronenergia*, $E_{\text{ZPE}, \mathcal{S}}$ a *zéruspontrezgési energia* (ZPE), $G_{\text{c}, \mathcal{S}}(P, T)$ pedig a *szabadentalpia* statisztikus termodinamikai formulákkal [208] számított *termikus korrekciója* az $\mathcal{S}$ szerkezetre. A (115)-ös formula bal oldalán álló mennyiségek kvantumkémiail módszerekkel számíthatók, amelynek részleteiről a 4.6-os fejezetben olvashatunk.

Bár a (113)-(115)-ös egyenletek kisméretű molekulák gázfázisú konformációs interkonverzióinak modellezésére hatékonyan alkalmazhatók, azonban ha a kémiai környezettel kapcsolatos tényezők (pl. ionerősség, pH, szolvatáció) szerepe nem elhanyagolható, a számítási kémiai procedúrák mellett kísérleti technikákat (mikrohullámú- [209,210], Raman- [211], IR- [212], UV- [213], NMR- [214,215], illetve ESR-spektroszkópia [216]) is célszerű igénybe venni, amelyek közül – Zwier egy összefoglaló tanulmányára [148] alapozva – az infravörös és az ultraibolya-látható technikákkal foglalkozunk részletesebben.

^h Izomerizációs reakcióhálózatok esetén a pozitív egész számokkal történő indexelés mellett a „*reakciókkal való indexelést*” is gyakran fogjuk alkalmazni a sebességi együtthatók jelölésében.

4.5. Konformációváltozások kinetikájának tanulmányozása kísérleti módszerekkel

Az infravörös mérések rendkívül fontos szerepet töltenek be a konformációs analízisben, hiszen a szerves molekulák funkciós csoportjai a közép IR-tartományban ($2.5 - 25 \mu\text{m}$ között) a geometriától érzékenyen függő, ún. *konformációs-specifikus csoportfrekvenciákkal* rendelkeznek. Előszeretettel vizsgálják például a peptidok vázát alkotó, erősen kromofór amidcsoport N-H és C=O alegységeinek nyújtási frekvenciáit, ugyanis azok kiválóan alkalmasak a környezetükben jelenlévő inter- és intramolekuláris hidrogénkötések erősségének jellemzésére [217], valamint a közel eső amidcsoportok csatolása révén a peptidge-rinc konformációjáról is kaphatunk némi felvilágosítást [218]. Hasonló szerephez jutnak az oldalláncok infravörös elnyelései is, amelyek a legkisebb szerkezetváltozásra (pl. egy hidrogénatom aromás gyűrűvel való kölcsönhatására) is kicsiny, de reprodukálható eltolódással válaszolnak [219]. Sajnálatos módon, mivel a mért jelek igen gyakran összemosódnak, az egyes konformerek spektrumhoz való hozzájárulása nehezen asszignálható. A koaleszcencia orvoslására ún. *kétdimenziós infravörös* (2D-IR, Refs. [220,221]) módszereket dolgoztak ki, amelyek elősegítik a nagy konformációs flexibilitással rendelkező molekulák tanulmányozását szobahőmérsékletű oldatokban. A 2D-IR technikák a mintát IR-impulzusok olyan sorozatának teszik ki, amelyek a kromofór funkciós csoportok között anharmonikus csatolásból származó jeleket indukálnak. A kétdimenziós spektrumban megjelenő off-diagonális jellemzők a csatolt csoportok távolságát és relatív orientációját tükrözik, információt nyújtva a mintában jelenlévő konformerek szerkezetéről.

Ahhoz, hogy az eltérő geometriájú konformereket az elektronspektroszkópia segítségével megkülönböztethessük, a molekulának erőteljes UV-*kromofórokkal* (pl. aromás oldallánccal) kell rendelkeznie. Tömbfázisú mérések esetén a vibronikus átmenetek frekvenciáinak eltolódása relatíve kicsiny, ezért az abszorpciós UV-Vis színek helyett konformációra érzékeny indirekt szerkezeti jellemzőket (pl. emissziós hullámhossz, fluoreszcenciás élettartam; Refs. [222,223]) célszerű elemezni. Amennyiben a fluoreszcencia nem számottevő (pl. nukleotid bázisoknál [224]), alternatív megoldásként (i) olyan körülményeket kell keresnünk, amelyben a *homogén és inhomogén kiszélesedés* minimális, vagy (ii) kettős rezonancia technikákhoz [225-231] is folyamodhatunk.

A *kettős rezonancia mérések* folyamata három jól elkülönülő lépésből tevődik össze: (i) a mintát *szuperszonikus expanzió*nak (kis nyíláson, vákuummal szembeni kiterjesztés-

nek) vetik alá, amely a molekulákat azok rezgési alapállapotába kényszeríti; (ii) egy gerjesztő („pumpa”) lézer IR vagy UV átmeneteket indukál a kiválasztott $\mathcal{S}$ konformer molekuláiban, „lyukat égetve” ezzel $\mathcal{S}$ alapállapotú populációjában; (iii) a mérő („próba”) lézer *felveszi a spektrumot*, majd pedig meghatározzák a változást a pumpa lézer távollétében kapott színekhez képest. Az expanzióknak köszönhetően a forgási finomszerkezet eltűnik, magával vonva a rezgési átmenetek és az elektronátmenetek elkülönülését.

Ha a pumpa lézert az expanziós tér ütközésmentes régióiban helyezik el (*lyukégetéses elrendezés*, Refs. [225,232]), akkor a „lyuk” megmarad az $\mathcal{S}$ szerkezet alapállapotú populációjában, ami a próba lézerrel detektálható (pl. lézerindukált fluoreszcencia spektrum felvételével [228]). *IR-UV lyukégetésnél* hangolható infravörös pumpa lézert alkalmaznak, a próba lézer hullámhossza pedig rögzítve van $\mathcal{S}$ egy rovibronikus átmenetén. Ha az IR átmenetek ugyanarról a ν_0 rezgési alapállapotról következnek be, mint amelyet a mérő lézer detektál, akkor ν_0 populációcsökkenése az észlelt spektrális jelben felfedezhető. Pumpa lézerként többnyire nagy intenzitású *szabadelektron lézereket* [233,234] használnak, amelyek képesek a ν_0 -ról történő rezgési átmenetek telítésére, ezáltal biztosítva a teljes ujjlenyomat-tartomány *konformációs specificitását*.

Ezzel szemben, ha az *expanziós nyílás* közelében hajtják végre a gerjesztést (*lyukkitöltéses elrendezés*, Refs. [147,230,235]), ahol a minta az ütközések következtében már jelentősen lehűlt, akkor a molekuláknak megfelelő mennyiségű idő áll rendelkezésére ahhoz, hogy a detektálás előtt további ütközések révén alapállapotba kerüljenek. Ennek eredményeképp, ha a gerjesztő hatás kisebb, mint $\mathcal{S}$ *legkisebb interkonverziós energiagátja* (b_0), akkor az alapállapotú populációban keletkező lyuk „feltöltődik” a spektrum felvételéig, míg a b_0 -nál nagyobb gerjesztések más konformerek populációját növelik a beindított interkonverziós folyamatok révén. Ha hangolható pumpa lézert és rögzített próba lézert alkalmazunk, akkor feljegyezhetők azok a gerjesztési hullámhosszak – pontosabban az *interkonverziós energiagátak* –, amelyek a gerjesztett $\mathcal{S}$ konformer interkonverzióit váltják ki.

Megjegyezzük, hogy az IR gerjesztés következtében megváltozott konformer mennyiségek egyensúlyi állapotba való visszatérése elméletileg időben is nyomon követhető, azonban ilyen jellegű mérésekkel nem találkozunk az irodalomban. Fel kell hívnunk arra is a figyelmet, hogy a fenti módszer nem veszi figyelembe az *alagúthatást* (ahogy a (113)-as egyenlet sem), így az említett jelenség a gátmagasságok pontosságát jelentősen torzíthatja.

4.6. Interkonverziós energiagátak predikciója kvantumkémiai modellekkel

Amint azt a 4.4-es fejezetben láttuk, ha a konformerek és átmeneti állapotok teljes szabadentalpiája ismert, az interkonverziós átalakulások sebességi együtthatói az Eyring–Polányi-egyenlettel közelíthetők. Ebben a részben a konformerek közötti aktiválási energiagátak és szabadentalpia értékek kvantumkémiai meghatározásával foglalkozunk, mégpedig az eredmények bemutatásához szükséges részletességgel. Ehhez mindenekelőtt néhány alapvető jelölést és fogalmat kell tisztáznunk.

Tekintsünk egy CPES-t, annak *globális minimumát*, S_g -t, valamint egy tetszőleges S szerkezetet a konformációs térben. Ekkor Q_S és $\mathcal{U}(Q_S)$ a Q mennyiség S -hez tartozó *értékét*, illetve annak *bizonytalanságát* jelöli. Q_S -nek Q_{S_g} -re vonatkoztatott, ún. *relatív értéke* alatt, amit ΔQ_S jelöl, a következő különbséget értjük:

$$\Delta Q_S = Q_S - Q_{S_g} . \quad (116)$$

Ha $Q_{c,S}$ egy hozzájárulása Q_S -nek, akkor $Q_{c,S}$ *relatív hozzájárulását* ΔQ_S -hez $\delta Q_{c,S}$ -sel jelöljük. Amennyiben $\mathcal{R} = S_1 \rightarrow S_2$ egy interkonverziós folyamat, amely az S_1 konformert S_2 -be viszi át az S_{12} átmeneti állapoton keresztül, akkor

$$\Delta^\ddagger Q_{\mathcal{R}} = Q_{S_{12}} - Q_{S_1} = \Delta Q_{S_{12}} - \Delta Q_{S_1} \quad (117)$$

a Q mennyiség *aktiválási értéke* az $\mathcal{R}$ reakcióra nézve. A $\delta^\ddagger Q_{c,\mathcal{R}}$ *aktiválási hozzájárulás* az alábbiak szerint fejezhető ki:

$$\delta^\ddagger Q_{c,\mathcal{R}} = Q_{c,S_{12}} - Q_{c,S_1} = \delta Q_{c,S_{12}} - \delta Q_{c,S_1} . \quad (118)$$

Konformerek relatív energiáinak becslésével régóta foglalkozik az elméleti kémiai irodalom. Minthogy a „legjobb” termokémiai protokollok, amelyek 1 kJ mol^{-1} -nél nagyobb pontosságot nyújtanak a becsült termokémiai és kinetikai mennyiségeknek, a *fókuszpont-analízisre* (FPA, Refs. [155,156]) épülnek, a jelen dolgozatban is ezt a fajta modellépítési filozófiát követjük. E megközelítésen belül az *elektronok kölcsönhatásából származó hatások* (pl. elektronkorreláció, atomtörzs-atomtörzs és atomtörzs-vegyérték csatolások [236], post-Born–Oppenheimer-korrekción [237], relativisztikus effektus [238–241]) elméleti szintjét addig emeljük, amíg az individuális járulékok kellő mértékben nem konvergálnak (vagy amíg a rendelkezésre álló számítógépes kapacitást el nem érjük).

Az FPA előnye *más* (pl. Gaussian- n [242–245], HEAT [246–248] és Weitzmann- n [249–251]) *modellekkel* szemben az, hogy nemcsak a mennyiség értékét, hanem annak bi-

zonytalanságát is képes becsülni az egyedi hozzájárulások konvergenciájának mértékéből. A vizsgált mennyiségek pontosságának biztosításához három fontos feltételnek kell teljesülnie: (i) a *referencia geometriáknak* (adott elméleti szinthez tartozó stacionárius pontok) és a harmonikus frekvenciáknak elegendően pontosnak kell lennie, (ii) az individuális járulékokat lehetőség szerint érdemes végtelen bázisra kiterjeszteni (*CBS extrapoláció*) a bizonytalanság csökkentése érdekében, illetve (iii) az elektronkorreláción túlmenően a fontosabb „kis korrekciókkal” is célszerű számolni.

Néhány nehézatomból álló molekulák esetén a referencia szerkezeteket leggyakrabban iteratív egy- és kétszeres, valamint perturbatív háromszoros gerjesztéseket tartalmazó *csatolt klaszter technikával* (CCSD(T), Ref. [252]) szokták előállítani. Ez az elméleti szint azonban nagyobb rendszerekre irreálisan hosszú számításidőhöz vezetne, így azt rendszerint „olcsóbb” (pl. sűrűségfukcionál /DFT/) módszerekkel helyettesítik, amelyek megfelelő paraméterezéssel képesek akár a CCSD(T)-hez közeli eredményeket nyújtani.

Miután a referencia geometriákat előállítottuk, az FPA eljárás folytatásához „single-point” *energiaszámításokat* kell végeznünk ezeken a szerkezeteken. Az $\mathcal{S}$ szerkezet végtelen bázisra extrapolált $\Delta E_{\mathcal{S}}$ *relatív energiáját* az alábbiak szerint bontjuk fel:

$$\Delta E_{\mathcal{S}} = \Delta E_{\text{HF},\mathcal{S}} + \delta E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}} + \delta E_{\text{CCSD}(\text{fc}),\mathcal{S}} + \delta E_{\text{CCSD}(\text{T})(\text{fc}),\mathcal{S}} + \delta E_{\text{CV},\mathcal{S}}, \quad (119)$$

ahol

$$\delta E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}} = \Delta E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}} - \Delta E_{\text{HF},\mathcal{S}}, \quad (120)$$

$$\delta E_{\text{CCSD}(\text{fc}),\mathcal{S}} = \Delta E_{\text{CCSD}(\text{fc}),\mathcal{S}} - \Delta E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}}, \quad (121)$$

$$\delta E_{\text{CCSD}(\text{T})(\text{fc}),\mathcal{S}} = \Delta E_{\text{CCSD}(\text{T})(\text{fc}),\mathcal{S}} - \Delta E_{\text{CCSD}(\text{fc}),\mathcal{S}} \quad (122)$$

az ún. *energia inkrementumok*. Ezekben a kifejezésekben az ‘fc’ alsó index a „befagyasztott mag” közelítés használatát jelzi, míg $E_{\text{HF},\mathcal{S}}$ a *Hartree–Fock (HF) energia*, $E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}}$ a másodrendű Møller–Plesset (*MP2*) *perturbációs energia* [253], $E_{\text{CCSD}(\text{fc}),\mathcal{S}}$ a *CCSD* (iteratív egyszeres és kétszeres gerjesztéseket tartalmazó csatolt klaszter) *energia* [254], $E_{\text{CCSD}(\text{T})(\text{fc}),\mathcal{S}}$ pedig a *CCSD(T) energia* a CBS határnál. Az *atomtörzs-atomtörzs és atomtörzs-vegyérték kölcsönhatásokat* (CV), amelyek a befagyasztott mag közelítés miatt lépnek fel, a következő összefüggéssel vehetjük figyelembe (végtelen bázison):

$$\delta E_{\text{CV},\mathcal{S}} = \Delta E_{\text{MP2}(\text{full}),\mathcal{S}} - \Delta E_{\text{MP2}(\text{fc}),\mathcal{S}}, \quad (123)$$

amelyben $E_{\text{MP2}(\text{full}),S}$ az „összelektron” MP2 energia. Az ‘fc’ számítások alatt a szénatomok 1s pályáit fagyasztottuk be. (A továbbiakban az ‘fc’ rövidítést elhagyjuk a jelölésekből.)

Ami a különböző hozzájárulások végtelen bázisra történő extrapolációját illeti, a Hartree–Fock és a korrelációs számítások eredményeit eltérő formulákkal szokás végtelen bázisra kiterjeszteni. A *Hartree–Fock határt* a következő összefüggéssel [255] közelítjük:

$$\Delta E_{\text{HF},S} \approx \Delta E_{\text{HF},S}^{(X,X+1)} = \Delta E_{\text{HF},S}^{[X]} + \frac{\Delta E_{\text{HF},S}^{[X+1]} - \Delta E_{\text{HF},S}^{[X]}}{1 - \left(1 + \frac{1}{X+1}\right) e^{9(\sqrt{X} - \sqrt{X+1})}}, \quad (124)$$

amelyben $X = 2(\text{D}), 3(\text{T}), 4(\text{Q}), 5, 6, \dots$ a Dunning-féle (aug-)cc-pVXZ bázisok [256-259] kardinális száma, $\Delta E_{\text{HF},S}^{[X]}$ a relatív HF/(aug-)cc-pVXZ energia, illetve $\Delta E_{\text{HF},S}^{(X,X+1)}$ a $\Delta E_{\text{HF},S}^{[X]}$ és az $\Delta E_{\text{HF},S}^{[X+1]}$ értékekből származó $(X, X+1)$ extrapoláltat jelenti. Az MP2 és a csatolt klaszter módszerekkel számított (korrelációs) járulékokra az alábbi kifejezés [260] vonatkozik:

$$\delta E_{\text{corr},S} \approx \delta E_{\text{corr},S}^{(X,X+1)} = \delta E_{\text{corr},S}^{[X]} + \frac{\delta E_{\text{corr},S}^{[X+1]} - \delta E_{\text{corr},S}^{[X]}}{1 - \left(\frac{X}{X+1}\right)^3}, \quad (125)$$

ahol $\text{corr} \in \{\text{MP2}, \text{CCSD}, \text{CCSD}(\text{T}), \text{CV}\}$, illetve X a $\text{corr} = \text{CV}$ esetben az (aug-)cc-pCVXZ, egyébként pedig a szokásos (aug-)cc-pVXZ báziskészlet kardinális számát jelöli. (Számításainkban kizárólag diffúz függvényeket nem tartalmazó bázisokat használtunk $X = 5$ -ig.)

Ahogy azt korábban is említettük, a HF, MP2, CCSD és CCSD(T) számításokon túl *post-CCSD(T)* (CCSDT [261,262], CCSDT(Q) [263], CCSDTQ [263], stb.) hatásokat, az atommagok és elektronok mozgása közötti csatolást (diagonális Born–Oppenheimer-korrekción, DBOC [237]), illetve relativisztikus jelenségeket (skaláris relativisztikus korrekció [238-241]) is figyelembe szoktak venni. Korábbi kutatásokból [23,24] azonban kiderült, hogy az említett hozzájárulások együttesen kvázi kiejtik egymást az n -alkán konformerek relatív energiáinak kifejezésében, így ezeket az önmagukban is kicsiny értékű tagokat elhanyagoltuk a (119)-es egyenletből.

A relatív zéruspontrezgési energiát, amely az n -alkán konformerek entalpiakülönbségeinek bizonytalanságát jelentősen befolyásolja [24], így definiáljuk [264]:

$$\Delta E_{\text{ZPE},S} = \Delta E_{\text{ZPE},h,S} + \delta E_{\text{ZPE},a,S}, \quad (126)$$

ahol $\delta E_{\text{ZPE},a,S} = \Delta E_{\text{ZPE},a,S} - \Delta E_{\text{ZPE},h,S}$. A (126)-os formulában $E_{\text{ZPE},h,S}$ és $E_{\text{ZPE},a,S}$ a harmonikus és az anharmonikus rezgési energiát testesíti meg, amelyeket ekképp számítunk:

$$E_{\text{ZPE,h},S} = \frac{\hbar}{2} \sum_{i=1}^{\phi_S} \omega_{i,S} , \quad (127)$$

$$E_{\text{ZPE,a},S} = G_{0,S} + E_{\text{ZPE,h},S} + \frac{1}{4} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \geq j}}^{\phi_S} x_{ij,S} , \quad (128)$$

amelyben $\hbar$ a redukált Plank-állandó, ϕ_S a *rezgési szabadsági fokok száma* az S szerkezetben, $\omega_{i,S}$ az i -ik *normálrezgés körfrekvenciája*, az $x_{ij,S}$ paraméterek az ún. *anharmonicitási konstansok*, $G_{0,S}$ pedig egy rezgési állapottól független állandó. A harmonikus ZPE számítására analitikus második deriváltakat alkalmaztunk, míg $G_{0,S}$ -t és az anharmonicitási együtthatókat a *HDCPT2 perturbációs elmélet* [265,266] segítségével számíthatjuk.

Az *interkonverziós paraméterek* (aktiválási energiagátak, aktiválási szabadentalpiák, sebességi együtthatók) becsléséhez figyelembe kell vennünk az átmeneti állapotok energetikáját, illetve e mennyiségek hőmérsékletfüggését is. Egy rögzített T hőmérsékleten (a P nyomásra való tekintet nélkül) az S szerkezet relatív szabadentalpiáját a

$$\Delta G_S(T) = \Delta E_S + \Delta E_{\text{ZPE},S} + \delta G_{c,S}(T) \quad (129)$$

kifejezés adja, ahol $\delta G_{c,S}(T) = G_{c,S}(P,T) - G_{c,S_1}(P,T)$. Az S_{12} átmeneti állapoton keresztül végbemenő $\mathcal{R} = S_1 \rightarrow S_2$ folyamat $\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(T) = \Delta G_{S_{12}}(T) - \Delta G_{S_1}(T)$ *aktiválási szabadentalpiája* a következő alakban bontható fel:

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(T) = & \Delta^\ddagger E_{\text{HF},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger E_{\text{MP2},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger E_{\text{CCSD},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger E_{\text{CCSD(T)},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger E_{\text{CV},\mathcal{R}} + \\ & \Delta^\ddagger E_{\text{ZPE,h},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger E_{\text{ZPE,a},\mathcal{R}} + \delta^\ddagger G_{c,\mathcal{R}}(T). \end{aligned} \quad (130)$$

Érdeemes ügyelnünk arra, hogy ha a (130)-ban szereplő járulékokat *reakciónkénti CBS extrapolációval* becsüljük, pontosabb eredményhez jutunk, mintha $\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(T)$ -t a függetlenül extrapolált $\Delta G_{S_{12}}(T)$ és $\Delta G_{S_1}(T)$ különbségéből határoznánk meg.

A (126)-os egyenletben a *gátolt rotáció* [267,268] hatását is figyelembe szokták venni. Ezt a tényezőt azonban a később bemutatott számítási eredményeinkben elhanyagoljuk, ugyanis a viszonylag magas aktiválási energiagátak mellett nem játszik jelentős szerepet az interkonverziós paraméterek értékeiben.

Ami az *alkalmazott szoftvereket* érinti, a CCSD(T) energiákat a *Molpro 2012.1* programcsomaggal [269] számítottuk, minden egyéb számításhoz a *Gaussian 09 release E.01* programrendszert [270] vettük igénybe. Az elektronkorrelációs számításokhoz *megkötéses HF pályákat* használtunk.

5. Eredmények és értékelésük

5.1. A $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer megoldásának Luther–Rost-féle reprezentációja [271]

Amint azt a 4.3-as fejezetben előrevetítettük, az elsőrendű reakcióhálózatok által indukált differenciálegyenlet-rendszerek – a közismert módszerek mellett – egy egyszerű és kifinomult procedúrával (*Luther–Rost-féle reprezentáció* [20], LRR) is megoldhatók. Ehhez képezzük a $\mathbf{c}^{(k-1)}(0)$ deriváltakat ($k \in \mathbb{Z}_K^+$) a (37)-es és a (42)-es egyenletekre támaszkodva:

$$\mathbf{c}^{(k-1)}(0) = \mathbf{F}^{k-1} \mathbf{c}_0 = \mathbf{B}\mathbf{E}^{(k-1)}(0), \quad (131)$$

amelyben az $\mathbf{E}^{(k-1)}(0) = d^{(k-1)}\mathbf{E}(t)/dt^{k-1}|_{t=0}$ vektorok elemi differenciálszámítás eszközeivel könnyedén meghatározhatók. Ezzel $\mathbf{B}$ elemeire nézve egy K^2 ismeretlent tartalmazó inhomogén lineáris egyenletrendszerhez jutottunk, amely mátrixalakban is felírható:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} = \mathbf{B}\mathbf{V}, \quad (132)$$

ahol $\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}$ és $\mathbf{V}$ az ún. *Krylov-* és *Vandermonde-mátrixok*, amelyek alakja

$$\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} = \{\mathbf{c}_0, \mathbf{F}\mathbf{c}_0, \mathbf{F}^2\mathbf{c}_0, \dots, \mathbf{F}^{K-1}\mathbf{c}_0\}, \quad (133)$$

$$\mathbf{V} = \{\mathbf{E}(0), \dot{\mathbf{E}}(0), \ddot{\mathbf{E}}(0), \dots, \mathbf{E}^{(K-1)}(0)\}. \quad (134)$$

A Vandermonde-mátrix (i, j) indexű elemére az alábbi összefüggés vezethető le:

$$[\mathbf{V}]_{ij} = \begin{cases} 0, & \text{ha } j < \nu_i \\ \frac{(j-1)!}{(j-\nu_i)!} \lambda_{\sigma_i}^{\nu_i}, & \text{különben,} \end{cases} \quad (135)$$

amelyben $\sigma_i = \arg \max_{m=1}^L (i - \sum_{l=1}^m \mu_l + 1)$ és $\nu_i = i - \sum_{l=1}^{\sigma_i} \mu_l + 1$. Bebizonyítható [20], hogy a Vandermonde-mátrix nem szinguláris, így

$$\mathbf{B} = \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \mathbf{V}^{-1}, \quad (136)$$

vagyis a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer megoldásfüggvénye $\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0$ mellett

$$\mathbf{c}(t) = \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \mathbf{V}^{-1} \mathbf{E}(t). \quad (137)$$

A (137)-es egyenlet alkalmazásához szükség van az $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeinek ismeretére, amelyet a

$$\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = \sum_{k=1}^{K+1} a_{\mathbf{F},k} \lambda^{k-1} \quad (138)$$

karakterisztikus polinom faktorizálásával kapunk meg. Abban az esetben, ha van remény a sajátértékek algebrai előállítására, akkor az $a_{\mathbf{F},k}$ polinomiális együtthatókat is érdemes kiszámítanunk, ami legegyszerűbben az ún. *Leverrier-módszerrel* [272,273] kivitelezhető:

$$a_{\mathbf{F},K+1} = (-1)^K$$

$$a_{\mathbf{F},K+1-n} = -\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_{\mathbf{F},K+1-n+i} \operatorname{tr}[\mathbf{F}^i] \quad (n \in \mathbb{Z}_K^+). \quad (139)$$

Az LRR protokoll, amelyet a Leverrier-algoritmussal kiegészítve az FCRN-ek kinetikai problémáinak egzakt megoldására javasoltunk [271], mellőzi az $\mathbf{F}$ mátrix sajátvektora- it, illetve azok Jordan-láncait, amelyek a klasszikus formalizmus mind manuális, mind pedig számítógépes felhasználását igencsak nehézkessé teszik. Az LRR procedúra, amellet hogy hatékony segítséget nyújthat a vegyészhallgatóknak a kinetikai differenciálegyenlet- rendszerek „papíron, ceruzával” történő megoldásában, szimbolikus-numerikus számítások elvégzésére is hasznosnak bizonyult, amelyről Kyurkchiev és Markov egy független közle- ménye [274] tanúskodik. E tanulmányban a szerzők a *K-szögreakciók* (olyan K komponen- sű IRN-ek, amelyekben bármely két szpéciesz között reverzibilis reakció játszódik le) mo- dellezésére egy *K-angle* nevű *Mathematica* modult hoztak létre, amelyben az LRR stratégi- át a Durand–Kerner-féle szimultán gyökkeresési eljárással [275] kiegészítve és a Fadeev- azonosságokat [276] is igénybe véve implementálták. A következőkben az LRR módszer hatékonyságát négy kinetikai problémán mutatjuk be, amelyek közül az utolsó két modell koncentrációgörbéinek egzakt alakja *korábban nem volt elérhető az irodalomban*.

5.1.1. Az $A_1 \rightleftharpoons A_2$ hálózat kinetikai problémájának megoldása

A legegyszerűbb reverzibilis elsőrendű reakcióhálózat, amelynek koncentráció-idő függvé- nyei régóta ismertek [277] egzakt alakban, az alábbi sémával adható meg:



A fenti folyamatok a

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= -k_1 c_1 + k_2 c_2 \\ \dot{c}_2 &= k_1 c_1 - k_2 c_2 = -\dot{c}_1 \end{aligned} \quad (141)$$

differenciálegyenlet-rendszert indukálják. A hálózat $\mathbf{F}$ mátrixa a következő:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 \\ k_1 & -k_2 \end{pmatrix}. \quad (142)$$

Az $\mathbf{F}$ mátrix egy 2×2 -es mátrix, amelynek sajátérték-problémáját algebrai úton megoldhatjuk, ha előállítjuk a

$$\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = a_{\mathbf{F},1} + a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 \quad (143)$$

karakterisztikus polinom $a_{\mathbf{F},i}$ együtthatóit (ld. (139)-es egyenlet):

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{F},3} &= (-1)^3 = -1 \\ a_{\mathbf{F},2} &= -a_{\mathbf{F},3} \text{tr}[\mathbf{F}] = -k_1 - k_2 \\ a_{\mathbf{F},1} &= \Phi_{\mathbf{F}}(0) = \det(\mathbf{F}) = k_1 k_2 - k_1 k_2 = 0. \end{aligned} \quad (144)$$

Érdemes felfigyelnünk arra, hogy $a_{\mathbf{F},1} = 0$, ezért

$$\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 = \lambda(a_{\mathbf{F},2} + a_{\mathbf{F},3}\lambda), \quad (145)$$

amelynek egyszeres gyökei $\lambda_1 = -a_{\mathbf{F},2}/a_{\mathbf{F},3} = a_{\mathbf{F},2} = -k_1 - k_2 \neq 0$ és $\lambda_2 = 0$. Az időfejlődésvektor, illetve annak $t = 0$ -beli deriváltjai ekképp számíthatók:

$$\mathbf{E}(t) = \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}\}^T = \{e^{-(k_1+k_2)t}, 1\}^T, \quad (146)$$

$$\mathbf{E}(0) = \{e^{-(k_1+k_2)t}, 1\}^T = \{1, 1\}^T, \quad (147)$$

$$\dot{\mathbf{E}}(0) = \{-(k_1 + k_2)e^{-(k_1+k_2)t}, 0\}_{t=0}^T = \{-k_1 - k_2, 0\}^T, \quad (148)$$

amelyből a Vandermonde-mátrix, illetve annak inverze is előállítható:

$$\mathbf{V} = \{\mathbf{E}(0), \dot{\mathbf{E}}(0)\} = \begin{pmatrix} 1 & -k_1 - k_2 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (149)$$

$$\mathbf{V}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{1}{k_1 + k_2} & \frac{1}{k_1 + k_2} \end{pmatrix}. \quad (150)$$

A Krylov-mátrix felépítéséhez a $\mathbf{c}_0 = \{c_{0,1}, c_{0,2}\}^T$ kezdeti érték vektort kell felhasználnunk:

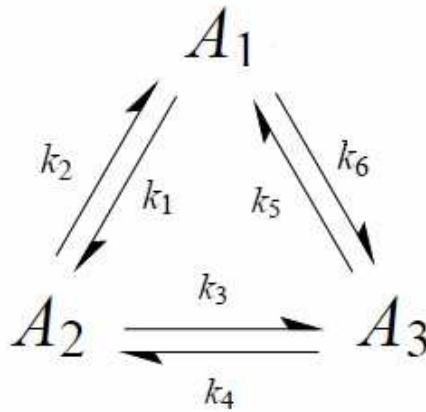
$$\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} = \{\mathbf{c}_0, \mathbf{F}\mathbf{c}_0\} = \begin{pmatrix} c_{0,1} & k_2 c_{0,2} - k_1 c_{0,1} \\ c_{0,2} & k_1 c_{0,1} - k_2 c_{0,2} \end{pmatrix}. \quad (151)$$

Behelyettesítve a megfelelő objektumokat (137)-be, (141) egzakt megoldását kapjuk:

$$\mathbf{c}(t) = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{k_1 c_{0,1} - k_2 c_{0,2}}{k_1 + k_2} (e^{-(k_1+k_2)t} - 1) + c_{0,1} \\ \frac{k_1 c_{0,1} - k_2 c_{0,2}}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1+k_2)t}) + c_{0,2} \end{pmatrix}. \quad (152)$$

5.1.2. A háromszögreakció kinetikai problémájának megoldása

A háromszögreakció, amelynek modellje a **4. ábrán** szerepel, alapvető szerepet játszott a termodinamika és a reakciókinetika kapcsolatának tisztázásában [278], vagyis nem meglepő, hogy a rendszer kinetikai viselkedését leíró koncentrációfüggvények alakja már évtizedek óta a tudományos érdeklődés tárgyát képezi [39,50,51,57]. Az alábbiakban az LRR algoritmus felhasználásával a probléma általános megoldását mutatjuk be, amely – a korábbi megoldásmódokkal ellentétben – a többszörös sajátértékek kezelésére is kiterjed.



4. ábra: A háromszögreakció kinetikai modellje

A modellben szereplő három reverzibilis reakciópár a következő differenciálegyenlet-rendszert és $\mathbf{F}$ mátrixot eredményezi:

$$\begin{aligned}\dot{c}_1 &= -(k_1 + k_6)c_1 + k_2c_2 + k_5c_3 \\ \dot{c}_2 &= k_1c_1 - (k_2 + k_3)c_2 + k_4c_3 \\ \dot{c}_3 &= k_6c_1 + k_3c_2 - (k_4 + k_5)c_3,\end{aligned}\tag{153}$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -(k_1 + k_6) & k_2 & k_5 \\ k_1 & -(k_2 + k_3) & k_4 \\ k_6 & k_3 & -(k_4 + k_5) \end{pmatrix}.\tag{154}$$

Az $\mathbf{F}$ mátrix $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = a_{\mathbf{F},1} + a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},4}\lambda^3$ karakterisztikus polinomjához az

$$\begin{aligned}a_{\mathbf{F},4} &= (-1)^3 = -1 \\ a_{\mathbf{F},3} &= -a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}] \\ a_{\mathbf{F},2} &= -\frac{1}{2}(a_{\mathbf{F},3}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}^2]) \\ a_{\mathbf{F},1} &= \Phi_{\mathbf{F}}(0) = \det(\mathbf{F}) = 0\end{aligned}\tag{155}$$

együtthatók tartoznak, ahol

$$\begin{aligned}\text{tr}[\mathbf{F}] &= -(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + k_6) \\ \text{tr}[\mathbf{F}^2] &= (k_1 + k_6)^2 + (k_2 + k_3)^2 + (k_4 + k_5)^2 + 2k_1k_2 + 2k_3k_4 + 2k_5k_6.\end{aligned}\quad (156)$$

Mindezek alapján $\mathbf{F}$ karakterisztikus egyenlete

$$a_{\mathbf{F},1} + a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},4}\lambda^3 = \lambda(a_{\mathbf{F},2} + a_{\mathbf{F},3}\lambda + a_{\mathbf{F},4}\lambda^2) = 0, \quad (157)$$

amelynek egyik gyöke $\mathcal{L}_3 = 0$, a másik kettő pedig

$$\mathcal{L}_{1,2} = \frac{-a_{\mathbf{F},3} \pm \sqrt{a_{\mathbf{F},3}^2 - 4a_{\mathbf{F},2}a_{\mathbf{F},4}}}{2a_{\mathbf{F},4}}. \quad (158)$$

A $\mathbf{c}(t) = \{c_1(t), c_2(t), c_3(t)\}^T$ függvény előállításához $\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}$ -t és $\mathbf{V}$ -t is fel kell írunk.

Az $\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} = \{\mathbf{c}_0, \mathbf{F}\mathbf{c}_0, \mathbf{F}^2\mathbf{c}_0\}$ mátrix elemei, amelyben $\mathbf{c}_0 = \{c_{0,1}, c_{0,2}, c_{0,3}\}^T$, a következők:

$$\begin{aligned}\llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{11} &= c_{0,1} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{21} &= c_{0,2} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{31} &= c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{12} &= -(k_1 + k_6)c_{0,1} + k_2c_{0,2} + k_5c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{22} &= k_1c_{0,1} - (k_2 + k_3)c_{0,2} + k_4c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{32} &= k_6c_{0,1} + k_3c_{0,2} - (k_4 + k_5)c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{13} &= \left[(k_1 + k_6)^2 + k_1k_2 + k_5k_6 \right] c_{0,1} + \left[k_3k_5 - k_2(k_1 + k_2 + k_3 + k_6) \right] c_{0,2} + \\ &\quad \left[k_2k_4 - k_5(k_1 + k_4 + k_5 + k_6) \right] c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{23} &= \left[k_4k_6 - k_1(k_1 + k_2 + k_3 + k_6) \right] c_{0,1} + \left[(k_2 + k_3)^2 + k_1k_2 + k_3k_4 \right] c_{0,2} + \\ &\quad \left[k_1k_5 - k_4(k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \right] c_{0,3} \\ \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{33} &= \left[k_1k_3 - k_6(k_1 + k_4 + k_5 + k_6) \right] c_{0,1} + \left[k_2k_6 - k_3(k_2 + k_3 + k_4 + k_5) \right] c_{0,2} + \\ &\quad \left[(k_4 + k_5)^2 + k_3k_4 + k_5k_6 \right] c_{0,3}.\end{aligned}\quad (159)$$

A $\mathbf{V}$ mátrix számításakor az $L = 2$ ($\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}_2$) és az $L = 3$ ($\mathcal{L}_1 \neq \mathcal{L}_2$) eseteket meg kell különböztetnünk. Először tekintsük az $L = 3$ esetet, amikor is az

$$\begin{aligned}\mathbf{E}(t) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, 1\}^T \\ \mathbf{E}(0) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, 1\}_{t=0}^T = \{1, 1, 1\}^T \\ \dot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2 e^{\lambda_2 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1, \lambda_2, 0\}^T \\ \ddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^2 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^2 e^{\lambda_2 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^2, \lambda_2^2, 0\}^T\end{aligned}\quad (160)$$

összefüggések írhatók fel, ha $\lambda_i = \mathcal{L}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_3^+$). Ennek megfelelően

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 \\ 1 & \lambda_2 & \lambda_2^2 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (161)$$

amelynek inverze

$$\mathbf{V}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ -\frac{\lambda_2}{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)} & -\frac{\lambda_1}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)} & -\frac{\lambda_1 + \lambda_2}{\lambda_1\lambda_2} \\ \frac{1}{\lambda_1(\lambda_1 - \lambda_2)} & \frac{1}{\lambda_2(\lambda_2 - \lambda_1)} & \frac{1}{\lambda_1\lambda_2} \end{pmatrix}. \quad (162)$$

Abban az esetben, ha $L = 2$ ($\mathcal{L}_1 = \mathcal{L}_2$), az $\mathbf{E}(t)$ vektorra, illetve annak deriváltjaira az

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \{e^{\lambda_1 t}, te^{\lambda_1 t}, 1\}^T \\ \mathbf{E}(0) &= \{e^{\lambda_1 t}, te^{\lambda_1 t}, 1\}_{t=0}^T = \{1, 0, 1\}^T \\ \dot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1 e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_1 t} + \lambda_1 te^{\lambda_1 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1, 1, 0\}^T \\ \ddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^2 e^{\lambda_1 t}, 2\lambda_1 e^{\lambda_1 t} + \lambda_1^2 te^{\lambda_1 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^2, 2\lambda_1, 0\}^T \end{aligned} \quad (163)$$

formulák érvényesek, amelyekből a

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 \\ 0 & 1 & 2\lambda_1 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (164)$$

Vandermonde-mátrix, valamint annak

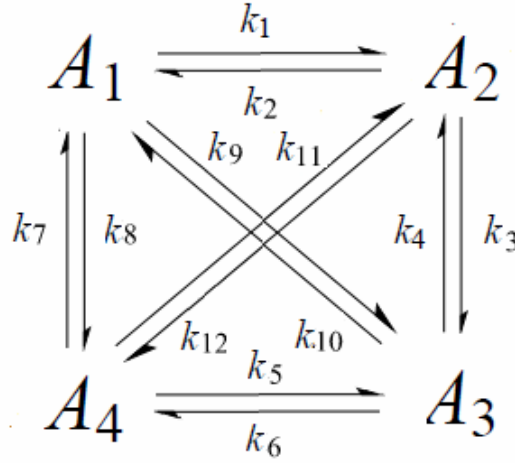
$$\mathbf{V}^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 2/\lambda_1 & -1 & -2/\lambda_1 \\ -1/\lambda_1^2 & 1/\lambda_1 & 1/\lambda_1^2 \end{pmatrix} \quad (165)$$

inverze is felépíthető, amellyel a (153)-as egyenlet megoldása a következő alakot ölti:

$$\mathbf{c}(t) = \begin{pmatrix} c_1(t) \\ c_2(t) \\ c_3(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{1i} \llbracket \mathbf{V}^{-1} \rrbracket_{ij} \llbracket \mathbf{E}(t) \rrbracket_j \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{2i} \llbracket \mathbf{V}^{-1} \rrbracket_{ij} \llbracket \mathbf{E}(t) \rrbracket_j \\ \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \llbracket \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \rrbracket_{3i} \llbracket \mathbf{V}^{-1} \rrbracket_{ij} \llbracket \mathbf{E}(t) \rrbracket_j \end{pmatrix}. \quad (166)$$

5.1.3. A négyszögreakció kinetikai problémájának megoldása

A négyszögreakciót, amelynek egzakt koncentrációgörbéit a korábbi irodalomban nem találtuk meg, az **5. ábrán** tüntettük fel.



5. ábra: A négyszögreakció kinetikai modellje

A fenti hálózat, amely négy szpécieszt és 12 reakciót foglal magába, az alábbi differenciális komponensmérleggel és **F** mátrixszal jellemezhető:

$$\begin{aligned}\dot{c}_1 &= -(k_1 + k_8 + k_9)c_1 + k_2c_2 + k_{10}c_3 + k_7c_4 \\ \dot{c}_2 &= k_1c_1 - (k_2 + k_3 + k_{12})c_2 + k_4c_3 + k_{11}c_4 \\ \dot{c}_3 &= k_9c_1 + k_3c_2 - (k_4 + k_6 + k_{10})c_3 + k_5c_4 \\ \dot{c}_4 &= k_8c_1 + k_{12}c_2 + k_6c_3 - (k_5 + k_7 + k_{11})c_4,\end{aligned}\tag{167}$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -(k_1 + k_8 + k_9) & k_2 & k_{10} & k_7 \\ k_1 & -(k_2 + k_3 + k_{12}) & k_4 & k_{11} \\ k_9 & k_3 & -(k_4 + k_6 + k_{10}) & k_5 \\ k_8 & k_{12} & k_6 & -(k_5 + k_7 + k_{11}) \end{pmatrix}.\tag{168}$$

A $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = a_{\mathbf{F},1} + a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},4}\lambda^3 + a_{\mathbf{F},5}\lambda^4$ karakterisztikus polinom együtthatóira az

$$\begin{aligned}a_{\mathbf{F},5} &= (-1)^4 = 1 \\ a_{\mathbf{F},4} &= -a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}] \\ a_{\mathbf{F},3} &= -\frac{1}{2}(a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}^2]) \\ a_{\mathbf{F},2} &= -\frac{1}{3}(a_{\mathbf{F},3}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}^2] + a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}^3]) \\ a_{\mathbf{F},1} &= \Phi_{\mathbf{F}}(0) = \det(\mathbf{F}) = 0\end{aligned}\tag{169}$$

kifejezések adódnak, amelyekben

$$\begin{aligned}
\text{tr}[\mathbf{F}] &= \sum_{i=1}^4 f_{ii} \\
\text{tr}[\mathbf{F}^2] &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 f_{ij} f_{ji} \\
\text{tr}[\mathbf{F}^3] &= \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \llbracket \mathbf{F}^2 \rrbracket_{ij} f_{ji} = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \sum_{k=1}^4 f_{ik} f_{kj} f_{ji}.
\end{aligned} \tag{170}$$

Mindezek segítségével egy negyedfokú algebrai egyenletet kapunk:

$$a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},4}\lambda^3 + a_{\mathbf{F},5}\lambda^4 = \lambda(a_{\mathbf{F},2} + a_{\mathbf{F},3}\lambda + a_{\mathbf{F},4}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},5}\lambda^3) = 0, \tag{171}$$

amelynek egyik gyöke $\mathcal{L}_4 = 0$, az

$$a_{\mathbf{F},2} + a_{\mathbf{F},3}\lambda + a_{\mathbf{F},4}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},5}\lambda^3 = 0 \tag{172}$$

egyenlet $\mathcal{L}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_3^+$) zérushelyeit pedig, amelyek konkrét alakját terjedelmi okokból kifolyólag nem adhatjuk meg, a Cardano-formulával [279] állíthatjuk elő.

A Vandermonde-mátrix számítása során a különböző sajátértékek számának megfelelően három eltérő kezelésre szoruló eset között teszünk különbséget: (i) $L = 2$, (ii) $L = 3$, illetve (iii) $L = 4$. Mivel a többszörös sajátértékekre vonatkozó Vandermonde-mátrixok (134), (163) és (164) alapján egyszerűen levezethetők, itt csak a leggyakoribb (iii) esettel foglalkozunk, vagyis az

$$\begin{aligned}
\mathbf{E}(t) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, e^{\lambda_3 t}, 1\}^T \\
\mathbf{E}(0) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, e^{\lambda_3 t}, 1\}_{t=0}^T = \{1, 1, 1, 1\}^T \\
\dot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3 e^{\lambda_3 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, 0\}^T \\
\ddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^2 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^2 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3^2 e^{\lambda_3 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2, 0\}^T \\
\dddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^3 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^3 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3^3 e^{\lambda_3 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^3, \lambda_2^3, \lambda_3^3, 0\}^T
\end{aligned} \tag{173}$$

relációkat tekintjük, ahol $\lambda_i = \mathcal{L}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_3^+$). A $\mathbf{V}$ mátrix alakja tehát

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 & \lambda_1^3 \\ 1 & \lambda_2 & \lambda_2^2 & \lambda_2^3 \\ 1 & \lambda_3 & \lambda_3^2 & \lambda_3^3 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \tag{174}$$

amelynek invertálása után a $\mathbf{V}^{-1}$ mátrix oszlopait ekképp fejezhetjük ki ($i \in \mathbb{Z}_4^+$):

$$\text{col}_i(\mathbf{V}^{-1}) = (-1)^i \begin{pmatrix} -\delta_{i4} \\ \omega_i^{-1} \sum_{j=1; j \neq i}^4 \sum_{k=j+1; k \neq i}^4 \lambda_j \lambda_k \\ -\omega_i^{-1} \sum_{j=1; k \neq i}^4 \lambda_j \\ \omega_i^{-1} \end{pmatrix} \quad (175)$$

ahol $\omega_i = \prod_{j=1, j \neq i}^4 (\lambda_i - \lambda_j)$. Kihasználva, hogy az $\mathbf{F}_{c_0}$ mátrix oszlopait a

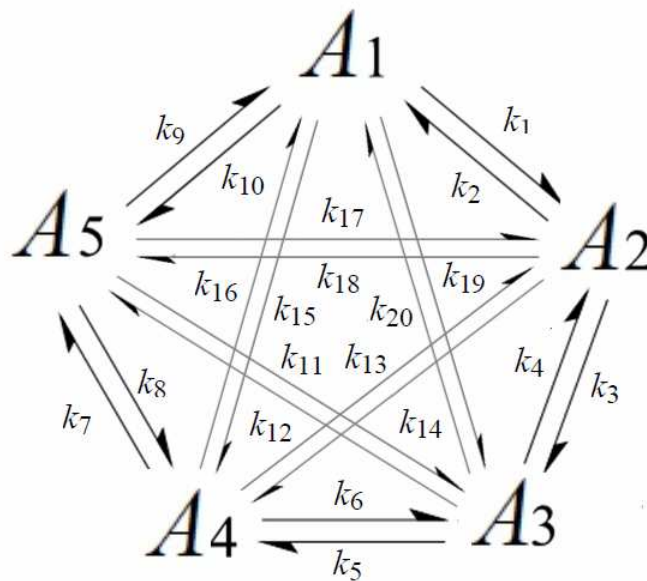
$$\begin{aligned} \left\| \text{col}_1(\mathbf{F}_{c_0}) \right\|_p &= c_{0,p} \\ \left\| \text{col}_2(\mathbf{F}_{c_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^4 f_{pq} c_{0,q} \\ \left\| \text{col}_3(\mathbf{F}_{c_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^4 f_{pq} \left\| \mathbf{F}_{c_0} \right\|_{q2} = \sum_{q=1}^4 \sum_{u=1}^4 f_{pq} f_{qu} c_{0,u} \\ \left\| \text{col}_4(\mathbf{F}_{c_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^4 f_{pq} \left\| \mathbf{F}_{c_0} \right\|_{q3} = \sum_{q=1}^4 \sum_{u=1}^4 \sum_{v=1}^4 f_{pq} f_{qu} f_{uv} c_{0,v} \end{aligned} \quad (176)$$

egyenletek szolgáltatják ($p \in \mathbb{Z}_4^+$), (167) megoldása ekképp írható ($k \in \mathbb{Z}_4^+$):

$$c_k(t) = \sum_{i=1}^4 \sum_{j=1}^4 \left\| \mathbf{F}_{c_0} \right\|_{ki} \left\| \mathbf{V}^{-1} \right\|_{ij} \left\| \mathbf{E}(t) \right\|_j. \quad (177)$$

5.1.4. Az ötszögreakció kinetikai problémájának megoldása

Utolsó példaként az ötszögreakciót (6. ábra) mutatjuk be, amelynek egzakt koncentrációfüggvényei a négyszögreakcióhoz hasonlóan nem képezik részét a korábbi irodalomnak.



6. ábra: Az ötszögreakció kinetikai modellje

Ez a hálózat, amely öt anyagfajta között 20 reakciót definiál, kinetikai szempontból a következő differenciálegyenlet-rendszerrel és együttható mátrixszal reprezentálható:

$$\begin{aligned}
\dot{c}_1 &= -(k_1 + k_{10} + k_{15} + k_{19})c_1 + k_2c_2 + k_{20}c_3 + k_{16}c_4 + k_9c_5 \\
\dot{c}_2 &= k_1c_1 - (k_2 + k_3 + k_{14} + k_{18})c_2 + k_4c_3 + k_{13}c_4 + k_{17}c_5 \\
\dot{c}_3 &= k_{19}c_1 + k_3c_2 - (k_4 + k_5 + k_{12} + k_{20})c_3 + k_6c_4 + k_{11}c_5 \\
\dot{c}_4 &= k_{15}c_1 + k_{14}c_2 + k_5c_3 - (k_6 + k_7 + k_{13} + k_{16})c_4 + k_8c_5 \\
\dot{c}_5 &= k_{10}c_1 + k_{18}c_2 + k_{12}c_3 + k_7c_4 - (k_8 + k_9 + k_{11} + k_{17})c_5,
\end{aligned} \tag{178}$$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -\bar{k}_{1,10,15,19} & k_2 & k_{20} & k_{16} & k_9 \\ k_1 & -\bar{k}_{2,3,14,18} & k_4 & k_{13} & k_{17} \\ k_{19} & k_3 & -\bar{k}_{4,5,12,20} & k_6 & k_{11} \\ k_{15} & k_{14} & k_5 & -\bar{k}_{6,7,13,16} & k_8 \\ k_{10} & k_{18} & k_{12} & k_7 & -\bar{k}_{8,9,11,17} \end{pmatrix}, \tag{179}$$

amelyben $\bar{k}_{i,j,l,m} = k_i + k_j + k_l + k_m$. A $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = a_{\mathbf{F},1} + a_{\mathbf{F},2}\lambda + a_{\mathbf{F},3}\lambda^2 + a_{\mathbf{F},4}\lambda^3 + a_{\mathbf{F},5}\lambda^4 + a_{\mathbf{F},6}\lambda^5$ karakterisztikus polinom együtthatóira az

$$\begin{aligned}
a_{\mathbf{F},6} &= (-1)^5 = -1 \\
a_{\mathbf{F},5} &= -a_{\mathbf{F},6}\text{tr}[\mathbf{F}] \\
a_{\mathbf{F},4} &= -\frac{1}{2}(a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},6}\text{tr}[\mathbf{F}^2]) \\
a_{\mathbf{F},3} &= -\frac{1}{3}(a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}^2] + a_{\mathbf{F},6}\text{tr}[\mathbf{F}^3]) \\
a_{\mathbf{F},2} &= -\frac{1}{4}(a_{\mathbf{F},3}\text{tr}[\mathbf{F}] + a_{\mathbf{F},4}\text{tr}[\mathbf{F}^2] + a_{\mathbf{F},5}\text{tr}[\mathbf{F}^3] + a_{\mathbf{F},6}\text{tr}[\mathbf{F}^4]) \\
a_{\mathbf{F},1} &= \Phi_{\mathbf{F}}(0) = \det(\mathbf{F}) = 0
\end{aligned} \tag{180}$$

összefüggések vonatkoznak, ahol

$$\begin{aligned}
\text{tr}[\mathbf{F}] &= \sum_{i=1}^5 f_{ii} \\
\text{tr}[\mathbf{F}^2] &= \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 f_{ij}f_{ji} \\
\text{tr}[\mathbf{F}^3] &= \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 f_{ik}f_{kj}f_{ji} \\
\text{tr}[\mathbf{F}^4] &= \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 \sum_{l=1}^5 f_{ik}f_{kl}f_{lj}f_{ji}.
\end{aligned} \tag{181}$$

A fenti információk felhasználásával a következő hiányos ötödfokú egyenletet kapjuk:

$$\lambda(a_{F,2} + a_{F,3}\lambda + a_{F,4}\lambda^2 + a_{F,5}\lambda^3 + a_{F,6}\lambda^4) = 0, \quad (182)$$

amelynek egyik zérushelye $\mathcal{L}_5 = 0$, az $\mathcal{L}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_4^+$) gyökök pedig az

$$a_{F,2} + a_{F,3}\lambda + a_{F,4}\lambda^2 + a_{F,5}\lambda^3 + a_{F,6}\lambda^4 = 0 \quad (183)$$

negyedfokú egyenlet polinomiális együtthatóinak Ferrari-formulába [279] való behelyettesítésével származtathatók.

A Vandermonde-mátrix korrekt számításához négy különböző esetet kell figyelembe vennünk: (i) $L = 2$, (ii) $L = 3$, (iii) $L = 4$, továbbá (iv) $L = 5$, amelyek közül kizárólag a (iv) esettel foglalkozunk. Tekintve, hogy az $\lambda_i = \mathcal{L}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_K^+$) sajátértékek egyszerezsek, az $\mathbf{E}(t)$ vektor, illetve annak deriváltjai ekképp alakulnak:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(t) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, e^{\lambda_3 t}, e^{\lambda_4 t}, 1\}^T \\ \mathbf{E}(0) &= \{e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, e^{\lambda_3 t}, e^{\lambda_4 t}, 1\}_{t=0}^T = \{1, 1, 1, 1, 1\}^T \\ \dot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3 e^{\lambda_3 t}, \lambda_4 e^{\lambda_4 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4, 0\}^T \\ \ddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^2 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^2 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3^2 e^{\lambda_3 t}, \lambda_4^2 e^{\lambda_4 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^2, \lambda_2^2, \lambda_3^2, \lambda_4^2, 0\}^T \\ \dddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^3 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^3 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3^3 e^{\lambda_3 t}, \lambda_4^3 e^{\lambda_4 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^3, \lambda_2^3, \lambda_3^3, \lambda_4^3, 0\}^T \\ \ddot{\mathbf{E}}(0) &= \{\lambda_1^4 e^{\lambda_1 t}, \lambda_2^4 e^{\lambda_2 t}, \lambda_3^4 e^{\lambda_3 t}, \lambda_4^4 e^{\lambda_4 t}, 0\}_{t=0}^T = \{\lambda_1^4, \lambda_2^4, \lambda_3^4, \lambda_4^4, 0\}^T, \end{aligned} \quad (184)$$

amelyek segítségével a $\mathbf{V}$ mátrix, illetve annak inverze könnyen felépíthető ($i \in \mathbb{Z}_5^+$):

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} 1 & \lambda_1 & \lambda_1^2 & \lambda_1^3 & \lambda_1^4 \\ 1 & \lambda_2 & \lambda_2^2 & \lambda_2^3 & \lambda_2^4 \\ 1 & \lambda_3 & \lambda_3^2 & \lambda_3^3 & \lambda_3^4 \\ 1 & \lambda_4 & \lambda_4^2 & \lambda_4^3 & \lambda_4^4 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (185)$$

$$\text{col}_i(\mathbf{V}^{-1}) = (-1)^i \begin{pmatrix} -\delta_{i5} \\ \omega_i^{-1} \sum_{j=1; j \neq i}^5 \sum_{k=j+1; k \neq i}^5 \sum_{l=1; l \neq i}^5 \lambda_j \lambda_k \lambda_l \\ -\omega_i^{-1} \sum_{j=1; j \neq i}^5 \sum_{k=j+1; k \neq i}^5 \lambda_j \lambda_k \\ \omega_i^{-1} \sum_{j=1; k \neq i}^5 \lambda_j \\ -\omega_i^{-1} \end{pmatrix}, \quad (186)$$

amelyben $\omega_i = \prod_{j=1, j \neq i}^5 (\lambda_i - \lambda_j)$. Előállítva az $\mathbf{F}_{c_0} = \{\mathbf{c}_0, \mathbf{F}\mathbf{c}_0, \mathbf{F}^2\mathbf{c}_0, \mathbf{F}^3\mathbf{c}_0, \mathbf{F}^4\mathbf{c}_0\}$ mátrix

$$\begin{aligned}
\left\| \text{col}_1(\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}) \right\|_p &= c_{0,p} \\
\left\| \text{col}_2(\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^5 f_{pq} c_{0,q} \\
\left\| \text{col}_3(\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^5 f_{pq} \left\| \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \right\|_{q2} = \sum_{q=1}^5 \sum_{u=1}^5 f_{pq} f_{qu} c_{0,u} \\
\left\| \text{col}_4(\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^5 f_{pq} \left\| \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \right\|_{q3} = \sum_{q=1}^5 \sum_{u=1}^5 \sum_{v=1}^5 f_{pq} f_{qu} f_{uv} c_{0,v} \\
\left\| \text{col}_5(\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0}) \right\|_p &= \sum_{q=1}^5 f_{pq} \left\| \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \right\|_{q4} = \sum_{q=1}^5 \sum_{u=1}^5 \sum_{v=1}^5 \sum_{w=1}^5 f_{pq} f_{qu} f_{uv} f_{vw} c_{0,w},
\end{aligned} \tag{187}$$

oszlopait ($p \in \mathbb{Z}_5^+$), a (178)-as egyenletrendszer megoldása az alábbi alakot ölti ($k \in \mathbb{Z}_5^+$):

$$c_k(t) = \sum_{i=1}^5 \sum_{j=1}^5 \left\| \mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \right\|_{ki} \left\| \mathbf{V}^{-1} \right\|_{ij} \left\| \mathbf{E}(t) \right\|_j. \tag{188}$$

Az 5.1-es fejezet zárásaként a K -szögreakciók ($2 \leq K \leq 5$) kinetikai problémáinak megoldása kapcsán három fontos következtetésre jutottunk: (i) rögzített K mellett a sajátérték-feladat egy $(K-1)$ -edfokú algebrai egyenlethez vezet, (ii) $K > 5$ esetén a sajátértékek algebrai kifejezhetősége – a Ruffini–Abel-tétel értelmében – nem garantálható, továbbá (iii) az egzakt koncentrácioprofilok számítását érdemes számítógépre bízni. Mindezekből okulva, a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer megoldására két Fortran nyelvű programot készítettünk, amelyeket az 5.3-as fejezetben részletesen is bemutatunk.

5.2. Új eredmények az elsőrendű reakcióhálózatok kvalitatív elméletében [56]

A differenciálegyenletek kvalitatív elméletének keretein belül a megoldásfüggvények tulajdonságait elemezzük anélkül, hogy azok konkrét alakját ismernénk. Az elsőrendű reakcióhálózatok kvalitatív vizsgálata a $\mathbf{c}(t)$ vektorfüggvény nemnegativitásának, stabilitásának, valamint a sajátértékek elhelyezkedésének jellemzésére terjed ki.

Ebben a részben az FCRN-ek algebrai tulajdonságaiból, illetve a rekeszrendszerekre vonatkozó strukturális ismeretekből kiindulva a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer eddig ismeretlen strukturális sajátságait (felbonthatóság, tömeginkompatibilitás, a jelölőhálózat létezése) tanulmányozzuk. Ezen felül, felhasználva, hogy a zérus sajátértékek szukcesszíve leválaszthatók, $\mathbf{F}$ sajátértékeinek algebrai előállíthatóságára egy elégséges feltételt is kimondunk.

5.2.1. A felbonthatóság szükséges és elégséges feltétele

Tekintsük a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ (nem szükségszerűen elsőrendű) hálózatot, illetve a $\mathbf{P}_R \in \mathbb{P}_R$ és $\mathbf{P}_K \in \mathbb{P}_K$ mátrixokat. Azt mondjuk, hogy a $\mathbf{D}$ mátrix *blokkdiagonalizálható*, $\mathbf{P}_R \mathbf{D} \mathbf{P}_K$ pedig *blokkdiagonális*, ha valamely $\mathbf{P}_R$ és $\mathbf{P}_K$ permutációs mátrixra

$$\mathbf{P}_R \mathbf{D} \mathbf{P}_K = \text{diag}(\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2), \quad (189)$$

ahol $\mathbf{D}_i \in \mathbb{R}^{R_i \times K_i}$, valamint $R_i, K_i > 0$ ($i \in \mathbb{Z}_2^+$). A $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ hálózat *felbontható*, ha $\mathbf{D}$ és $\mathbf{G}$ *szimultán blokkdiagonalizálható*, azaz megfelelő $\mathbf{P}_R$ és $\mathbf{P}_K$ permutációs mátrixokkal

$$\mathbf{P}_R \mathbf{D} \mathbf{P}_K = \text{diag}(\mathbf{D}_1, \mathbf{D}_2), \quad (190)$$

$$\mathbf{P}_R \mathbf{G} \mathbf{P}_K = \text{diag}(\mathbf{G}_1, \mathbf{G}_2), \quad (191)$$

amelyben $\mathbf{D}_i, \mathbf{G}_i \in \mathbb{R}^{R_i \times K_i}$, illetve $R_i, K_i > 0$ ($i \in \mathbb{Z}_2^+$).

Mivel $\mathbf{D}$ és $\mathbf{G}$ nemnegatív mátrixok, így azok pontosan akkor szimultán blokkdiagonalizálhatók, ha a $\mathbf{H} = \mathbf{D} + \mathbf{G}$ mátrix blokkdiagonalizálható. Könnyen belátható az is, hogy

$$\text{diag}(\mathbf{P}_{R_1}, \mathbf{P}_{R_2}) \text{diag}(\mathbf{H}_1, \mathbf{H}_2) \text{diag}(\mathbf{P}_{K_1}, \mathbf{P}_{K_2}) = \text{diag}(\mathbf{P}_{R_1} \mathbf{H}_1 \mathbf{P}_{K_1}, \mathbf{P}_{R_2} \mathbf{H}_2 \mathbf{P}_{K_2}), \quad (192)$$

ha $\mathbf{H}_i = \mathbf{D}_i + \mathbf{G}_i$, illetve ha $\mathbf{P}_{R_i} \in \mathbb{P}_{R_i}$ és $\mathbf{P}_{K_i} \in \mathbb{P}_{K_i}$ ($i \in \mathbb{Z}_2^+$). Ebből adódóan alkalmas blokkdiagonális permutációs mátrixok szorzataként definiálhatók olyan $\bar{\mathbf{P}}_R \in \mathbb{P}_R$ és $\bar{\mathbf{P}}_K \in \mathbb{P}_K$ permutációs mátrixok, amelyekkel bármely (nem feltétlenül blokkdiagonalizálható) $\mathbf{H}$ mátrixot a következő formára transzformálhatunk:

$$\bar{\mathbf{P}}_R \mathbf{H} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{H}}_i), \quad (193)$$

ahol $\bar{\mathbf{H}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{R}_i \times \bar{K}_i}$ egy nem blokkdiagonalizálható mátrix, $\bar{R}_i, \bar{K}_i > 0$, $\bar{N} \geq 1$ pedig a diagonális blokkok száma. (Megjegyzendő, hogy $\bar{\mathbf{P}}_R$ és $\bar{\mathbf{P}}_K$ meghatározásával Schuster egyik tanulmánya [280] is foglalkozik.) Ekkor $\bar{\mathbf{P}}_R$ és $\bar{\mathbf{P}}_K$ a $\mathbf{D}$ és $\mathbf{G}$ mátrixokat, valamint az $\mathbf{A}$ és $\mathbf{k}$ vektorokat az alábbi alakban partícionálja:

$$\bar{\mathbf{P}}_R \mathbf{D} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{D}}_i), \quad (194)$$

$$\bar{\mathbf{P}}_R \mathbf{G} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{G}}_i), \quad (195)$$

$$\bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{A} = \{\bar{\mathbf{A}}_1^T, \bar{\mathbf{A}}_2^T, \dots, \bar{\mathbf{A}}_N^T\}^T, \quad (196)$$

$$\bar{\mathbf{P}}_R^T \mathbf{k} = \{\bar{\mathbf{k}}_1^T, \bar{\mathbf{k}}_2^T, \dots, \bar{\mathbf{k}}_N^T\}^T, \quad (197)$$

amelyben $\bar{\mathbf{D}}_i, \bar{\mathbf{G}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{R}_i \times \bar{K}_i}$, $\bar{\mathbf{k}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{R}_i}$, illetve $\bar{\mathbf{A}}_i$ egy $\bar{K}_i$ elemű vektor. A $\bar{\mathbf{D}}_i$, $\bar{\mathbf{G}}_i$, $\bar{\mathbf{A}}_i$ és $\bar{\mathbf{k}}_i$ objektumokból egy $\langle \bar{\mathbf{D}}_i, \bar{\mathbf{G}}_i, \bar{\mathbf{A}}_i, \bar{\mathbf{k}}_i \rangle$ hálózatot készíthetünk, amelyet $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ *maximálisan független részhálózatának* nevezünk, míg a $\{\langle \bar{\mathbf{D}}_i, \bar{\mathbf{G}}_i, \bar{\mathbf{A}}_i, \bar{\mathbf{k}}_i \rangle : i \in \mathbb{Z}_N^+\}$ halmazzal kapcsolatban $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ *hálózatfelbontásáról* beszélünk.

Az előzőekben megállapítottuk, hogy $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ pontosan akkor felbontható, ha a $\mathbf{H}$ mátrix blokkdiagonalizálható. Most bebizonyítjuk, hogy FCRN-ek esetén a következő két állítás ekvivalens: $\mathcal{A}_1)$ $\mathbf{H}$ blokkdiagonalizálható, $\mathcal{A}_2)$ $\mathbf{F}$ blokkdiagonalizálható.

Az $\mathcal{A}_1) \Rightarrow \mathcal{A}_2)$ feltevés igazolásához elegendő megmutatni, hogy ha $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ hálózatfelbontásában $\bar{N}$ számú maximálisan független részhálózat található, akkor $\bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{F} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{F}}_i)$, ahol $\bar{\mathbf{F}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{K}_i \times \bar{K}_i}$ nem blokkdiagonalizálható. A (194)-(197)-es egyenletekből nyilvánvaló, hogy

$$\bar{\mathbf{P}}_R \text{diag}(\mathbf{k}) \bar{\mathbf{P}}_R^T = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i)), \quad (198)$$

$$\bar{\mathbf{P}}_R \bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{S}}_i), \quad (199)$$

ahol $\bar{\mathbf{S}}_i = \bar{\mathbf{G}}_i - \bar{\mathbf{D}}_i$. Behelyettesítve (194)-et, (198)-at és (199)-et (38)-ba, azt kapjuk, hogy

$$\begin{aligned} \mathbf{F} &= \mathbf{S}^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{D} \\ &= \left(\bar{\mathbf{P}}_R^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{S}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T \right)^T \bar{\mathbf{P}}_R^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i)) \bar{\mathbf{P}}_R \left(\bar{\mathbf{P}}_R^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{D}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T \right) \\ &= \bar{\mathbf{P}}_K \left(\text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{S}}_i) \right)^T \bar{\mathbf{P}}_R \bar{\mathbf{P}}_R^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i)) \bar{\mathbf{P}}_R \bar{\mathbf{P}}_R^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{D}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T, \quad (200) \\ &= \bar{\mathbf{P}}_K \left(\text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{S}}_i) \right)^T \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i)) \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{D}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T \\ &= \bar{\mathbf{P}}_K \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{S}}_i^T \text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i) \bar{\mathbf{D}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T = \bar{\mathbf{P}}_K \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{F}}_i) \bar{\mathbf{P}}_K^T \end{aligned}$$

amelyben felhasználtuk, hogy a permutációs mátrixok ortogonálisak ($\bar{\mathbf{P}}_R^T = \bar{\mathbf{P}}_R^{-1}$, $\bar{\mathbf{P}}_K^T = \bar{\mathbf{P}}_K^{-1}$), illetve bevezettük az $\bar{\mathbf{F}}_i = \bar{\mathbf{S}}_i^T \text{diag}(\bar{\mathbf{k}}_i) \bar{\mathbf{D}}_i$ jelölést. Kifejezve (200)-ból a $\text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{F}}_i)$ mátrixot, a $\bar{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \bar{\mathbf{P}}_K^T = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{F}}_i)$ összefüggéshez jutunk, tehát $\mathcal{A}_1) \Rightarrow \mathcal{A}_2)$.

Ahhoz, hogy az $\mathcal{A}_2) \Rightarrow \mathcal{A}_1)$ állítást bizonyítani tudjuk, tegyük fel, hogy $\bar{\mathbf{P}}_K \in \mathbb{P}_K$ egy olyan permutációs mátrix, amellyel

$$\bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{F} \bar{\mathbf{P}}_K = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{F}}_i), \quad (201)$$

ahol $\bar{\mathbf{F}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{K}_i \times \bar{K}_i}$ egy nem blokkdiagonalizálható mátrix. Figyelembe véve, hogy

$$\bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{F} \bar{\mathbf{P}}_K = \bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{S}^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{D} \bar{\mathbf{P}}_K = (\bar{\mathbf{S}} \bar{\mathbf{P}}_K)^T \text{diag}(\mathbf{k}) \mathbf{D} \bar{\mathbf{P}}_K, \quad (202)$$

egy olyan $\langle \check{\mathbf{D}}, \check{\mathbf{G}}, \check{\mathbf{A}}, \check{\mathbf{k}} \rangle$ hálózat definiálható, amelyre

$$\check{\mathbf{D}} = \mathbf{D} \bar{\mathbf{P}}_K = \{ \delta_{\check{\eta}_{ij}} \}, \quad (203)$$

$$\check{\mathbf{G}} = \mathbf{G} \bar{\mathbf{P}}_K = \{ \check{g}_{ij} \}, \quad (204)$$

$$\check{\mathbf{k}} = \mathbf{k} = \{ \check{k}_i \}, \quad (205)$$

$$\check{\mathbf{A}} = \bar{\mathbf{P}}_K^T \mathbf{A} = \{ \bar{\mathbf{A}}_1^T, \bar{\mathbf{A}}_2^T, \dots, \bar{\mathbf{A}}_N^T \}^T = \{ \check{\mathbf{A}}_j \}, \quad (206)$$

$$\check{\mathbf{F}} = (\check{\mathbf{G}} - \check{\mathbf{D}})^T \text{diag}(\mathbf{k}) \check{\mathbf{D}} = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\check{\mathbf{F}}_i) = \{ \check{f}_{ij} \}, \quad (207)$$

amelyben az $\check{\mathbf{A}}$ vektort (196) szerint partícionáltuk.

Vizsgáljuk meg, hogy az $\check{f}_{ij} = \check{f}_{ji} = 0$ reláció ($i \neq j$; $i, j \in \mathbb{Z}_K^+$) milyen hatást gyakorol $\check{\mathbf{G}}$ felépítésére. Szemügyre véve (40)-et, észrevehetjük, hogy $\check{g}_{mi} \geq 0$ és $\check{k}_m > 0$ miatt $\check{f}_{ij}$ kizárólag akkor tűnik el, ha az összeg minden tagja azonosan zéró, vagyis ha $\check{g}_{mi} = 0$ minden olyan $m \in \mathbb{Z}_R^+$ -re, amelyre $\check{\eta}_m = j$. Ebből arra következtethetünk, hogy (i) $\check{\mathbf{A}}_j$ nem alakulhat át $\check{\mathbf{A}}_i$ -vé, ha $\check{f}_{ij} = 0$, továbbá (ii) $\check{\mathbf{A}}_i$ és $\check{\mathbf{A}}_j$ nem vehet részt ugyanabban a reakcióban, ha $\check{f}_{ij} = \check{f}_{ji} = 0$. Mivel a diagonális blokkokon kívül minden elem nulla az $\check{\mathbf{F}}$ mátrixban, így az $\mathbf{A}_i$ és $\mathbf{A}_j$ ($i \neq j$; $i, j \in \mathbb{Z}_N^+$) vektorok szpécieszei között nem játszódhatnak le reakciók; másképpen fogalmazva megadható egy olyan $\bar{\mathbf{P}}_R \in \mathbb{P}_R$ permutációs mátrix, amely (194), (195), illetve (197) szerint partícionálja $\check{\mathbf{D}}$ -t és $\check{\mathbf{G}}$ -t:

$$\bar{\mathbf{P}}_R \check{\mathbf{D}} = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{D}}_i), \quad (208)$$

$$\bar{\mathbf{P}}_R \check{\mathbf{G}} = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{G}}_i). \quad (209)$$

amelyben $\bar{\mathbf{D}}_i, \bar{\mathbf{G}}_i \in \mathbb{R}^{\bar{R}_i \times \bar{K}_i}$, $\bar{R}_i$ pedig az $\mathbf{A}_i$ -beli szpécieszek közötti reakciók száma. Ebben az esetben

$$\bar{\mathbf{P}}_R \check{\mathbf{H}} = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_N^+}(\bar{\mathbf{H}}_i), \quad (210)$$

ahol $\check{\mathbf{H}} = \mathbf{H} \bar{\mathbf{P}}_K$ és $\bar{\mathbf{H}}_i = \bar{\mathbf{D}}_i + \bar{\mathbf{G}}_i$ ($i \in \mathbb{Z}_N^+$), ami az $\mathcal{A}_2) \Rightarrow \mathcal{A}_1$) feltevést igazolja.

Ezzel bebizonyítottuk, hogy elsőrendű reakcióhálózatok akkor és csak akkor bonthatók fel, ha az $\mathbf{F}$ mátrix blokkdiagonalizálható. Minthogy $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ maximálisan független részhálózatai semmilyen hatással sincsenek egymásra, így azokat külön-külön is kezelhetjük. További megfontolásaink során feltételezzük, hogy a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ hálózat nem felbontható, azaz egyetlen maximálisan független részhálózattal rendelkezik.

5.2.2. A tömeginkompatibilitási relációk következményei

Mint azt a 4.3.3-as fejezetben is láttuk, a szubkonzervatív rendszerek szemistabil viselkedést mutatnak. Ez azonban – nemnegatív egész típusú $\mathbf{G}$ mátrix esetén – bizonyos következményekkel jár a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ elsőrendű hálózat kinetikájára vonatkozólag. Az alábbiakban körüljárjuk, hogy milyen megkötések következnek az $\mathbf{SM} \in (-\infty, 0]^R$ feltételből.

Kijelentjük, hogy szubkonzervatív elsőrendű reakcióhálózatokra fennállnak a következő, ún. *tömeginkompatibilitási relációk* ($m \in \mathbb{Z}_R^+$; $j \neq k$; $j, k \in \mathbb{Z}_K^+$):

$$M_{\eta_m} < M_j \Rightarrow g_{mj} = 0, \quad (211)$$

$$M_{\eta_m} = M_j \Rightarrow g_{mj} \leq 1, \quad (212)$$

$$M_{\eta_m} = M_j \wedge g_{mj} = 1 \Rightarrow g_{mk} = 0. \quad (213)$$

A (211)-es állítás igazolásához határozzuk meg az $\mathbf{SM}$ vektor m -ik elemét:

$$[\mathbf{SM}]_m = [\mathbf{GM}]_m - [\mathbf{DM}]_m = \sum_{j=1}^K g_{mj} M_j - M_{\eta_m}. \quad (214)$$

A $[\mathbf{GM}]_m$ mátrixelemet M_j és M_{η_m} viszonya alapján három részre bonthatjuk:

$$[\mathbf{SM}]_m = \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j < M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j + M_{\eta_m} \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j = M_{\eta_m}}} g_{mj} + \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j > M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j - M_{\eta_m}. \quad (215)$$

Mivel $[\mathbf{SM}]_m \leq 0$, így az alulról becsülhető az $M_j < M_{\eta_m}$ -hez, valamint az $M_j = M_{\eta_m}$ -hez tartozó, szummázott tagok elhagyásával:

$$0 \geq [\mathbf{SM}]_m \geq \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j > M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j - M_{\eta_m} \geq M_m^{\otimes} \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j > M_{\eta_m}}} g_{mj} - M_{\eta_m}, \quad (216)$$

amelyben az

$$M_m^{\otimes} = \min_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j > M_{\eta_m}}} M_j \quad (217)$$

jelölést vezettük be. Átrendezve (216)-ot, az alábbiakat kapjuk:

$$\sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j > M_{\eta_m}}} g_{mj} \leq \frac{M_{\eta_m}}{M_m^{\otimes}} < 1, \quad (218)$$

ahol figyelembe vettük, hogy $M_{\eta_m}/M_m^{\otimes} < 1$. Tekintve, hogy a $\mathbf{G}$ mátrix elemei nemnegatív egész számok, $M_j > M_{\eta_m}$ esetén $g_{mj} = 0$ adódik, amely tény (211)-et támasztja alá. Ennek eredményeképp az $[\mathbf{SM}]_m$ elemre kapott kifejezést egyszerűbb alakra hozhatjuk:

$$\llbracket \mathbf{SM} \rrbracket_m = \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j < M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j + M_{\eta_m} \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j = M_{\eta_m}}} g_{mj} - M_{\eta_m}. \quad (219)$$

Alulról becslve $0 \geq \llbracket \mathbf{SM} \rrbracket_m$ -et, majd egyszerűsítve azt M_{η_m} -mel, a következő egyenlőtlenséghez jutunk:

$$1 \geq \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j = M_{\eta_m}}} g_{mj}, \quad (220)$$

vagyis az m -ik reakcióban legfeljebb egy $M_j = M_{\eta_m}$ tulajdonságú A_j szpéciesz szerepelhet, mégpedig $g_{mj} = 1$ együtthatóval, amellyel (212) is teljesül. Legyen most A_l egy olyan szpéciesz, amelyre $M_l = M_{\eta_m}$ és $g_{ml} = 1$ ($l \in \mathbb{Z}_K^+$). Ekkor a (219) révén felírt

$$0 \geq \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j < M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j + M_{\eta_m} - M_{\eta_m} = \sum_{\substack{j \in \mathbb{Z}_K^+ \\ M_j < M_{\eta_m}}} g_{mj} M_j \quad (221)$$

egyenlőtlenség kizárólag abban az esetben áll fenn, ha bármely $j \in \mathbb{Z}_K^+$ -ra és $M_j < M_{\eta_m}$ -ra $g_{mj} = 0$, azaz a (213)-as sejtést is alátámasztottuk.

A tömeginkompatibilitási relációk nemcsak a $\mathbf{G}$, hanem az $\mathbf{F}$ mátrix alakját is befolyásolják. Egyszerűen igazolhatjuk például, hogy $f_{ij} = 0$, ha $M_i > M_j$ ($i \neq j$; $i, j \in \mathbb{Z}_K^+$), hiszen (211)-ből kifolyólag (40)-ben minden g_{mj} zéró, vagyis A_j -ből nem keletkezhet A_i . Ennek köszönhetően, ha definiálunk egy olyan $\hat{\mathbf{P}}_K \in \mathbb{P}_K$ mátrixot, amely az anyagfajtákat moláris tömegük nagysága szerinti csökkenő sorrendbe rendezi, akkor a $\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T$ mátrix az alábbi speciális szerkezetet veszi fel:

$$\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{F}}_{11} & & & \\ \hat{\mathbf{F}}_{21} & \hat{\mathbf{F}}_{22} & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}1} & \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}2} & \dots & \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}\hat{N}} \end{pmatrix} \quad (222)$$

ahol $\hat{N}$ a különböző tömegű szpécieszek száma, $\hat{\mathbf{F}}_{ij} \in \mathbb{R}^{\hat{K}_j \times \hat{K}_i}$, $\hat{K}_i, \hat{K}_j \neq 0$ ($i, j \in \mathbb{Z}_N^+$), az explicite nem jelölt blokkok pedig nullmátrixok. Mivel a $\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T$ mátrix sajátértékei megfelelnek a gyakran jóval kisebb méretű $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ blokkok ($i \in \mathbb{Z}_N^+$) sajátértékeinek, emiatt a (222) alatti mátrixforma, amelyet $\hat{N} > 1$ esetén *blokktrianguláris alaknak* is nevezünk, alapvető jelentőséggel bír az $\mathbf{F}$ mátrix sajátérték-problémájának egyszerűsítésében. A blokktriangularitás kapcsán felmerülő további kérdésekkel az 5.2.4-es fejezetben foglalkozunk.

5.2.3. A jelölőhálózat létezése konzervatív elsőrendű reakcióhálózatok esetén

Mivel a legtöbb kémiai folyamatot zárt rendszerben tanulmányozzák, így a konzervatív reakcióhálózatokra érdemes külön is figyelmet fordítani. Ebben a fejezetben azt vizsgáljuk, hogy egy konzervatív elsőrendű hálózat hogyan transzformálható izomerizációs hálózattá.

A (112)-es összefüggésből jól látható, hogy a konzervativitási feltétel ($\mathbf{S}\mathbf{M} = \mathbf{0}_R$) magával vonja $\mathbf{F}^T\mathbf{M} = \mathbf{0}_K$ teljesülését is. Ez azonban az $\mathbf{1}_K = \{\delta_{jj} : j \in \mathbb{Z}_K^+\}$ vektorral, amely K számú 1-est tartalmaz, a következő formában is megadható [281]:

$$\mathbf{F}^T\mathbf{M} = \mathbf{F}^T \text{diag}(\mathbf{M})\mathbf{1}_K = \mathbf{0}_K. \quad (223)$$

A (223)-as egyenlet invariáns egy tetszőleges mátrixszal való szorzásra nézve, ezért

$$\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}^T\mathbf{1}_K = \mathbf{0}_K, \quad (224)$$

ahol $\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} = \text{diag}(\mathbf{M})\mathbf{F}\text{diag}^{-1}(\mathbf{M})$ és $\text{diag}^{-1}(\mathbf{M}) = \text{diag}_{i \in \mathbb{Z}_K^+}(M_i^{-1})$. Ebből következően

$$[\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}]_{ij} = \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^K \delta_{ik} M_i f_{kl} \delta_{lj} M_l^{-1} = \frac{M_i}{M_j} f_{ij} \quad (i, j \in \mathbb{Z}_K^+). \quad (225)$$

Az $[\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}]_{ii}$ diagonális elemek a (224)-es kényszerfeltételből is kifejezhetők:

$$[\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}]_{ii} = - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K [\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}]_{ki}. \quad (226)$$

A (224)-es egyenlet azt sugallja, hogy léteznie kell egy olyan $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ elsőrendű (pontosabban izomerizációs) hálózatnak az $\mathbf{F}' = \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}$ együttható mátrixszal, valamint a moláris tömegek $\mathbf{M}' = \mathbf{1}_K$ vektorával, amelyben

$$\mathbf{D}' = \{\delta'_{\eta'j}\}, \quad (227)$$

$$\mathbf{G}' = \{\delta'_{\kappa'j}\}, \quad (228)$$

$$\mathbf{A}' = \{A'_j\}, \quad (229)$$

$$\mathbf{k}' = \{k'_i\}, \quad (230)$$

továbbá $\eta'_i, \kappa'_i \in \mathbb{Z}_{K'}^+$, $i \in \mathbb{Z}_{K'}^+$, $j \in \mathbb{Z}_{K'}^+$ és $K' = K$. Ha ez a hálózat ténylegesen létezik, akkor annak $\mathbf{c}' = \{c'_j\}$ koncentrációfüggvénye a

$$\text{diag}(\mathbf{M})\dot{\mathbf{c}} = \text{diag}(\mathbf{M})\mathbf{F}[\text{diag}^{-1}(\mathbf{M})\text{diag}(\mathbf{M})]\mathbf{c} = \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \text{diag}(\mathbf{M})\mathbf{c} \quad (231)$$

összefüggés miatt a $\mathbf{c}' = \text{diag}(\mathbf{M})\mathbf{c}$ alakot ölti, vagyis $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ lineáris konjugáltssági kapcsolatban [33] van a $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ hálózattal. Ez azt jelenti, hogy $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ kvázi

kijelöli $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ időbeli viselkedését, így a $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ hálózatot $\langle \mathbf{D}, \mathbf{G}, \mathbf{A}, \mathbf{k} \rangle$ jelölőhálózatának nevezzük. A továbbiakban megmutatjuk, hogy egy ilyen jelölőhálózat biztosan létezik, illetve azt is, hogy miként tudjuk $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ -t felépíteni.

Minthogy a Metzler-típusú $\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}$ mátrixban a diagonálison kívüli elemek nemnegatívak, megkísérelhetjük a $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ hálózatot oly módon felírni, hogy (i) a (κ'_i, η'_i) számpárok az $\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}$ mátrix pozitív elemeihez tartozó sor- és oszlopindexeknek feleljenek meg, illetve hogy (ii) a κ'_i sebességi együtthatókra a $\kappa'_i = \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{\kappa'_i \eta'_i}$ összefüggés érvényesüljön ($i \in \mathbb{Z}_{K'}^+$). Igazoljuk, hogy az $\mathbf{F}' = \{f'_{ij}\}$ mátrix, amelyet az

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}'^T \text{diag}(\mathbf{k}') \mathbf{D}' \quad (232)$$

egyenlet definiál az $\mathbf{S}' = \mathbf{G}' - \mathbf{D}'$ mátrix közreműködésével, megegyezik az $\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}$ mátrixszal. Először az off-diagonális elemek egyenlőségét látjuk be, amelyhez (40) alapján az

$$f'_{ij} = \sum_{\substack{m=1 \\ \eta'_m=j}}^{R'} \delta_{\kappa'_m i} \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{\kappa'_m \eta'_m} = \sum_{\substack{m=1 \\ \eta'_m=j}}^{R'} \delta_{\kappa'_m i} \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{\kappa'_m j} \quad (233)$$

kifejezést ($i \neq j; i, j \in \mathbb{Z}_K^+$) írhatjuk fel. Nyilvánvalóan a fenti összeg azon tagjai térhetnek csak el zérustól, amelyekre $\kappa'_m = i$. Ilyen $m \in \mathbb{Z}_{K'}^+$ -ből viszont kizárólag egy létezik, ennél fogva $f'_{ij} = \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{ij}$. A (40)-es egyenlet mintájára az f'_{ii} elemeket is kifejezhetjük:

$$f'_{ii} = \sum_{\substack{m=1 \\ \eta'_m=i}}^{R'} (\delta_{\kappa'_m i} - 1) \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{\kappa'_m \eta'_m} = - \sum_{\substack{m=1 \\ \eta'_m=i}}^{R'} \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{\kappa'_m i}, \quad (234)$$

ahol felhasználtuk, hogy az $\llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{ii}$ elemek nempozitivitása miatt, amely (226)-ból adódik, $\eta'_m \neq \kappa'_m$, magával vonva $\delta_{\kappa'_m i} = 0$ teljesülését is. Mivel η'_m egyetlen m -re sem különbözhet i -től, így az összegzést $\mathbf{F}_{[\mathbf{M}]}$ i -ik oszlopához tartozó nemzérus off-diagonális elemek sorindexein kell elvégezni, vagyis

$$f'_{ii} = - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i; f_{ki} \neq 0}}^K \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{ki} = - \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i}}^K \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{ki} = \llbracket \mathbf{F}_{[\mathbf{M}]} \rrbracket_{ii}, \quad (235)$$

amellyel $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ létezésének bizonyítása teljesnek tekinthető.

A jelölőhálózat bevezetésével a konzervatív FCRN-eknek egy egyszerűbb kinetikai reprezentációjához jutottunk. Ez az új modell lehetővé teszi, hogy az IRN-ekre kimondott állítások tetszőleges konzervatív FCRN-ekre átvihetők legyenek.

5.2.4. Az $\mathbf{F}$ mátrixhoz tartozó sajátértékek algebrai előállíthatóságának analízise

A 4.2-es alfejezetben levezettük, hogy szubkonzervatív elsőrendű reakcióhálózatokban – feltéve, hogy egyes szpécieszek moláris tömegei különböznek – az $\mathbf{F}$ mátrix egy megfelelő $\hat{\mathbf{P}}_K \in \mathbb{P}_K$ mátrixszal alsó blokktrianguláris alakra hozható. A (222) alatti forma azonban általános felépítésű FCRN-ek esetén is alapvető szerephez jut, amely legfőképp a szekuláris egyenlet egzakt megoldhatóságának analízisében nyilvánul meg.

Az 5.2-es fejezet alapjául szolgáló publikációnkban [56], hogy egy elégséges feltételt adhassunk az $\mathbf{F}^T \mathbf{M} = \mathbf{0}_K$ tulajdonságú $\mathbf{F}$ mátrix sajátértékeinek algebrai meghatározhatóságára, az $\mathbf{F}$ mátrix zérus sajátértékének multiplicitását is jellemeztük. Mindazonáltal, miután Ref. [56] közlésre került, rátaláltunk egy 1995-ös dolgozatra [281], amelyben a szerzők $\mathbf{F}^T \mathbf{M} \in (-\infty, 0]$ típusú $\mathbf{F}$ mátrixok zéró sajátértékének multiplicitását tanulmányozták. Nem helytálló tehát Ref. [56]-nak az a megjegyzése,ⁱ ami szerint az $\mathbf{F}$ mátrix Frobenius-alakjában (ld. később) álló diagonális blokkok szingularitását kizárólag az $\mathbf{F}^T \mathbf{1}_K = \mathbf{0}_K$ esetben vizsgálták a korábbi értekezésekben. Noha Ref. [56]-ban Ref. [281]-től függetlenül jutottunk az „i” lábjegyzetben idézett megállapításra, Ref. [56] zérus sajátértékre vonatkozó eredményeit itt nem dolgozzuk fel: ehelyett egy olyan megközelítést ismertetünk, amellyel egy tetszőleges $\mathbf{F}$ mátrix Frobenius-alakjában szereplő diagonális blokkok sajátérték-problémájának egzakt megoldhatósága könnyűszerrel tesztelhető. Mielőtt azonban erre sort kerítenénk, néhány fontos lineáris algebrai fogalmat [282] be kell vezetnünk.

Azt mondjuk, hogy az $\mathbf{F}$ mátrix *irreducibilis*, ha $K \leq 1$, vagy $\mathbb{Z}_K^+$ egy $\{\mathcal{P}', \mathcal{P}''\}$ partíciójára, amelyben $\mathcal{P}', \mathcal{P}'' \neq \emptyset$, valamely $p' \in \mathcal{P}'$ és $p'' \in \mathcal{P}''$ esetén $f_{p'p''} \neq 0$. Az $\mathbf{F}$ mátrixot *reducibilisnek* nevezzük, ha nem irreducibilis. $K > 1$ esetén $\mathbf{F}$ pontosan akkor reducibilis, ha van olyan $\mathbf{P}_K \in \mathbb{P}_K$ permutációs mátrix, amelyre

$$\mathbf{P}_K \mathbf{F} \mathbf{P}_K^T = \begin{pmatrix} \mathfrak{F}_{11} & \\ \mathfrak{F}_{21} & \mathfrak{F}_{22} \end{pmatrix}, \quad (236)$$

ahol $\mathfrak{F}_{ij} \in \mathbb{R}^{\hat{\mathcal{R}}_j \times \hat{\mathcal{R}}_i}$ és $\hat{\mathcal{R}}_i, \hat{\mathcal{R}}_j > 1$ ($i \geq j; i, j \in \mathbb{Z}_2^+$). A $\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T$ mátrixot az $\mathbf{F}$ mátrix *Frobenius-féle normálformájának* nevezzük, ha $\hat{\mathbf{P}}_K \in \mathbb{P}_K$ olyan permutációs mátrix, amely $\mathbf{F}$ -et az alábbiak szerint rendezzi ($\hat{\mathbf{F}}_{ij} \in \mathbb{R}^{\hat{K}_j \times \hat{K}_i}; \hat{K}_i, \hat{K}_j \geq 1; i \geq j; i, j \in \mathbb{Z}_N^+; \hat{N} \geq 1$):

ⁱA kritikus mondat, mely az 1875. oldalon található, így hangzik: „The singularity of the blocks $\mathcal{F}_{ii}'$ can be extended to the blocks $\mathcal{F}_{ii}$ which case is generally not treated in the literature.”.

$$\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T = \begin{pmatrix} \hat{\mathbf{F}}_{11} & & & \\ \hat{\mathbf{F}}_{21} & \hat{\mathbf{F}}_{22} & & \\ \vdots & \vdots & \ddots & \\ \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}1} & \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}2} & \dots & \hat{\mathbf{F}}_{\hat{N}\hat{N}} \end{pmatrix}, \quad (237)$$

amelyben a diagonális blokkok irreducibilisek. A Frobenius-alak több módszerrel (pl. *Tarjan-algoritmussal* [283]) is előállítható.

Ha $\mathbf{F}^T \mathbf{M} \in (-\infty, 0]^K$, akkor a $\hat{\mathbf{P}}_K \mathbf{F} \hat{\mathbf{P}}_K^T$ mátrixra alkalmazható a Ref. [281]-ben igazolt 2.8-as tétel, amely kimondja, hogy adott $i \in \mathbb{Z}_N^+$ esetén a következő állítások ekvivalensek: (i) $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ szinguláris, mégpedig egyszeres zérus sajátértékkel, illetve (ii) minden $i < j \leq \hat{N}$ -re $\hat{\mathbf{F}}_{ji} = \mathbf{0}_{\hat{K}_j \times \hat{K}_i}$. Felmerülhet a kérdés: érvényes-e ez a megállapítás egy tetszőleges Metzler-típusú mátrixra? A válasz sajnos nemleges, amelyet az alábbi ellenpélda is bizonyít:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 2 & 1 \end{pmatrix}. \quad (238)$$

Mivel $\mathbf{F}$ irreducibilitása miatt $\hat{N} = 1$, ezért $\hat{\mathbf{P}}_2 = \mathbf{I}_{2 \times 2}$, valamint $\hat{\mathbf{F}}_{11} = \mathbf{F}$ választható. Az $\hat{\mathbf{F}}_{11}$ mátrix alatt tehát nincsenek további blokkok, így $\mathbf{F}$ -nek szingulárisnak kellene lennie, ami nem igaz, hiszen a nulla nem zérushelye a $\Phi_{\mathbf{F}}(\lambda) = \lambda^2 - 2\lambda - 3$ polinomnak. Ez lényegében azt jelenti, hogy a zérus sajátérték multiplicitása általában nem állapítható meg az $\mathbf{F}$ mátrix szerkezetéből, következésképpen a $\Phi_{\hat{\mathbf{F}}_{ii}}(\lambda)$ polinomok egzakt faktorizálhatóságának ellenőrzéséhez egy olyan eljárást kell kidolgoznunk, amely nem támaszkodhat a zérus sajátérték multiplicitásának ismeretére. Az alábbiakban körvonalazott algoritmust a *sajátértékek szukcesszív leválasztásának módszerére* építjük fel, amely Virágh [284] könyvében (az 5.1.5. tétel bizonyításánál) megtalálható.

Tételezzük fel, hogy $j = 0$, továbbá legyen $\mathfrak{B}_{i,j}$ egy tetszőleges $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ diagonális blokk (237)-ben ($i \in \mathbb{Z}_N^+$), $K_{i,j}$ a sorok száma a $\mathfrak{B}_{i,j}$ mátrixban, illetve $\mathbf{v}_{i,j} \in \mathbb{R}^{K_{i,j}}$ a $\mathfrak{B}_{i,j}$ mátrix zérus sajátértékéhez társított sajátvektor, ha $\mathfrak{B}_{i,j}$ szinguláris, egyébként pedig $\mathbf{v}_{i,j} = \mathbf{0}_{K_{i,j}}$. Definiáljunk egy olyan $\mathbf{P}_{m_{i,j}} \in \mathbb{P}_{K_{i,j}}$ mátrixot, amely felcseréli $\mathbf{v}_{i,j}$ első és $m_{i,j}$ -ik sorát, ahol

$$m_{i,j} = \arg \max_{i=1}^{K_{i,j}} \left\| \llbracket \mathbf{v}_{i,j} \rrbracket_i \right\|. \quad (239)$$

Szükségünk van a $\mathbf{w}_{i,j} = \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathbf{v}_{i,j}$ vektorra, valamint az

$$\mathbf{E}_{i,j} = \begin{pmatrix} \llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1 & & & \\ -\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_2 & \llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ -\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_{K_{i,0}} & & & \llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1 \end{pmatrix} \quad (240)$$

eliminációs mátrixra is, amelyekkel $\mathbf{E}_{i,j} \mathbf{w}_{i,j} = \llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1 \mathbf{e}_1$ írható, ahol $\mathbf{e}_1 = \text{col}_1(\mathbf{I}_{K_{i,j} \times K_{i,j}})$. Ha $\mathfrak{B}_{i,j}$ szinguláris, azaz $\mathbf{v}_{i,j} \neq \mathbf{0}_{K_{i,j}}$, akkor képezhetünk egy

$$\tilde{\mathfrak{B}}_{i,j} = \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathfrak{B}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathbf{E}_{i,j}^{-1} \quad (241)$$

mátrixot, amely $\mathbf{P}_{m_{i,j}}^{-1} = \mathbf{P}_{m_{i,j}}$ miatt hasonló $\mathfrak{B}_{i,j}$ -hez, és amelynek első oszlopára

$$\begin{aligned} \text{col}_1(\tilde{\mathfrak{B}}_{i,j}) &= \tilde{\mathfrak{B}}_{i,j} \mathbf{e}_1 \\ &= \frac{1}{\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1} \tilde{\mathfrak{B}}_{i,j} \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{w}_{i,j} = \frac{1}{\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1} \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathfrak{B}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathbf{E}_{i,j}^{-1} \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{w}_{i,j} \\ &= \frac{1}{\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1} \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathfrak{B}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathbf{w}_{i,j} = \frac{1}{\llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1} \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{P}_{m_{i,j}} \mathfrak{B}_{i,j} \mathbf{v}_{i,j} = \mathbf{0}_{K_{i,j}} \end{aligned} \quad (242)$$

érvényes, ahol az $\mathbf{e}_1 = \mathbf{E}_{i,j} \mathbf{w}_{i,j} / \llbracket \mathbf{w}_{i,j} \rrbracket_1$ és a $\mathfrak{B}_{i,j} \mathbf{v}_{i,j} = \mathbf{0}_{K_{i,j}}$ feltételeket vettük igénybe. Ennek következtében a $\tilde{\mathfrak{B}}_{i,j}$ mátrix blokktrianguláris alakot vesz fel:

$$\tilde{\mathfrak{B}}_{i,j} = \begin{pmatrix} 0 & \Xi_j \\ & \mathfrak{B}_{i,j+1} \end{pmatrix}, \quad (243)$$

ahol $\Xi_j \in \mathbb{R}^{K_{i,j}}$ a (241)-es egyenlet alapján határozható meg, $\mathfrak{B}_{i,j+1} \in \mathbb{R}^{K_{i,j+1} \times K_{i,j+1}}$ pedig egy olyan mátrix, amelyre $K_{i,j+1} = K_{i,j} - 1$, és amelynek sajátértékei $\mathfrak{B}_{i,j}$ sajátértékei is egyben.

A (239)-(243)-as formulákkal definiált procedúra, amellyel a $\mathfrak{B}_{i,j}$ mátrix egy zérus sajátértékét eliminálhatjuk, a $j \rightarrow j+1$ helyettesítéssel addig folytatható, amíg $\mathfrak{B}_{i,j}$ szinguláris. A szukcesszív leválasztási algoritmus végén az $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ mátrix nulla sajátértékének $\hat{M}_i$ multiplicitására és a nonszinguláris $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ mátrixra tehetünk szert.

A Ruffini–Abel-tételre és a $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ mátrix méretére támaszkodva a $\Phi_{\hat{\mathbf{F}}_{ii}}(\lambda)$ polinom algebrai faktorizálhatóságának egy elégséges feltételét is megfogalmazhatjuk: $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ sajátértékei $K_{i,\hat{M}_i} \leq 4$ mellett garantáltan kifejezhetők gyökjelek segítségével. (Ez az állítás a Ref. [56]-ban kimondott elégséges feltétel kiterjesztésének tekinthető.) Amennyiben a $K_{i,\hat{M}_i} \leq 4$ feltétel fennáll $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ -re, úgy annak sajátértékeit érdemes a jól ismert megoldóképletekkel számítani, hiszen előfordulhat, hogy a numerikus sajátértékkereső módszerek nem konvergálnak, sőt bizonyos esetekben oszcilláló vagy kaotikus viselkedést is mutathatnak.

5.3. Fortran nyelvű programok elsőrendű reakcióhálózatok kinetikai szimulációjára

Az elsőrendű reakcióhálózatok számítógépes modellezésére két Fortran nyelven írt szoftvert (`fcrn_lrr`, `fcrn`) hoztunk létre. Az `fcrn_lrr` program, amellyel itt csak érintőlegesen foglalkozunk, az 5.1-ben leírt procedúra szerint olyan FCRN-ek koncentrációprofiljait határozza meg, amelyekre teljesül a $K_{i,\hat{M}_i} \leq 4$ ($i \in \mathbb{Z}_N^+$) egyenlőtlenség. Ami az algoritmikus részleteket érinti, az előbbi kód (i) a Frobenius-féle alakot a Tarjan-módszerrel [283] képezi, (ii) az $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ mátrix zérus sajátértékeinek számát az

$$\hat{M}_i = \min \{ j \in \mathbb{Z}_K^+ : a_{\hat{\mathbf{F}}_{ii},j} \neq 0 \} \quad (244)$$

relációból állapítja meg a Leverrier-eljárás révén, (iii) az $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ mátrixok (tetszőleges multiplicitású) sajátértékeit az

$$a_{\hat{\mathbf{F}}_{ii},\hat{M}_i+1} + a_{\hat{\mathbf{F}}_{ii},\hat{M}_i+2}\lambda + \dots + a_{\hat{\mathbf{F}}_{ii},\hat{K}_i}\lambda^{K_{i,\hat{M}_i}-1} + a_{\hat{\mathbf{F}}_{ii},\hat{K}_i+1}\lambda^{K_{i,\hat{M}_i}} = 0 \quad (245)$$

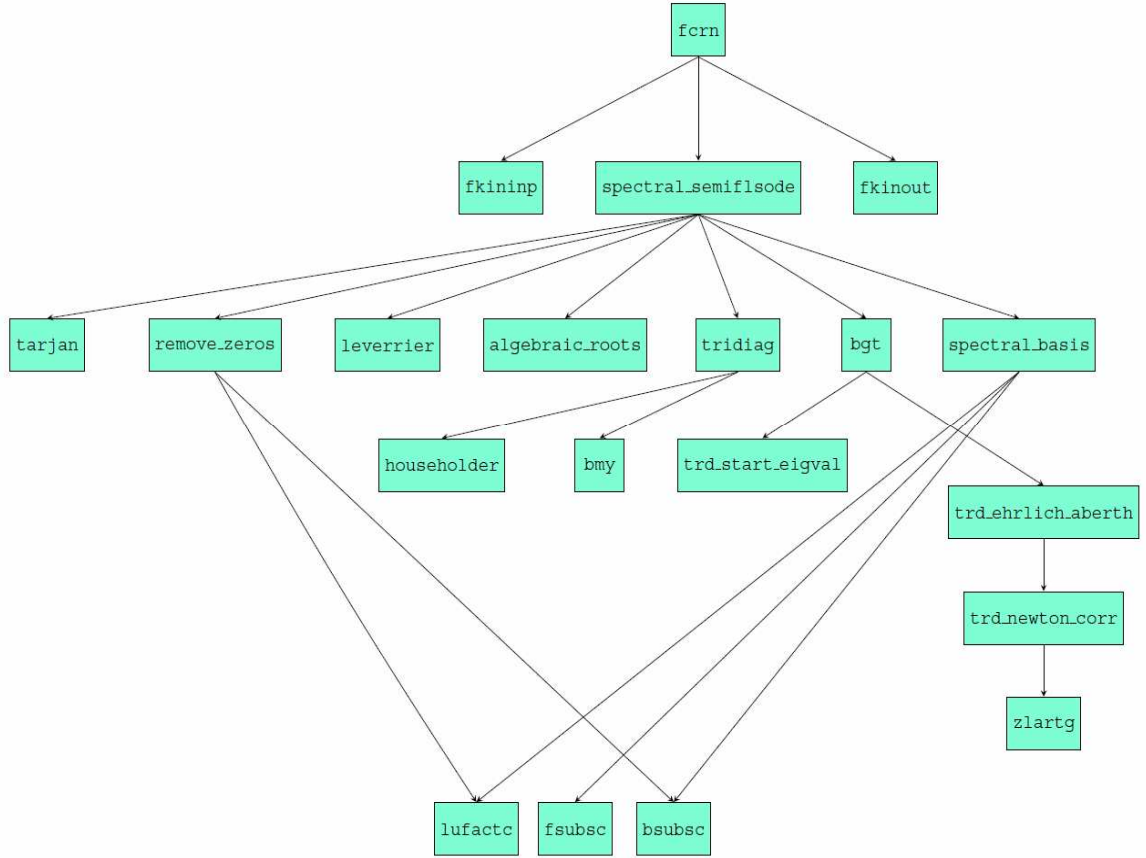
algebrai egyenletből gyökképletekkel fejezi ki, valamint (iv) a Vandermonde-mátrixot a főelemkiválasztásos LU-faktorizációval [191,192] invertálja.

Az LRR-protokollt $K_{i,\hat{M}_i} > 4$ ($i \in \mathbb{Z}_N^+$) esetén numerikus sajátértékkereső algoritmusokkal is összeköthetjük, ha a rosszul kondicionált $\mathbf{F}_{c_0}$ és $\mathbf{V}$ mátrixokat megfelelően nagy számábrázolási pontossággal számítjuk. (Erre a feladatra a kétszeres pontosságú aritmetika legtöbbször nem elegendő). Noha nem elképzelhetetlen, hogy az $\mathbf{F}_{c_0}\mathbf{V}^{-1}$ mátrixszorzat numerikus stabilizálása egy gondosan megtervezett prekondicionálási sémával valóra váltható, ez a közel sem triviális feladat azonban további vizsgálatokat követel meg.

Ebből kifolyólag az `fcrn` szoftverben, amely – diagonalizálható $\mathbf{F}$ mátrix esetén – a (37)-es egyenlet szemianalitikus megoldását szolgáltatja, a spektrálfelbontásos algoritmust^j (ld. 4.3.1-es fejezet) implementáltuk, a sajátértékek lokalizálását pedig a legújabb és leghatékonyabb algoritmusokkal (BMV eljárás [22], BGT procedúra [21]) valósítottuk meg^k. A kód, amelyet $K \leq 300$ -ig véletlen hálózatokon teszteltünk, igen gyorsnak és robosztusnak bizonyult, összhangban az idézett közlemények [21,22] numerikus kísérleteinek tapasztalataival. A fejezet hátralévő részében a forráskód felépítését (ld. **7. ábra**) tárgyaljuk, ezután néhány konkrét kinetikai modell szimulációját készítjük el.

^j Mivel a többszörös gyökök numerikus kezelése jelenleg még meglehetősen ingoványos terület, így a Jordan-féle normálalakra épülő módszer stabil duplapontos reprezentációját egyelőre nem tudjuk elkészíteni.

^k Amennyiben a szemianalitikus megoldást mindenképpen az LRR-stratégiával szeretnénk megadni, úgy Kyrkiev és Markov *K-angle* elnevezésű *Mathematica* modulját [274] is igénybe vehetjük.



7. ábra: Az `fcrn` program szerkezete. A téglalappal jelölt csúcsok a programban szereplő szubrutinók, míg az irányított élek a függvényhívásokat reprezentálják.

Az `fcrn` szoftver adott $\mathbf{c}_0$ vektor mellett meghatározza a $\mathbf{c}(t_i)$ vektorok $\tilde{\mathbf{c}}_i$ közelítését ($i \in \mathbb{Z}_{N_s}^+$) a $t_i = i\mathcal{D}t$ ekvidisztáns mintavételi időpontokban, ahol N_s a minták száma, $\mathcal{D}t$ pedig a lépéshossz. A $\tilde{\mathbf{c}}_i$ vektor pontosságát az

$$\tilde{\varepsilon} = \max_{\substack{j=1 \\ |\tilde{\mathcal{L}}_j| > \varepsilon_m \|\mathbf{F}_T\|_\infty}}^K \left| \frac{\tilde{\mathbf{u}}_j^\dagger \mathbf{F} \tilde{\mathbf{u}}_j}{\tilde{\mathcal{L}}_j \tilde{\mathbf{u}}_j^\dagger \tilde{\mathbf{u}}_j} - 1 \right| \quad (246)$$

hibamennyiséggel jellemezzük, amelyben

$$\|\mathbf{F}_T\|_\infty = \max_{i=1}^K \sum_{j=1}^K \left| [\mathbf{F}_T]_{ij} \right| \quad (247)$$

a tridiagonális $\mathbf{F}_T$ mátrix végtelen normáját, $\tilde{\mathcal{L}}_j$ az $\ell_j = \mathcal{L}_j$ sajátérték közelítését,¹ ε_m pedig a duplapontos gépi pontosságot jelöli.

¹ Tekintettel arra, hogy csupán egyszeres sajátértékeket engedünk meg, az általánosság megszorítása nélkül az $\ell_j = \mathcal{L}_j$ választással élhetünk ($j \in \mathbb{Z}_K^+$).

A 7. ábrán látható, hogy az `fcrn` főprogram három szubrutinnal áll közvetlen kapcsolatban. A program inputját az elsőrendű hálózatban előforduló reakciók és a szükséges bemeneti paraméterek ($\mathbf{k}$, $\mathbf{c}_0$, $\mathcal{D}t$, N_s) alkotják, amelyeket az `fkiniinp` eljárás olvas be. Az input feldolgozása után a főprogram (38) szerint felépíti az $\mathbf{F}$ mátrixot, majd a vezérlést a `spectral_semiflsode` eljárás veszi át. Ez első lépésben a `tarjan` alprogram segítségével előállítja az $\mathbf{F}$ mátrix Frobenius-féle alakját, azután pedig a `remove_zeros` eljárás az 5.2.4-es alfejezetnek megfelelően egymás után leválasztja az $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ blokk ($i \in \mathbb{Z}_N^+$) zérus sajátértékeit. Ehhez szükségünk van a $\mathfrak{B}_{i,j-1} \mathbf{v}_{i,j-1} = \mathbf{0}_{K_{i,j-1}}$ ($j \in \mathbb{Z}_{\hat{M}_i}^+$) homogén lineáris egyenletrendszer $\mathbf{v}_{i,j-1}$ megoldására, amelyet, miután a `lufactc` szubrutin végrehajtotta a $\mathfrak{B}_{i,j-1}$ mátrix teljes főelemkiválasztásos LU-faktorizációját, a `bsubsc` alprogram egy felső trianguláris egyenletrendszerből határoz meg.

Amint a zérus sajátértékek leválasztása befejeződött, a `spectral_semiflsode` hívó program ellenőrzi, hogy fennáll-e a $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ mátrixra a $K_{i,\hat{M}_i} \leq 4$ feltétel. Amennyiben ez az egyenlőtlenség teljesül, a `leverrier` eljárás kiszámítja a $\Phi_{\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}}(\lambda)$ karakterisztikus polinom együtthatóit, az `algebraic_roots` szubrutin pedig a gyökképletek felhasználásával kifejezi a $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ mátrix sajátértékeit. Ha a sajátértékek nem adhatók meg zárt alakban, akkor a `tridiag` szegmens a `housholder` szubrutin közreműködésével egy véletlen Householder-tükrözést [200] hajt végre a $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i}$ mátrixon, majd a `bmy` eljárás a főelemkiválasztásos BMY-módszer alapján a $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i,T}$ -vel jelölt tridiagonális formára hozza a tükrözött mátrixot. Sikertelen tridiagonalizáció esetén a `householder` és a `bmy` eljárások meghívása legfeljebb négyszer ismétlődik, végül a `tridiag` alprogram hibaüzenet kíséretében leállítja a programot. (Mindenképpem említésre méltó, hogy a program hatékonyságának felmérése során nem szembesültünk olyan példával, amelyre a tridiagonalizáció eredménytelen lett volna.)

A $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i,T}$ tridiagonális mátrix sajátértékeinek felderítéséért a `bgt` alprogram felelős, amely (i) a `trd_start_eigval` rekurzív eljárással együttműködve $\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i,T}$ -ből 1×1 -es és 2×2 -es blokkokat hasít ki a DAC-stratégia alapján, illetve (ii) e blokkok sajátértékeiből mint kezdőértékekből – a `trd_ehrlich_aberth` szegmens meghívásával – egy Ehrlich–Aberth-típusú iterációt indít $\Phi_{\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i,T}}(\lambda)$ gyökeinek lokalizálására. A (64)-es iterációs formulában fellépő Newton-korrekción `trd_newton_corr` adja vissza, amely a komplex értékű Givens-rotációkat a LAPACK [199] könyvtárból származó `zlarfg` szubrutin-

nal hajtja végre. A bgt eljárás a közelítő sajátértékeket akkor tekinti konvergensnek, ha két egymást követő iterációban a gyökbecslések maximális távolsága $\varepsilon_m \sqrt{\|\mathfrak{B}_{i,\hat{M}_i,T}\|_\infty}$ -nél kisebb. Ha a konvergencia $2K_{i,\hat{M}_i}$ számú lépésen belül nem volt elérhető, akkor az iterációs procedúra félbeszakad, amelyről a program hibaüzenettel tájékoztatja a felhasználót.

Mihelyt a bgt eljárás az $\tilde{\mathcal{L}}_j$ közelítő sajátértékeket ($j \in \mathbb{Z}_K^+$) rendelkezésre bocsátotta a spectral_semiflsode szubrutinnak, a program átadja az $\mathbf{F}$ mátrixot a tridiag szegmensnek, hogy az előállítsa az $\mathbf{F}_T$ tridiagonális mátrixot. Ezután az $\mathbf{F}$, a $\mathbf{Q}_T$ és az $\mathbf{F}_T$ mátrixok a spectral_basis alprogramba kerülnek, ahol megkezdődik a $\mathcal{B}_{sp}$ mátrix $\tilde{\mathcal{B}}_{sp}$ közelítésének számítása, amelynek első lépésében a lufactc és a bsubsc eljárások kifejezik az $\tilde{\mathbf{u}}_{T,j}$ vektorokat. Az $\tilde{\mathbf{u}}_j = \mathbf{Q}_T^{-1} \tilde{\mathbf{u}}_{T,j}$ transzformációkat követően lufactc felbontja az $\tilde{\mathbf{U}} = \{\tilde{\mathbf{u}}_j\}$ mátrixot is, majd $\text{rank}(\tilde{\mathbf{U}}) = K$ esetén az fsubsc és a bsubsc eljárások egy alsó és egy felső trianguláris egyenletrendszer megoldásával felépítik az $\tilde{\mathbf{U}}^{-1} \mathbf{c}_0$ vektort, amelyből a spectral_basis részprogram generálja a $\tilde{\mathcal{B}}_{sp}$ közelítő bázist. Abban az esetben, ha az $\tilde{\mathbf{U}}$ mátrix numerikusan szinguláris, a spektrálfelbontás megghiúsulása miatt a spectral_basis szegmens hibaüzenettel terminálja a program futását. A $\tilde{\mathcal{B}}_{sp}$ bázis birtokában a spectral_semiflsode szubrutin kiszámítja az $\tilde{\mathbf{E}}_{sp,k} = \{e^{\tilde{\mathcal{L}}_j t_k}\}$ és a $\tilde{\mathbf{c}}_k = \tilde{\mathcal{B}}_{sp} \tilde{\mathbf{E}}_{sp,k}$ ($k \in \mathbb{Z}_{N_s}^+$) vektorokat, az fkinout eljárás pedig kiírja az outputba a reakcióhálózatot, a kiindulási paramétereket és a szpécieszek (közelítő) koncentrációit.

Az újonnan fejlesztett fcrn_lrr és fcrn programok működését a továbbiakban ismert paraméterkészlettel bíró kinetikai rendszereken tanulmányozzuk. Először néhány ipari és egy ökológiai folyamat modellezésével foglalkozunk, azután pedig olyan elsőrendű hálózatok viselkedését figyeljük meg, amelyek koncentrációfüggvényei csillapodó oszcillációt mutatnak.

5.3.1. A butén-izomerizáció

A normál butének (but-1-én, Z-but-2-én és E-but-2-én) izomerizációs reakciórendszerében, amelyet a 20. század második felében intenzíven vizsgáltak [285-289], heterogén katalizátorok ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Pd, Cs_2O , Rb_2O) hatására Z/E-átalakulás, illetve a kettős kötés „vándorlása” következik be. Ebben az alfejezetben az említett folyamatsornak egy olyan változatával [287] foglalkozunk, amelynek kinetikai görbéit 433-513 K tartományban, üveggyapot hordozóra felvitt (hidrogéntől mentes) palládium katalizátor jelenlétében vették fel.

A kérdéses reakciórendszer mechanizmusát a háromszögreakció modellje (4. ábra) írja le, ahol A_1 = but-1-én, A_2 = Z-but-2-én és A_3 = E-but-2-én, az 513 K-hez tartozó sebességi együtthatók pedig az alábbi értékeket^m veszik fel:

$$\begin{aligned}k_1 &= 1.303 \text{ min}^{-1} \\k_2 &= 0.442 \text{ min}^{-1} \\k_3 &= 0.992 \text{ min}^{-1} \\k_4 &= 0.555 \text{ min}^{-1} \\k_5 &= 0.058 \text{ min}^{-1} \\k_6 &= 0.298 \text{ min}^{-1}.\end{aligned}\tag{248}$$

Ez a hálózat, amelyet a mol dm^{-3} dimenziójú kezdeti értékek $\mathbf{c}_0 = \{1.00, 0.50, 0.25\}^T$ vektora mellett az `fcrrn_lrr` programmal modellezzük, az

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -2.295 & 0.442 & 0.555 \\ 1.303 & -0.500 & 0.298 \\ 0.992 & 0.058 & -0.853 \end{pmatrix}\tag{249}$$

együttható mátrixszal jellemezhető, amely a

$$\begin{aligned}\lambda_1 &\approx -2.79307739629 \\ \lambda_2 &\approx -0.85492260371 \\ \lambda_3 &= 0\end{aligned}\tag{250}$$

egyszeres sajátértékekkel rendelkezik. A sajátértékekből a Vandermonde-mátrixot, illetve annak inverzét is felépíthetjük:

$$\mathbf{V} \approx \begin{pmatrix} 1 & -2.79308 & 7.80128 \\ 1 & -0.85492 & 0.73089 \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix},\tag{251}$$

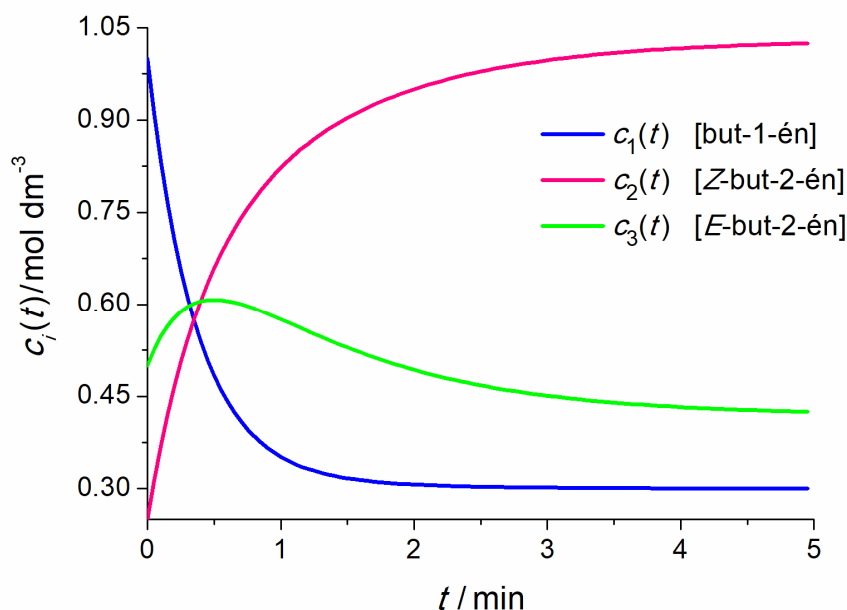
$$\mathbf{V}^{-1} \approx \begin{pmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0.15793 & -1.68565 & 1.52772 \\ 0.18473 & -0.60351 & 0.41878 \end{pmatrix}.\tag{252}$$

A $\mathbf{c}_0$ vektor és az $\mathbf{F}$ mátrix felhasználásával a Krylov-mátrixot ekképp közelíthetjük:

$$\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \approx \begin{pmatrix} 1.00 & -1.93525 & 5.38806 \\ 0.50 & 1.12750 & -2.84467 \\ 0.25 & 0.80775 & -2.54338 \end{pmatrix}.\tag{253}$$

^m A k_i együtthatókat a Ref. [287]-ban szereplő konverziós faktor segítségével idő⁻¹ egységben adtuk meg.

A koncentrációprofilok alapján, amelyeket a **8. ábrán** tüntettünk fel, megállapíthatjuk, hogy relatíve gyorsan beálló egyensúlyal van dolgunk: a butén-izomerek koncentrációi öt perc után már nem változnak számottevően. A sebességi együtthatók egymáshoz való viszonyát tükrözve a but-1-én mennyisége monoton csökken, a Z-but-2-éné maximumgörbét ír le, az E-but-2-én időbeli eloszlása pedig szigmoid jelleget mutat. A hálózathoz társuló kényszerfeltétel, amely előírja, hogy a koncentrációk összege minden pillanatban megegyezik a kiindulási koncentrációk összegével (jelen esetben 1.75 mol dm^{-3} -al), a számábrázolási hibán belül teljesül.



8. ábra: A butén-izomerizáció kinetikai görbéi 513 K-en

5.3.2. Az etilbenzol-izomerizáció

Az etilbenzol (A_1) *p*- (A_2), *m*- (A_3) és *o*-xilollá (A_4) történő izomerizációját Susu és Ako [290] figyelte meg bifunkciós Pt/Al₂O₃ katalizátoron, 513-673 K hőmérséklet-tartományban, mikrokatalitikus reaktorban. A cikk szerzői négyszögreakciót (**5. ábra**) feltételezve, valamint Wei és Prater módszerét [39] alkalmazvaⁿ az **1. táblázatban** összegyűjtött sebességi együtthatókat állapították meg, illetve azok hőmérsékletfüggéséből aktiválási energiákat is becsültek.

ⁿ A kérdéses eljárás keretein belül az együttható mátrix sajátvektorait kísérleti adatokból – a sajátértékek ismerete nélkül – direkt módon határozzák meg.

T / K	573	593	613	633
k_1 / s^{-1}	0.02475	0.03375	0.05288	0.15188
k_2 / s^{-1}	0.11025	0.14288	0.20925	0.44438
k_3 / s^{-1}	0.13275	0.15638	0.38813	0.39263
k_4 / s^{-1}	0.28463	0.33188	0.82350	0.87750
k_5 / s^{-1}	0.14625	0.18450	0.19350	0.23963
k_6 / s^{-1}	0.54563	0.47813	0.47588	0.47250
k_7 / s^{-1}	0.23400	0.25650	0.21825	0.23175
k_8 / s^{-1}	0.06075	0.05400	0.05400	0.05175
k_9 / s^{-1}	0.01350	0.03263	0.04613	0.04725
k_{10} / s^{-1}	0.15188	0.29363	0.38475	0.43538
k_{11} / s^{-1}	0.07988	0.18225	0.21938	0.33750
k_{12} / s^{-1}	0.09675	0.21600	0.22500	0.31500

1. táblázat: Az etilbenzol-izomerizáció sebességi együtthatói néhány hőmérsékleten [290]. A sebességi együtthatók értékeit a $0.45 \text{ s}^{-1}/(40 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1} \text{ min}^{-1})$ konverziós faktort alkalmazva s^{-1} -ben adtuk meg.

A teljes reakciórendszer kinetikai szimulációját az 573 K-re kapott paraméterekkel végezzük el a $\mathbf{c}_0 = \{0.75, 0.50, 0.25, 0.00\}^T$ kezdeti feltételből kiindulva (a kezdeti koncentrációk mol dm^{-3} -ben értendők). Ezt követően a koncentrációprofilokat ugyanezzel a $\mathbf{c}_0$ vektorral a további három hőmérsékleti pontban is kiszámítjuk, majd megvizsgáljuk, hogyan változik a *p*-xilol koncentrációgörbéje a hőmérséklet függvényében. Az `fcnn_lrr` szoftver 573 K-es adatokra történő futtatásával az

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -0.09900 & 0.11025 & 0.15188 & 0.23400 \\ 0.02475 & -0.33975 & 0.28463 & 0.07988 \\ 0.01350 & 0.13275 & -0.98214 & 0.14625 \\ 0.06075 & 0.09675 & 0.54563 & -0.46013 \end{pmatrix}, \quad (254)$$

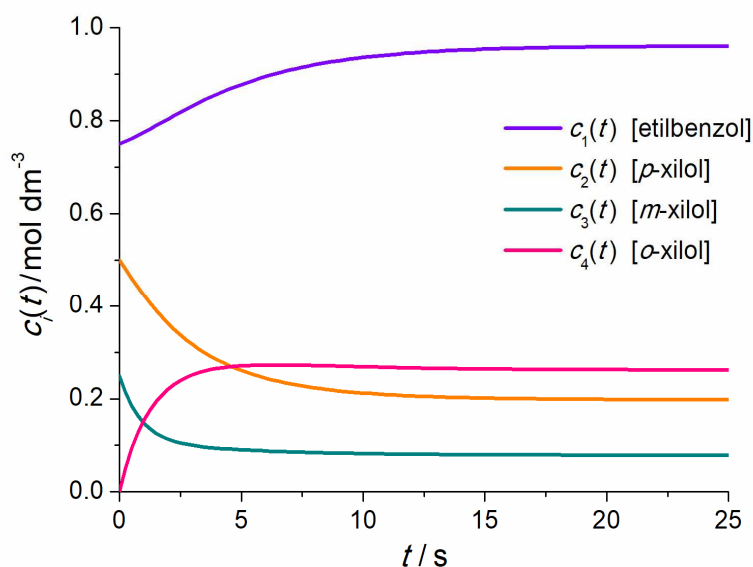
$$\mathbf{F}_{\mathbf{c}_0} \approx \begin{pmatrix} 0.75 & 0.01885 & 0.01752 & -0.02113 \\ 0.50 & -0.08015 & -0.00201 & 0.03864 \\ 0.25 & -0.16903 & 0.18932 & -0.21592 \\ 0.00 & 0.23034 & -0.20483 & 0.19842 \end{pmatrix}, \quad (255)$$

$$\mathbf{V} \approx \begin{pmatrix} 1 & -1.13240 & 1.28233 & -1.45211 \\ 1 & -0.25681 & 0.06595 & -0.01694 \\ 1 & -0.49181 & 0.24188 & -0.11896 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (256)$$

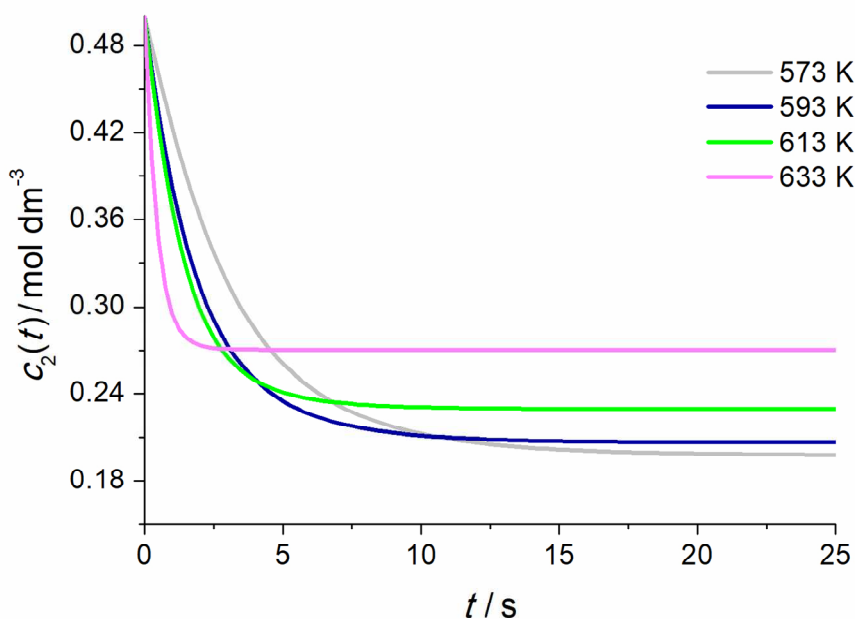
$$\mathbf{V}^{-1} \approx \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ -0.19885 & -10.53927 & 3.92775 & 6.81037 \\ -1.17863 & -30.73643 & 18.76317 & 13.15189 \\ -1.57441 & -18.92387 & 13.50639 & 6.99189 \end{pmatrix} \quad (257)$$

mátrixokhoz, illetve a $\lambda_1 \approx -1.1324010709$, a $\lambda_2 \approx -0.2568056815$, a $\lambda_3 \approx -0.491813248$ és a $\lambda_4 = 0$ sajátértékekhez jutunk, amelyek a **9. ábrán** szereplő görbéket eredményezik.

A **9. ábrán** jól látható, hogy az egyensúlyi állapotban, ahova ≈ 30 s alatt jut a rendszer, az etilbenzol mennyisége (0.96 mol dm^{-3}) dominál, azonban a *p*-, az *m*- és az *o*-xilol koncentrációja (0.20 , 0.08 és 0.06 mol dm^{-3}) sem elhanyagolható. A **10. ábrán** azt is észrevehetjük, hogy a *p*-xilol egyensúlyi mennyisége a hőmérséklettel mindinkább növekszik, a rendszer pedig egyre hamarabb éri el a (gyakorlatilag) stacionárius állapotot.



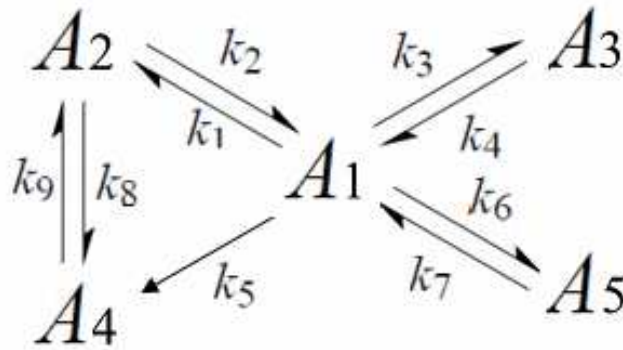
9. ábra: Az etilbenzol-izomerizáció kinetikai görbéi 573 K-en



10. ábra: A *p*-xilol koncentrációjának időfüggése különböző hőmérsékleti pontokban

5.3.3. A $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ izotóppár felhalmozódása vízi ökoszisztémákban

A nióbbium 95-ös tömegszámú izotópja, amely ≈ 35 d felezési idejű negatív béta-bomlással stabil 95-ös molibdénre alakul át, az atomreaktorokból jut a természetbe (pl. az atomerőművek közelében fekvő folyókba), ahol bizonyos élőlények a táplálékkal együtt magukba építik. Zhao és mtsai [291], hogy ezt a komoly környezeti problémát modellezzék, egy zárt ötkomponensű rekeszrendszert (11. ábra) vezettek be, amely a $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ nuklidpár időbeli szétterjedését írja le a vizsgált ökológiai egységek között.



11. ábra: A $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ izotópok terjedési modellje vízi ökoszisztémákban.

Ebben az ökológiai modellben a rekeszeket a víz (A_1), az üledék (A_2), a halak (A_3), a csigák (A_4) és a vízi jácintok (A_5) jelentik, amelyek között a $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ izotópok mennyisége $c_1, c_2, \dots, c_5$ koncentrációkban oszlik meg. A szerzők tapasztalatai szerint a rekeszekben uralkodó koncentrációk változását elsőrendű kinetikával jellemezhető folyamatok szabályozzák, amelyek sebességi együtthatóira az alábbi értékeket kapták:

$$\begin{aligned} k_1 &= 0.5765 \text{ d}^{-1} & k_4 &= 0.0152 \text{ d}^{-1} & k_7 &= 0.0169 \text{ d}^{-1} \\ k_2 &= 0.0195 \text{ d}^{-1} & k_5 &= 0.0024 \text{ d}^{-1} & k_8 &= 0.0001 \text{ d}^{-1} \\ k_3 &= 0.0506 \text{ d}^{-1} & k_6 &= 0.0246 \text{ d}^{-1} & k_9 &= 0.3241 \text{ d}^{-1}. \end{aligned} \quad (258)$$

A rendszer kinetikai viselkedését az `fcnn_lrr` programmal modelleztük, amelyhez a $\mathbf{c}_0 = \{2.00 \mu\text{mol dm}^{-3}, 0.00, 0.00\}^T$ kezdeti feltételt használtuk. A program outputjában az

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -0.6541 & 0.0195 & 0.0152 & 0 & 0.0169 \\ 0.5765 & -0.0196 & 0 & 0.3241 & 0 \\ 0.0506 & 0 & -0.0152 & 0 & 0 \\ 0.0024 & 0.0001 & 0 & -0.3241 & 0 \\ 0.0246 & 0 & 0 & 0 & -0.0169 \end{pmatrix}, \quad (259)$$

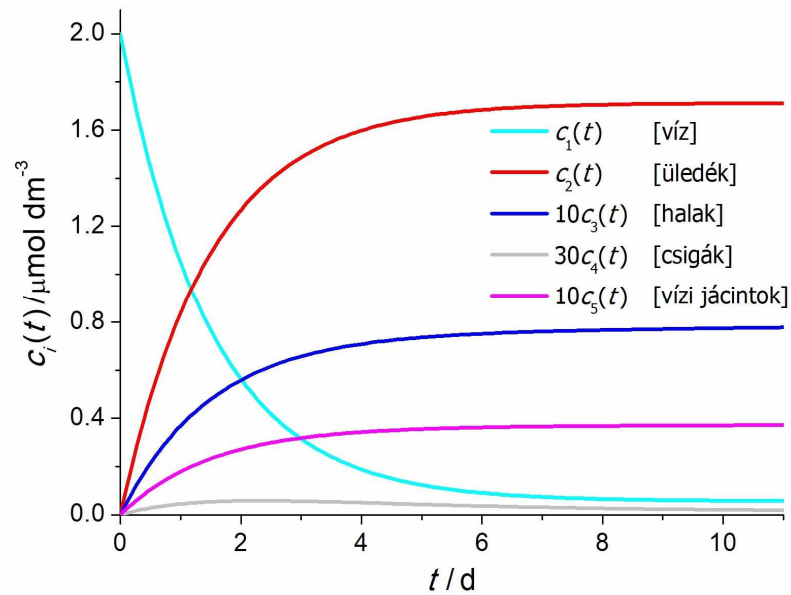
$$\mathbf{F}_{c_0} \approx \begin{pmatrix} 2 & -1.30820 & 0.88055 & -0.59267 & 0.39890 \\ 0 & 1.15300 & -0.77522 & 0.52135 & -0.35075 \\ 0 & 0.10120 & -0.06773 & 0.04559 & -0.03068 \\ 0 & 0.00480 & -0.00458 & 0.00352 & -0.00251 \\ 0 & 0.04920 & -0.03301 & 0.02222 & -0.01496 \end{pmatrix}, \quad (260)$$

$$\mathbf{V} \approx \begin{pmatrix} 1 & -0.67304 & 0.45299 & -0.30488 & 0.20520 \\ 1 & -0.01551 & 0.00024 & 0.00000 & 0.00000 \\ 1 & -0.01702 & 0.00029 & 0.00000 & 0.00000 \\ 1 & -0.32433 & 0.10519 & -0.03412 & 0.01106 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (261)$$

$$\mathbf{V}^{-1} \approx \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0.00085 & -781.14089 & 653.34834 & -0.01655 & 127.80826 \\ 0.10681 & -49467.91306 & 45113.41127 & -2.06421 & 4356.45919 \\ 3.52490 & -213293.36964 & 195479.76861 & -65.73537 & 17875.81150 \\ 9.87762 & -210267.32180 & 192993.76861 & -93.16635 & 17356.84192 \end{pmatrix} \quad (262)$$

mátrixokat, illetve a $\lambda_1 \approx -0.6730425658$, a $\lambda_2 \approx -0.1550856811$, a $\lambda_3 \approx -0.0170187551$, a $\lambda_4 \approx -0.3243301110$ és a $\lambda_5 = 0$ közelítő sajátértékeket találjuk meg.

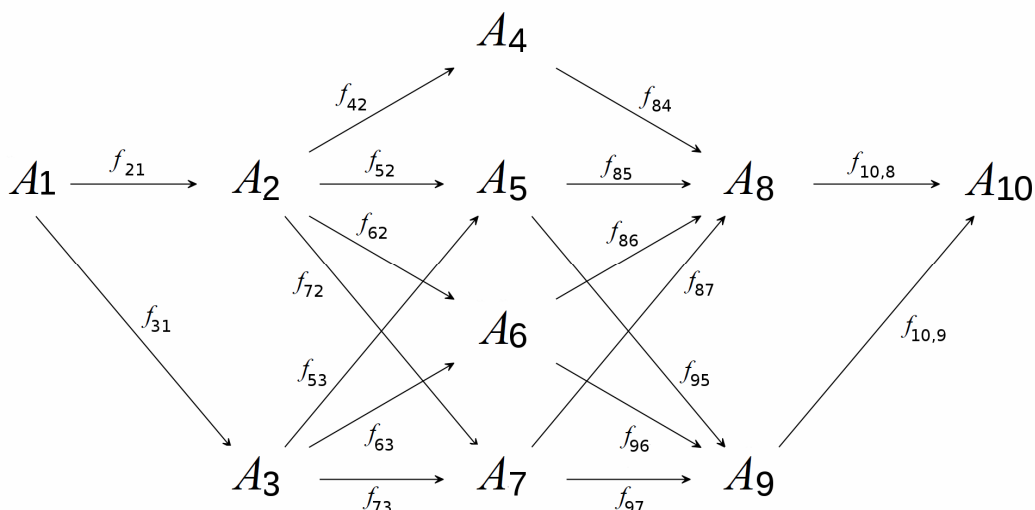
A **12. ábra** alapján megállapíthatjuk, hogy a kérdéses izotópok tekintélyes hányada ($\approx 86\%$) az ioncsere-folyamatok jóvoltából az üledékben jelenik meg, ami azért megnyugtató. A $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ nuklidok mintegy 8%-a viszont a halakban dúsul fel, azaz táplálkozás útján akár az emberi szervezetben is kárt okozhatnak.



12. ábra: A $^{95}\text{Nb}/^{95}\text{Mo}$ izotópok terjedése az idő függvényében a különböző ökológiai egységek között

5.3.4. A tetraklóretén redukzív deklórozása

A haloalkánok redukzív dehalogénezése lehetőséget nyújt arra, hogy a feleslegessé váló halogénezett szénhidrogén-származékoktól környezetkímélő ipari folyamatban szabaduljunk meg. Ezeket a reakciókat átmeneti fémekkel, illetve azok vegyületeivel katalizálják, de a biotechnológiai megoldások is egyre inkább előtérbe kerülnek. Ebben a fejezetben a tetraklóretén redukzív deklórozásának effektív modelljét [45,292] elemezzük, amelyben a komponensek között formális izomerizációs lépéseket tételezünk fel (13. ábra).



13. ábra: A tetraklóretén redukzív deklórozásának effektív modellje [45,292]. A mechanizmus az alábbi szpécieszeket foglalja magában: tetraklóretén (A_1), triklóretén (A_2), diklóracetilén (A_3), 1,1-diklóretén (A_4), Z-1,2-diklóretén (A_5), E-1,2-diklóretén (A_6), klóracetilén (A_7), vinil-klorid (A_8), acetilén (A_9) és acetilén (A_{10}). A reakciókat jelképező nyilakon a sebességi együtthatók helyett az F mátrix megfelelő elemeit tüntettük fel.

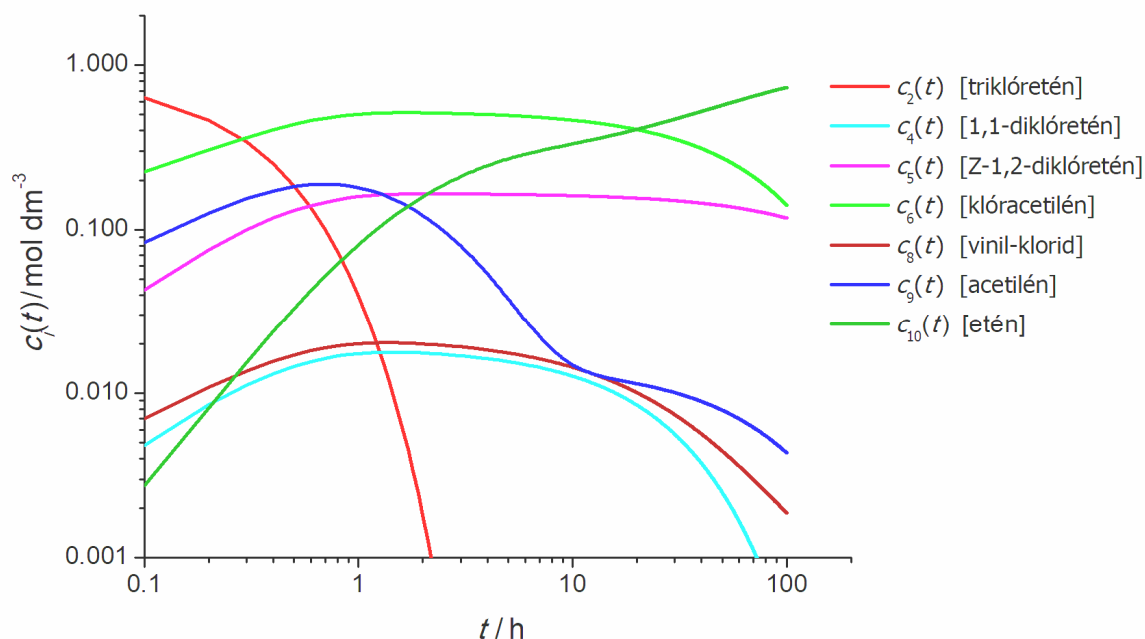
Jóllehet a 13. ábrán szereplő effektív mechanizmust Roberts és mtsai [292] állapították meg, a hálózathoz tartozó kísérleti paramétereket Eykholt [45] határozta meg oldatfázisban, $1.0 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-3}$ fajlagos felületű cink katalizátor jelenlétében. A sebességi együtthatók értékeit a rendszer Ref. [45]-ből származó F mátrixából „olvashatjuk le” (h^{-1} egységben):

$$F = \begin{pmatrix} -305 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 260 & -3.0841 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 45 & 0 & -25070 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.0681 & 0 & -0.0407 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.603 & 0 & 0 & -0.0035 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1.47 & 20640 & 0 & 0 & -0.01324 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.943 & 4430 & 0 & 0 & 0 & -7030 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.0407 & 0.00052 & 0.00064 & 530 & -0.101 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.00298 & 0.0126 & 6500 & 0 & -0.502 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0.101 & 0.502 & 0 \end{pmatrix} \cdot (263)$$

Érdemes felfigyelnünk arra, hogy $f_{53} = 0$, vagyis az $A_3 \rightarrow A_5$ lépés sebességi együtthatója egzaktul zérónak van definiálva Eykholt közleményében [45]. Ez minden bizonnyal elírás lehet, de egyéb információ hiányában el kell fogadnunk az $f_{53} = 0$ értéket. Észrevehetjük azt is, hogy $\mathbf{F}$ alsó háromszögmátrix, így (i) a sajátértékek a diagonális elemeknek felelnek meg, továbbá (ii) a (263)-as formula az $\mathbf{F}$ mátrixnak Frobenius-formája is egyben.

A tetraklórétén redukzív deklórozásának koncentrációfüggvényeit, amelyek a sajátértékek egzakt ismeretéből adódóan algebrai úton megadhatók, az `fcrrn` program közreműködésével állítottuk elő a $c_{0j} = \delta_{ij}$ mmol dm⁻³ ($j \in \mathbb{Z}_{10}^+$) kezdeti koncentrációkból kiindulva. A számított koncentrációgörbéket, amelyek tökéletesen megegyeznek a Ref. [45] **5. ábráján** megjelenített profilokkal, a **14. ábrán** mutatjuk be. (A tetraklórétén, a diklóracetilén és a klóracetilén mennyiségét ezen a grafikonon nem ábrázoltuk, ugyanis a kérdéses komponensek rendkívül gyorsan átalakultak más szpécieszekké.)

Bár a sajátértékek hibával nem terheltek, az $\tilde{\epsilon} \approx 1.622 \cdot 10^{-10}$ értékből látszik, hogy a sajátvektorok bizonytalansága lényegesen nagyobb, mint a számábrázolási pontosság. Ez a jelenség azzal indokolható, hogy a sajátértékek túl nagy (mintegy 8 nagyságrendes) tartományban mozognak, ami a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ modellt relatíve merevvé teszi. Az a tény viszont, hogy a számított koncentrációk hibája még a fennálló $\tilde{\epsilon}$ érték mellett is szignifikánsan kisebb a kísérleti adatok bizonytalanságánál, az eredmények felhasználásának szempontjából bizakodásra ad okot.



14. ábra: A koncentrációk változása az idő függvényében a tetraklórétén redukzív deklórozása során

5.3.5. Csillapodó oszcillációt mutató elsőrendű reakcióhálózatok

Az elsőrendű reakcióhálózatok – megfelelő paraméterezés esetén – *oszcillációra*^o is képesek, vagyis a hálózat koncentrációfüggvényei időben periodikusan változnak. Ez a viselkedés zárt rendszerben csökkenő amplitúdót mutat (*csillapodó oszcilláció*).

Ahhoz, hogy az oszcillációt *vizuálisan észlelhessük* az FCRN-ek koncentrációprofiljain, mindenképpen szükséges, hogy a koncentrációk kifejezésében álló $\cos[\operatorname{Im}(\lambda_j)t]$ és a $\sin[\operatorname{Im}(\lambda_j)t]$ függvények képesek legyenek ellenállni az $\exp[-\operatorname{Re}(\lambda_j)t]$ tényezők csillapító hatásának ($j \in \mathbb{Z}_L^+$). Ez azonban csak akkor sikerülhet, ha valamely $j \in \mathbb{Z}_L^+$ -ra

$$|\operatorname{Re}(\lambda_j)| \leq |\operatorname{Im}(\lambda_j)|. \quad (264)$$

Amennyiben az $\mathbf{F}$ mátrix irreducibilis, $\mathbf{F}^T \mathbf{M} = \mathbf{0}_K$, illetve $K > 2$, akkor minden $j \in \mathbb{Z}_L^+$ -re teljesül az alábbi egyenlőtlenség [293]:

$$|\operatorname{Im}(\lambda_j)| \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{l_{\max}}\right) \leq -\operatorname{Re}(\lambda_j), \quad (265)$$

ahol $l_{\max} \in \mathbb{Z}_K^+$ a $\langle \mathbf{D}', \mathbf{G}', \mathbf{A}', \mathbf{k}' \rangle$ jelölőhálózat leghosszabb $A'_{i_1} \rightarrow A'_{i_2} \rightarrow \dots \rightarrow A'_{i_{l_{\max}}} \rightarrow A'_{i_1}$ lépcsőorának (*körének*) hosszát jelenti, az $i_1, i_2, \dots, i_{l_{\max}} \in \mathbb{Z}_K^+$ számok pedig páronként különböznek. Mivel $\mathbf{F}^T \mathbf{M} = \mathbf{0}_K$ mellett $\operatorname{Re}(\lambda_j) \leq 0$, ezért az

$$|\operatorname{Im}(\lambda_j)| \leq \operatorname{ctg}\left(\frac{\pi}{l_{\max}}\right) |\operatorname{Re}(\lambda_j)| \quad (266)$$

reláció is érvényesül, azaz a sajátértékek valós és képzetes részének abszolút arányára egy felső korlátot kaptunk.

A [278]-as könyvben csillapodó oszcillációt mutató FCRN-ekre az

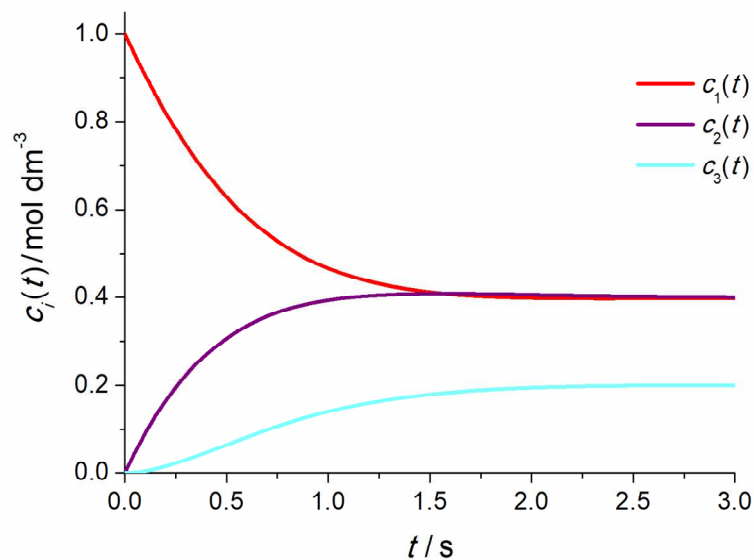


sémával definiált *irreverzibilis háromszögreakciót* találjuk példaként, amelynek együtttható mátrixa a $\mathbf{k} = \{1 \text{ s}^{-1}, 1 \text{ s}^{-1}, 2 \text{ s}^{-1}\}^T$ választás mellett a $\lambda_{1,2} = (-2 \pm i) \text{ s}^{-1}$ és a $\lambda_3 = 0$ sajátértékekkel rendelkezik. A (267)-es rendszerben azonban a csillapodó oszcilláció semmilyen $\mathbf{k}$ esetén sem észlelhető vizuálisan, ahogy az az

$$|\operatorname{Im}(\lambda_j)| \leq \frac{|\operatorname{Re}(\lambda_j)|}{\operatorname{tg}(\pi/3)} = \frac{1}{\sqrt{3}} |\operatorname{Re}(\lambda_j)| \leq |\operatorname{Re}(\lambda_j)| \quad (268)$$

^o A periodikus kinetikai jelenségek matematikai leírására minden bizonnyal precízebb formalizmus is létezik, itt azonban elengedőnek láttuk, hogy az oszcilláló rendszerekről alkotott intuitív képre támaszkodjunk.

kifejezésből közvetlenül adódik ($l_{\max} = 3$). Így nem szerencsés az a grafikon, amely az irreverzibilis háromszögreakcióban alkalomadtán megjelenő, de észrevehetetlen oszcillációt többmaximumú görbével illusztrálja (ld. Ref. [278] 1.6-os ábrája). A (267)alatti reakcióhálózat $\mathbf{k} = \{1, 1, 2\}^T$ és $\mathbf{c}_0 = \{1, 0, 0\}^T$ esetén^p tapasztalható kinetikai viselkedését a **15. ábrán** körvonalaztuk.



15. ábra: Az irreverzibilis háromszögreakció kinetikai görbéi

Az előbbi példa alapján jogosan vetődhet fel bennünk a kérdés: létezik-e egyáltalán olyan konzervatív elsőrendű reakcióhálózat, amelynek koncentrációfüggvényein több maximum is látható? A választ egyszerűen megtalálhatjuk, ha a (267)-es irreverzibilis rendszert ekképp általánosítjuk (*irreverzibilis K-szögreakció*, $K > 2$):



Amennyiben a $k_1 = k_2 = \dots = k_K \equiv k_0$ választással élünk, úgy $\mathbf{F}$ egy olyan Töplitz-mátrixnak fog megfelelni, amelynek sajátértékei az alábbi zárt alakban számíthatók [51]:

$$\lambda_j = k_0 \left(\exp \left[\frac{2\pi j}{K} \mathbf{i} \right] - 1 \right) = k_0 \left(\cos \left[\frac{2\pi j}{K} \right] - 1 \right) + \mathbf{i} k_0 \sin \left[\frac{2\pi j}{K} \right] \quad (j \in \mathbb{Z}_K^+). \quad (270)$$

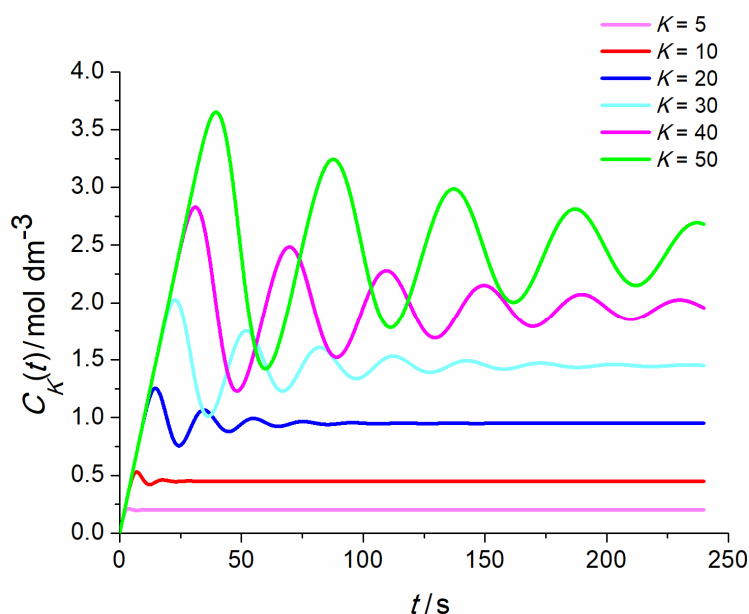
Képezve a λ_i sajátérték képzetes és valós részének abszolút hányadosát és figyelembe véve, hogy $K > 2$ esetén $\text{ctg}[\pi/K] > 0$, meglepő eredményre jutunk:

^p A szimulált modell sebességi együtthatói és kezdeti koncentrációi s^{-1} -ben és mol dm^{-3} -ban értendők.

$$\left| \frac{\text{Im}(\lambda_i)}{\text{Re}(\lambda_i)} \right| = \left| \frac{k_0 \sin[\pi/K]}{k_0 (\cos[\pi/K] - 1)} \right| = \left| \frac{\sin[\pi/K]}{\cos[\pi/K] - 1} \right| = |-\text{ctg}[\pi/K]| = \text{ctg}[\pi/K]. \quad (271)$$

A meglepő az, hogy $l_{\max} = K$ miatt $|\text{Im}(\lambda_i)|$ felveszi a lehető legnagyobb értéket, amelyet a (266)-os felsőkorlát-formula megenged. Mivel a $\mathcal{Z}_K = \text{ctg}[\pi/K]$ sorozat K növelésével minden határon túl növekszik, így $|\text{Im}(\lambda_i)| = \text{ctg}[\pi/K] |\text{Re}(\lambda_i)|$ -nek egy jól meghatározott K -tól kezdve túl kell nőnie $|\text{Re}(\lambda_i)|$ -en, amely beindítja a vizuálisan is észlelhető, csillapodó oszcillációt.

Mindarról, amit a (269)-(271) egyenletek kapcsán megfogalmaztunk, az `fcrrn` program közreműködésével néhány szimuláción keresztül is meggyőződhetünk. Az irreverzibilis K -szögreakció modelljében előforduló paramétereket rögzítsük a következőképp: $k_1 = k_2 = \dots = k_K \equiv 1 \text{ s}^{-1}$, $c_{0,i} = 0.1i \text{ mol dm}^{-3}$ ($i \in \mathbb{Z}_{K-1}^+$), illetve $c_{0,K} = 0$, amelyek az A_K szpéciesz koncentrációjának időfüggésére – különféle K értékek mellett – a **16. ábrán** megjelenő görbealakokat eredményezik. Az eredmények önmagukért beszélnek: $K \geq 10$ -től egyre erőteljesebb oszcilláció figyelhető meg, amelynek amplitúdója exponenciálisan csökken az idő függvényében. Lényeges megjegyeznünk, hogy a modellezés során a sajátértékek explicit alakját nem használtuk fel, hanem az `fcrrn` programba beépített sajátérték-kereső algoritmust vettük igénybe, amely egyetlen szimulációra sem mutatott 10^{-9} -nél nagyobb $\tilde{\epsilon}$ értéket, bizonyítva ezzel a program stabilitását a vizsgált esetekre.



16. ábra: Az irreverzibilis K -szögreakció K -ik szpécieszének koncentrációja az idő függvényében különböző K értékek mellett

5.4. Az *n*-bután és *n*-pentán interkonverziós kinetikája [294]

A dolgozat korábbi fejezeteiben a sebességi együtthatókat irodalmi forrásból nyertük vagy *ad hoc* módon választottuk meg. Azok az eredményeink viszont, amelyeket az *n*-bután és *n*-pentán konformációs kinetikájával kapcsolatban értünk el, az interkonverziós sebességi együtthatók magas szintű kvantumkémiai módszerekkel történő becslésére irányulnak.

A jelen fejezet célja egy olyan FPA számítássorozat felépítése és validálása, amely kis futásidejű elektronszerkezet-számító eljárások igénybevételével nemcsak referenciaértékű termokémiai és kinetikai adatokat, hanem autentikus bizonytalanságokat is szolgáltat. Ezen túlmenően azt is megvizsgáljuk, hogy a paraméterek bizonytalansága milyen hatással van a konformer koncentrációk pontatlanságára.

5.4.1. A referencia geometriák elméleti szintjének kiválasztása

Jóllehet Tasi és mtsai [23,24] előállították az *n*-bután és *n*-pentán konformerek egyensúlyi geometriáit és harmonikus frekvenciáit CCSD(T)(full)/cc-pVTZ szinten, a viszonylag nagy (C_{2v} , C_{2h} , C_2) pontcsoport szimmetria, amely a csatolt klaszter típusú elektronszerkezet számítások futásidejét nagymértékben lecsökkentette a kérdéses szerkezetekre, az *n*-pentán átmeneti állapotaira nem áll fenn. Ennélfogva, amint azt a 4.6-os alfejezetben is említettük, a szerkezetmeghatározás és a harmonikus rezgési analízis kivitelezése során a CCSD(T) eljárást egy olyan sűrűségfukcionál (DFT) módszerre kell cserélnünk, amely a végső mennyiségekben a lehető legkisebb torzulást okozza.

Az ideális energiafukcionál megtalálásában segítségünkre lehet Martin egy értekezése [97] is, amelyben az *n*-pentán CPES-ét 10°-os felbontással, CCSD(T)-F12 [295] elméleti szinten térképezte fel. A szerző a rácspontokban – a gerinc torziós szögek rögzítésével – CCSD(T)/cc-pVTZ és SCS-MP2/cc-pVTZ [296] optimalizálásokat hajtott végre, majd az így kapott geometriákon hullámfüggvény alapú (CCSD(T), SCS-MP2, MP2) technikákkal, valamint közönséges (DSD-PBEP86 [297], B3LYP [160,161], M06 [298], M06-2X [298], PBE0 [299], B2GP-PLYP [300]) és diszperziókorrigált (PBE0-D2 [301], B3LYP-D2 [302], DSD-PBEP86-D2 [297], B2GP-PLYP-D2 [300]) energiafukcionálokkal *single-point* energiákat határozott meg (ld. Ref. [97] 2. táblázata). Összehasonlítva az említett módszerekhez és néhány további fukcionálhoz tartozó energiaértékeket a CCSD(T)/cc-pVTZ referencia-energiákkal, a DSD-PBEP86-D2 eljárás bizonyult a legmegfelelőbbnek az *n*-pentán CPES-en található kritikus pontok relatív energiáinak becslésére.

Mielőtt azonban Martin javaslatát elfogadnánk, bizonyosságot kell szereznünk arról, hogy a DSD-PBEP86-D2 funkcionál nemcsak az energiák, hanem az egyensúlyi geometriák tekintetében is képes a CCSD(T)(full)/cc-pVTZ módszert megbízhatóan felváltani, legalább a telített szénhidrogéneket illetően. Hogy a kérdéses funkcionál teljesítőképességét megvizsgáljuk, a C₁-C₅ *n*-alkánok konformereire geometriai optimalizálásokat hajtottunk végre a Ref. [97] 1. táblázatában megjelölt 12 elméleti szinten, cc-pVTZ bázis alkalmazásával. Ezután az egyes szintekhez tartozó kritikus pontokat összevetettük az irodalomból ismert CCSD(T)(full)/cc-pVTZ szerkezetekkel [12,23,24], kiszámítva az atomi pozíciók átlagos négyzetes eltéréseinek négyzetgyökét (GRMSD) valamennyi módszer/szpéciesz-párra (**2. táblázat**). A könnyebb összehasonlítás kedvéért a

$$\text{GRMSD}_{\text{tot}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} n_i \text{GRMSD}_i^2} / \sqrt{\sum_{i=1}^{\mathcal{N}} n_i} \quad (272)$$

„teljes” GRMSD-t is bevezettük, ahol GRMSD_{*i*} az *i*-ik szerkezet GRMSD-je, *n_i* az atomok száma az *i*-ik szpécieszben, *N* pedig a szpécieszek száma a **2. táblázatban**.

	B2GP- PLYP- D2	B2GP- PLYP	B3LYP- D2	B3LYP	DSD- PBEP86- D2	DSD- PBEP86	M06- 2X	M06	MP2	PBE0- D2	PBE0	SCS- MP2
metán	47.7	46.7	4.0	2.2	3.0	1.5	1.1	1.2	0.4	3.8	2.9	1.0
etán	59.6	58.7	10.6	8.3	11.2	11.2	11.5	11.6	11.9	12.4	11.0	10.9
propán	70.0	71.1	1.8	13.0	2.8	3.7	5.0	10.7	6.7	5.4	7.3	2.5
<i>n</i> -bután (t)	90.4	92.3	6.1	16.5	5.1	4.0	2.8	8.0	2.0	3.6	7.0	6.6
<i>n</i> -bután (g [±])	85.2	90.8	12.0	34.1	7.8	6.3	41.0	34.2	14.4	8.3	18.6	12.8
<i>n</i> -pentán (tt)	103.6	106.5	6.6	20.8	5.4	4.6	3.1	9.6	2.5	4.0	9.1	8.1
<i>n</i> -pentán (tg [±])	99.0	106.1	20.8	40.2	6.6	6.6	40.0	33.3	10.4	16.7	25.2	11.4
<i>n</i> -pentán (g [±] g [±])	93.2	116.0	16.7	127.1	5.2	22.4	40.4	21.6	7.8	13.5	83.5	18.6
<i>n</i> -pentán (g [±] x [∓])	93.0	105.9	31.4	100.6	14.1	18.6	24.8	20.3	5.3	18.4	50.7	17.3
GRMSD _{tot}	89.1	97.1	16.6	64.8	7.9	12.1	27.5	21.4	8.2	11.8	38.9	12.3

2. táblázat: A C₁-C₅ *n*-alkánok különböző elméleti szinteken, cc-pVTZ bázison számított geometriáinak GRMSD adatai (mÅ), az irodalomból ismert CCSD(T)(full)/cc-pVTZ szerkezetekhez viszonyítva.

Ha alaposan megnézzük a $\text{GRMSD}_{\text{tot}}$ adatokat, láthatjuk, hogy a DSD-PBEP86-D2 energiafunkcionál adja a legprecízebb geometriákat, összhangban Martin [97] eredményeivel. Mivel a 7.9 mÅ-ös teljes GRMSD, amely alig nagyobb a CCSD(T)(full)/cc-pVTZ geometriák kötэшosszainak ≈ 1 mÅ-ös pontatlanságánál, abszolút értelemben is kellően kicsiny, ezért a DSD-PBEP86-D2/cc-pVTZ struktúrákat nyugodt szívvel használhatjuk referencia szerkezetként az FPA-modellünkben. Bár hasonlóan pontos koordinátákat szolgáltat az MP2 procedura is, a Ref. [97] szerinti rangsorban mindössze a hetedik helyen szerepel, ami minden bizonnyal a rögzített gerinc torziós szögek használatának tudható be.

5.4.2. Határozott FPA modell n -alkánok interkonverziós paramétereinek becslésére

Az n -alkánok interkonverziós folyamatainak jellemzésére egy pontos FPA modellt (FPA_{na}) specifikálunk, amelynek vázát a 4.4-es és a 4.6-os alfejezetek formulái alkotják. A létrehozott protokollt, amelyben a kevésbé szignifikáns hatással bíró járulékokat elhagyjuk, az n -bután és az n -pentán referenciaértékű termokémiai adataival [23,24] szemben validáljuk.

Az FPA_{na} háttérül szolgáló számítások négy csoportba oszthatók: (i) a referencia geometriák előállítás a DSD-PBEP86-D2/cc-pVTZ funkcionállal, (ii) *single-point* [MP2/cc-pV5Z, CCSD(T)/cc-pVXZ, MP2(full)/cc-pCVXZ és MP2/cc-pCVXZ ($X = 2,3,4$)] energiaszámítások a referencia szerkezeteken, (iii) harmonikus rezgési analízis a DSD-PBEP86-D2/cc-pVXZ módszerrel ($X = 2,3$), továbbá (iv) HDCPT2 számítások MP2/6-31G* szinten. A $\Delta E_{\text{HF},S}$, $\delta E_{\text{MP2},S}$, $\delta E_{\text{CCSD},S}$, $\delta E_{\text{CCSD(T)},S}$ és $\delta E_{\text{CV},S}$ járulékokat, valamint azok bizonytalanságait az alábbiak szerint közelítjük:

$$\Delta E_{\text{HF},S} = \Delta E_{\text{HF},S}^{(4,5)}, \quad (273)$$

$$\delta E_{\text{MP2},S} = \Delta E_{\text{MP2},S}^{(4,5)}, \quad (274)$$

$$\delta E_{\text{CCSD},S} = \delta E_{\text{CCSD},S}^{(3,4)}, \quad (275)$$

$$\delta E_{\text{CCSD(T)},S} = \delta E_{\text{CCSD(T)},S}^{(3,4)}, \quad (276)$$

$$\delta E_{\text{CV},S} = \delta E_{\text{CV},S}^{(3,4)}, \quad (277)$$

$$\mathcal{U}(\Delta E_{\text{HF},S}) = \left| \Delta E_{\text{HF},S}^{(4,5)} - \Delta E_{\text{HF},S}^{(3,4)} \right|, \quad (278)$$

$$\mathcal{U}(\delta E_{\text{MP2},S}) = \left| \delta E_{\text{MP2},S}^{(4,5)} - \delta E_{\text{MP2},S}^{(3,4)} \right|, \quad (279)$$

$$\mathcal{U}(\delta E_{\text{CCSD},S}) = \left| \delta E_{\text{CCSD},S}^{(3,4)} - \delta E_{\text{CCSD},S}^{[4]} \right|, \quad (280)$$

$$\mathcal{U}(\delta E_{\text{CCSD(T),S}}) = \left| \delta E_{\text{CCSD(T),S}}^{(3,4)} - \delta E_{\text{CCSD(T),S}}^{[4]} \right|, \quad (281)$$

$$\mathcal{U}(\delta E_{\text{CV,S}}) = \left| \delta E_{\text{CV,S}}^{(3,4)} - \delta E_{\text{CV,S}}^{[4]} \right|. \quad (282)$$

Ami a zérusponi korrekciót illeti, $\Delta E_{\text{ZPE,h,S}}$ -t és $\delta E_{\text{ZPE,a,S}}$ -t, illetve az ezekhez társított bizonytalanságokat a

$$\Delta E_{\text{ZPE,h,S}} = \Delta E_{\text{ZPE,h,S}}^{[3]}, \quad (283)$$

$$\delta E_{\text{ZPE,a,S}} = \delta E_{*,S} \quad (284)$$

$$\mathcal{U}(\Delta E_{\text{ZPE,h,S}}) = \left| \Delta E_{\text{ZPE,h,S}}^{[3]} - \Delta E_{\text{ZPE,h,S}}^{[2]} \right| \quad (285)$$

$$\mathcal{U}(\delta E_{\text{ZPE,a,S}}) = \left| \delta E_{*,S} \right| \quad (286)$$

formulákkal számítjuk, amelyben $\Delta E_{\text{ZPE,h,S}}^{[X]}$ a DSD-PBEP86-D2/cc-pVXZ funkcionál relatív harmonikus ZPE-je ($X = 2,3$), $\delta E_{*,S}$ pedig az MP2/6-31G*-gal számított relatív anharmonikus korrekciót jelöli. A T hőmérsékletű szabadentalpia termikus hozzájárulását a

$$\delta G_{c,S}(T) = \delta G_{c,S}^{[3]}(T) \quad (287)$$

összefüggéssel modellezzük, míg a becsült bizonytalanságot az

$$\mathcal{U}(\delta G_{c,S}(T)) = \alpha_0 \left| \delta G_{c,S}^{[3]}(T) \right| + \beta_0 \left| \delta G_{c,S}^{[3]}(T) - \delta G_{c,S}^{[2]}(T) \right| + \gamma_0 \quad (288)$$

hibaképlet adja, amelyekben $\delta G_{c,S}^{[X]}(T)$ a DSD-PBEP86-D2/cc-pVXZ ($X = 2,3$) harmonikus frekvenciákkal és geometriákkal megadott relatív termikus korrekció, valamint α_0 , β_0 és γ_0 ismert paraméterek^q. Azoknak a mennyiségeknek a bizonytalanságát, amelyek a fenti tényezők alkalmas összegzésével állnak elő, additíve értelmezzük:

$$\begin{aligned} \mathcal{U}(\Delta E_S) &= \mathcal{U}(\Delta E_{\text{HF,S}}) + \mathcal{U}(\delta E_{\text{MP2(fc),S}}) + \mathcal{U}(\delta E_{\text{CCSD(fc),S}}) + \\ &\quad \mathcal{U}(\delta E_{\text{CCSD(T)(fc),S}}) + \mathcal{U}(\delta E_{\text{CV,S}}), \end{aligned} \quad (289)$$

$$\mathcal{U}(\Delta G_S(0)) = \mathcal{U}(\Delta E_S) + \mathcal{U}(\Delta E_{\text{ZPE,h,S}}) + \mathcal{U}(\Delta E_{\text{ZPE,a,S}}), \quad (290)$$

$$\mathcal{U}(\Delta G_S(T)) = \mathcal{U}(\Delta G_S(0)) + \mathcal{U}(\delta G_{c,S}(T)), \quad (291)$$

ahol $\Delta G_S(0) = \Delta E_S + \Delta E_{\text{ZPE,h,S}} + \Delta E_{\text{ZPE,a,S}}$ az $\mathcal{S}$ szerkezet relatív szabadentalpiája 0 K-en. Az $\mathcal{R} = \mathcal{S}_1 \rightarrow \mathcal{S}_2$ reakció $\Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}}$, $\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(0)$ és $\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(T)$ értékeit a (273)-(291)-es összefüggéseknek megfelelő egyenletekkel modellezhetjük, ahol a ΔQ_S és a δQ_S mennyi-

^q Az α_0 , β_0 és γ_0 paramétereket a CCSD(T)(full)/cc-pVXZ ($X = 2,3$) elméleti szintre vonatkozó 298 K-es relatív termikus korrekciók alapján 0.03-nak, 1.25-nek és 25 cal mol⁻¹-nek választottuk (ld. **4. táblázat**).

ségek helyére az analóg $\Delta^\ddagger Q_{\mathcal{R}}$ és $\delta^\ddagger Q_{\mathcal{R}}$ paraméterek kerülnek. A $k_{\mathcal{R}}(T)$ sebességi együtthatót, amelyet (113)-ból nyerünk, a Gauss-féle hibaterjedésből adódó

$$\mathcal{U}(k_{\mathcal{R}}(T)) = \frac{k_{\mathcal{R}}(T)}{N_A k_B T} \mathcal{U}(\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}}(T)) \quad (292)$$

bizonytalansággal látjuk el.

Hogy az FPA_{na} procedúra pontosságát ellenőrizzük, a felállított modellel kiszámítottuk az *n*-bután (t, g[±]) és az *n*-pentán (tt, tg[±], g[±]g[±], g[±]x[±]) konformerek 0 K-es relatív szabadentalpiáinak hozzájárulásait. Az analízis eredményét a **3. táblázatban** összegeztük.

$\mathcal{S}^c$	X	$\Delta E_{\text{HF},\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{MP2},\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{CCSD},\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{CCSD}(\text{T}),\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{CV},\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{ZPE,h},\mathcal{S}}^{[X]}$	$\delta E_{\text{ZPE,a},\mathcal{S}}$
g [±] (<i>n</i> -bután)	2	1152	−492	86	−46	4	85	−
	3	1128	−566	91	−65	2	106	−
	4	1136	−558	94	−67	2	−	−
	5	1137	−566	−	−	−	−	−
	best ^d	1137	−575	96	−68	3	106	−4 ^f
	unc ^e	0	23	2	1	1	21	4
tg [±] (<i>n</i> -pentán)	2	1186	−577	104	−58	1	90	−
	3	1184	−635	109	−75	1	106	−
	4	1194	−626	115	−77	3	−	−
	5	1195	−632	−	−	−	−	−
	best	1195	−638	118	−78	4	106	−3
	unc	0	19	3	1	1	16	3
g [±] g [±] (<i>n</i> -pentán)	2	2368	−1399	297	−127	4	279	−
	3	2359	−1580	312	−174	−3	314	−
	4	2378	−1574	326	−181	−1	−	−
	5	2381	−1586	−	−	−	−	−
	best	2381	−1598	337	−186	1	314	−17
	unc	1	28	11	5	2	35	17
g [±] x [±] (<i>n</i> -pentán)	2	4335	−1286	156	−134	15	233	−
	3	4271	−1488	175	−191	17	298	−
	4	4289	−1477	191	−197	22	−	−
	5	4291	−1478	−	−	−	−	−
	best	4292	−1479	202	−202	26	298	−31
	unc	1	9	11	5	4	65	31

3. táblázat: Az *n*-bután és az *n*-pentán konformerek 0 K-es relatív szabadentalpiáinak járuléklai a cc-p(C)VXZ bázison számítva^{a,b}

^aMinden járulékot cal mol^{−1} egységben tüntettünk fel. ^bAz alkalmazott számítási módszereket a főszövegben foglaltuk össze. ^cAz első oszlopban az *n*-bután és az *n*-pentán konformerek torziós szekvenciái szerepelnek.

^{d,e}A best és unc sorok az egyes hozzájárulások legjobb becslését, illetve annak bizonytalanságát tartalmazzák.

^fEbben az oszlopban az MP2/6-31G* elméleti szinten számított anharmonikus korrekciók találhatók.

Ahogy az más rendszerek esetében is megfigyelhető, a relatív HF energiák gördülékenyen konvergálnak a $\pm 1 \text{ cal mol}^{-1}$ -en belüli a CBS határhoz. Ugyanez állapítható meg az extrapolált CCSD, CCSD(T) és CV energiatagokról is, amelyek maximális pontatlansága rendre ± 11 , ± 5 és $\pm 4 \text{ cal mol}^{-1}$. Az MP2 inkrementumokban kisebb fluktuációk jelennek meg, amelyek a CBS értékekre nagyobb bizonytalanságokat eredményeznek. Noha az MP2 járulékok extrapolációjának pontosságát a rendkívül drága hatszoros zéta bázisú [259] számítások megnövelnék, a relatív szabadentalpiák teljes bizonytalanságát nem csökkentenék számottevően, ezért az MP2/cc-pV6Z energiát figyelmen kívül hagytuk az FPA_{na} modellben. Ugyanígy tehetnénk a nem igazán jelentős CV korrekcióval is, de annak csekély számításigénye az FPA_{na} procedura költségének szempontjából nem jelent érzékelhető terhet.

A **4. táblázatban** a jelen dolgozat, illetve a referenciatanulmányok [23,24] eredményeit összegeztük az *n*-bután és az *n*-pentán ΔG_s (298 K) értékeire és azok járulékaikra vonatkozóan. Láthatjuk, hogy a jelen és a korábbi modellek relatív energiái nagyszerű összhangban vannak: a becslések eltérései egyetlen szpécieszre sem érik el a 40 cal mol^{-1} -t. A ΔE_s értékek bizonytalanságai tekintetében az FPA_{na} eljárás – az MP2 járulékok nagyobb pontatlanságának köszönhetően – talán valamivel nagyobb hibával terheltek. Hasonlóan jó egyezést tapasztalhatunk a relatív harmonikus ZPE-k és a termikus hozzájárulások kapcsán is, amelyek a relatív energiákkal közel azonos nagyságrendben vannak: a referenciaadatoktól [23,24] való legnagyobb abszolút eltérések 56 és 25 cal mol^{-1} -nak adódnak. Annak ellenére, hogy a Ref. [23]-ban bevezetett termokémiai modell és az FPA_{na} protokoll az anharmonikus effektusokat viszonylag alacsony (MP2/6-31G*) elméleti szinten veszi figyelembe, a kérdéses módszer meglehetősen pontos predikcióval szolgál az *n*-pentán konformerek anharmonikus korrekcióira nézve is. A referenciaértékek [23,24] tükrében a 298 K-es relatív szabadentalpiák ugyancsak megbízhatónak bizonyultak, lehetővé téve az általunk fejlesztett modell biztonságos alkalmazását az *n*-bután és az *n*-pentán interkonverziós paramétereinek meghatározására. Sőt, az elért eredmények nagyfokú pontosságából kifolyólag joggal várhatjuk, hogy az FPA_{na} eljárás hosszabb szénláncú *n*-alkánok konformációs sajátosságainak termokémiai és kinetikai modellezésében is jól fog teljesíteni.

		$S = g^{\pm} (n\text{-bután})$	$S = tg^{\pm} (n\text{-pentán})$	$S = g^{\pm}g^{\pm} (n\text{-pentán})$	$S = g^{\pm}x^{\mp} (n\text{-pentán})$
Jelen munka	ΔE_S	593(27)	601(24)	935(47)	2839(30)
	$\Delta E_{ZPE,h,S}$	106(21)	106(16)	314(35)	298(65)
	$\delta E_{ZPE,a,S}$	−4(4)	−3(3)	−17(17)	−31(31)
	$\delta G_{c,S} (298 \text{ K})$	−9(31)	−423(39)	214(62)	−197(97)
	$\Delta G_S (298 \text{ K})$	683(82)	277(81)	1445(159)	2883(219)
Refs. [23,24]	ΔE_S^e	599(2)	605(8)	923(19)	2801(42)
	$\Delta E_{ZPE,h,S}$	88(1)	102(6)	319(47)	242(46)
	$\delta E_{ZPE,a,S}$	−4(4)	−6(6)	−45(23)	−28(28)
	$\delta G_{c,S} (298 \text{ K})$	−34(18) ^{c,d}	−400(22) ^{c,d}	232(54) ^{c,d}	−176(94) ^{c,d}
	$\Delta G_S (298 \text{ K})^e$	649(25) ^f	301(42) ^f	1429(143) ^f	2839(210) ^f

4. táblázat: Az *n*-bután és az *n*-pentán konformerek 298 K-es relatív szabadentalpiáinak járuléka az FPA_{na} protokoll és a korábbi FPA modellek [23,24] alapján^{a,b}

^aA mennyiségeket (és a zárójeles bizonytalanságokat) cal mol^{−1} egységben adtuk meg. ^bA Refs. [23,24]-ben alkalmazott módszerek az idézett tanulmányokban megtalálhatók. ^cEzeket az értékeket a Refs. [23,24]-ből származó CCSD(T)(full)/cc-pVTZ paraméterekkel határoztuk meg. ^dA hőmérsékleti korrekció bizonytalanságát a CCSD(T)(full)/cc-pVDZ és a CCSD(T)(full)/cc-pVTZ szinten előállított hőmérsékleti korrekciók előjel nélküli különbségeként értelmeztük. ^eA relatív energiák és szabadentalpiák becslése során a Refs. [23,24]-ben szereplő további tényezőket (DBOC korrekció, post-CCSD(T)- és relativisztikus hatások, gátolt rotor járulékok) elhanyagoltuk. ^fA Refs. [23,24] alapján előállított 298 K-es relatív szabadentalpiák bizonytalanságát az egyedi hozzájárulások összegének vettük.

5.4.3. Legjobb becslések az *n*-bután és az *n*-pentán interkonverziós paramétereire

Miután az *n*-bután és az *n*-pentán konformerek FPA_{na} modellel becsült relatív szabadentalpiái az irodalomból ismert, precíz referenciaértékek viszonylatában igen pontosnak bizonyultak, az említett protokoll közreműködésével a két molekula interkonverziós paramétereinek előállítását is megkísérelhetjük. Az FPA_{na} modellel nyert legjobb becsléseket az **5. és 6. táblázatban** foglaltuk össze, amelyekben a következő jelöléseket vezettük be:

$$\begin{aligned}
 \mathcal{R}_{b,1} &= t \left[\rightarrow \xi^{\pm} \right] \rightarrow g^{\pm} \\
 \mathcal{R}_{b,2} &= g^{\pm} \left[\rightarrow \xi^{\pm} \right] \rightarrow t \\
 \mathcal{R}_{b,3} &= g^{\pm} \left[\rightarrow \tau \right] \rightarrow g^{\pm},
 \end{aligned} \tag{293}$$

$$\begin{aligned}
\mathcal{R}_{p,1} &= tt \left[\rightarrow t\xi^\pm \right] \rightarrow tg^\pm & \mathcal{R}_{p,2} &= tg^\pm \left[\rightarrow t\xi^\pm \right] \rightarrow tt \\
\mathcal{R}_{p,3} &= tg^\pm \left[\rightarrow g^\pm \xi^\pm \right] \rightarrow g^\pm g^\pm & \mathcal{R}_{p,4} &= g^\pm g^\pm \left[\rightarrow g^\pm \xi^\pm \right] \rightarrow tg^\pm \\
\mathcal{R}_{p,5} &= g^\pm g^\pm \left[\rightarrow x^\pm \tau \right] \rightarrow g^\pm x^\mp & \mathcal{R}_{p,6} &= g^\pm x^\mp \left[\rightarrow x^\pm \tau \right] \rightarrow g^\pm g^\pm \\
\mathcal{R}_{p,7} &= tg^\pm \left[\rightarrow g^\pm \xi^\mp \right] \rightarrow g^\pm x^\mp & \mathcal{R}_{p,8} &= g^\pm x^\mp \left[\rightarrow g^\pm \xi^\mp \right] \rightarrow tg^\pm \\
\mathcal{R}_{p,9} &= g^\pm x^\mp \left[\rightarrow \gamma^\pm \gamma^\mp \right] \rightarrow g^\pm x^\mp & \mathcal{R}_{p,10} &= tg^\pm \left[\rightarrow t\tau \right] \rightarrow tg^\pm.
\end{aligned} \tag{294}$$

$\mathcal{R}$	$\Delta^\ddagger E_{\text{HF},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger E_{\text{MP2},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger E_{\text{CCSD},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger E_{\text{CCSD(T)},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger E_{\text{CV},\mathcal{R}}$	$\Delta^\ddagger E_{\text{ZPE,h},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger E_{\text{ZPE,a},\mathcal{R}}$	$\delta^\ddagger G_{c,\mathcal{R}} (298 \text{ K})$
$\mathcal{R}_{b,1}$	3665(1)	-238(19)	-78(5)	-52(2)	34(3)	32(49)	-16(16)	554(63)
$\mathcal{R}_{b,2}$	2528(1)	337(42)	-174(3)	16(1)	31(3)	-74(28)	-12(12)	564(58)
$\mathcal{R}_{b,3}$	5296(3)	-278(24)	-156(9)	-64(8)	42(3)	91(29)	-15(15)	583(60)
$\mathcal{R}_{p,1}$	3515(1)	-308(18)	-52(5)	-60(2)	29(2)	15(44)	-24(24)	212(50)
$\mathcal{R}_{p,2}$	2320(1)	330(37)	-170(1)	18(1)	26(2)	-91(28)	-21(21)	635(62)
$\mathcal{R}_{p,3}$	3332(0)	-348(24)	-18(6)	-65(3)	29(3)	23(49)	-21(21)	784(84)
$\mathcal{R}_{p,4}$	2146(1)	612(33)	-236(1)	43(1)	32(2)	-185(31)	-8(8)	147(35)
$\mathcal{R}_{p,5}$	6617(1)	-186(33)	-233(11)	-92(6)	56(4)	-31(67)	-21(21)	76(36)
$\mathcal{R}_{p,6}$	4707(2)	-305(14)	-99(9)	-76(6)	31(2)	-15(37)	-7(7)	487(66)
$\mathcal{R}_{p,7}$	3402(1)	-589(16)	37(7)	-93(3)	27(3)	50(55)	-25(25)	826(90)
$\mathcal{R}_{p,8}$	305(2)	252(6)	-47(1)	30(0)	4(0)	-143(5)	3(3)	600(69)
$\mathcal{R}_{p,9}$	124(0)	371(1)	-111(3)	34(2)	5(0)	-195(16)	-16(16)	470(80)
$\mathcal{R}_{p,10}$	5324(5)	-395(27)	-123(11)	-84(9)	41(4)	84(27)	-18(18)	668(69)

5. táblázat: Legjobb becslések az (egyedi) n -bután és az n -pentán konformerek gázfázisú interkonverziós aktiválási szabadentalpiáinak hozzájárulásaira (cal mol^{-1}) 298 K hőmérsékleten.

$\mathcal{R}$	$\Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}} / \text{cal mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}} (0) / \text{cal mol}^{-1}$	$\Delta^\ddagger G_{\mathcal{R}} (298 \text{ K}) / \text{cal mol}^{-1}$	$k_{\mathcal{R}} (298 \text{ K}) / \text{s}^{-1}$
$\mathcal{R}_{b,1}$	3331(30)	3347(95)	3901(158)	$103(7) \times 10^7$
$\mathcal{R}_{b,2}$	2738(50)	2652(90)	3216(148)	$33(2) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{b,3}$	4840(47)	4916(91)	5499(151)	$69(4) \times 10^6$
$\mathcal{R}_{p,1}$	3124(28)	3115(96)	3327(146)	$27(2) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{p,2}$	2524(42)	2412(91)	3047(153)	$44(3) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{p,3}$	2930(36)	2932(106)	3716(190)	$14(1) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{p,4}$	2597(38)	2404(77)	2551(112)	$101(5) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{p,5}$	6162(55)	6110(143)	6186(179)	$22(2) \times 10^6$
$\mathcal{R}_{p,6}$	4258(33)	4236(77)	4723(143)	$26(1) \times 10^7$
$\mathcal{R}_{p,7}$	2784(30)	2809(110)	3635(200)	$16(1) \times 10^8$
$\mathcal{R}_{p,8}$	544(9)	404(17)	1004(86)	$137(5) \times 10^9$
$\mathcal{R}_{p,9}$	423(6)	212(38)	682(118)	$24(1) \times 10^{10}$
$\mathcal{R}_{p,10}$	4763(56)	4829(101)	5497(170)	$69(5) \times 10^6$

6. táblázat: Legjobb becslések az (egyedi) n -bután és az n -pentán konformerek gázfázisú interkonverziós paramétereire (aktiválási energiagátak, 0 és 298 K-es aktiválási energiák, sebességi együtthatók)

A **6. táblázatból** kiderül, hogy az FPA_{na} protokoll konzisztens interkonverziós paramétereket szolgáltat: az aktiválási energiáinak, illetve a 0 és a 298 K-es aktiválási szabadentalpiák legnagyobb bizonytalanságára csupán ± 56 , ± 143 és ± 200 cal mol⁻¹ adódik. Hasonló mértékű stabilitás figyelhető meg a sebességi együtthatók pontatlanságában is, amely egyetlen reakcióra sem nagyobb 10%-nál.

Szemügyre véve az aktiválási szabadentalpiák hozzájárulásait (**5. táblázat**), felfedezhetjük, hogy a $\Delta^\ddagger E_{\text{HF},\mathcal{R}}$, $\delta^\ddagger E_{\text{CCSD},\mathcal{R}}$, $\delta^\ddagger E_{\text{CCSD(T)},\mathcal{R}}$ és a $\delta^\ddagger E_{\text{CV},\mathcal{R}}$ tényezők néhány cal mol⁻¹ bizonytalansággal rendelkeznek, ezzel szemben a további tagok nagyobb pontatlansággal bírnak, ami a ± 90 cal mol⁻¹ maximális bizonytalanságú termikus járulékra különösen igaz. Érdeemes megfigyelni, hogy míg az anharmonikus korrekciók az egyes folyamatokban közel azonosak, addig a harmonikus aktiválási ZPE-k szélesebb skálán mozognak. A CV hatás az interkonverziós paraméterek esetében sem domináns: a több ezer cal mol⁻¹-es becsült értékek mellett szinte teljesen elenyészik. A termikus korrekciók értékei egy-két kivételtől eltekintve stabilan 500-600 cal mol⁻¹ körüliek, ami a szpécieszek relatív entrópiáiban mutatkozó hasonlóságnak (≈ 2 cal mol⁻¹ K⁻¹ a konformerekre, valamint ≈ 3 cal mol⁻¹ K⁻¹ az átmeneti állapotokra) tudható be. Érdekes észrevenni azt is, hogy az alacsonyabb aktiválási gátak hozzájárulásai azonos nagyságrendbe esnek, szemben a nagyobb aktiválási energiákkal, amelyekben az elektronkorrelációs effektusok eltörpülnek a $\Delta^\ddagger E_{\text{HF},\mathcal{R}}$ tényező mellett.

A **6. táblázatot** kinetikai szempontból szemlélve kijelenthetjük, hogy a tanulmányozott átalakulások relatíve kicsiny (< 7 kcal mol⁻¹) aktiválási energiával jellemezhetők, ami nem meglepő, ugyanis a konformerekben kizárólag a torziós rezgések gerjesztődnek. Bár a sebességi együtthatók az elmondottakkal összhangban igen nagyok ($\approx 10^7$ s⁻¹), azok közel öt nagyságrendet fednek le, utalva arra, hogy egyes folyamatok kedvezőbbek, míg mások kevésbé kedvezőek a vizsgált interkonverziós hálózatokban. Amint az várható volt, az $x^\mp$ és a $g^\pm$ szögek cseréje, amelynek során $\pm 195^\circ$ -os torziósszög-változás valósul meg, a leglassabb reakciólépés. Ezzel ellentétben a $g^\pm x^\mp \rightarrow g^\pm x^\mp$ interkonverzió tűnik a leggyorsabbnak, amely tény a reaktáns ($g^\pm x^\mp$) és az átmeneti állapot ($\gamma^\pm \gamma^\mp$) szerkezeti hasonlatosságának tulajdonítható. A **6. táblázatból** az is kiderül, hogy

$$\Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{b,1}} \approx \Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{p,1}} \approx \Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{p,3}} \quad (295)$$

$$\Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{b,2}} \approx \Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{p,2}} \approx \Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{p,4}}, \quad (296)$$

$$\Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{b,3}} \approx \Delta^\ddagger E_{\mathcal{R}_{p,10}}, \quad (297)$$

vagyis a $t \leftrightarrow g^{\pm}$ helyettesítés végrehajtásához szükséges energiát a szomszédos gerinc torziós szög kevésbé befolyásolja. Ez a megállapítás, ugyan kisebb mértékben, de igaz a megfelelő aktiválási szabadentalpiákra és sebességi együtthatókra is. Fel kell hívnunk a figyelmet arra is, hogy τ , $\tau\tau$ és $\gamma^{\pm}\gamma^{\mp}$ izomorf konformereket kötnek össze, így a $k_{\mathcal{R}_{b,3}}$, $k_{\mathcal{R}_{p,9}}$ és a $k_{\mathcal{R}_{p,10}}$ együtthatók az egyedi konformerek koncentrációfüggvényeiből nem becsülhetők.

5.4.4. Az FPA_{na} eljárás legjobb becslései a korábbi modellek eredményeinek tükrében

Tekintve, hogy az *n*-bután és az *n*-pentán konformerek relatív energiáit nemrégiben részletes analízisnek vetették alá [23,24], itt csupán a korábbi tanulmányokban közölt aktiválási energiagátakat (7. és 8. táblázat) gyűjtöttük össze. (Az interkonverziós sebességi együtthatókra sem kísérleti, sem elméleti adatokat nem találtunk az irodalomban.)

	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{b,1}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{b,3}$	Módszer	Forrás
$\Delta^{\ddagger} E_{\mathcal{R}}$	3720	5400	empírikus	[123]
	3620	3277		[126]
	3320	5210	MP3/6-311G**//MP2/6-31G	[124]
	3400	5380	MP3/6-31+G*//MP2/6-31G*	[125]
	3539	5196	CBS/Q	[127]
	3294	5196	Gaussian-2	
	3310	4890	CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(2df,p)	[128]
	3307	4876	CCSD(T)/CBS//CISD/DZP	[129]
	3246	4833	B3LYP/6-311G**//B3LYP/6-311G**	[131]
	3303	–	MP2:CC//MP2/cc-pVDZ	[132]
	3428	–	MP2/cc-pVQZ//MP2/cc-pVDZ	
	3356	–	C27r//MP2/cc-pVDZ	
	3345	–	C27//MP2/cc-pVDZ	
	3880	–	AMBER99//MP2/cc-pVDZ	
	3643	5329	MP2/cc-pVDZ//MP2/6-311G(d,p)	[135]
	3517	5125	CCSD(T)/cc-pVDZ//MP2/6-311G(d,p)	
	3430	5036	MP2/cc-pVQZ//MP2/6-311G(d,p)	
	3303	4832	MP2:CC//MP2/6-311G(d,p)	
	3100	4600	DFT (potenciálfüggvény-illesztés)	[137]
	3440	5100	MP2/6-31G*//MP2/6-31G*	[143]
	3331(30)	4840(47)	FPA _{na}	jelen munka
$\Delta^{\ddagger} G_{\mathcal{R}}(298\text{ K})$	4080	5820	CBS/Q	[127]
	3830	5820	Gaussian-2	
	3971	5450	CCSD(T)/cc-pVTZ//MP2/6-311G(2df,p)	[128]
	3901(158)	5499(151)	FPA _{na}	jelen munka

7. táblázat: Az *n*-bután gázfázisú interkonverziós reakcióinak aktiválási energiagátjai és 298 K-es aktiválási szabadentalpiái az FPA_{na} és a korábbi modellek alapján, cal mol⁻¹ egységekben megadva. Az alkalmazott módszerek a hivatkozott forrásokban megtalálhatók.

	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,1}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,3}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,5}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,7}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,9}$	$\mathcal{R} = \mathcal{R}_{p,10}$	Módszer	Forrás
$\Delta^{\ddagger}E_{\mathcal{R}}$	3396	3185	6859	3093	362	5329	MP2/6-31G*// MP2/6-31G*	[96]
	3106	2898	6138	2769	407	4800	CCSD(T)/cc-pVTZ// cCCSD(T)/cc-pVTZ	[97]
	3106	2899	6140	2770	406	4800	CCSD(T)/cc-pVTZ// cSCS-MP2/cc-pVTZ	
	3100	2892	6096	2754	421	4740	CCSD(T)-F12/cc-pVDZ- F12//cSCS-MP2/cc-pVTZ	
	3098	2893	6119	2752	423	4740	CCSD(T)-F12/cc-pVTZ- F12//cSCS-MP2/cc-pVTZ	
	3098	2894	6118	2751	426	4739	CCSD(T)-F12/cc-pVTZ- F12//cCCSD(T)/cc-pVTZ	
	3200	2892	–	2764	–	–	MP2:CC// MP2/cc-pVDZ	[132]
	3213	2971	–	2819	–	–	MP2/cc-pVQZ// /MP2/cc-pVDZ	
	2946	2935	–	2965	–	–	C27r// MP2/cc-pVDZ	
	3329	3407	–	3297	–	–	C27// MP2/cc-pVDZ	
	3910	3845	–	3636	–	–	AMBER99// MP2/cc-pVDZ	
	3124(28)	2930(36)	6162(55)	2784(30)	423(6)	4763(56)	FPA _{na}	jelen munka
$\Delta^{\ddagger}G_{\mathcal{R}}(0)$	3402	3190	6783	3124	187	5382	MP2/6-31G*// MP2/6-31G*	[96]
	3115(96)	2932(106)	6110(143)	2809(110)	212(38)	4829(101)	FPA _{na}	jelen munka

8. táblázat: Az *n*-pentán gázfázisú interkonverziós reakcióinak aktiválási energiagátjai és 0 K-es aktiválási szabadentalpiái az FPA_{na} és a korábbi modellek alapján, cal mol⁻¹ egységekben megadva. Az alkalmazott módszerek a hivatkozott forrásokban megtalálhatók. A vastagon szedett „c” a megkötéses („constrained”) geometriák használatára utal az utolsó előtti oszlopban.

A 7. táblázat, amelyben az *n*-bután különböző módszerekkel számított interkonverziós aktiválási energiáit és 298 K-es aktiválási szabadentalpiáit foglaltuk össze, jól mutatja, hogy a $t \rightarrow g^{\pm}$ átalakulás kinetikai paraméterei között szignifikánsan kisebbek az eltérések (± 400 cal mol⁻¹), mint amekkora különbségek a $g^{\pm} \rightarrow g^{\pm}$ folyamat esetében jelentkeznek (± 1000 cal mol⁻¹). Ugyanebben a táblázatban találunk empirikus értékeket is, amelyeket az *n*-alkánok képződési entalpiáira épülő egyszerű modellek [123] alapján és az *n*-bután torziós átmeneteire [126] hagyatkozva becsültek. Sajnos a Ref. [126]-ból származó $g^{\pm} \rightarrow g^{\pm}$ aktiválási gátmagasságot egyetlen számítási eredmény sem tudta megerősíteni, ami egyes tanulmányok [127,137] szerint a kiértékelés során használt potenciálfüggvény-illesztési technika pontatlanságával magyarázható.

Ahogy azt a referencia geometriák minősége, az alkalmazott bázis(ok) nagysága és a *single-point* energiaszámítások elméleti szintje is jelzi, a **7. és a 8. táblázatban** felsorolt számítási procedúrák között az FPA_{na} protokoll tartalmazza a legkifinomultabb kvantum-kémiai eszközöket, így a jelen modell eredményei referenciaként szolgálnak a korábbi adatok pontosságának értékelésében. A **7. táblázatban** megfigyelhetjük, hogy bizonyos közlemények, úgymint Ref. [124], jó közelítést nyújtanak a $t \rightarrow g^+$ reakció aktiválási energiagátjára, ellenben a $g^+ \rightarrow g^+$ interkonverziós aktiválási energiát nem képesek korrektül előre jelezni. Lényeges azt is észrevennünk, hogy azokban az esetekben, amikor az adott becslés különösen közel ($\pm 100 \text{ cal mol}^{-1}$ -en belül) van az FPA_{na} megfelelőjéhez, az elektronkorrelációt relatíve magas szinten modellezték a vonatkozó számításokban. Szemrevételezve a $\Delta^\ddagger G_R(298 \text{ K})$ értékeket, feltűnhet, hogy míg Ref. [128]-cal nagyobb összhang mutatkozik, addig Ref. [127] adataival szemben élelkebb eltérések adódnak, amely utóbbi megfigyelés hátterében a Ref. [127]-ben számba vett gátolt rotáció hatása állhat.

A **8. táblázatból** kitűnik, hogy az *n*-pentán interkonverziós paramétereire sem kísérleti, sem pedig empirikus értékek nem állnak rendelkezésünkre. A legnagyobb mértékű hasonlóság az FPA_{na} modell és Ref. [97] eredményei között fedezhető fel: az abszolút eltérések igen közel esnek a jelen protokoll által becsült bizonytalanságokhoz. Jó becslést ad az interkonverziós energiagátakra az MP2:CC eljárás [132] is, amely a teljes elektronenergiát az MP2/cc-pVQZ, az MP2/cc-pVDZ, és a CCSD(T)/cc-pVDZ energiák kombinációjaként állítja elő. Ezzel ellentétben aránylag nagy pontatlanság észlelhető az olcsó molekulamechanikai számítások [132] részéről, amelyek akár $\pm 1000 \text{ cal mol}^{-1}$ -es eltéréseket is eredményeznek. Bár a Ref. [132]-ben bemutatott számítások szabotosságát nem befolyásolja, megjegyezzük, hogy a szerzők a g^+x^- konformert g^+g^- -szal jelölték, ami helytelen, ugyanis g^+x^- második gerinc torziós szöge $\approx -95^\circ$, nem pedig $\approx -60^\circ$. A **8. táblázatban** feltüntetett adatokból azt a következtetést is levonhatjuk, hogy az MP2/6-31G* eljárás felülbecsüli az elektronkorreláció hatását, amely probléma mind az aktiválási gátmagasságokban, mind pedig a 0 K-es aktiválási szabadentalpiákban felbukkan.

Hangsúlyoznunk kell, hogy ez az értékelés a referencia szerkezetek és a *single-point* energiaszámítások *együttes* pontosságára vonatkozik. Egy még kiterjedtebb elemzésben érdemes lenne az egyes kvantumkémiai módszereket azonos elméleti szinten optimalizált geometriákon is összehasonlítani, ilyen irányú vizsgálatokat azonban nem végeztünk.

5.4.5. Az FPA_{na} modellel számított kinetikai adatok stabilitása

Miután az FPA_{na} protokoll az irodalomban szereplő termokémiai modellekkel szemben is kiállta a próbát, azt kell még felmérnünk, hogy a becsült kinetikai paraméterek bizonytalanságai milyen mértékben terjednek tovább a szpécieszek időfüggő koncentrációinak értékeire. Mindazonáltal, meggyőződve a mögöttes matematikai probléma összetettségéről, a tesztelés során analitikus hibaformulák helyett az egyszerűbben kivitelezhető, globálisan is alkalmazható ún. *Monte-Carlo bizonytalanság analízisre* [303] hagyatkoztunk.

Mivel az *n*-bután és az *n*-pentán, mint anyagi halmazok, konformerek nehezen felbontható elegyét képezik, olyan kísérleti berendezést készíteni, amely rögzített hőmérsékleten és nyomáson nemegyensúlyi konformereloszlást hoz létre, nem tűnik egyszerű feladatnak. A fennálló probléma elegáns megoldását a 4.5-ös fejezetben bemutatott kettős rezonancia módszerek jelenthetik, amelyek révén az egyes konformerek szelektíven gerjeszthetők, előidézve ezáltal a rendszer egyensúlyi összetételének perturbációját.

Tekintsük elsőként az *n*-bután interkonverziós hálózatát, amelyben az $A_1 = t$, illetve az $A_2 = g^\pm$ szpécieszek (293) szerint reagálnak a **6. táblázatban** szereplő $k_i = k_{\mathcal{R}_{b,i}}$ együthetők mellett ($i \in \mathbb{Z}_3^+$). Minthogy a $g^\pm \rightarrow g^\pm$ reakció sebessége sztöchiometriai okokból eltűnik az anyagmérlegekből, a kérdéses hálózat kinetikai differenciálegyenlet-rendszere a (141)-es alakban írható fel. Szimulációink során a $\mathbf{c}_0 = \{c_{\infty,1} - \pi_b, c_{\infty,2} + \pi_b\}^T$ kezdeti feltételt választottuk, ahol $\pi_b = 0.2c_{\infty,1}$ a perturbáció mértéke, a $c_{\infty,1}$ és a $c_{\infty,2}$ egyensúlyi koncentrációkra pedig adott (298 K) hőmérsékleten az alábbi összefüggések érvényesek:

$$\frac{c_{\infty,2}}{c_{\infty,1}} = \frac{k_1}{k_2}, \quad (298)$$

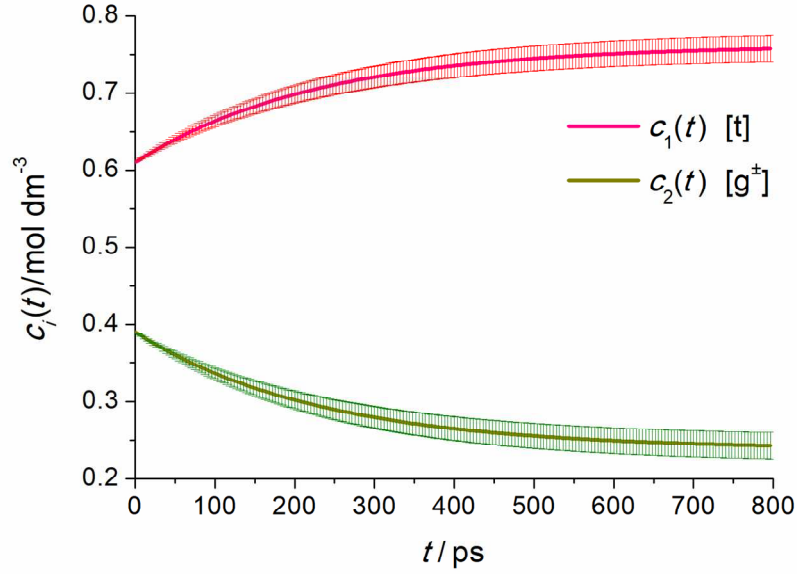
$$c_{\text{tot}} = c_{\infty,1} + c_{\infty,2}, \quad (299)$$

feltéve, hogy $c_{\text{tot}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ az *n*-bután teljes koncentrációját jelenti a rendszerben. Egyszerű algebrai átalakításokat követően az alábbi egyensúlyi koncentrációkat kapjuk:

$$c_{\infty,1} = \frac{k_2 c_{\text{tot}}}{k_1 + k_2}, \quad (300)$$

$$c_{\infty,2} = c_{\text{tot}} - c_{\infty,1}, \quad (301)$$

amelyekből behelyettesítéssel a $c_{0,1} = 0.61 \text{ mol dm}^{-3}$ és a $c_{0,2} = 0.39 \text{ mol dm}^{-3}$ kezdeti koncentrációkhoz jutunk. A $\mathbf{c}_0$ kezdeti állapotból indított szimulációk eredményeit, amelyeket az `frcn_lrr` program futtatásával nyertünk, a **17. ábrán** grafikusán is megjelenítettük.



17. ábra: Az *n*-bután konformerek koncentrációi az idő függvényében hibasávokkal ellátva

A **17. ábrán** látható hibasávokat Monte-Carlo bizonytalanságanalízissel állapítottuk meg, amelynek során (i) a k_i paraméterekre 1000 alkalommal Gauss-eloszlású, nulla várható értékű, $\mathcal{U}(k_i)$ szórású hibát helyeztünk ($i \in \mathbb{Z}_2^+$), (ii) az így kapott sebességi együtthatókkal rögzített $\mathbf{c}_0$ vektor mellett 1000 szimulációt hajtottunk végre, majd (iii) kiszámítottuk a szpécieszek koncentrációinak szórásait az egyes mintavételi pontokban, amelyeket a koncentrációk bizonytalanságaként értelmezünk. Az anyagmérlegek alapján kézenfekvő, hogy $c_1(t)$ és $c_2(t)$ becsült bizonytalanságai bármely t időpillanatban páronként azonosak, miként arra a **17. ábrán** is felfigyelhettünk. Erről az ábráról azt is leolvashatjuk, hogy a Monte-Carlo bizonytalanságok egészen az egyensúlyig növekvő tendenciát követnek, végül pedig $\pm 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ környékén állandósulnak. Ez az érték még a kisebb mennyiségű $g^\pm$ konformer egyensúlyi koncentrációjára nézve is csak mintegy 7% -nak felel meg.

Ugyanezt a protokollt alkalmaztuk az *n*-pentán interkonverziós modelljére is, ahol az $A_1 = tt$, $A_2 = tg^\pm$, $A_3 = g^\pm g^\pm$ és a $A_4 = g^\pm x^\pm$ szpécieszek között az $\mathcal{R}_{p,i}$ ($i \in \mathbb{Z}_{10}^+$) folyamatok zajlanak le. Bevezetve a $k_i = k_{\mathcal{R}_{p,i}}$ jelölést ($i \in \mathbb{Z}_{10}^+$), a hálózathoz rendelt $\mathbf{F}$ együttható mátrixot a (294)-es egyenlet alapján ekképp írhatjuk:

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} -k_1 & k_2 & 0 & 0 \\ k_1 & -(k_2 + k_3 + k_7) & k_4 & k_8 \\ 0 & k_3 & -(k_4 + k_5) & k_6 \\ 0 & k_7 & k_5 & -(k_6 + k_8) \end{pmatrix}, \quad (302)$$

amelyben a k_9 és a k_{10} együtthatók a sztöchiometriai viszonyok miatt nem jelennek meg.

A (294) alatti definiált hálózat sebességi együtthatóinak Monte-Carlo bizonytalanság analízisét a $\mathbf{c}_0 = \{c_{\infty,1} - \pi_p, c_{\infty,2} + \pi_p, c_{\infty,3}, c_{\infty,4}\}^T$ kezdeti feltétel mellett vesszük véghez, amelyben

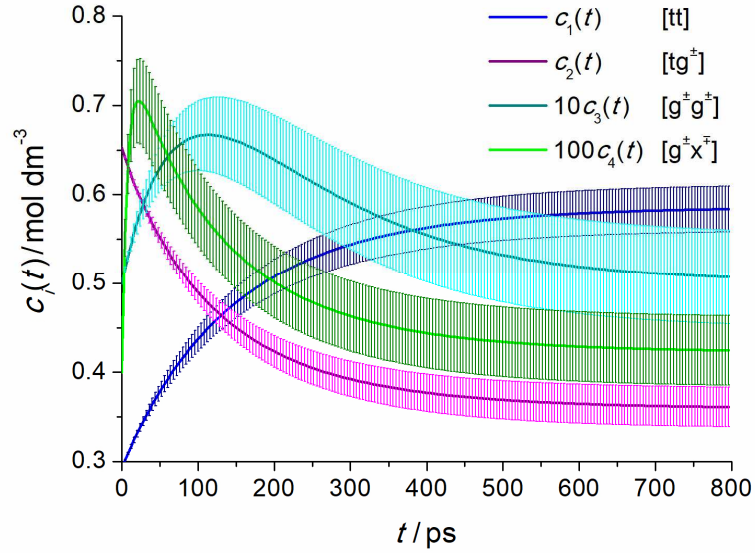
$$c_{\infty,1} = \frac{c_{\text{tot}}}{1 + k_1 k_2^{-1} + k_1 k_3 k_2^{-1} k_4^{-1} + k_1 k_3 k_5 k_2^{-1} k_4^{-1} k_5^{-1}}, \quad (303)$$

$$c_{\infty,2} = k_1 k_2^{-1} c_{\infty,1}, \quad (304)$$

$$c_{\infty,3} = k_3 k_4^{-1} c_{\infty,2}, \quad (305)$$

$$c_{\infty,4} = k_5 k_6^{-1} c_{\infty,3}, \quad (306)$$

továbbá $c_{\text{tot}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ és $\pi_p = 0.5 c_{\infty,1}$. Az *n*-pentán konformerek szimulált koncentrácioprofiljait, amelyeket az `fcrrn_lrr` szoftverrel állítottunk elő, a **18. ábrán** mutatjuk be.



18. ábra: Az *n*-pentán konformerek koncentrációi az idő függvényében hibasávokkal ellátva

Amint az a **18. ábrán** megfigyelhető, a $g^{\pm}x^{\mp}$ és a $g^{\pm}g^{\pm}$ konformerek koncentrációi nem haladják meg a *tt* szpéciesz egyensúlyi koncentrációjának 1, illetve 10%-át. Ez azt jelenti, hogy ezek a mennyiségek csak jelentősebb (8-10%-os) relatív pontatlansággal becsülhetők, szemben a *tt* és a $tg^{\pm}$ konformerek nagyobb koncentrációival, amelyekre jóval kisebb (4.5 és 6%-os) bizonytalanság jellemző.

Összegzésképpen megállapíthatjuk, hogy az FPA_{na} modellel számított interkonverziós paraméterek a kinetikai szimulációkban értelmes bizonytalanságú koncentrációkat szolgáltatottak. Noha a $g^{\pm}g^{\pm}$ és a $g^{\pm}x^{\mp}$ konformerek mennyiségében kissé nagyobb fluktuációk jelentkeztek, ezek vélhetőleg csak a rezgési hozzájárulások elméleti szintjének növelésével redukálhatók, ami a számítások futásidejének drasztikus növekedését vonná maga után.

6. Összefoglalás

Jelen dolgozatban, amely az elsőrendű kémiai reakcióhálózatok (FCRN) átfogó elemzése és a nagy szerkezeti változékonyságot mutató n -alkánok konformációs prototípusainak kinetikai leírása köré szerveződött, egyszerű algebrai eszközökre és a kvantumkémiai fókuszpont analízis (FPA, Refs. [155,156]) módszerére hagyatkoztunk. Míg az algebrai aspektus, amely az FCRN-ek szerkezeti jellemzésében és azok koncentráció-idő függvényeinek előállításában rajzolódott ki, a formálkinetika eszközeinek tárházát gazdagítja, addig az FPA megközelítés, amelynek nyomán megannyi pontos termokémiai modellt vezettek már be az irodalomban, a számításhoz kémia egyik leghatékonyabb modellépítési elvének tekinthető.

Az értekezés elméleti áttekintésében megismerkedhettünk a kémiai reakcióhálózatok (CRN) algebrai modelljével, amelyet a fenomenológikus reakciókinetika posztulátumaiból kiindulva definiáltunk. A CRN-ek értelmezését követően ismerettük az elméleti apparátust, amelyre az FCRN-eket érintő strukturális kérdések megválaszolása, illetve a referencia értékű termokémiai és reakciókinetikai adatok származtatása során támaszkodtunk. A tárgyalás röviden kitértünk azokra a tradicionális procedúrákra is, amelyekkel a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ differenciálegyenlet-rendszert megoldhatjuk, ahol $\mathbf{c}$ a koncentrációvektor $\mathbf{F}$ a rendszer együttható mátrixa, $\dot{\mathbf{c}}$ pedig $\mathbf{c}$ idő szerinti deriváltja. Az alapvető fogalmak és eszközök felsorolása után a disszertáció eredményeit az 5. fejezetben négy alfejezetre tagolva fejtettük ki.

Az első alfejezetben – a Ref. [271]-ben közölt eredményeinkre építkezve – a $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ egyenletrendszer megoldásának egy letisztult algebrai reprezentációjával (LRR) foglalkoztunk, amelyet Luther és Rost [20] hasonló problémák megoldására szorgalmazott. Az LRR procedúrát Leverrier azon algoritmusával [272,273] egészítettük ki, amellyel az $\mathbf{F}$ mátrix karakterisztikus polinomjának együtthatóit adhatjuk meg. Rámutattunk arra, hogy a két eljárás kombinációja mind az oktatásban, mind a kutatásban a kinetikai differenciálegyenletek megoldásának egy kényelmesen alkalmazható kellékét jelentheti. Miként az Kyurkiev és Markov későbbi cikkéből [274] világossá vált, az általunk javasolt eljárás, amely kikerüli az együttható mátrix Jordan-láncainak kissé nehézkes használatát, szimbolikus-numerikus számításokra is alkalmasnak bizonyult. Ezt a módszerpárost négy kinetikai példán keresztül is tanulmányozhattuk, amelyek közül kettő, a négy- és az ötszögreakció olyan elsőrendű differenciálegyenlet-rendszerekhez vezetett, amelyek megoldása eddig nem volt elérhető az irodalomban. A kidolgozott példák alapján azt is előrevetítettük, hogy a K -szög-

reakciók problémáira – a Ruffini–Abel-tétel következményeképp – általános egzakt megoldás kizárólag $K \leq 5$ esetén adható, ahol K a rendszerben lévő szpécieszek száma.

A második alfejezetben a Ref. [56]-ban leírt megállapításainkról számoltunk be, amelyek az FCRN-ek eddig nem tárgyalt szerkezeti jellemzőire terjednek ki. Miután a CRN-ek felbonthatóságát definiáltuk, igazoltuk, hogy nemnegatív bal- és jobboldali sztöchiometriai együtthatók mellett egy elsőrendű reakcióhálózat pontosan akkor bontható fel, ha annak $\mathbf{F}$ mátrixa blokkdiagonalizálható. Bebizonyítottuk azt is, hogy olyan szubkonzervatív FCRN-ekben, amelyek csupán nemnegatív egész típusú jobboldali sztöchiometriai együtthatókkal rendelkeznek, minden reakciólépésre érvényesek az alábbi, ún. tömeginkompatibilitási relációk: (i) a reaktáns moláris tömege egyetlen termék moláris tömegénél sem kisebb, (ii) ha egy termék moláris tömege azonos a reaktánséval, akkor annak jobboldali sztöchiometriai együtthatója 1, illetve (iii) amennyiben valamely termék moláris tömege megegyezik a reaktánséval, úgy más termék nem képződik. Harmadszor, beláttuk, hogy bármely konzervatív elsőrendű reakcióhálózat esetén létezik egy lineárisan konjugált, kizárólag izomerizációs reakciókból álló hálózat, az ún. jelölőhálózat, amely az eredeti hálózat időbeli viselkedését teljes egészében magán viseli, másképpen szólva „kijelöli”. Végül pedig – a sajátértékek szukcesszív leválasztásának elvére [284] alapozva – kidolgoztunk egy olyan eljárást, amellyel az $\mathbf{F}$ mátrix Frobenius-alakjában szereplő diagonális blokkok sajátérték-problémájának egzakt megoldhatóságáról meggyőződhetünk. Az utóbbihoz kapcsolódva a diagonális blokkok sajátértékeinek algebrai előállíthatóságára egy elégséges feltételt is kimondtunk: ha egy ilyen blokk legfeljebb négy nemzérus sajátértékkel bír, akkor azok a polinomiális egyenletek jól ismert gyökképleteinek segítségével kifejezhetők.

A harmadik alfejezetben két újonnan fejlesztett, Fortran nyelvű program (`fcrn_lrr` és `fcrn`) felépítését ismertettük, majd azok működését konkrét példákon mutattuk meg. Lényegében mindkét kód az elsőrendű reakcióhálózatok koncentrációit számítja különböző mintavételi időpontokban, azonban a felhasznált módszereket, illetve a működési feltételeket tekintve jelentősebb eltérések mutatkoznak. Ami az alkalmazott algoritmusokat érinti, az `fcrn_lrr` szoftver „magját” az LRR stratégia és a Leverrier procedúra együttese, továbbá az algebrai egyenletek megoldóképletei jelentik, szemben az `fcrn` programmal, amely az együttható mátrix sajátértékeit a legmodernebb numerikus eszközökkel (Biloti–Matioli–Yuan eljárás [22], Bini–Gemignani–Tisseur módszer [21]) keresi, a koncentráció-

kat pedig az $\mathbf{F}$ mátrix spektrálfelbontásából határozza meg. A működési körülményekre vonatkozóan el kell mondanunk, hogy amíg az `fcrn_lrr` kód olyan FCRN-ek szimulációjára alkalmas, amelyekben az együttható mátrix zárt alakban felírható sajátértékekkel rendelkezik, a Krylov- és Vandermonde-mátrixok (ld. (133)-(134)-es egyenletek) pedig stabilan számíthatók, addig az `fcrn` programot, amely teszteléseink folyamán $K \leq 300$ komponensszámig gyorsnak és robosztusnak mutatkozott, kizárólag diagonalizálható $\mathbf{F}$ mátrixok esetén használhatjuk, amely feltétel a gyakorlatban előforduló problémákra általában teljesül. Bár nem kizárt, hogy megfelelő skálázással a Krylov- és Vandermonde-mátrixokra épülő bázis előállítása stabilizálható, ennek megvalósítása további vizsgálódásokat igényel.

A negyedik alfejezetben az n -alkánok interkonverziós paramétereire (aktiválási energiák, aktiválási szabadentalpiák 0 és 298 K-en, valamint sebességi együtthatók 298 K-en) végeztünk becsléseket az FPA filozófia keretein belül [294]. Felépítettünk egy olyan FPA protokollt (FPA_{na}), amely az említett fizikai-kémiai mennyiségekre a lehető legkisebb gép-igényű elektronszerkezet-számító módszerek közreműködésével az elérhető legpontosabb, bizonytalansággal is kiegészített értékeket nyújtja. Az FPA_{na} modellben (i) DSD-PBEP86-D2/cc-pVTZ szintű referencia szerkezeteket hozunk létre, (ii) az ily módon nyert geometriákon *single-point* energiaértékeket határozzunk meg az MP2(fc)/cc-pV5Z, CCSD(T)(fc)/cc-pVXZ, MP2(full)/cc-pCVXZ, valamint az MP2(fc)/cc-pCVXZ ($X = 2, 3, 4$) módszerekkel, (iii) harmonikus rezgési analízist végzünk a DSD-PBEP86-D2/cc-pVXZ ($X = 2, 3$) funkcionálokkal, végül (iv) HDCPT2 számításokat folytatunk az MP2(fc)/6-31G* eljárással (ld. 84-86. oldal). Az új modellt, amely az n -bután és az n -pentán interkonverziós paramétereire konzisztens, kis bizonytalanságú adatokat szolgáltat, nagyobb szénatomszámú n -alkánok konformációs tulajdonságainak modellezésére is teljes biztonsággal használhatjuk.

Azok számára, akik az FPA_{na} eljárást hosszabb szénláncú n -alkánok interkonverzióinak leírására szeretnék bevetni, a szemiteoretikus SEOEM módszer [162] implementálását, illetve továbbfejlesztését is javasoljuk. Ez a közelítő kvantumkémiai módszer nyílt láncú alkánokra körültekintő paraméterezéssel Gaussian-2 [243] minőségű termokémiai adatokat eredményez, lehetővé téve, hogy QST2 [304] és IRC [305] számításokkal összekötve az n -alkánok összes konformációs kritikus pontját elfogadható időn belül lokalizáljuk. Mi több, amennyiben a paraméterezést további vegyületcsoportokra is kiterjesztjük, úgy a kis molekulák konformációs analízisének újabb távlatai nyílhatnak meg számunkra.

7. Summary

The present thesis, organized around the first-order reaction networks (FCRN) and the kinetic behavior of the conformational prototypes of *n*-alkanes, employs elementary algebraic means and the focal-point analysis (FPA, see Refs. [155,156]) technique. The algebraic approach, manifested in the structural characterization of the FCRNs and the construction of the concentrations as a function of time, expands the toolbox of formal kinetics. The FPA procedure, serving as a basis for several highly accurate thermochemical protocols, is one of the most efficient strategies of model building in computational chemistry.

In the theoretical overview part of this thesis the algebraic model of chemical reaction networks (CRN) is defined, based on the postulates of phenomenological chemical kinetics. Having introduced the notion of CRNs, the theoretical methods used during the analysis of the structural properties of FCRNs and the determination of benchmark-quality thermochemical and kinetic data is outlined. The conventional algorithms for solving the differential equation $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$, where $\mathbf{c}$ and $\dot{\mathbf{c}}$ denote the concentration vector and its time derivatives, respectively, and $\mathbf{F}$ is the coefficient matrix of the FCRN studied, are then discussed. After the introduction of the theoretical background, the research results of this thesis are presented in Section 5, as divided into four subsections.

In the first subsection, based on our results from Ref. [271], a pure algebraic representation (LRR) for the solution of $\dot{\mathbf{c}} = \mathbf{F}\mathbf{c}$ is detailed. (This method was suggested by Luther and Rost [20] for handling similar mathematical problems.) The LRR scheme was coupled with the Leverrier algorithm [272,273], which latter procudes the characteristic polynomial coefficients of the matrix $\mathbf{F}$. It is pointed out that the combination of these two procedures can be applied conveniently to solve linear kinetic differential equations both in education and in research. As uncovered by a later study of Kyurkiev and Markov [274], the protocol advocated in our study [271], and circumventing the cumbersome use of the Jordan chains of the matrix $\mathbf{F}$, proved to be suitable for symbolic-numeric calculations, as well. This pair of methods is illustrated via four relevant kinetic examples, two of which, namely the quadrangle and pentangle reactions, led to systems of differential equations whose solutions had not been published in the literature. Based on the worked examples and the Abel–Ruffini theorem, we anticipate that the general exact solutions to the kinetic problems of the *K*-an-

gle reactions can be given only in the case of $K \leq 5$, where K is the number of species in the reaction network examined.

In the second subsection, some unknown properties of FCRNs, which we reported in another study [56], are analyzed. After defining the decomposability of CRNs, it is deduced that the first-order chemical reaction networks of nonnegative $\mathbf{G}$ matrices, see Eq. (12), can be decomposed iff their $\mathbf{F}$ matrices are block diagonalizable. It is also shown that each reaction of the subconservative FCRNs with nonnegative integer right stoichiometric coefficients must satisfy the following (mass incompatibility) relations: (i) the reactant must have mass not smaller than those of the products, (ii) if the masses of the reactant and a particular product are the same, the right stoichiometric coefficient of this product is exactly one, and (iii) assuming that the masses of the reactant and a single product are identical, other products are not created. It is proved that for all conservative FCRNs there exists a marker network, which (i) is linearly conjugate to the original network, (ii) stands only for isomerization reactions, and (iii) fully describes the temporal behavior of the network marked. Finally, a method built around the principle of successive eigenvalue elimination [284] is detailed with which it can be easily verified whether the eigenvalue problem of an individual $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ diagonal block in $\mathbf{F}$'s Frobenius form is exactly solvable. As a result, a sufficient condition for the algebraic expressibility of the eigenvalues related to the blocks $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ is obtained: if $\hat{\mathbf{F}}_{ii}$ has at most four nonzero eigenvalues, they can be determined with the well-known root formulae of the polynomial equations.

In the third subsection, the structures of our newly developed programs (`fcrn_lrr` and `fcrn`) written in the Fortran 90 language are presented, along with several representative kinetic examples. Both codes calculate the concentrations of the species involved in FCRNs at distinct sampling times; nevertheless, these programs exhibit significant differences in their operating conditions and the procedures implemented. As to the algorithms employed, the `fcrn_lrr` code is built upon the LRR strategy, the Leverrier procedure, and the root formulae of the algebraic equations. In contrast, the `fcrn` program localizes the eigenvalues of the coefficient matrix with the most advanced numerical strategies (Biloti–Matioli–Yuan method [22] and Bini–Gemignani–Tisseur protocol [21]) and calculates the concentrations of species with the spectral decomposition of the matrix $\mathbf{F}$. In terms of the operating conditions, the following differences must be mentioned: (i) the `fcrn_lrr`

program requires (a) an $\mathbf{F}$ matrix with exactly expressible eigenvalues, and (b) stable Krylov and Vandermonde matrices (see Eqs. (133) and (134)), and (ii) the `fcrn` software – according to our experiments is robust up to $K \leq 300$ components – can be executed only with diagonalizable $\mathbf{F}$ matrices. (This restriction generally holds for the ordinary FCRNs.) It may happen that the construction of the basis built from Krylov and Vandermonde matrices can be stabilized via a suitable scaling; this issue, however, needs further scrutinization.

In the fourth subsection, the interconversion parameters (activation energies, activation free energies at 0 and 298 K, and interconversion rate coefficients at 298 K) are predicted within the framework of the FPA scheme [294]. A FPA protocol (FPA_{na}) is introduced, applying quantum-chemical methods as inexpensive as possible, which provides definitive estimates with reliable uncertainties for the aforementioned physico-chemical properties. In our FPA_{na} model, the following computations are prescribed (see also pp. 84-86):

- (i) reference molecular geometries must be optimized at the DSD-PBEP86-D2/cc-pVTZ level of density functional theory (DFT),
- (ii) single-point energy computations are required at these structures with the MP2(fc)/cc-pV5Z, CCSD(T)(fc)/cc-pVXZ, MP2(full)/cc-pCVXZ, and MP2(fc)/cc-pVXZ electron correlation techniques, where $X = 2, 3, 4$ is the cardinal number of the cc-p(C)VXZ basis sets,
- (iii) harmonic vibrational analyses are executed with the DSD-PBEP86-D2/cc-pVXZ functionals ($X = 2, 3$), and
- (iv) HDCPT2 computations must be carried out at the MP2(fc)/6-31G* level of theory.

The novel FPA protocol, yielding consistent and accurate estimates for the interconversion parameters of *n*-butane and *n*-pentane, is recommended for modeling the conformational kinetic behavior of longer *n*-alkanes.

For those who intend to adapt the FPA_{na} method for describing the interconversions of larger *n*-alkanes, it is advisable to implement the semitheoretical SEOEM [162] model and combine it with auxiliary (*e.g.*, QST2 [304] and IRC [305]) electronic structure computation procedures. Making a careful parametrization, this approximate quantum-chemical technique can result in Gaussian-2 quality [243] data for unbranched alkanes, which allows to explore all the conformational critical points of *n*-alkanes with an acceptable computational cost. What is even more important, extending the parametrization for further molecular classes may open up new avenues for the conformational analysis of small molecules.

8. Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom témavezetőmnek, dr. Tasi Gyulának, hogy egyetemi tanulmányaim során felkeltette és fenntartotta érdeklődésemet az elméleti kémia iránt; hálás vagyok minden szakmai és emberi segítségéért és támogatásáért.

Köszönet illeti kutatócsoportunk vezetőjét, Prof. Dr. Császár Attilát, aki fáradságot és időt nem kímélve PhD dolgozatom elkészülését folyamatosan elősegítette. Hálásan köszönöm, hogy

- bevezetett az FPA modellezés rejtelseibe,
- az elektronszerkezet számításokhoz szükséges számítógépes kapacitást biztosította,
- bármikor bármilyen problémával fordulhattam hozzá,
- bőséges mennyiségű időt hagyott a dolgozat megírásához, olykor a számára érdekes kutatási témákat is háttérbe szorítva, illetve azért, hogy
- a doktori értekezésemet teljes terjedelmében végigolvasta és számtalan értékes megjegyzéssel látta el.

Hálával tartozom az MTA-ELTE Komplex Kémiai Rendszerek Kutatócsoport tagjainak, kiváltképp Dr. Furtenbacher Tibornak és Dr. Sarka Jánosnak, hogy programozási és számítástechnikai problémáimra mindig segítettek megoldást találni.

Köszönöm Prof. Dr. Stachó Lászlónak, hogy segítségünkre volt az elsőrendű kémiai reakcióhálózatok strukturális vizsgálatáról szóló kéziratunk elkészítésében.

Szeretném kifejezni hálámat egykori évfolyamtársamnak, Gyevi-Nagy László doktorjelöltnek, hogy egyetemi éveink alatt igaz barátként és segítőkész munkatársként fáradhatatlanul mellettem állt. Köszönöm, hogy a tucatnyi elméleti kémiai és matematikai kérdséről, amelyek az elmúlt közel tíz évben felmerültek bennünk, együtt gondolkodhattunk.

Köszönöm menyasszonyomnak, Mariettának, hogy szeretetével körülvelt és biztatott akkor is, amikor a doktori dolgozattal kapcsolatos teendők terhei elviselhetetlennek tűntek. Köszönöm azt is, hogy tevékenyen részt vett a gépelési hibák kijavításában, az ábrák elkészítésében és a hivatkozások alapos átnézésében. Köszönöm türelmét és szerető gondoskodását, amelyet az elmúlt három év során szüntelenül megtapasztalhattam.

Végezetül köszönetet mondok szüleimnek és nagymamámnak, hogy önfeláldozó szeretetükkel testi, lelki és szellemi fejlődésemen fáradoztak. Szeretném kifejezni nagyrabecsülésemet és mérhetetlen hálámat nagynénémnek az önzetlen segítségnyújtásért, amellyel gimnáziumi és egyetemi tanulmányaim anyagi háttérét biztosította.

9. Irodalomjegyzék

1. Sun, S. F. *Physical chemistry of macromolecules: basic principles and issues* (John Wiley & Sons, New York, **2004**)
2. Hedvig, P. *Experimental quantum chemistry* (Akadémiai Kiadó, Budapest, **1975**)
3. Demaison, J., Boggs, J. E., and Császár, A. G. *Equilibrium molecular structures: from spectroscopy to quantum chemistry* (CRC Press, Boca Raton, **2016**)
4. Veszprémi, T., and Fehér, M. *A kvantumkémia alapjai és alkalmazása* (Műszaki Kiadó, Budapest, **2002**)
5. Tasi, G. *Matematikai kémia* (JATEPress Kiadó, Szeged, **2009**)
6. Tasi, G. *Számítógépes kémia* (JATEPress Kiadó, Szeged, **2010**)
7. Tasi, G. *Számítógépes toxikológia* (JATEPress Kiadó, Szeged, **2014**)
8. Berman, H. M., Westbrook, J., Feng, Z., Gilliland, G., Bhat, T. N., Weissig, H., Shindyalov, I. N., and Bourne, P. E. *Nucleic Acids Res.*, **2000**, 235
9. Allen, F. H. *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.*, **2002**, 58, 380
10. Chen, J., Anderson, J. B., DeWeese-Scott, C., Fedorova, N. D., Geer, L. Y., He, S., Hurwitz, D. I., Jackson, J. D., Jacobs, A. R., Lanczycki, C. J., Liebert, C., Liu, C., Madej, T., Marchler-Bauer, A., Marchler, G. H., Mazumder, R., Nikolskaya, A. N., Rao, B. S., Panchenko, A. R., Shoemaker, B. A., Simonyan, V., Song, J. S., Thiessen, P. A., Vasudevan, S., Wang, Y., Yamashita, R. A., Yin, J. J., and Bryant, S. H. *Nucleic Acids Res.*, **2003**, 31, 474
11. Irwin, J. J., and Shoichet, B. K. *J. Chem. Inf. Model.*, **2005**, 45, 177
12. Johnson, R. D., *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, <http://srdata.nist.gov/cccbdb>, Accessed: 08. 09. 2017
13. Bolton, E. E., Wang, Y., Thiessen, P. A., and Bryant, S. H. *Annu. Rep. Comput. Chem.*, **2008**, 4, 217
14. Pence, H. E., and Williams, A. *J. Chem. Educ.*, **2010**, 87, 1123
15. Pain, R. H., Ed. *Mechanisms of protein folding* (IRL Press: Oxford, **1994**)
16. Anthony, P. C., *Single-molecule Studies of Nucleic Acid Folding*, Stanford University, **2011**
17. Levinthal, C. *J. Chim. Phys.*, **1968**, 65, 44
18. Kailath, T. *Linear systems* (Prentice-Hall Englewood Cliffs, New Jersey, **1980**)
19. Farina, L., and Rinaldi, S. *Positive linear systems: theory and applications* (John Wiley & Sons, New York, **2011**)

20. Luther, U., and Rost, K. *Electron. Trans. Numer. Anal.*, **2004**, 18, 91
21. Bini, D. A., Gemignani, L., and Tisseur, F. *SIAM J. Matrix Anal. A.*, **2005**, 27, 153
22. Biloti, R., Mاتيoli, L. C., and Yuan, J. *Comput. Math. Appl.*, **2013**, 66, 56
23. Barna, D., Nagy, B., Csontos, J., Császár, A. G., and Tasi, G. *J. Chem. Theory Comput*, **2012**, 8, 479
24. Csontos, J., Nagy, B., Gyevi-Nagy, L., Kállay, M., and Tasi, G. *J. Chem. Theory Comput*, **2016**, 12, 2679
25. Horn, F., and Jackson, R. *Arch. Ration Mech. An.*, **1972**, 47, 81
26. Feinberg, M. *Arch. Ration Mech. An.*, **1972**, 46, 1
27. Feinberg, M., and Horn, F. J. *Arch. Ration Mech. An.*, **1977**, 66, 83
28. Feinberg, M. *Chem. Eng. Sci.*, **1987**, 42, 2229
29. Craciun, G., and Feinberg, M. *Siam J. Appl. Math.*, **2005**, 65, 1526
30. Craciun, G., and Feinberg, M. *Siam J. Appl. Math.*, **2006**, 66, 1321
31. Shinar, G., and Feinberg, M. *Science*, **2010**, 327, 1389
32. Craciun, G., and Pantea, C. *J. Math. Chem.*, **2008**, 44, 244
33. Johnston, M. D., and Siegel, D. *J. Math. Chem.*, **2011**, 49, 1263
34. Johnston, M. D., Siegel, D., and Szederkényi, G. *J. Math. Chem.*, **2012**, 50, 274
35. Craciun, G., *Toric Differential Inclusions and a Proof of the Global Attractor Conjecture*, <http://arxiv.org/abs/1501.02860>, Accessed: 08. 09. 2017
36. Angeli, D., De Leenheer, P., and Sontag, E. D. *Math. Biosci.*, **2007**, 210, 598
37. Pantea, C. *SIAM J. Math. Anal.*, **2012**, 44, 1636
38. Chellaboina, V., Bhat, S. P., Haddad, W. M., and Bernstein, D. S. *IEEE Control Syst. Mag.*, **2009**, 29, 60
39. Wei, J., and Prater, C. D. *Adv. Catal.*, **1962**, 13, 203
40. Himmelblau, D. M., Jones, C. R., and Bischoff, K. B. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1967**, 6, 539
41. Chu, C. *Chem. Eng. Sci.*, **1971**, 26, 1651
42. Chrastil, J. *Comput. Chem.*, **1993**, 17, 103
43. Berberan-Santos, M. N., Pogliani, L., and Martinho, J. M. G. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1995**, 54, 287
44. Pogliani, L., Berberan-Santos, M. N., and Martinho, J. M. G. *J. Math. Chem.*, **1996**, 20, 193
45. Eykholt, G. R. *Water Res.*, **1999**, 33, 814
46. Socol, M., and Baldea, I. *J. Chin. Chem. Soc.*, **2006**, 53, 773

47. Sun, Y., Buscheck, T. A., and Hao, Y. *Transport Porous Med*, **2008**, 71, 217
48. Socol, M., and Bâldea, I. *J. Math. Chem.*, **2009**, 45, 478
49. Sun, Y., Buscheck, T., and Hao, Y. *Comput. Geosci.*, **2012**, 39, 86
50. Binti Hasan, N. A. S., and Balasubramanian, P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 10594
51. Karmakar, S., and Mandal, B. *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 7672
52. Gadgil, C., Lee, C. H., and Othmer, H. G. *B. Math. Biol.*, **2005**, 67, 901
53. Lee, C. H., Shin, J., and Kim, J. *J. Math. Chem.*, **2013**, 51, 316
54. Morita, A. *J. Phys. Chem. A*, **2002**, 106, 5054
55. Retsloff, D. G., Chan, P. C. H., and Bisbis, B. Y. *Math. Comput. Model.*, **1988**, 11, 370
56. Tóbiás, R., Stacho, L. L., and Tasi, G. *J. Math. Chem.*, **2016**, 54, 1863
57. Wei, J. *J. Catal.*, **1962**, 1, 526
58. Anderson, J. R., and Avery, N. R. *J. Catal.*, **1966**, 5, 446
59. Gault, F. G. *Adv. Catal.*, **1981**, 30, 1
60. Grau, R. J., Cassano, A. E., and Baltanás, M. A. *Catal. Rev.*, **1988**, 30, 1
61. Ayasse, A. R., Nagaishi, H., Chan, E. W., and Gray, M. R. *Fuel*, **1997**, 76, 1025
62. Veldsink, J. W., Bouma, M. J., Schöön, N. H., and Beenackers, A. A. C. M. *Catal. Rev.*, **1997**, 39, 253
63. Stoltze, P. *Prog. Surf. Sci.*, **2000**, 65, 65
64. Nagy, T., and Turányi, T. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **2009**, 96, 269 Nagy2009
65. Korobov, V., and Ochkov, V. *Chemical kinetics with Mathcad and Maple* (Springer, Wien, **2011**)
66. Dias, J. R. *Molecular orbital calculations using chemical graph theory* (Springer, Berlin-Heidelberg, **1993**)
67. Eykholt, G. R., and Li, L. *J. Contam. Hydrol.*, **2000**, 46, 163
68. Venkatapathy, R., Bessingpas, D. G., Canonica, S., and Perlinger, J. A. *Appl. Catal., B*, **2002**, 37, 139
69. Bayer, P., and Finkel, M. *J. Contam. Hydrol.*, **2005**, 78, 129
70. Krishna, P., and Balasubramanian, P. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, 48, 6608
71. Lente, G. *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137, 164101
72. Thattai, M., and Van Oudenaarden, A. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2001**, 98, 8614
73. Mayor, U., Guydosh, N. R., Johnson, C. M., and Grossmann, J. G. *Nature*, **2003**, 421, 863
74. Austin, R. H., Beeson, K. W., Eisenstein, L., Frauenfelder, H., and Gunsalus, I. C. *Biochemistry*, **1975**, 14, 5355

75. Di Iorio, E. E., Hiltbold, U. R., Filipovic, D., Winterhalter, K. H., Gratton, E., Vitrano, E., Cupane, A., Leone, M., and Cordone, L. *Biophys. J.*, **1991**, 59, 742
76. Treiber, D. K., and Williamson, J. R. *Curr. Opin. Struct. Biol.*, **2001**, 11, 309
77. Bokinsky, G., Rueda, D., Misra, V. K., Rhodes, M. M., Gordus, A., Babcock, H. P., Walter, N. G., and Zhuang, X. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2003**, 100, 9302
78. Woodson, S. A. *Annu. Rev. Biophys.*, **2010**, 39, 61
79. Chen, S.-J. *Annu. Rev. Biophys.*, **2008**, 37, 197
80. Moghaddam, S., Caliskan, G., Chauhan, S., Hyeon, C., Briber, R. M., Thirumalai, D., and Woodson, S. A. *J. Mol. Biol.*, **2009**, 393, 753
81. Lipfert, J., Doniach, S., Das, R., and Herschlag, D. *Annu. Rev. Biochem.*, **2014**, 83, 813
82. Foster, D. M., and Jacquez, J. A. *Math. Biosci.*, **1975**, 26, 89
83. Ladde, G. S. *Math. Biosci.*, **1976**, 30, 1
84. Cobelli, C., Lepschy, A., and Jacur, G. R. *Math. Biosci.*, **1979**, 44, 1
85. Cobelli, C., and Rescigno, A. *IEEE T. Bio-Med. Eng.*, **1978**, 3, 294
86. Daufresne, T., and Loreau, M. *Ecology*, **2001**, 82, 3069
87. Fath, B. D. *Ecol Model.*, **2004**, 179, 235
88. Zhang, Y., Yang, Z., and Yu, X. *Ecol Model.*, **2009**, 220, 1431
89. Kapanen, M. K., Halavaara, J. T., and Häkkinen, A.-M. *Acad. Radiol.*, **2005**, 13, 269
90. Zheng, Y., Johnston, D., Berwick, J., Chen, D., Billings, S., and Mayhew, J. *NeuroImage*, **2005**, 28, 925
91. Bertoldo, A., Peltoniemi, P., Oikonen, V., Knuuti, J., Nuutila, P., and Cobelli, C. *Am. J. Physiol-Endoc. M.*, **2001**, 281, E524
92. Ledzewicz, U., and Schättler, H. *J. Optimiz. Theory App*, **2002**, 114, 609
93. Swierniak, A., Ledzewicz, U., and Schattler, H. *Int. J. Appl. Math. Comput. Sci.*, **2003**, 13, 357
94. Evans, N. D., Errington, R. J., Shelley, M., Feeney, G. P., Chapman, M. J., Godfrey, K. R., Smith, P. J., and Chappell, M. J. *Math. Biosci.*, **2004**, 189, 185
95. Tramontana, F. *Int. Rew. Econ.*, **2010**, 57, 347
96. Tasi, G., Nagy, B., Matisz, G., and Tasi, T. S. *Comput Theor Chem.*, **2011**, 963, 378
97. Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A*, **2013**, 117, 3118
98. Nasiri, R., Gun'ko, V. M., and Sazhin, S. In *25th European conference on liquid atomization and spray systems*, Chania, Greece, Sept. 1-4, **2013**
99. Allinger, N. L., and Sprague, J. T. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 5734
100. Dixon, D. A., and Komornicki, A. *J. Phys. Chem.*, **1990**, 94, 5630

101. Kolossvary, I., and Guida, W. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 2107
102. Allinger, N., and Chung, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 6798
103. Allinger, N. L., Chang, S. H.-M., Glaser, D. H., and Hönig, H. *Israel J. Chem.*, **1980**, *20*, 51
104. Jorgensen, W. L., and Ibrahim, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3976
105. Allinger, N. L., and Chang, S. H. M. *Tetrahedron*, **1977**, *33*, 1561
106. Kemp, D. S., and Petrakis, K. S. *J. Org. Chem.*, **1981**, *46*, 5140
107. Allinger, N. L., Zhu, Z. Q. S., and Chen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 6120
108. Altona, C. t., and Sundaralingam, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 8205
109. Altona, C., and Sundaralingam, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, *95*, 2333
110. Plavec, J., Tong, W., and Chattopadhyaya, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9734
111. Angyal, S. *Aust. J. Chem.*, **1968**, *21*, 2737
112. Angyal, S., and Dawes, K. *Aust. J. Chem.*, **1968**, *21*, 2747
113. Bock, K., and Duus, J. Ø. *J. Carbohydr. Chem.*, **1994**, *13*, 513
114. Asensio, J. L., Martin-Pastor, M., and Jimenez-Barbero, J. *Int. J. Biol. Macromol.*, **1995**, *17*, 137
115. Jensen, J. H., and Gordon, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 7917
116. Stepanian, S., Reva, I., Radchenko, E., and Adamowicz, L. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 4623
117. Czinki, E., and Császár, A. G. *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1008
118. Kasalová, V., Allen, W. D., Schaefer, H. F., Czinki, E., and Császár, A. G. *J. Comput. Chem.*, **2007**, *28*, 1373
119. Szidarovszky, T., Czakó, G., and Császár, A. G. *Mol. Phys.*, **2009**, *107*, 761
120. Wilke, J. J., Lind, M. C., Schaefer III, H. F., Császár, A. G., and Allen, W. D. *J. Chem. Theory Comput*, **2009**, *5*, 1511
121. Jaeger, H. M., Schaefer III, H. F., Demaison, J., Császár, A. G., and Allen, W. D. *J. Chem. Theory Comput*, **2010**, *6*, 3066
122. Tehrani, Z. A., Tavasoli, E., and Fattahi, A. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2010**, *960*, 73
123. Ito, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, *75*, 2430
124. Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81*, 1383
125. Wiberg, K. B., and Murcko, M. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, *110*, 8029
126. Herrebout, W., Van der Veken, B., Wang, A., and Durig, J. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 578

127. Murcko, M. A., Castejon, H., and Wiberg, K. B. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 16162
128. Smith, G. D., and Jaffe, R. L. *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 18718
129. Allinger, N. L., Fermann, J. T., Allen, W. D., and Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 5143
130. Salam, A., and Deleuze, M. *J. Chem. Phys.*, **2002**
131. Vansteenkiste, P., Van Speybroeck, V., Marin, G., and Waroquier, M. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 3139
132. Klauda, J. B., Brooks, B. R., MacKerell, A. D., Venable, R. M., and Pastor, R. W. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 5300
133. Tarczay, G., Miller, T. A., Czako, G., and Császár, A. G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 2881
134. Tasi, G., Izsák, R., Matisz, G., Császár, A. G., Kállay, M., Ruscic, B., and Stanton, J. F. *ChemPhysChem*, **2006**, *7*, 1664
135. Hafezi, M. J., and Sharif, F. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2007**, *814*, 43
136. Czakó, G., Mátyus, E., Simmonett, A. C., Császár, A. G., Schaefer III, H. F., and Allen, W. D. *J. Chem. Theory Comput*, **2008**, *4*, 1220
137. Santiso, E. E., Buongiorno Nardelli, M., and Gubbins, K. E. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 034704
138. Balabin, R. M. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 1012
139. Czakó, G., Nagy, B., Tasi, G., Somogyi, Á., Šimunek, J., Noga, J., Braams, B. J., Bowman, J. M., and Császár, A. G. *Int. J. Quantum Chem*, **2009**, *109*, 2393
140. Gruzman, D., Karton, A., and Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 11974
141. Karton, A., Gruzman, D., and Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 8434
142. Kemnitz, C. R., Mackey, J. L., Loewen, M. J., Hargrove, J. L., Lewis, J. L., Hawkins, W. E., and Nielsen, A. F. *Chem. Eur. J.*, **2010**, *16*, 6942
143. Stojanović, M., Aleksić, J., and Baranac-Stojanović, M. *Tetrahedron*, **2015**, *71*, 5119
144. Kirschner, K. N., Heiden, W., and Reith, D. *Mol. Phys.*, **2017**, *115*, 1155
145. Dian, B. C., Longarte, A., and Zwier, T. S. *Science*, **2002**, *296*, 2369
146. Dian, B. C., Clarkson, J. R., and Zwier, T. S. *Science*, **2004**, *303*, 1169
147. Dian, B. C., Florio, G. M., Clarkson, J. R., Longarte, A., and Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 9033
148. Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 4133
149. Polfer, N. C., and Oomens, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, *9*, 3804
150. Selby, T. M., and Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 3710

151. LeGreve, T. A., Clarkson, J. R., and Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 3911
152. Pillsbury, N. R., and Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 126
153. Pillsbury, N. R., Müller, C. W., and Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2009**, *113*, 5013
154. Burin, A. L., Tesar, S. L., Kasyanenko, V. M., Rubtsov, I. V., and Rubtsov, G. I. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 20510
155. Csaszar, A. G., Allen, W. D., and Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *108*, 9751
156. Allen, W. D., East, A. L. L., and Császár, A. G. In *Structures and Conformations of Non-Rigid Molecules*; Laane, J., Dakkouri, M., van der Veken, B., and Oberhammer, H., Eds.; Kluwer: Dordrecht, The Netherlands, **1993**, p 343
157. Tasi, G., and Mizukami, F. *J. Math. Chem.*, **1999**, *25*, 55
158. Tasi, G., Mizukami, F., Csontos, J., Györfly, W., and Pálincó, I. *J. Math. Chem.*, **2000**, *27*, 191
159. Eliel, E. L., Allinger, N. L., Angyal, S. J., and Morrison, G. A. *Conformational analysis* (Interscience, New York, **1965**)
160. Becke, A. D. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098
161. Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648
162. Tasi, G., and Mizukami, F. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1998**, *38*, 632
163. Dewar, M. J. S., Zoebisch, E. G., Healy, E. F., and Stewart, J. J. P. *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, *107*, 3902
164. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 209
165. Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.*, **1989**, *10*, 221
166. Dewar, M. J. S., and Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 4899
167. Gonzalez, C., and Schlegel, H. B. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *95*, 5853
168. Tasi, G., Mizukami, F., Pálincó, I., Csontos, J., Györfly, W., Nair, P., Maeda, K., Toba, M., Niwa, S.-i., Kiyozumi, Y., and Kiricsi, I. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, *102*, 7698
169. Csontos, J., Kálmán, M., and Tasi, G. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **2003**, *640*, 69
170. Vansteenkiste, P., Pauwels, E., Van Speybroeck, V., and Waroquier, M. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 9617
171. Fisher, J. M., Xu, L.-H., Suenram, R. D., Pate, B., and Douglass, K. *J. Mol. Struct.*, **2006**, *795*, 143
172. Lente, G. *Deterministic kinetics in chemistry and systems biology: the dynamics of complex reaction networks* (Springer, New York, **2015**)

173. Érdi, P., and Tóth, J. *Mathematical models of chemical reactions: theory and applications of deterministic and stochastic models* (Manchester University Press, Manchester, **1989**)
174. Póta, G. *Mathematical problems for chemistry students* (Elsevier, Amsterdam, **2006**)
175. Demmel, J. W. *Applied numerical linear algebra* (SIAM, Philadelphia, **1997**)
176. Turányi, T. *Reakciómechanizmusok vizsgálata* (Akadémiai Kiadó, Budapest, **2010**)
177. Lente, G. *J. Math. Chem.*, **2010**, 47, 1106
178. Samohýl, I., and Malijevský, A. *Collect. Czech. Chem. C.*, **1976**, 41, 2131
179. Butcher, J. C. *Numerical methods for ordinary differential equations* (John Wiley & Sons, New York, **2016**)
180. Turányi, T. *Comput. Chem.*, **1994**, 18, 45
181. Turányi, T. In *Symposium (International) on Combustion* 31 July-5 August 1994., **1994**
182. Vol'pert, A. I. *Math. USSR Sb.*, **1972**, 17, 571
183. Bernstein, D. S. *Matrix mathematics: theory, facts, and formulas* (Princeton University Press, New Jersey, **2009**)
184. Sidje, R. B. *ACM T. Math. Software*, **1998**, 24, 130
185. Caliari, M., Kandolf, P., Ostermann, A., and Rainer, S. *BIT Numer. Math.*, **2014**, 54, 113
186. Bauer, S. M., Filippov, S. B., Smirnov, A. L., Tovstik, P. E., and Vaillancourt, R. *Asymptotic methods in mechanics of solids* (Birkhäuser, Cham, New York, **2015**)
187. Wilkinson, J. H. *The algebraic eigenvalue problem* (Clarendon Press, Oxford, **1965**)
188. Small, C. G., and Wang, J. *Numerical methods for nonlinear estimating equations* (Oxford University Press, Oxford, **2003**)
189. Bhatia, R., and Jain, T. *Linear Algebra Appl.*, **2009**, 431, 2102
190. Bini, D. A., and Fiorentino, G. *Numer. Algorithms*, **2000**, 23, 127
191. Chen, O. Y. K. In *Electronic Proceedings of the Eighth Annual International Conference on Technology in Collegiate Mathematics* Houston Texas, 16-19 November 1995, **1995**
192. Bar-On, I., and Leoncini, M. *Numer. Algorithms*, **1998**, 18, 361
193. Fernando, K. V. *SIAM J. Matrix Anal. A.*, **1997**, 18, 1013
194. LaBudde, C. D. *Math. Comput.*, **1963**, 17, 433
195. Geist, G. A. *SIAM J. Matrix Anal. A.*, **1991**, 12, 362
196. Sidje, R. B., and Burrage, K. *SIAM J. Matrix Anal. A.*, **2005**, 26, 878

197. Gentle, J. E. *Matrix algebra: theory, computations, and applications in statistics* (Springer-Verlag, New York, **2007**)
198. Bindel, D., Demmel, J., Kahan, W., and Marques, O. *ACM T. Math. Software*, **2002**, 28, 206
199. Anderson, E., Bai, Z., Bischof, C., Blackford, L. S., Demmel, J., Dongarra, J., Du Croz, J., Greenbaum, A., Hammerling, S., McKenney, A., and Sorensen, D. *LAPACK Users' guide* (Siam, Philadelphia, **1999**)
200. Wettel, F. *Lineáris Algebra (Linear Algebra)* (Typotex, Budapest, **2011**)
201. Szabo, A., and Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory* (Dover Publications, Dover, **1996**)
202. Rivail, J., Bertrán, J., and Csizmadia, I., Eds. *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions* (Kluwer: Dordrecht, **1989**)
203. Leach, A. R., and Gillet, V. J. *An introduction to chemoinformatics* (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2003**)
204. Autrey, D., Meinander, N., and Laane, J. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 409
205. Chung-Phillips, A. *J. Chem. Phys.*, **1988**, 88, 1764
206. Eyring, H. *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 107
207. Evans, M. G., and Polanyi, M. *T. Faraday Soc.*, **1935**, 31, 875
208. McQuarrie, D. A., and Simon, J. D. *Molecular thermodynamics* (University Science Books, Sausalito, **1999**)
209. Fraser, G. T., Suenram, R. D., and Lugez, C. L. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 1141
210. Maté, B., Suenram, R. D., and Lugez, C. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 192
211. Mikhonin, A. V., Myshakina, N. S., Bykov, S. V., and Asher, S. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7712
212. Haris, P. I., and Chapman, D. *Biopolymers*, **1995**, 37, 251
213. Demchenko, A. P. *Ultraviolet spectroscopy of proteins* (Springer Science & Business Media, New York, **2013**)
214. Kay, L. E. *J. Magn. Reson.*, **2005**, 173, 193
215. Kern, D., Eisenmesser, E. Z., and Wolf-Watz, M. *Methods Enzymol.*, **2005**, 394, 507
216. Senthilnathan, V. P., and Platz, M. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 5503
217. Latajka, Z., and Scheiner, S. *Chem. Phys. Lett.*, **1990**, 174, 179
218. Jeffrey, G. A., and Saenger, W. *Hydrogen bonding in biological structures* (Springer, Berlin, **1991**)
219. Gerlach, A., Unterberg, C., Fricke, H., and Gerhards, M. *Mol. Phys.*, **2005**, 103, 1521

220. Krummel, A. T., Mukherjee, P., and Zanni, M. T. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 9165
221. Londergan, C. H., Sam Kim, Y., and Hochstrasser, R. M. *Mol. Phys.*, **2005**, *103*, 1547
222. Callis, P. R., and Burgess, B. K. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 9429
223. Chen, Y., and Barkley, M. D. *Biochemistry*, **1998**, *37*, 9976
224. Crespo-Hernández, C. E., Cohen, B., Hare, P. M., and Kohler, B. *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 1977
225. Nir, E., Janzen, C., Imhof, P., Kleinerhanns, K., and De Vries, M. *J. Chem. Phys.*, **2001**, *115*, 4604
226. Robertson, S., Young, J., Liew, F., McInnes, I., and Gracie, J. *Arthritis Res Ther*, **2001**, *3*, P020
227. Zwier, T. S. *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 8827
228. Dian, B. C., Longarte, A., Mercier, S., Evans, D. A., Wales, D. J., and Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.*, **2002**, *117*, 10688
229. Plützer, C., and Kleinerhanns, K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2002**, *4*, 4877
230. Fricke, H., Gerlach, A., Unterberg, C., Rzepecki, P., Schrader, T., and Gerhards, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, *6*, 4636
231. Chin, W., Compagnon, I., Dognon, J.-P., Canuel, C., Piuze, F., Dimicoli, I., von Helden, G., Meijer, G., and Mons, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 1388
232. Sakota, K., Yamamoto, N., Ohashi, K., Saeki, M., Ishiuchi, S.-i., Sakai, M., Fujii, M., and Sekiya, H. *Chem. Phys.*, **2002**, 283, 209
233. Oepke, D., van der Meer, A. F. G., and van Amersfoort, P. W. *Infrared Phys. Technol.*, **1995**, *36*, 297
234. Chin, W., Mons, M., Dognon, J.-P., Mirasol, R., Chass, G., Dimicoli, I., Piuze, F., Butz, P., Tardivel, B., and Compagnon, I. *J. Phys. Chem. A*, **2005**, *109*, 5281
235. Dian, B. C., Longarte, A., Winter, P. R., and Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 133
236. Császár, A. G., and Allen, W. D. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 2746
237. Gauss, J., Tajti, A., Kállay, M., Stanton, J. F., and Szalay, P. G. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 144111
238. Douglas, M., and Kroll, N. M. *Annals of Physics*, **1974**, *82*, 89
239. Hess, B. A. *Phys. Rev. A*, **1986**, *33*, 3742
240. Reiher, M., and Wolf, A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 2037
241. Reiher, M., and Wolf, A. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 10945

242. Pople, J. A., Head-Gordon, M., Fox, D. J., Raghavachari, K., and Curtiss, L. A. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 5622
243. Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Trucks, G. W., and Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1991**, *94*, 7221
244. Curtiss, L. A., Raghavachari, K., Redfern, P. C., Rassolov, V., and Pople, J. A. *J. Chem. Phys.*, **1998**, *109*, 7764
245. Curtiss, L. A., Redfern, P. C., and Raghavachari, K. *J. Chem. Phys.*, **2007**, *126*, 084108
246. Tajti, A., Szalay, P. G., Császár, A. G., Kállay, M., Gauss, J., Valeev, E. F., Flowers, B. A., Vázquez, J., and Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *121*, 11599
247. Bomble, Y. J., Vázquez, J., Kállay, M., Michauk, C., Szalay, P. G., Császár, A. G., Gauss, J., and Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 064108
248. Harding, M. E., Vázquez, J., Ruscic, B., Wilson, A. K., Gauss, J., and Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 114111
249. Martin, J. M. L., and de Oliveira, G. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *111*, 1843
250. Boese, A. D., Oren, M., Atasoylu, O., Martin, J. M., Kállay, M., and Gauss, J. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 4129
251. Karton, A., Rabinovich, E., Martin, J. M., and Ruscic, B. *J. Chem. Phys.*, **2006**, *125*, 144108
252. Raghavachari, K., Trucks, G. W., Pople, J. A., and Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 479
253. Møller, C., and Plesset, M. S. *Physical Review*, **1934**, *46*, 618
254. Purvis III, G. D., and Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1982**, *76*, 1910
255. Tasi, G., and Császár, A. G. *Chem. Phys. Lett.*, **2007**, *438*, 139
256. Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, **1989**, *90*, 1007
257. Kendall, R. A., Dunning Jr, T. H., and Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1992**, *96*, 6796
258. Woon, D. E., and Dunning Jr, T. H. *J. Chem. Phys.*, **1995**, *103*, 4572
259. Wilson, A. K., van Mourik, T., and Dunning, T. H. *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, **1996**, *388*, 339
260. Helgaker, T., Klopper, W., Koch, H., and Noga, J. *J. Chem. Phys.*, **1997**, *106*, 9639
261. Noga, J., and Bartlett, R. J. *J. Chem. Phys.*, **1987**, *86*, 7041
262. Scuseria, G. E., and Schaefer, H. F. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *152*, 382
263. Bomble, Y. J., Stanton, J. F., Kállay, M., and Gauss, J. *J. Chem. Phys.*, **2005**, *123*, 054101

264. Mills, I. M. In *Molecular spectroscopy: modern research*; Rao, K. N., and Matthews, C. W., Eds.; Academic Press: New York, **1972**
265. Bloino, J., Biczysko, M., and Barone, V. *J. Chem. Theory Comput.*, **2012**, 8, 1015
266. Piccardo, M., Bloino, J., and Barone, V. *Int. J. Quantum Chem.*, **2015**, 115, 948
267. Ercolani, G. *J. Chem. Educ.*, **2000**, 77, 1495
268. Pfaendtner, J., Yu, X., and Broadbelt, L. J. *Theor. Chem. Acc.*, **2007**, 118, 881
269. Werner, H.-J., Knowles, P. J., Knizia, G., Manby, F. R., and Schütz, M. Wiley. *Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.*, **2012**, 2, 242
270. Frisch, M. J., Trucks, G. W., Schlegel, H. B., Scuseria, G. E., Robb, M. A., Cheeseman, J. R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G. A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H. P., Izmaylov, A. F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J. L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery, J. A., Jr., Peralta, J. E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J. J., Brothers, E., Kudin, K. N., Staroverov, V. N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J. C., Iyengar, S. S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J. M., Klene, M., Knox, J. E., Cross, J. B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R. E., Yazyev, O., Austin, A. J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J. W., Martin, R. L., Morokuma, K., Zakrzewski, V. G., Voth, G. A., Salvador, P., Dannenberg, J. J., Dapprich, S., Daniels, A. D., Farkas, Ö., Foresman, J. B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., and Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision E.01*; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, **2009**; <http://www.gaussian.com>
271. Tóbiás, R., and Tasi, G. *J. Math. Chem.*, **2016**, 54, 85
272. Krishnapriyan, H. K. *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **1995**, 35, 196
273. Kalman, D. *Math. Mag.*, **2000**, 73, 313
274. Kyurkchiev, N., and Markov, S. *J. Math. Chem.*, **2016**, 54, 792
275. Petkovic, M. *Point estimation of root finding methods* (Springer, Berlin, **2008**)
276. Kjurkchiev, N. *BIT Numer. Math.*, **1996**, 36, 182
277. Atkins, P. W. *Fizikai kémia I-III* (Tankönyvkiadó, Budapest, **1992**)
278. Póta, G., *Modern fizikai kémia* (Debreceni Egyetem, **2013**)
279. Fathi, A., and Sharifan, N. *Appl. Math. Comput.*, **2013**, 2, 24
280. Schuster, S., and Schuster, R. *J. Math. Chem.*, **1991**, 6, 17
281. Eisenfeld, J., and Mitra, N. *J Math. Anal. Appl.*, **1995**, 194, 529

282. Bullo, F., Cortés, J., and Martínez, S. *Distributed control of robotic networks: a mathematical approach to motion coordination algorithms* (Princeton University Press, New Jersey, **2009**)
283. Pothén, A., and Fan, C.-J. *ACM T. Math. Software*, **1990**, *16*, 303
284. Virág, J. *Numerikus matematika* (JATEPress Kiadó, Szeged, **1997**)
285. Turkevich, J., and Smith, R. K. *J. Chem. Phys.*, **1948**, *16*, 466
286. Haag, W. O., and Pines, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, *82*, 387
287. Carrá, S., and Ragaini, V. *J. Catal.*, **1968**, *10*, 230
288. Hattori, H., Itoh, M., and Tanabe, K. *J. Catal.*, **1975**, *38*, 172
289. Tsuchiya, S., Takase, S., and Imamura, H. *Chem. Lett.*, **1984**, *13*, 661
290. Susu, A. A., and Ako, C. T. *Appl. Catal.*, **1985**, *16*, 179
291. Zhao, X., Huang, L., Cai, Z., and Wang, S. *World J. Nucl. Sci. Tech.*, **2014**, *4*, 88
292. Roberts, A. L., Totten, L. A., Arnold, W. A., Burris, D. R., and Campbell, T. J. *Environ. Sci. Technol.*, **1996**, *30*, 2654
293. Walter, G. G. *Math. Biosci.*, **1985**, *75*, 143
294. Tóbiás, R., Császár, A. G., Gyevi-Nagy, L., and Tasi, G. *J. Comput. Chem.*, **2017** (in press)
295. Knizia, G., Adler, T. B., and Werner, H.-J. *J. Chem. Phys.*, **2009**, *130*, 054104
296. Grimme, S. *J. Chem. Phys.*, **2003**, *118*, 9095
297. Kozuch, S., and Martin, J. M. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 20104
298. Zhao, Y., and Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.*, **2008**, *120*, 215
299. Adamo, C., and Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **1999**, *110*, 6158
300. Karton, A., Tarnopolsky, A., Lamere, J.-F., Schatz, G. C., and Martin, J. M. L. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 12868
301. Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S., and Krieg, H. *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 154104
302. Grimme, S. *J. Comput. Chem.*, **2006**, *27*, 1787
303. Mosegaard, K., and Sambridge, M. *Inverse Probl.*, **2002**, *18*, R29
304. Peng, C., and Bernhard Schlegel, H. *Israel J. Chem.*, **1993**, *33*, 449
305. Fukui, K. *Acc. Chem. Res.*, **1981**, *14*, 363