

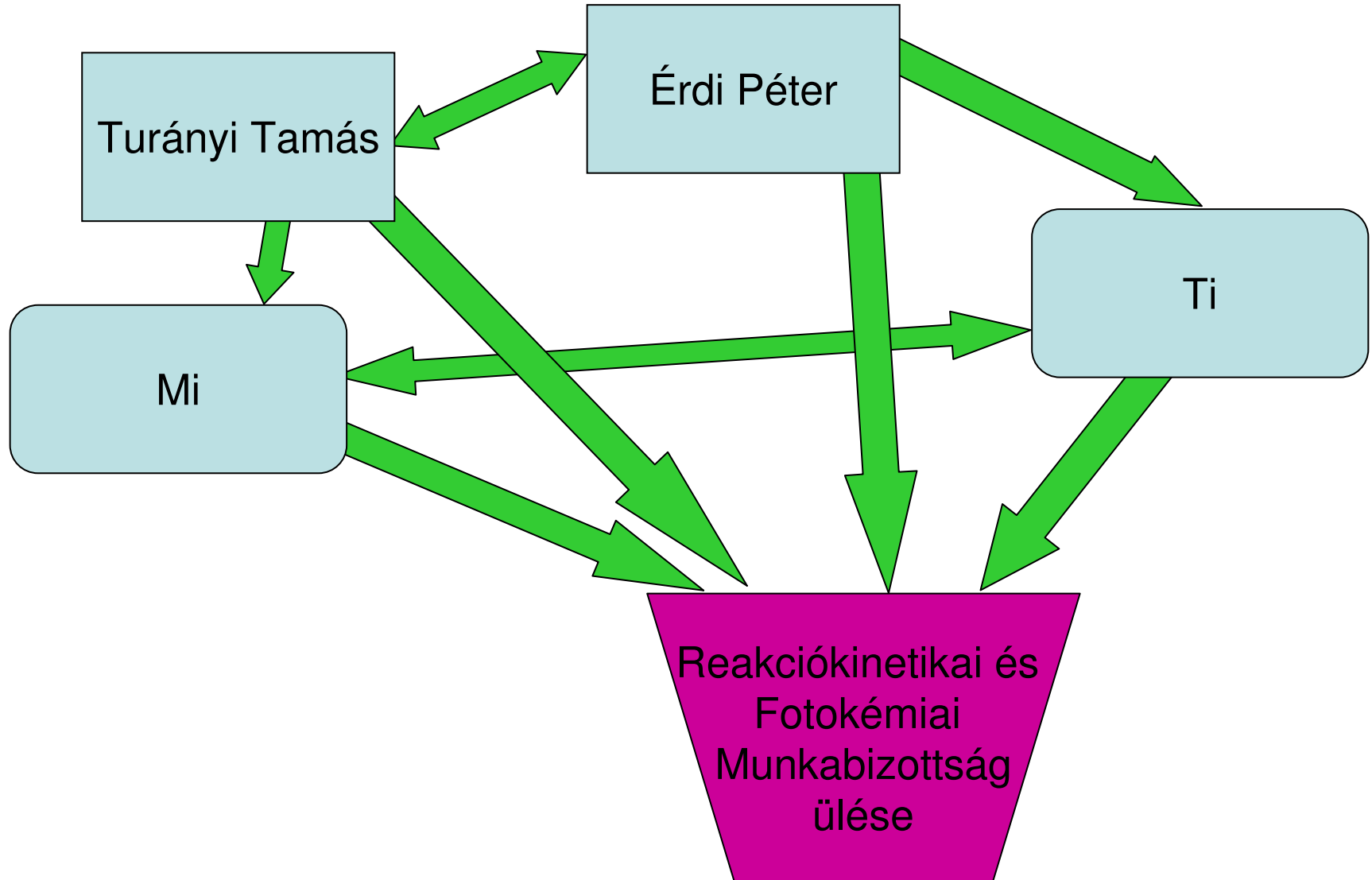
A reakcióérzékenységek lokális és globális hasonlósága

**Zádor Judit, Zsély István Gyula,
Lovrics Anna, Turányi Tamás**
ELTE Kémiai Intézet



RMKI, 2006. január 19.

Hogy kerülök én ide?



Összetett reakciókinetikai rendszerek kutatása 1.



Lagzi István László, OTKA posztdoktori ösztöndíjas

PhD védés: 2004. április

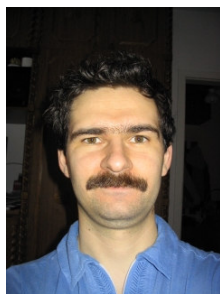
- fotokémiai és nukleáris levegőszennyezés modellezése
- mintázatok reakció–diffúzió rendszerekben:
Liesegang-gyűrűk, csapadék hullámok terjedése

Zsély István Gyula, tud. segédmunkatárs

OTDK III. díj, 1999.

PhD védés: 2005. január

- égési mechanizmusok (hidrogén, metán, NO_x) fejlesztése
- mechanizmusok vizsgálata érzékenységtanalízissel, reakcióérzékenységek hasonlósága



Perger Tamás, Roman Herzog ösztöndíjas, München

OTDK I. díj, 1999., *Pro Scientia* érem

PhD értekezés beadása: folyamatban

- halogénlámpa modellezése
- biomassa égetésének modellezése
- gyulladás katalizátor felületén



Összetett reakciókinetikai rendszerek kutatása 2.



Zádor Judit, végző PhD hallgató

PhD védés: 2006. február 10.

- érzékenységi vektorok hasonlóságának vizsgálata
- égések és légkörkémi rendszerek bizonytalanságanalízise



Nagy Tibor, „5. éves” PhD hallgató

- izoprén lebomlása a troposzférában
- mechanizmusredukciós módszerek fejlesztése



Kovács Tamás, 2. éves PhD hallgató

OTDK III. díj, 2003

- heterogén gyulladás modellezése
- szingulett CH_2 kinetikájának kísérleti vizsgálata
- plazmakémiai reakciók

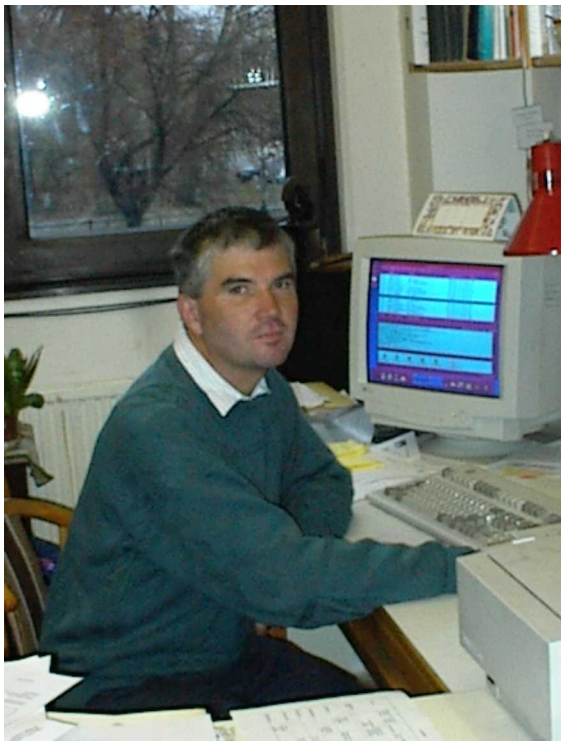


Lovrics Anna, 5. éves vegyészhallgató

OTDK II. díj, 2005

- sarjadzó élesztő sejtciklus-modell vizsgálata Monte Carlo-analízissel és érzékenységanalízissel

Összetett reakciókinetikai rendszerek vizsgálata az ELTE Fizikai Kémiai Tanszékén



Turányi Tamás, docens
OTDK II. díj, 1981
témavezetők:
Tóth János és Érdi Péter

Kémiai rendszerek:

- **égések** (hidrogén és metán égése, biomassa, heterogén gyulladás)
- **légkörkémia** (fotokémiai levegőszennyezés, szmogkamra)
- **egyéb összetett** reakciókinetikai modellel leírt rendszerek (halogénlámpa, plazma, enzimkinetika)

Környezetvédelmi kutatások:

- fotokémiai levegőszennyezés elleni védekezés
- szennyezőanyag (NO_x , SO_2) kibocsátás csökkentése égéseknél
- biomassa égetés, veszélyes hulladék megsemmisítése

Vázlat

Érzékenységtanalízis

Vizsgált modellek

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

Lokális érzékenységtanalízis

Érzékenységtanalízis

Modellszámítás eredménye hogyan függ a paraméterek értékétől

Lokális érzékenységtanalízis

Paraméterek kismértékű megváltoztatásának hatását vizsgálja

Lokális érzékenységi együttható $s_{ik} = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}$

Lokális érzékenységi vektor $\mathbf{s}_k = \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial p_k}$

Lokális érzékenységi mátrix $\mathbf{S} = \left\{ \frac{\partial Y_i}{\partial p_k} \right\}$

Lokális érzékenységtanalízis

- Az érzékenységi együtthatók tetszőleges matematikai modellre értelmezhetők
- A továbbiakban közöséges differenciálegyenlet-rendszerrel (ODE) leírt modellekről lesz szó
- Ebben az esetben az érzékenységi együttható a független változóval változik
⇒ lokális érzékenységi függvény

Lokális érzékenységi függvények 1.

...térben homogén, időfüggő rendszer esetén
a független változó a t idő

Ekkor a megoldandó kezdetiérték-probléma:

$$\dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(t = 0) = \mathbf{Y}_0$$

Az érzékenységi együtthatók az \mathbf{Y} differenciálegyenlet-rendszerével
csatolt, alábbi egyenletekkel számítható:

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{J}\mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(t = 0) = \mathbf{0} \quad \text{ahol} \quad \mathbf{J} = \left\{ \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}} \right\} \quad \text{és} \quad \mathbf{F} = \left\{ \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{p}} \right\}$$

↑
közvetett hatás

↙
közvetlen hatás

Az érzékenységi együtthatók függenek az időtől

$$s_{ik}(t) = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(t)$$

Lokális érzékenységi függvények 2.

... stacionárius, 1D rendszer esetén
a független változó az x koordináta

Ekkor a megoldandó feladat:

$$\mathbf{0} = \mathbf{L}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})$$

mert stacionárius és ahol \mathbf{L} egy megfelelő differenciáloperátor.

Az érzékenységek számítása

$$\mathbf{0} = \bar{\mathbf{J}}\mathbf{S} + \bar{\mathbf{F}}$$

ahol

$$\bar{\mathbf{J}} = \left\{ \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{Y}} \right\} \quad \text{és} \quad \bar{\mathbf{F}} = \left\{ \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial \mathbf{p}} \right\}$$

Az érzékenységi együtthatók függenek a távolságtól $s_{ik}(x) = \frac{\partial Y_i}{\partial p_k}(x)$

Lokális érzékenységek felhasználása

1. Modellek elemzése

- Paraméterperturbáció hatása a modellszámításra
- Kooperáló paraméterek azonosítása

2. Modellek redukálása

- Hatástalan paraméterek azonosítása, és így sokkal kevesebb paramétert tartalmazó, ám elegendően pontos modellek előállítása

3. Lokális bizonytalanságanalízis

- A globális bizonytalanságanalízisnél kevésbé pontosan, de nagyon kis számításigénnyel ad eredményeket

4. Paraméterbecslés

- A gradiensmódszerek mindig az érzékenységi együtthatók (rejtett) számításán alapulnak
- Hatásos paraméterek számának meghatározása
- Kísérlettervezés

Nem ezekről lesz szó. 😊

Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

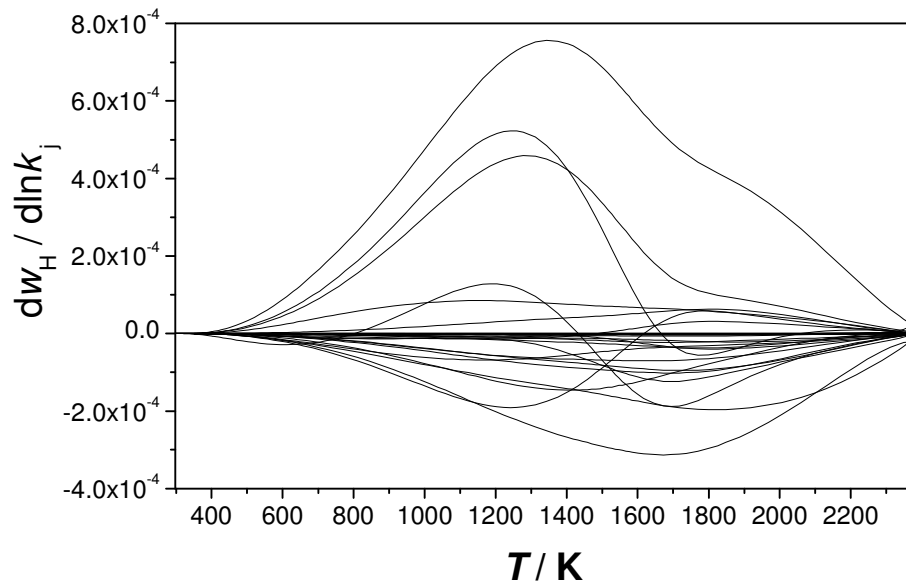
A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

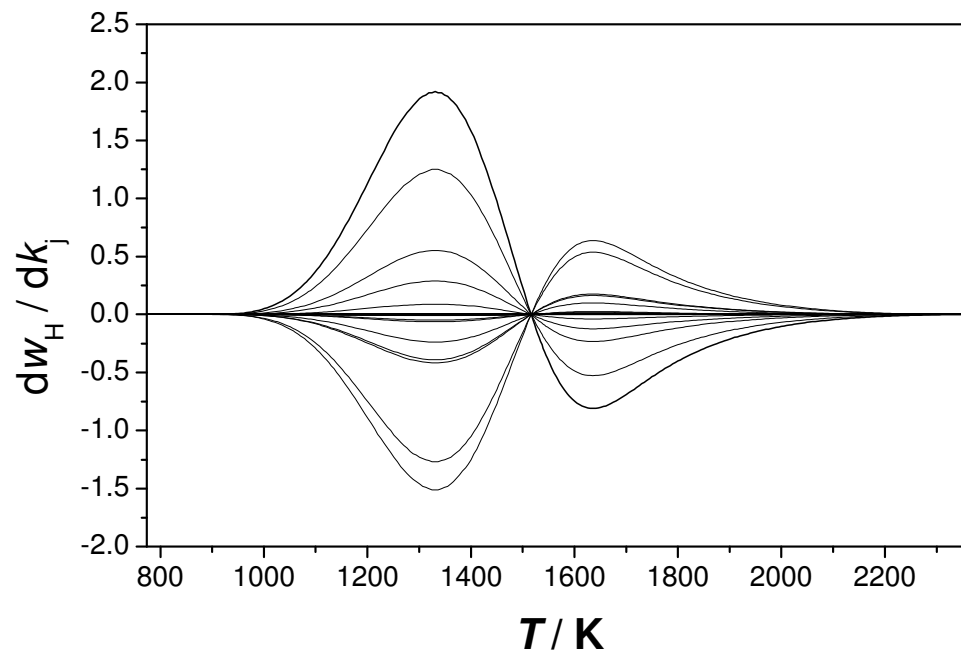
A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

Milyen szabályosságokról lesz szó?



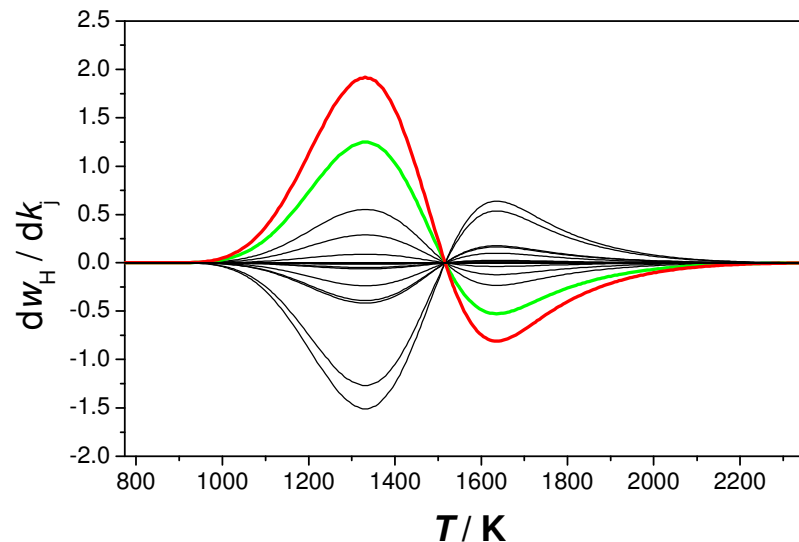
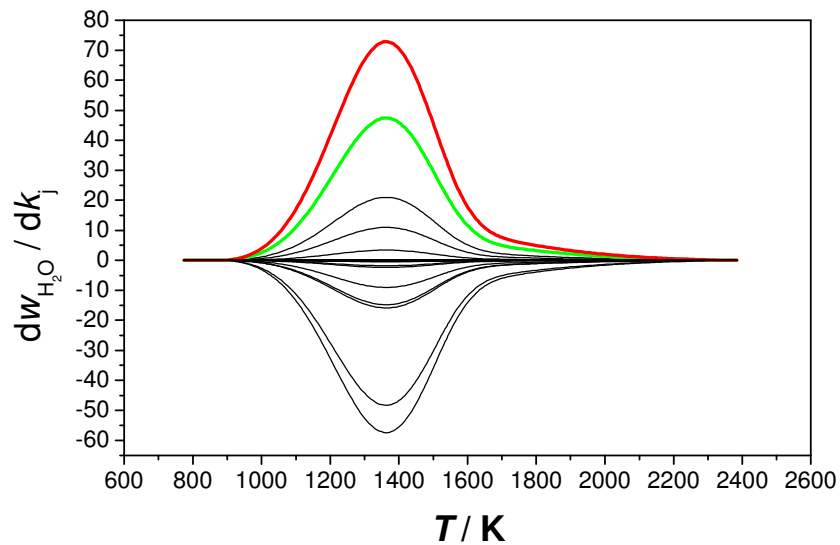
Az érzékenységi függvények között nincs *a priori* kapcsolat, általában így néznek ki.



Többen is észrevették, hogy **bizonyos rendszerekben** az érzékenységi függvények nagyfokú szabályosságot mutatnak.

1. szabályosság

Az érzékenységi együtthatók lokális hasonlósága



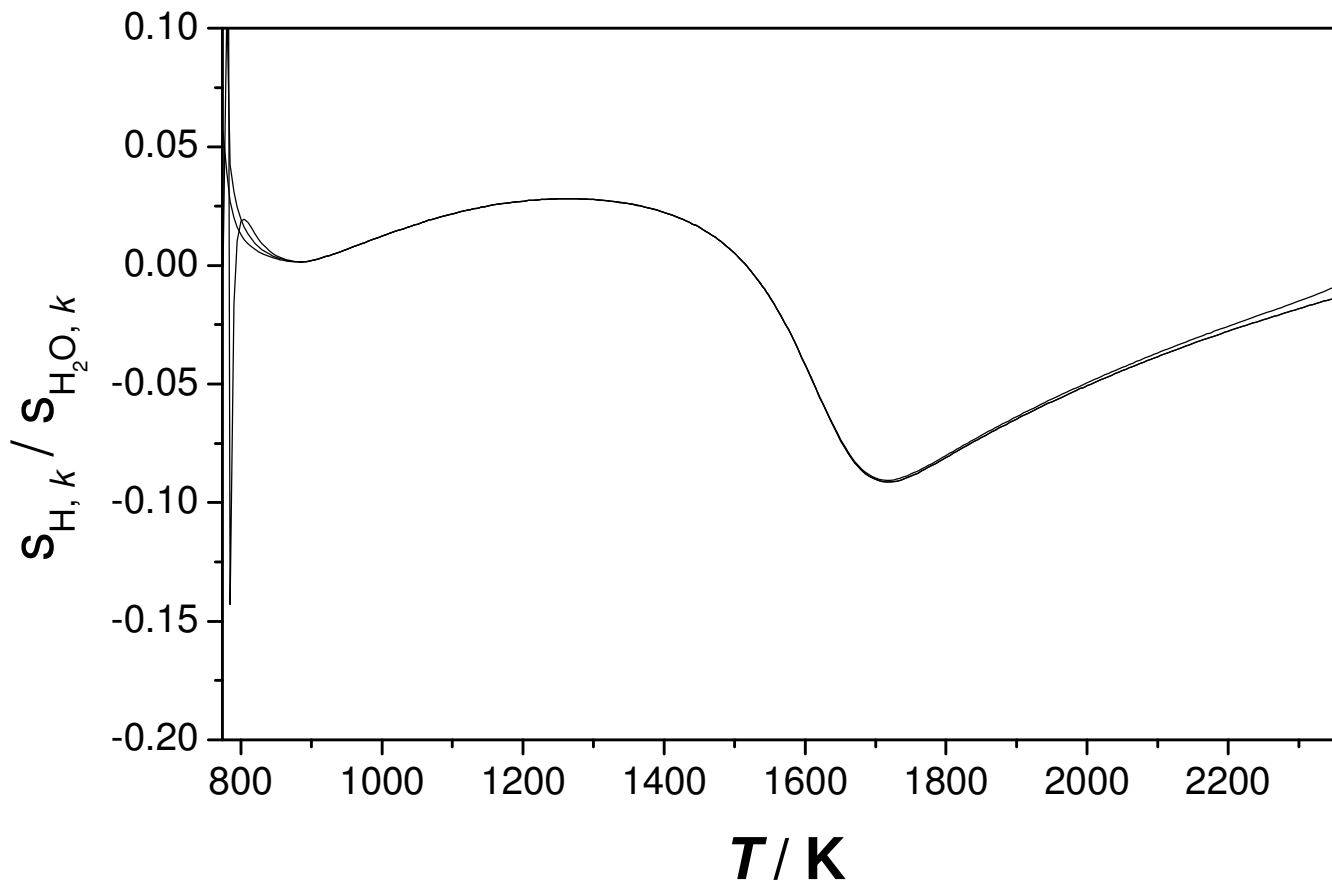
$$\lambda_{ij}(t) = \frac{s_{ik}(t)}{s_{jk}(t)}$$

[pirosat a pirossal, zöldet a zölddel osztjuk]

1. szabályosság

Az érzékenységi együtthatók lokális hasonlósága

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{s_{ik}(t)}{s_{jk}(t)}$$

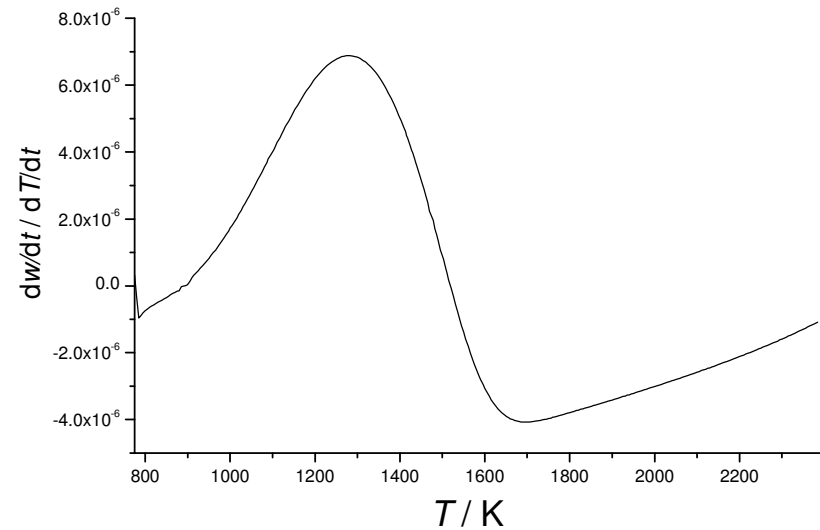
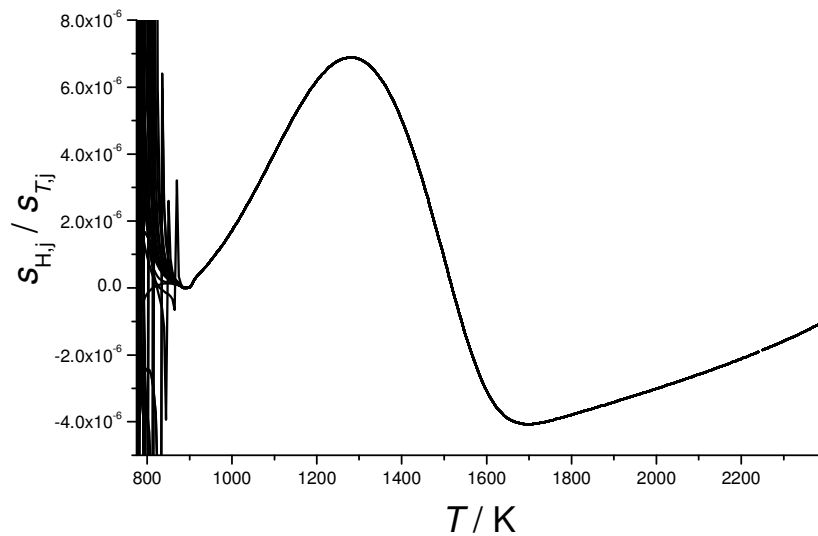


2. szabályosság Skálaviszony törvény

$$\lambda_{ij}(t) = \frac{s_{ik}(t)}{s_{jk}(t)}$$

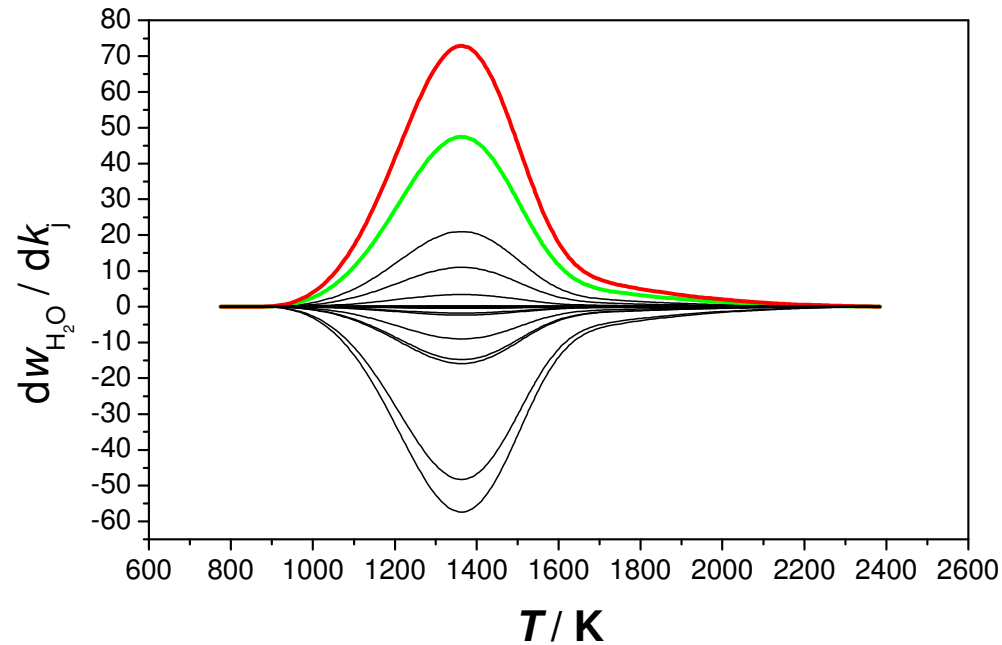
$$\lambda'_{ij}(t) = \frac{\frac{dY_i}{dt}(t)}{\frac{dY_j}{dt}(t)}$$

$$\lambda_{ij}(t) = \lambda'_{ij}$$



3. szabályosság

Az érzékenységi együtthatók globális hasonlósága



$$\mu_{ikm}(t) = \frac{s_{ik}(t)}{s_{im}(t)}$$

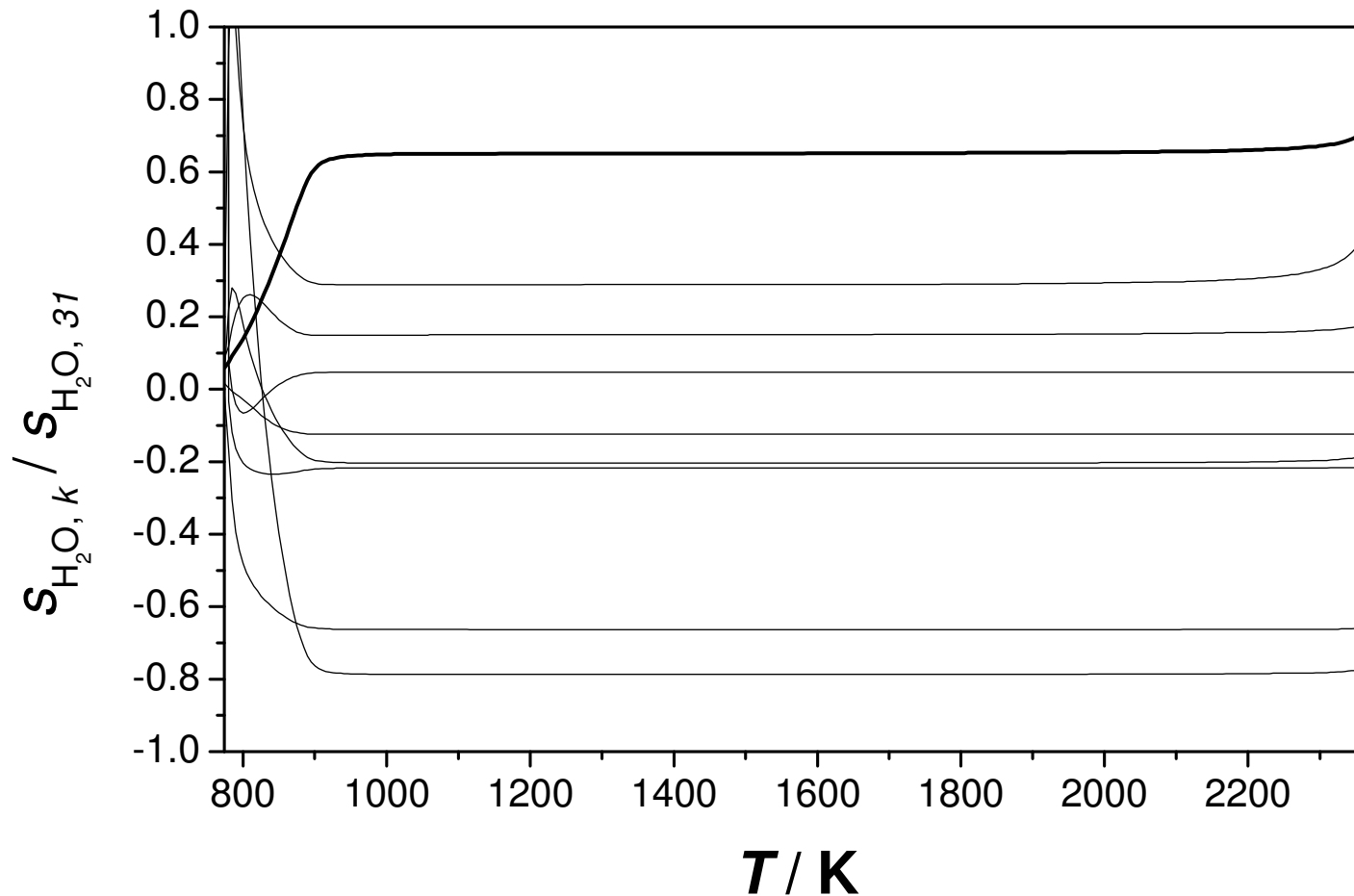
[a pirosat a zölddel osztjuk]

3. szabályosság

Az érzékenységi együtthatók globális hasonlósága

$$\mu_{km} = \frac{s_{ik}(t)}{s_{im}(t)}$$

állandó a független változó széles tartományában.



Vázlat

Érzékenységtanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

Korábbi cikkek a érzékenységi függvények hasonlóságáról

Reuven, Smooke, Rabitz, *J. Comput. Phys.*, 1986

A \rightarrow B \rightarrow C mechanizmussal égőfej lángja: globális hasonlóság ✓

A paraméterváltoztatás csak a hőmérsékletváltozáson keresztül hat ✗

Smooke, Rabitz, Reuven, Dryer, *Combust. Sci. Technol.*, 1988

H₂-levegő égőfej láng: globális hasonlóság, ✓

rögzített hőmérséklet profil: globális hasonlóság eltűnik ✓

\Rightarrow a hőmérséklet az egyetlen domináns változó ✗

Mishra, Yetter, Reuven, Rabitz, *Int. J. Chem. Kinet.*, 1994

CO–H₂–O₂ égőfej lángja: skálaviszony törvény és globális hasonlóság ✓

Rabitz, Smooke, *J. Phys. Chem.*, 1988

lokális hasonlóság és skálaviszony \Leftrightarrow egyetlen domináns változó van ✗

globális hasonlóság \Leftarrow egyetlen domináns változó van ✗

S rangja = a domináns változók száma ✗

További cikkek a érzékenységi függvények hasonlóságáról

Rabitz, *Science*, 1989

A hasonlóságok elmélete fontos rendszerelméleti szempontból ✓

Mishra, Peiperl, Reuven, Rabitz, Yetter, Smooke, *J. Phys. Chem.*, 1991

A hasonlóságok elmélete alkalmazható molekuldinamikában is ✓

Vajda, Rabitz, Yetter, *Combust. Flame*, 1992

adiabatikus robbanásnál nincs globális hasonlóság ✗

⇒ A globális hasonlóság szükséges feltétele a diffúzió ✗

Vajda, Rabitz, *Chem. Eng. Sci.*, 1992

hőrobbanásnál akkor van globális hasonlóság, ha

- egyetlen domináns változó van a rendszerben ✗
- az érzékenységi egyenletek pseudo-homogének ✓

Lassú sokaságok dinamikus rendszerekben (egy kis kitérő)

Dinamikai rendszereket leíró ODE-k gyakran merevek.
Merevség oka: időskálák nagyon eltérnek

Több stratégia, ebből az egyik leghatékonyabb:

lassú sokaságok alkalmazása

Alapelv: válasszuk le a gyors időskálákat, így a rendszer alacsonyabb dimenziójú lesz. [QSSA is tulajdonképpen ezen alapszik]

A rendszer rázuhan egy altérre és azon, illetve ahhoz nagyon közel fog haladni.

2D: a trajektóriák egy síkra zuhannak rá

1D: a trajektóriák egy görbe mentén helyezkednek el

0D: elértük a stabil egyensúlyi pontot

A rendszer dimenziójának számítása perturbációs módszerrel

Az alábbi gondolatmenet A. S. Tomlin et al. Faraday Discuss., 2001, 120 közleményén alapszik.

$$\frac{d\mathbf{Y}}{dt} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad \mathbf{Y}(0) = \mathbf{Y}_0$$

Perturbáljuk a Y_i koncentrációt:

$$Y_i = Y_i^* + \Delta Y_i$$

Fejtsük sorba az ODE-t elsőrendben:

Jacobi elemei

$$\frac{dY_i}{dt} = f_i + \sum_j \frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \Delta Y_j$$

Illetve:

$$\frac{dY_i}{dt} = \frac{dY_i^*}{dt} + \frac{d\Delta Y_i}{dt} = f_i + \frac{d\Delta Y_i}{dt}$$

$$\frac{d\Delta Y_i}{dt} = \sum_j \frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \Delta Y_j$$



A rendszer dimenziójának számítása perturbációs módszerrel

$$\frac{d\Delta Y_i}{dt} = \sum_j \frac{\partial f_i}{\partial Y_j} \Delta Y_j$$

Tegyük fel, hogy a **J** Jacobi-mátrix közel konstans mátrix. Ekkor:

$$\Delta \mathbf{Y}(t) \approx \mathbf{A} \exp(\mathbf{J}t)$$

azaz:

Jacobi sajátértékei

$$\Delta Y_i(t) \approx C_1 \exp(\lambda_1 t) + C_2 \exp(\lambda_2 t) + \dots$$

Nagy negatív sajátérték = gyorsan lecsengő időskála (~elsőrendű bomlás)

Pozitív sajátérték = gerjeszthetőség

A Jacobi sajátértékei és a sokaság dimenziója

Ha diagonalizáljuk a Jacobit, akkor az egyes sajátértékekhez tartozó sajátvektorokban keverednek az egyes változók. Az így kikevert változók, vagy más néven módusok már csatolatlanok.

Ennek alapján pl. elhagyhatók változók, a rendszer dimenziója csökken. Belátható, hogy:

$$\Delta \tilde{Y}_i = \left| \frac{X_{jobb,i}^T \mathbf{f}}{\lambda_i} \right|$$

megadja a sokaságtól való távolságot. Ha a távolság kisebb, mint egy küszöbérték, akkor azt mondjuk, hogy a rendszer dimenziója eggyel csökken.

Lassú sokaságok dinamikus rendszerekben

Lam és Goussis 1988–

A Jacobi mátrix sajátérték–sajátvektor analízise megadja a helyi dinamikai jellemzőket.

Roussel and Fraser 1991–

Egyensúly felé tartó rendszerek sokaságok sorozatán mozognak:
→ kétdimenziós sokaság (görbült felület) → egydimenziós görbevonal → nulladimenziós egyensúlyi pont

Maas and Pope 1992–

A lassú sokaságokat kiszámította és táblázatosan megadta.
Néhány változós redukált modellek

Eggels and de Goey 1995

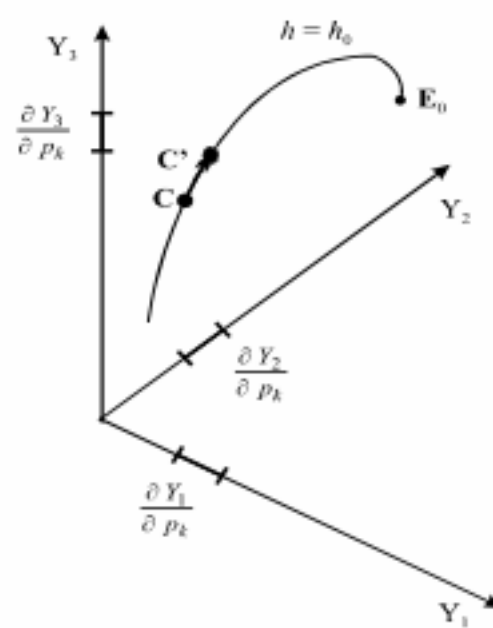
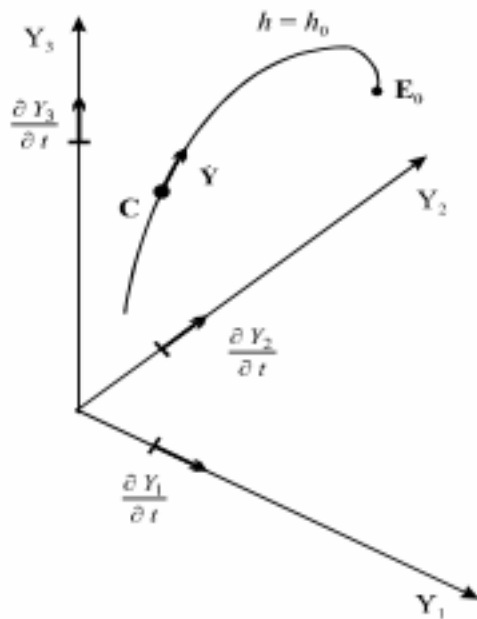
A hidrogén-levegő égési reakció egydimenziós sokasággal leírható,
ha az elegy entalpiája és az elemösszetétel állandó

- ⇒ egyetlen változó függvényeként megadható az összes koncentráció
- ⇒ elvileg tetszőleges változót kiválaszthatunk erre

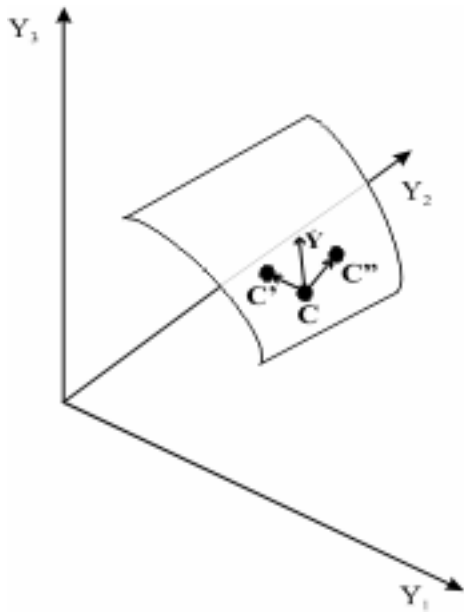
A lokális hasonlóság és a skálaviszony eredete 1D sokaságon – geometriai „bizonyítás”

Szükséges feltételek:

1. a rendszer 1D sokaságon mozogjon
2. az 1D sokaság kevésbé mozduljon el a paraméterek megváltoztatásakor



Mozgás nem 1D sokaságon



Nem **feltétlenül** teljesül, hogy a paraméterperturbáció hatása párhuzamos a trajektóriával

⇒ nem feltétlenül lesz lokális hasonlóság, illetve skálaviszony

Továbbá

sokaság dimenziója \geq az érzékenységi mátrix rangja

A lokális hasonlóság és a skálaviszony eredete 1D sokaságon – bizonyítás differenciálszámítással

Az 1D sokaság egyenlete:

Y_1 a paraméterező változó

F_i az i -edik változó értéke

z a független változó (pl. idő)

$$Y_i(z, \mathbf{p}) = F_i(Y_1(z, \mathbf{p}))$$

Deriválás z szerint:

$$\frac{\partial Y_i(z, \mathbf{p})}{\partial z} = \frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \frac{\partial Y_1(z, \mathbf{p})}{\partial z}$$

Deriválás p_j szerint:

$$\frac{\partial Y_i(z, \mathbf{p})}{\partial p_j} = \frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \frac{\partial Y_1(z, \mathbf{p})}{\partial p_j}$$

A skálaviszony egyenlete:

$$\frac{\partial Y_i(z)}{\partial p_j} = \frac{\partial Y_1(z)}{\partial p_j} \frac{\partial Y_i}{\partial z} \left(\frac{\partial Y_1}{\partial z} \right)^{-1}$$

A sokaság dimenziója \geq az \mathbf{S} mátrix rangja – bizonyítás differenciálszámítással

Az nD sokaság egyenlete:

Y_1, Y_2, \dots, Y_n a paraméterező változók

F_i az i -edik változó értéke

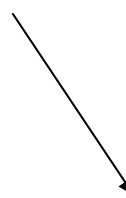
z a független változó (pl. idő)

$$Y_i(z, \mathbf{p}) = F_i(Y_1(z, \mathbf{p}), Y_2(z, \mathbf{p}), \dots, Y_n(z, \mathbf{p}))$$

Deriválás
 p_j szerint:

$$\frac{\partial Y_i}{\partial p_j} = \left(\frac{\partial F_i}{\partial Y_1} \right) \left(\frac{\partial Y_1}{\partial p_j} \right) + \left(\frac{\partial F_i}{\partial Y_2} \right) \left(\frac{\partial Y_2}{\partial p_j} \right) + \dots + \left(\frac{\partial F_i}{\partial Y_n} \right) \left(\frac{\partial Y_n}{\partial p_j} \right)$$

Az \mathbf{S} mátrix rangja
legfeljebb n


$$\mathbf{s}_i^T = \lambda_{i1} \mathbf{s}_1^T + \lambda_{i2} \mathbf{s}_2^T + \dots + \lambda_{in} \mathbf{s}_n^T$$

Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

A globális hasonlóság eredete 1.

$$\mu_{km} = \frac{s_{ik}(t)}{s_{im}(t)} \quad \text{állandó a független változó széles tartományában.}$$

Állítás

Az érzékenységi függvények globálisan hasonlóak a (z_1, z_2) intervallumban, HA

- az érzékenységi függvények **lokálisan hasonlóak**
- az érzékenységi egyenletek **pseudo-homogének**

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{J}\mathbf{S} + \mathbf{F}, \quad \mathbf{S}(0) = \mathbf{0}$$

Felhasználjuk a Green-függvények mátrixát:

$$g_{ij}(t, t') = \frac{\partial y_i(t)}{\partial y_j^0(t')}$$

$$\frac{d}{dt} \mathbf{G}(t, t') = \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \mathbf{Y}}(t) \mathbf{G}(t, t') \quad \mathbf{G}(t', t') = \mathbf{I}$$

Ha $t < t'$, akkor $\mathbf{G}(t, t') = \mathbf{0}$

A globális hasonlóság eredete 2.

érzékenység számítása GFM-en keresztül

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \rho_k}(t) = \int_0^t \mathbf{G}(t, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \rho_k}(t') dt'$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \rho_k}(t) = \int_0^{t_1} \mathbf{G}(t, t_1) \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \rho_k}(t') dt' + \int_{t_1}^t \mathbf{G}(t, t_1) \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \rho_k}(t') dt'$$

Ha a $[t, t_1]$ intervallumon a viselkedés pseudo-homogén, akkor a második integrál elhanyagolható:

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \rho_k}(t) = \mathbf{G}(t, t_1) \int_0^{t_1} \mathbf{G}(t_1, t') \frac{\partial \mathbf{f}}{\partial \rho_k}(t') dt' = \mathbf{G}(t, t_1) \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \rho_k}(t_1)$$

A globális hasonlóság eredete 3.

kiírva egy mátrixelemet:
$$\frac{\partial y_i}{\partial p_k}(t) = \sum_j g_{ij}(t, t_1) \frac{\partial y_j}{\partial p_k}(t_1)$$

felhasználjuk a lokális hasonlóságot:
$$\frac{\partial y_j}{\partial p_k} = \lambda_{jh}(\frac{\partial y_h}{\partial p_k})$$

$$\frac{\partial y_i}{\partial p_k}(t) = \frac{\partial y_h}{\partial p_k}(t_1) \sum_j g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1)$$

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial p_k}(t) \right) / \left(\frac{\partial y_h}{\partial p_k}(t_1) \right) = \sum_j g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1) \quad \text{a jobb oldal paraméter-független!}$$

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial p_m}(t) \right) / \left(\frac{\partial y_h}{\partial p_m}(t_1) \right) = \sum_j g_{ij}(t, t_1) \lambda_{jh}(t_1)$$

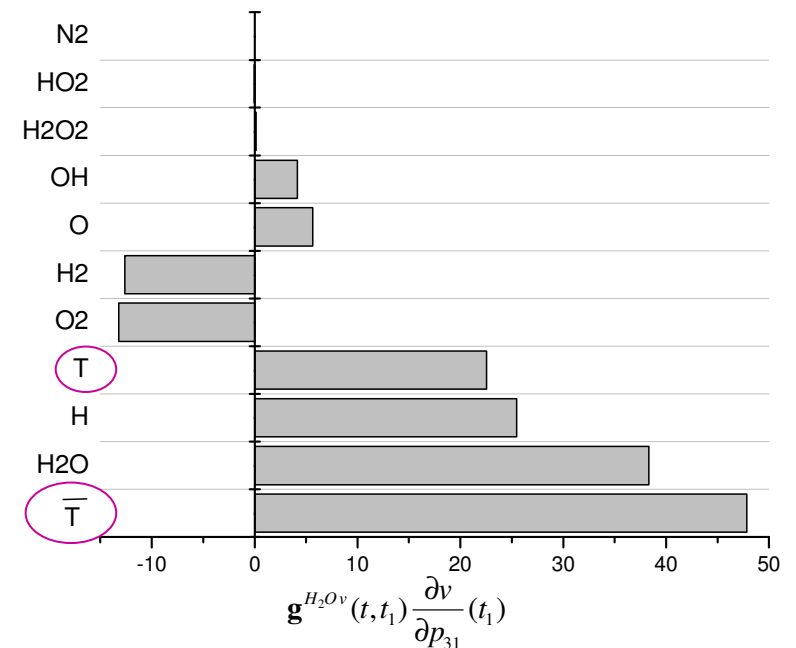
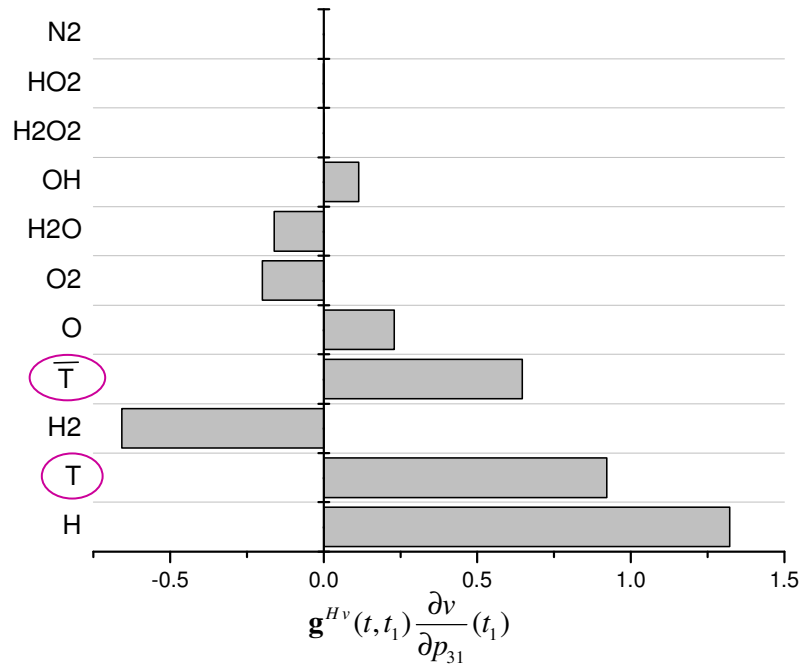
$$\frac{\frac{\partial y_i}{\partial p_k}(t)}{\frac{\partial y_i}{\partial p_m}(t)} = \frac{\frac{\partial y_h}{\partial p_k}(t_1)}{\frac{\partial y_h}{\partial p_m}(t_1)} = \mu_{km}$$

Ez a globális hasonlóság!
Kaptunk μ -re is egy kifejezést.

Igaz-e, hogy a hőmérséklet az „egyetlen domináns” változó égéseknél?

$$\frac{\partial y_i}{\partial p_k}(t) = \sum_j g_{ij}(t, t_1) \frac{\partial y_j}{\partial p_k}(t_1)$$

Ha az egyik változó domináns: $g_{ih}(t, t_1) \frac{\partial y_h}{\partial p_k}(t_1) \gg \sum_{j, j \neq h} g_{ij}(t, t_1) \frac{\partial y_j}{\partial p_k}(t_1)$



Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

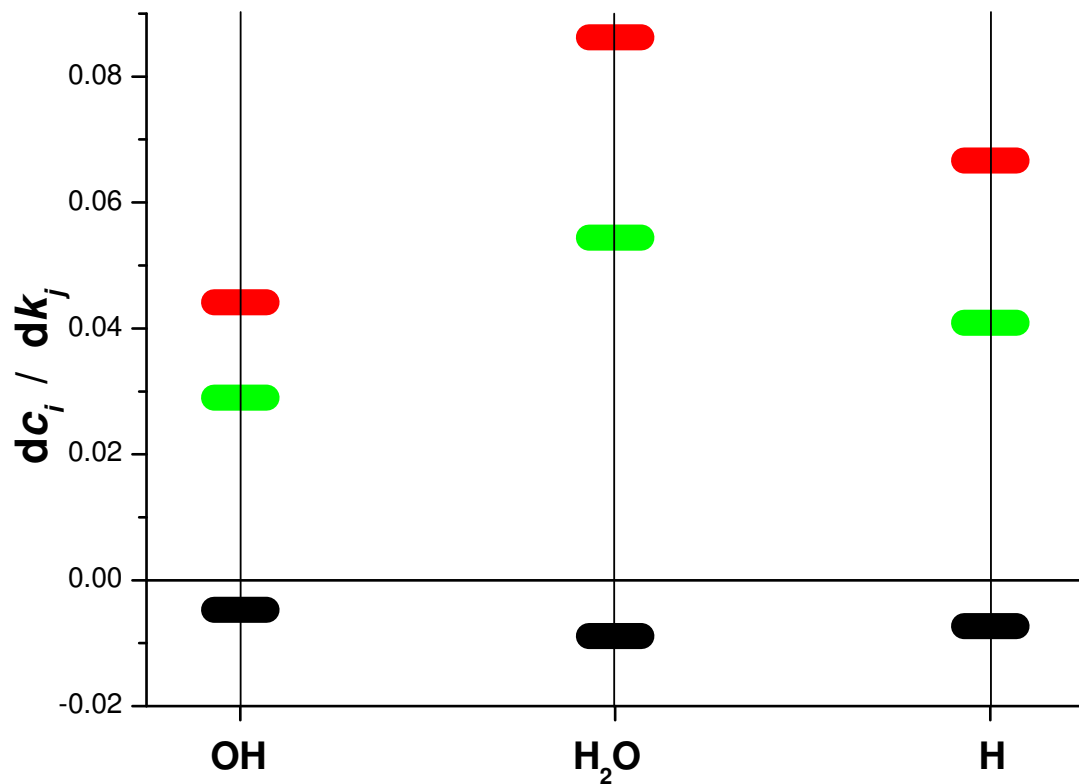
A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

A lokális hasonlóság, mint az érzékenységek korrelációja

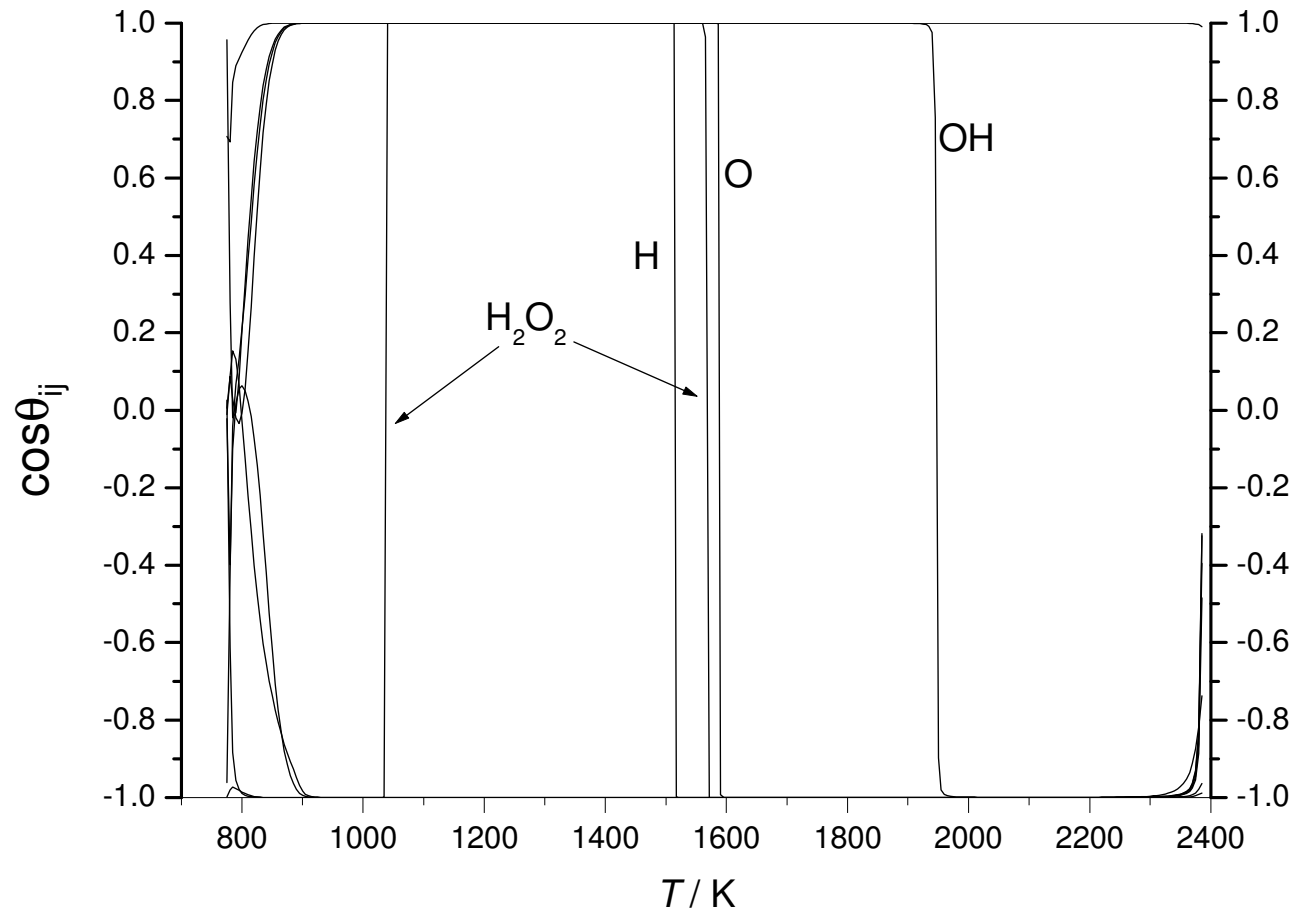


$$\mathbf{s}_{\text{OH}}(x) = \lambda(x)\mathbf{s}_{\text{H}_2\text{O}}(x)$$



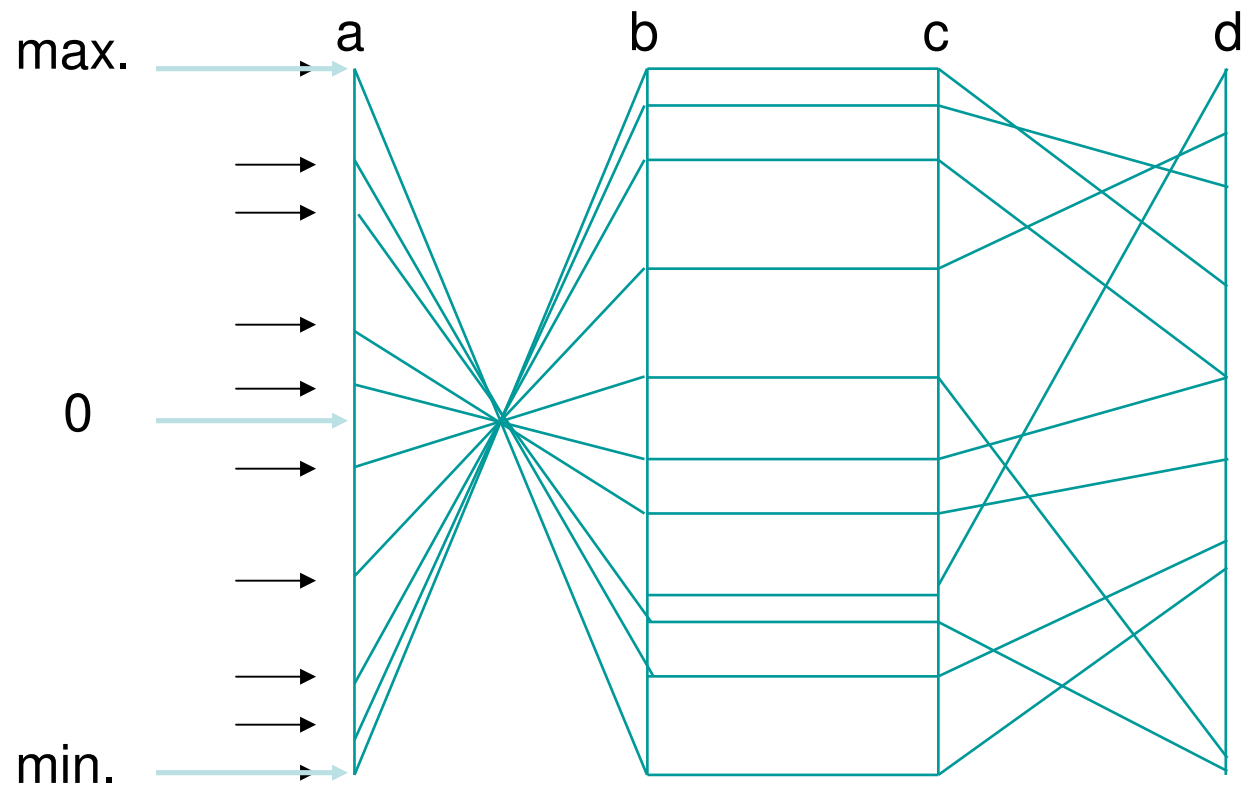
$$\lambda(x) = \frac{s_{\text{OH},j}(x)}{s_{\text{H}_2\text{O},j}(x)}$$

Korrelációs ábra



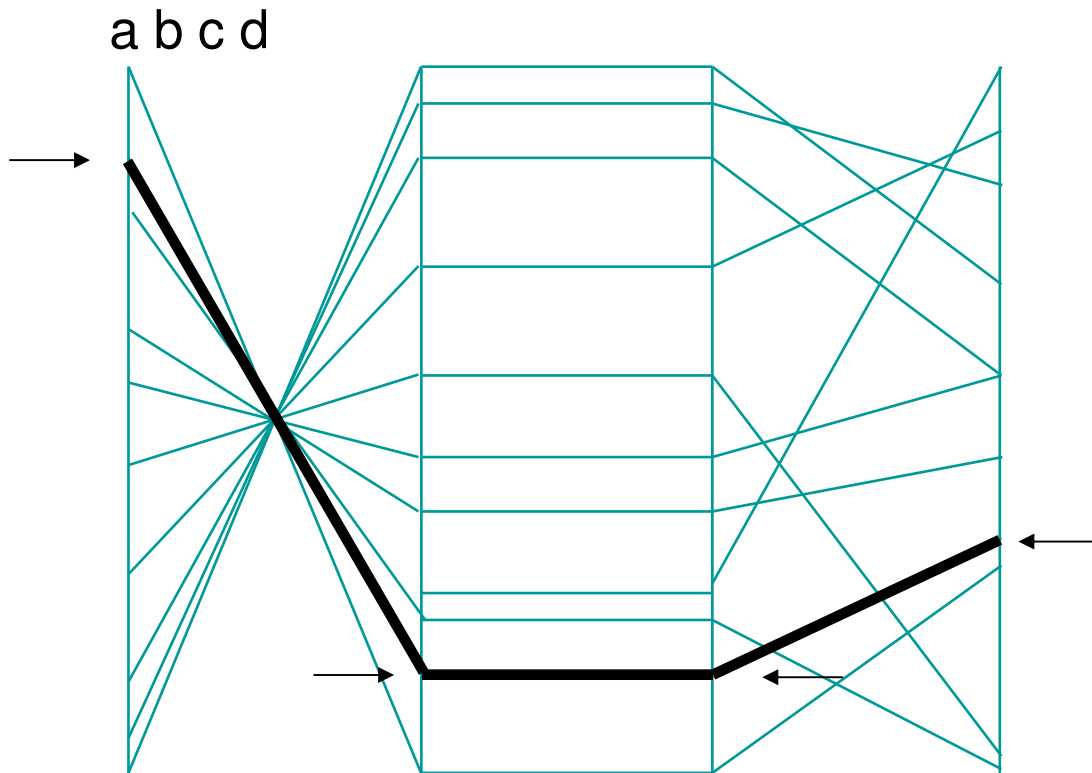
Pókháló ábrák

- Korrelációt mutatja
- Egyszerre több vektor hasonlítható össze



Pókháló ábrák

- Korrelációt mutatja
- Egyszerre több vektor hasonlítható össze



Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

Metán és hidrogén égésének leírása részletes reakciómechanizmusokkal

Leeds Methane Oxidation Mechanism

(36 anyagfajta 350 reakciója)

Leeds Hydrogen Oxidation Mechanism

(9 anyagfajta 46 reakciója)

Hughes K.J., Turányi T., Clague A.R., Pilling M.J.
Development and testing of a comprehensive chemical
mechanism for the oxidation of methane
Int. J. Chem. Kinet., **33**, 513 (2001)

letölthető:

<http://garfield.chem.elte.hu/Combustion/Combustion.html>

<http://www.chem.leeds.ac.uk/Combustion/Combustion.html>

Égéstípusok

	előkevert <i>premixed</i>	nem előkevert <i>non-premixed</i>
lamináris láng <i>laminar flame</i>	gáztűzhely lángja Bunsen égő kék lánggal	gyertya kandalló Bunsen égő sárga lánggal
turbulens láng <i>turbulent flame</i>	benzinmotor porlasztóval	repülőgép gázturbina rakéta motor (H_2+O_2 vagy kerozin+ O_2) Diesel motor

Lamináris, 1D, adiabatikus, előkevert **lángokat** modelleztünk.

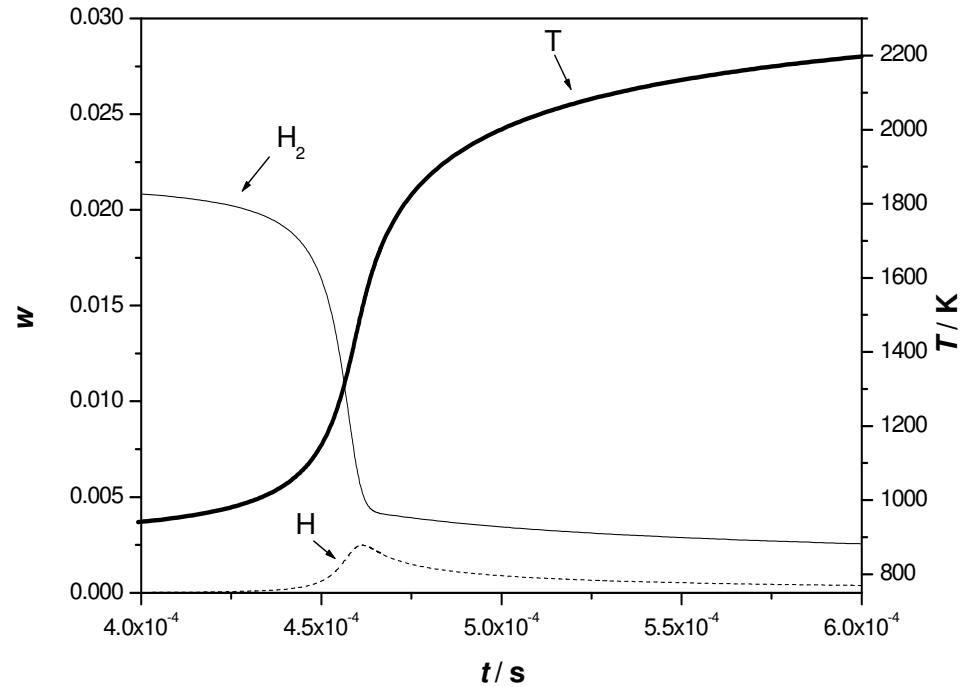
A **robbanások** közül csak térben homogén, adiabatikus robbanásokkal foglalkoztunk.

Minden esetben végeztünk számításokat **rögzített hőmérsékletprofillal** is.

Fő lángtípusok

	előkevert <i>premixed</i>	nem előkevert <i>non-premixed</i>
lamináris láng <i>laminar flame</i>		
turbulens láng <i>turbulent flame</i>		

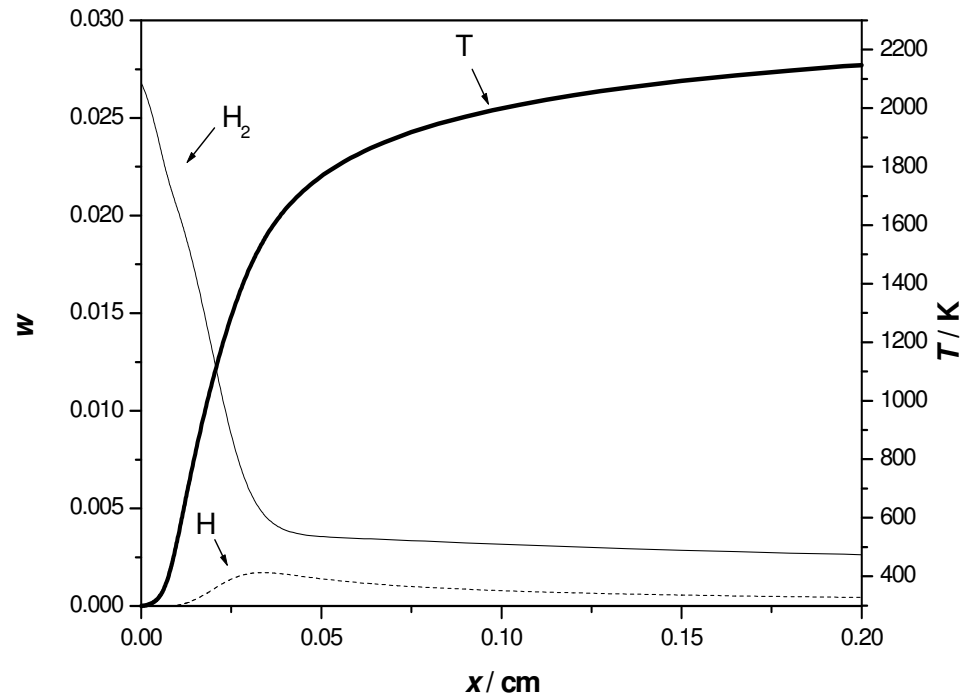
H₂–levegő elegyek robbanása



Tüzelőanyag–levegő arány: $\varphi = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0$

Adiabatikus robbanás — rögzített hőmérsékletprofil
(követi az adiabatikus profilt)

H₂-levegő elegyek lamináris lángja



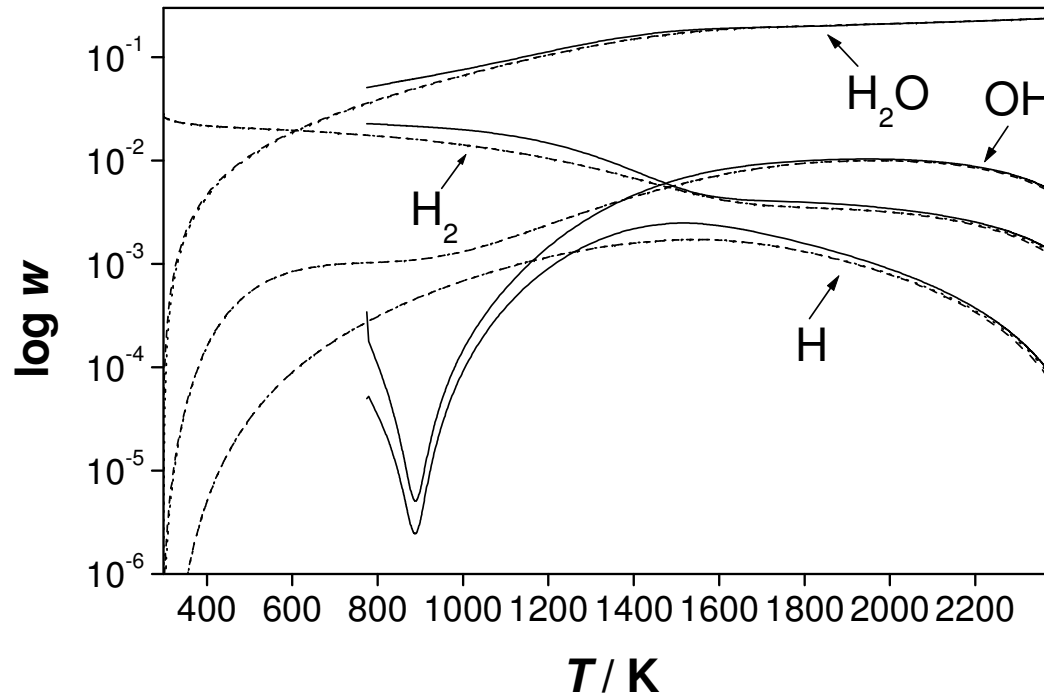
Tüzelőanyag–levegő arány: $\phi = 0.5, 1.0, 2.0, 4.0$

Adiabatikus láng

— rögzített hőmérsékletprofil
(követi az adiabatikus profilt)

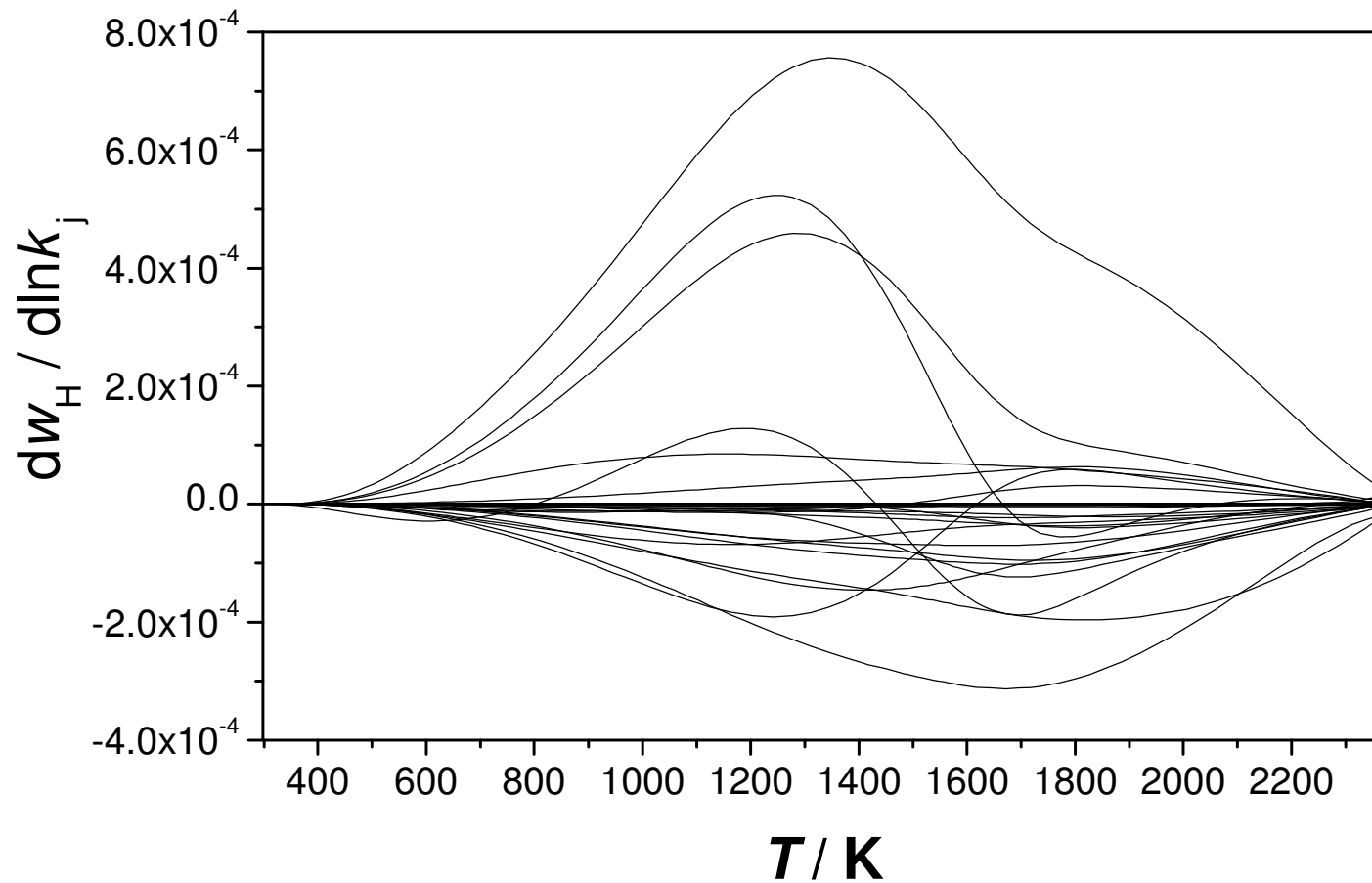
6 különböző égési rendszer együttes koncentráció–hőmérséklet görbéi

hőmérséklet: robbanások és lángok „közös nevezője”



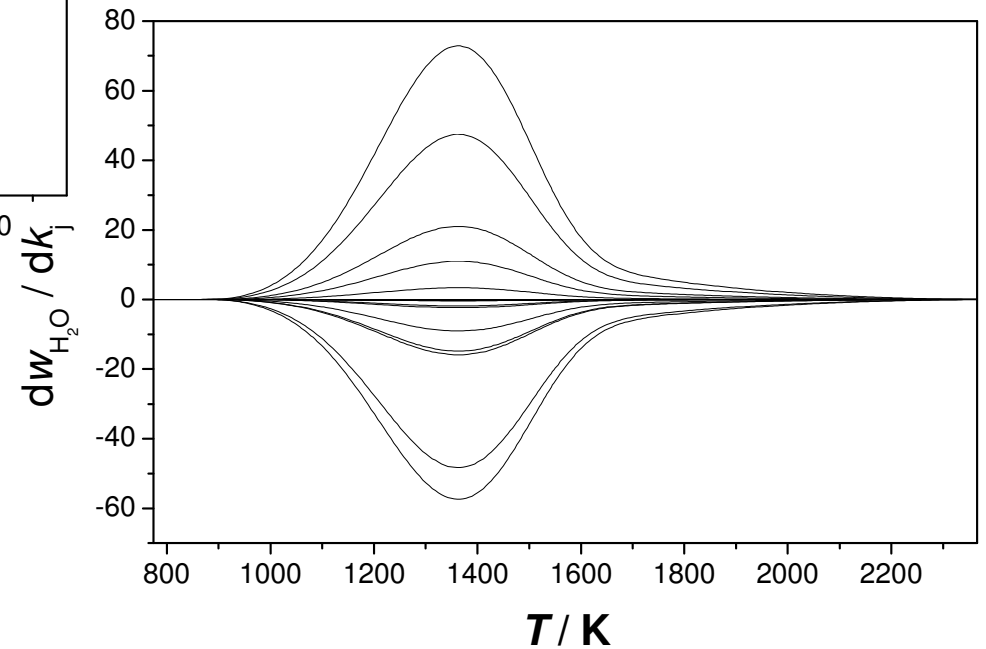
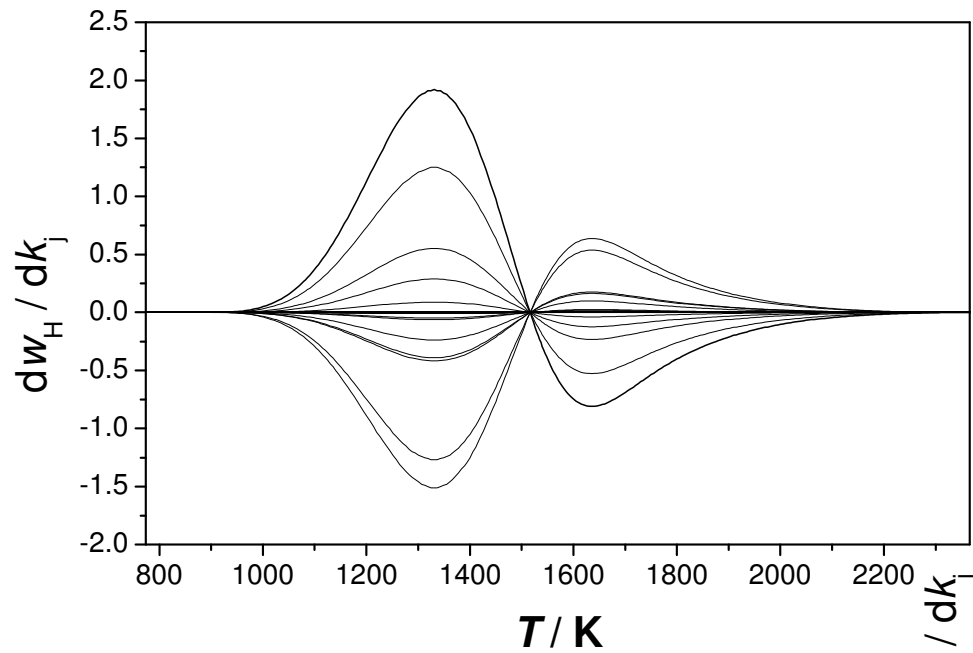
Robbanás: —————
Szabadon terjedő láng:
Égőfejhez rögzített láng: - - - - -

Érzékenységi együtthatók a hőmérséklet függvényében égések esetén általában ilyenek



DE az adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanása esetén ...

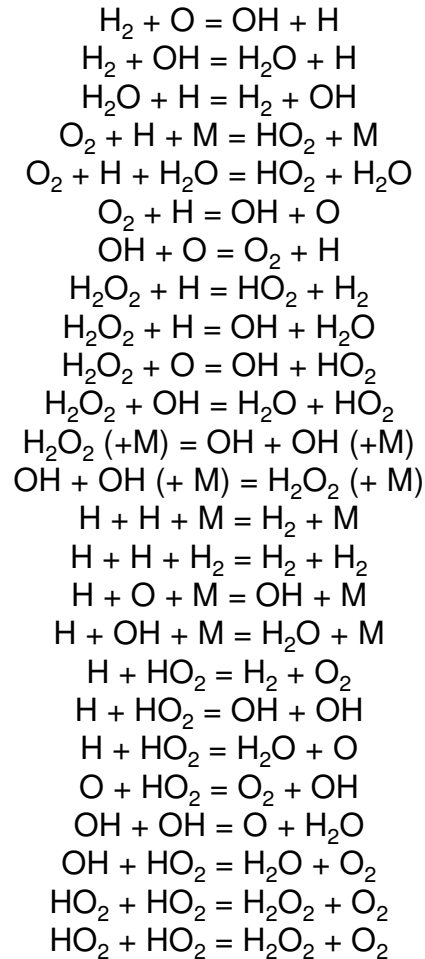
... nagyon szépek!



DE az adiabatikus hidrogén–levegő elegy robbanása esetén ...

... pedig ...

9 anyagfajta 46 reakciója



Adiabatikus robbanás

Lokális hasonlóság:

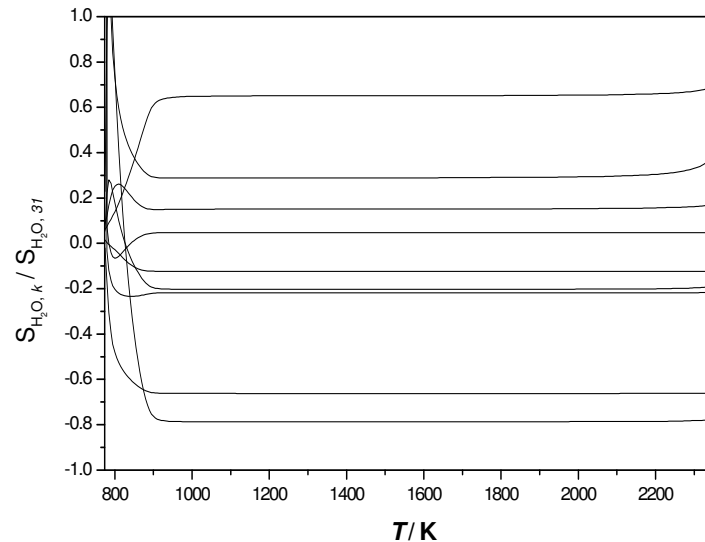
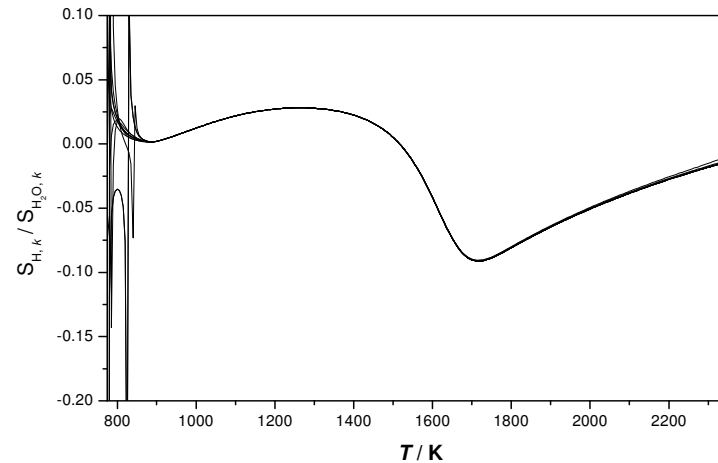
VAN

Skálaviszony törvény:

VAN

Globális hasonlóság:

VAN



A robbanás

R robbanás

A égőfej láng

R égőfej láng

A szabad láng

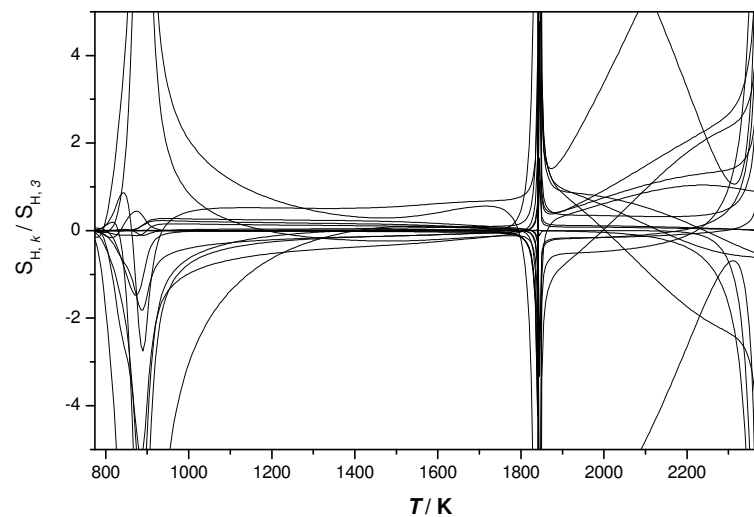
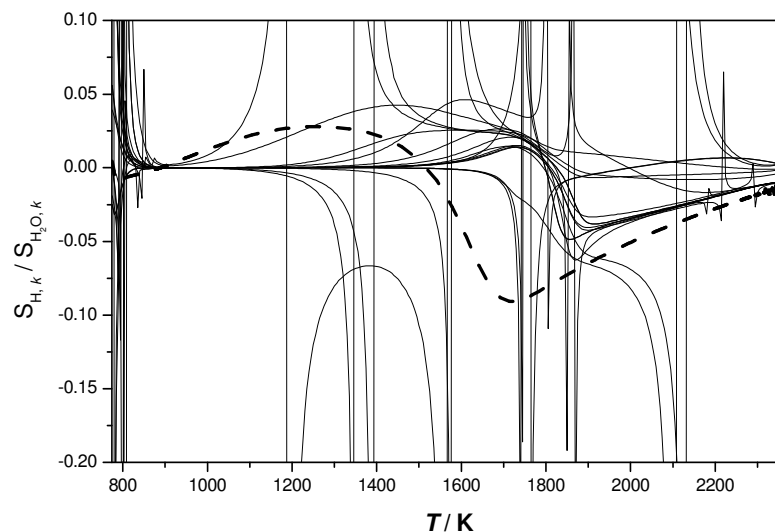
R szabad láng

Rögzített hőmérsékletprofilú robbanás

Lokális hasonlóság:
VAN egyes paraméterekre

Skálaviszony törvény:
NINCS

Globális hasonlóság:
NINCS



- A robbanás
- R robbanás
- A égőfej láng
- R égőfej láng
- A szabad láng
- R szabad láng

Adiabatus égőfej stabilizált láng

Lokális hasonlóság:

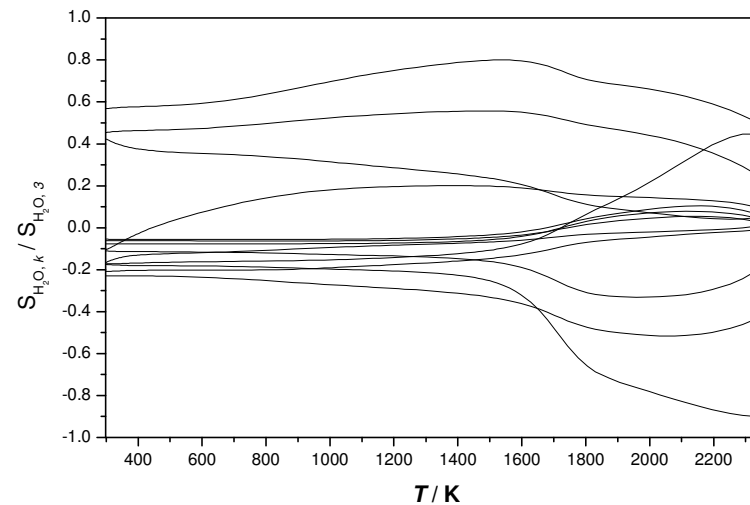
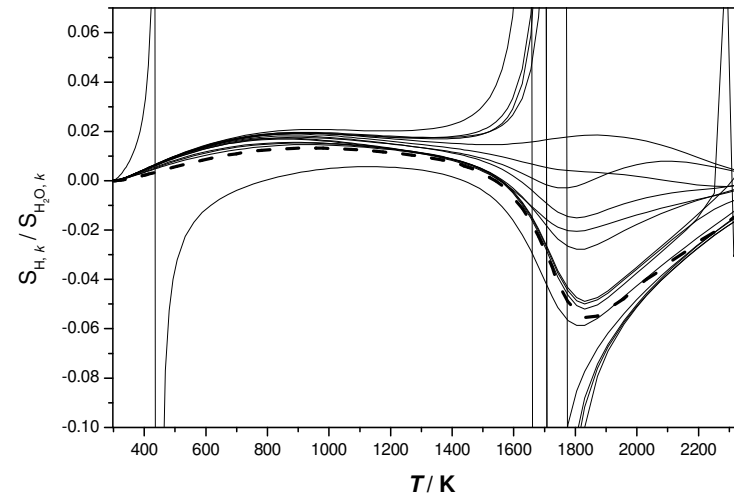
VAN egyes paraméterekre

Skálaviszony törvény:

VAN egyes paraméterekre

Globális hasonlóság:

VAN egyes paraméterekre



A robbanás

R robbanás

A égőfej láng

R égőfej láng

A szabad láng

R szabad láng

Rögzített hőmérséklet profilú égőfej stabilizált láng

Lokális hasonlóság:

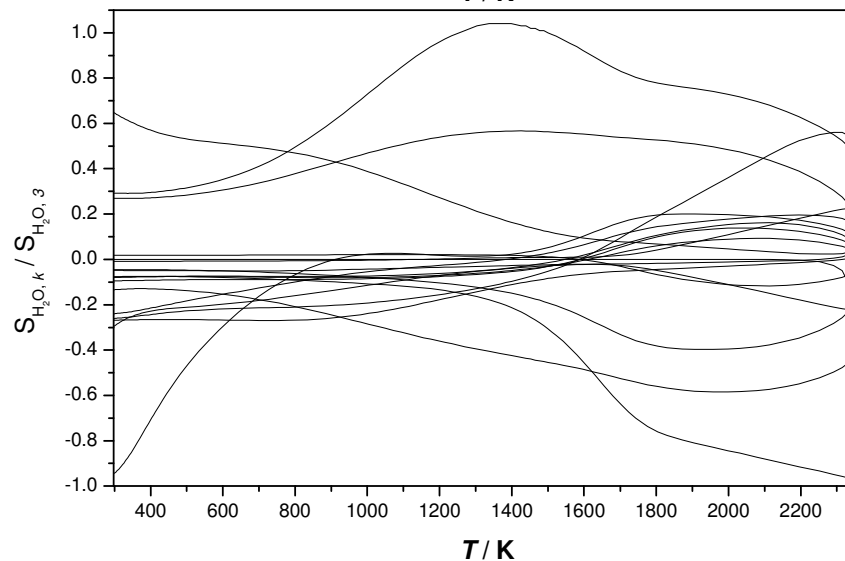
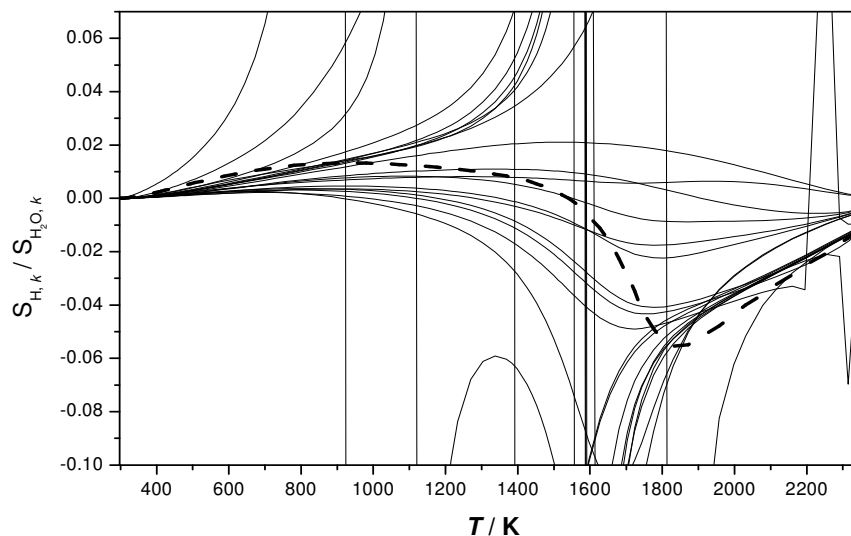
NINCS

Skálaviszony törvény:

NINCS

Globális hasonlóság:

NINCS



- A robbanás
- R robbanás
- A égőfej láng
- R égőfej láng
- A szabad láng
- R szabad láng

Adiabatikus szabadon terjedő láng

Lokális hasonlóság:

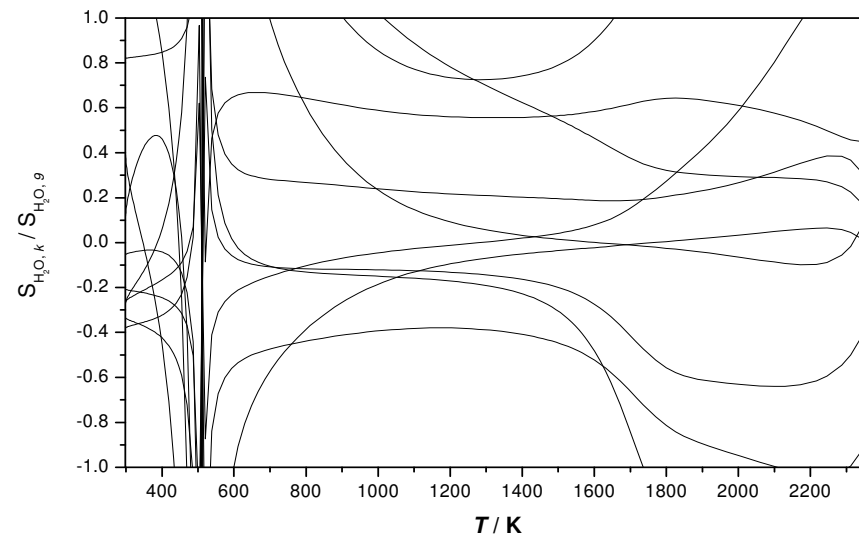
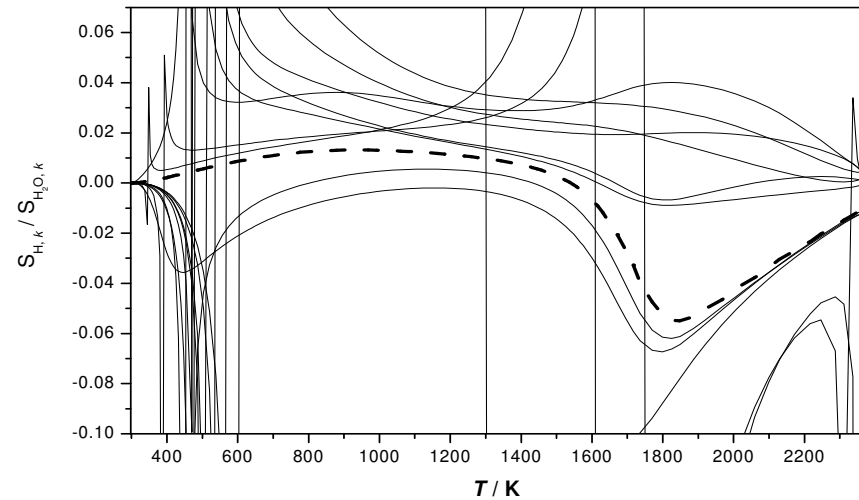
NINCS

Skálaviszony törvény:

NINCS

Globális hasonlóság:

NINCS



A robbanás

R robbanás

A égőfej láng

R égőfej láng

A szabad láng

R szabad láng

Rögzített hőmérséklet profilú szabadon terjedő láng

Lokális hasonlóság:

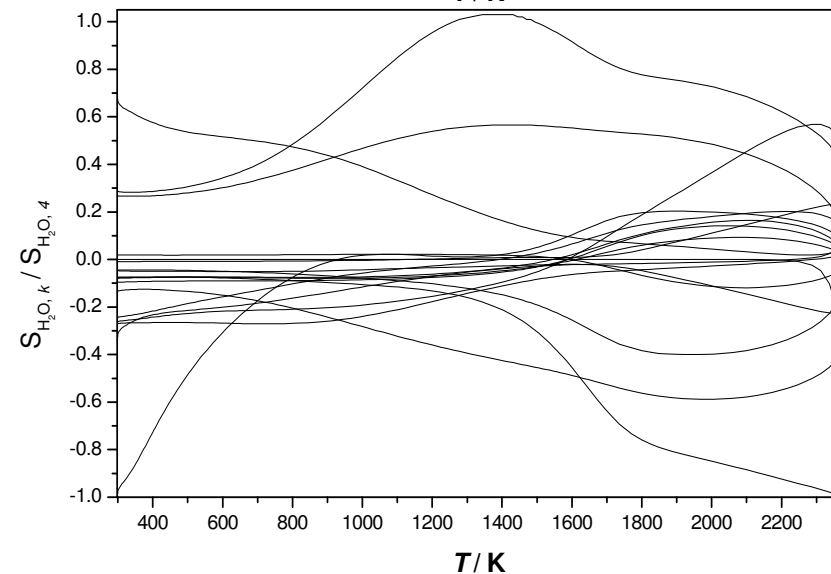
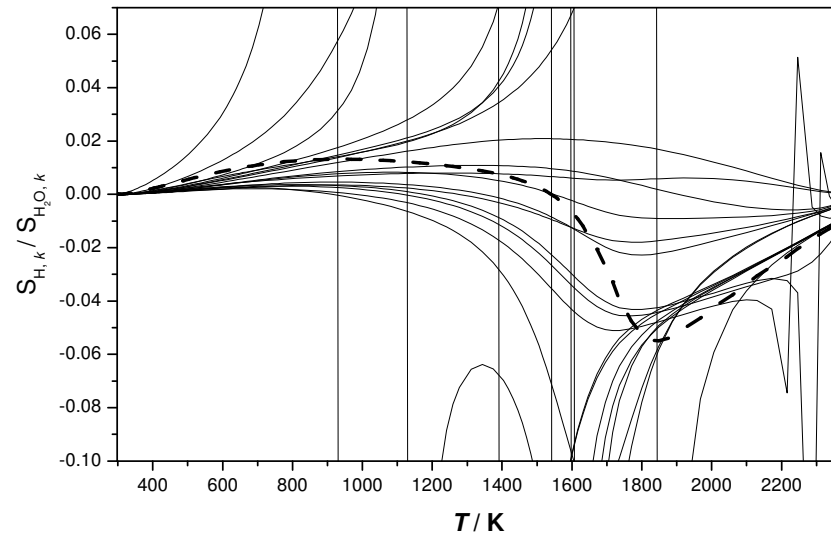
NINCS

Skálaviszony törvény:

NINCS

Globális hasonlóság:

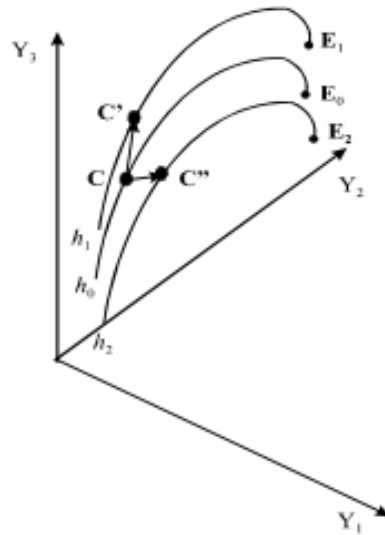
NINCS



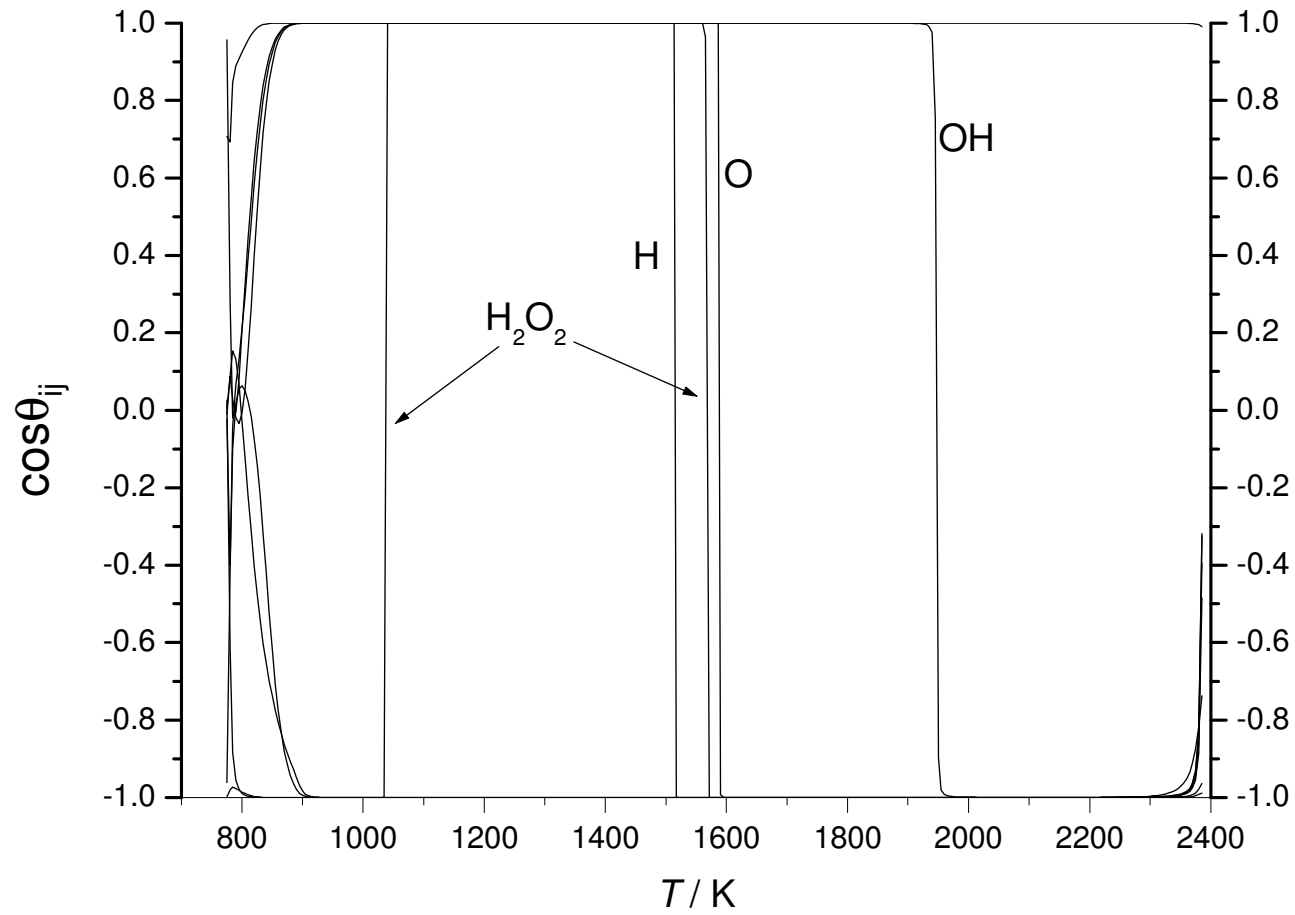
- A robbanás
- R robbanás
- A égőfej láng
- R égőfej láng
- A szabad láng
- R szabad láng

Rögzített hőmérsékletprofil

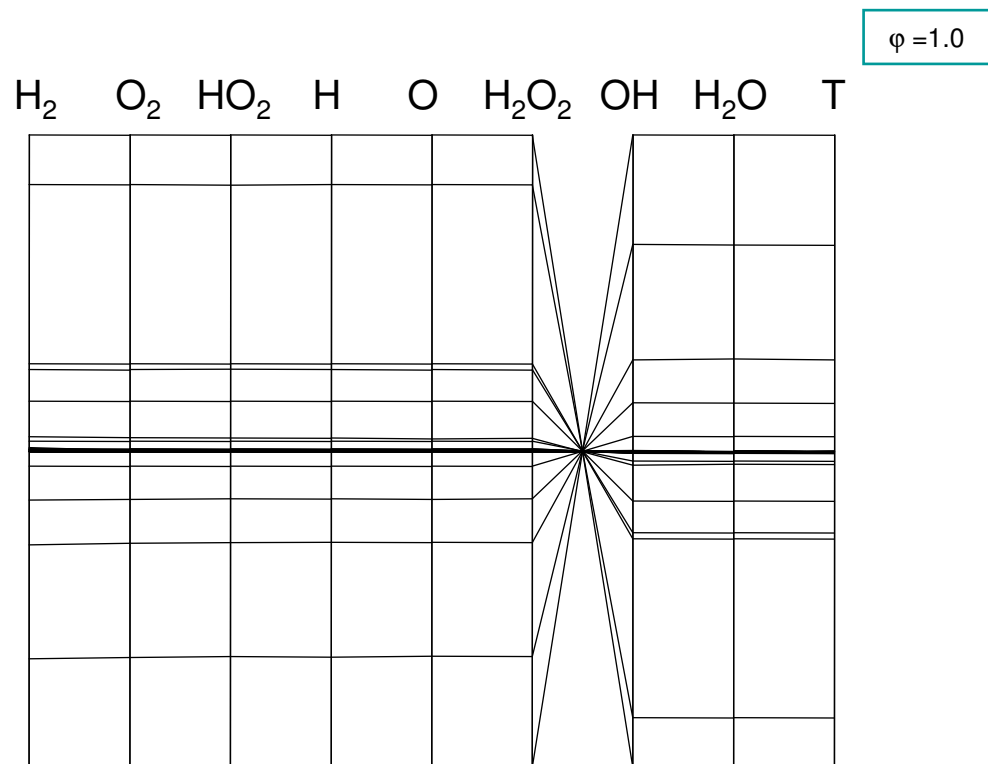
Ha hőmérsékletprofil rögzített, akkor is elromlik a hasonlóság, mert másik trajektóriára kényszerítjük a rendszert.



Hidrogén robbanás korrelációs ábra

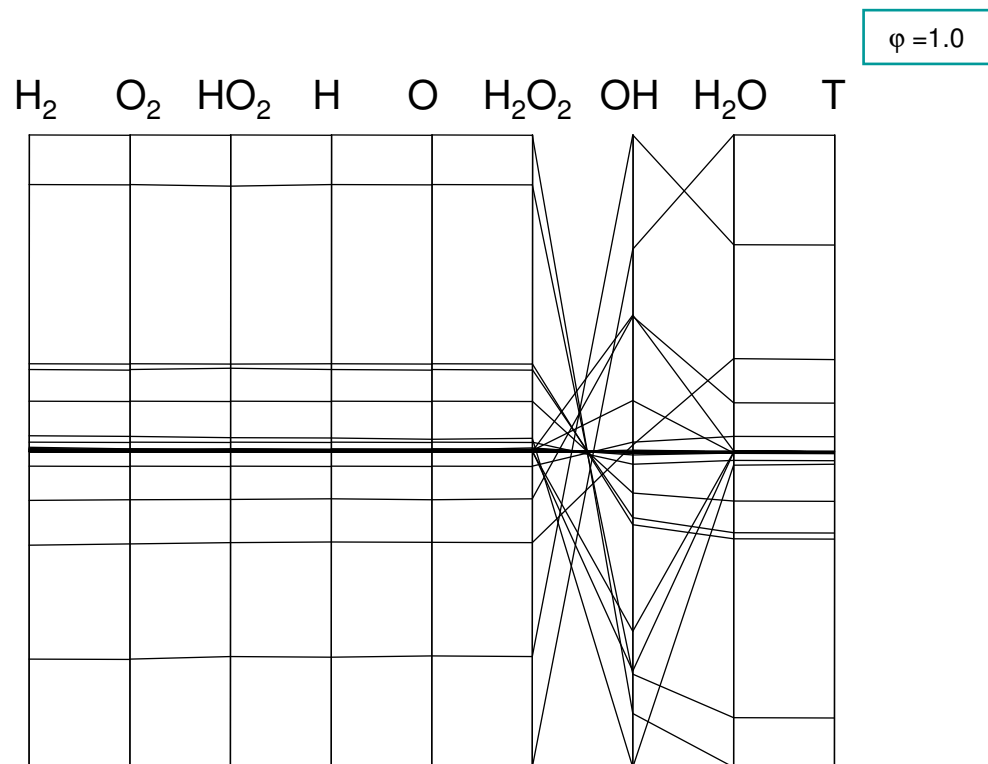


H₂-levegő adiabatikus robbanás pókháló ábrái



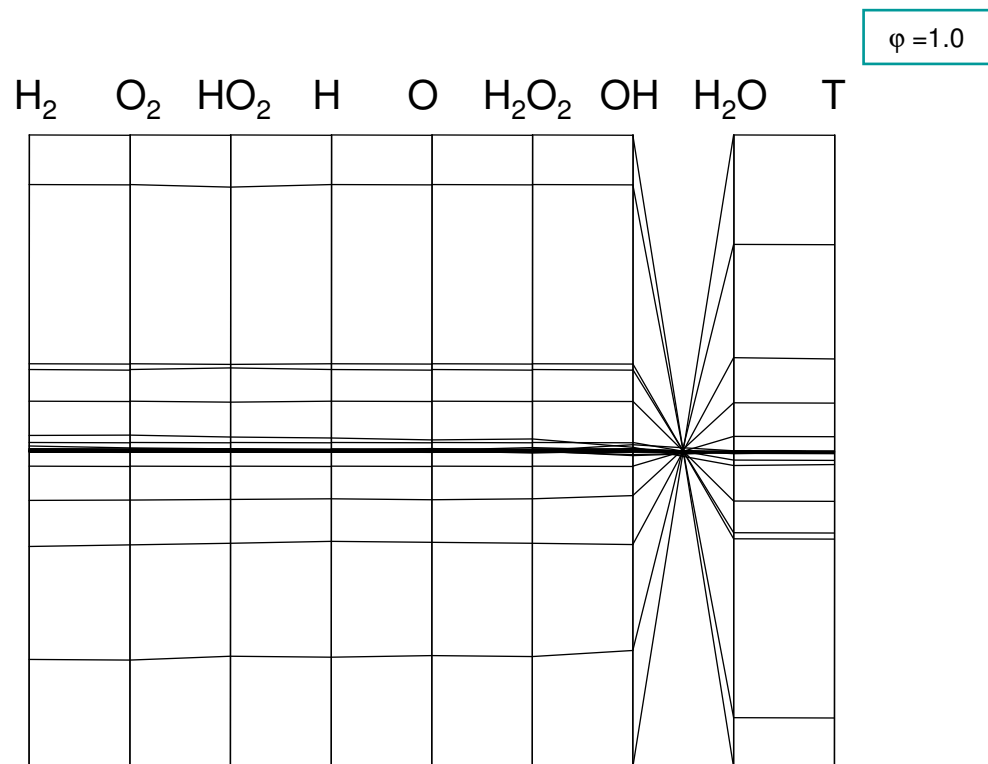
T = 1935 K

H₂-levegő adiabatikus robbanás pókháló ábrái

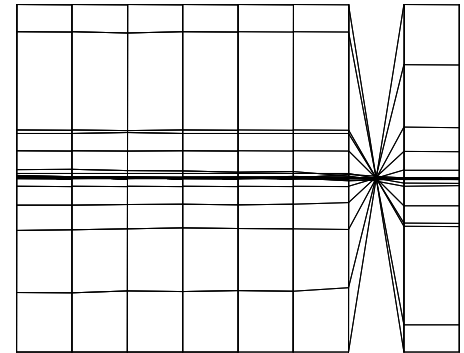
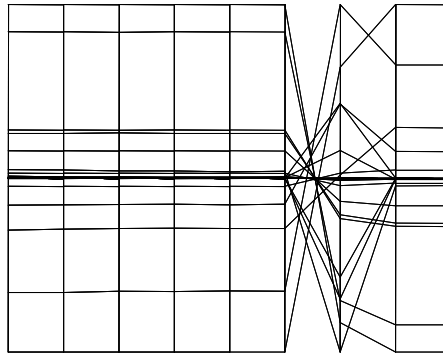
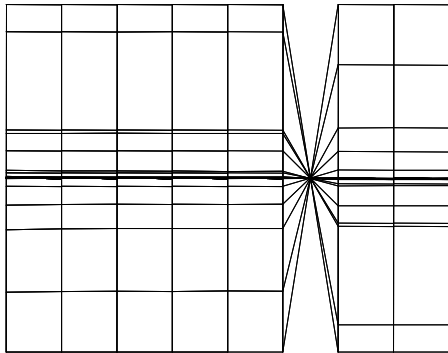
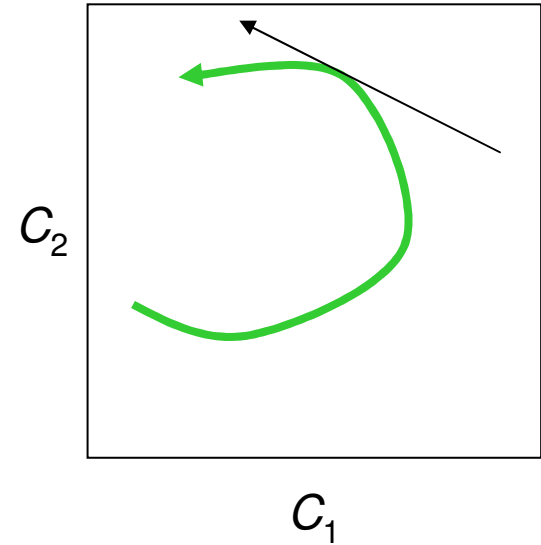
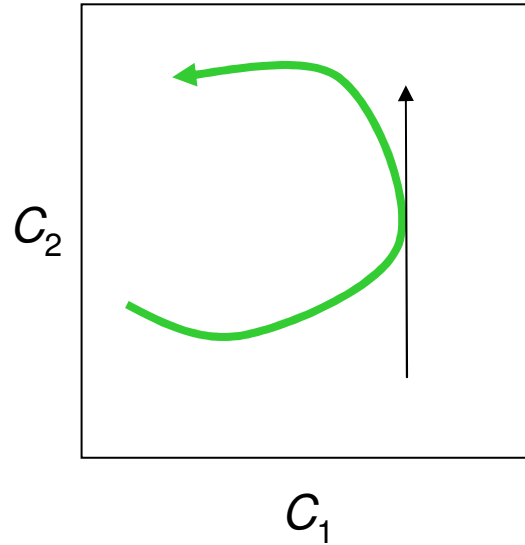
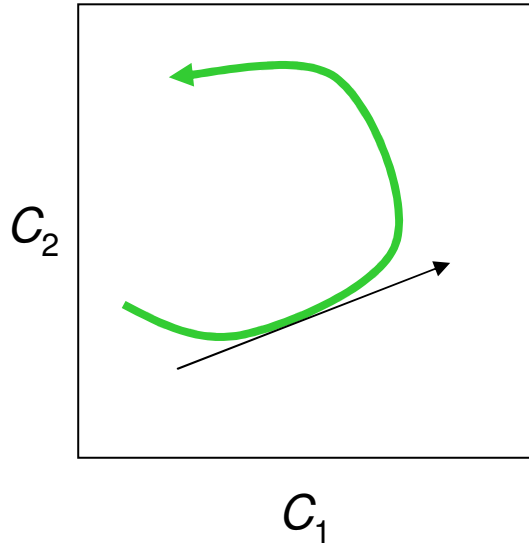


T = 1940 K

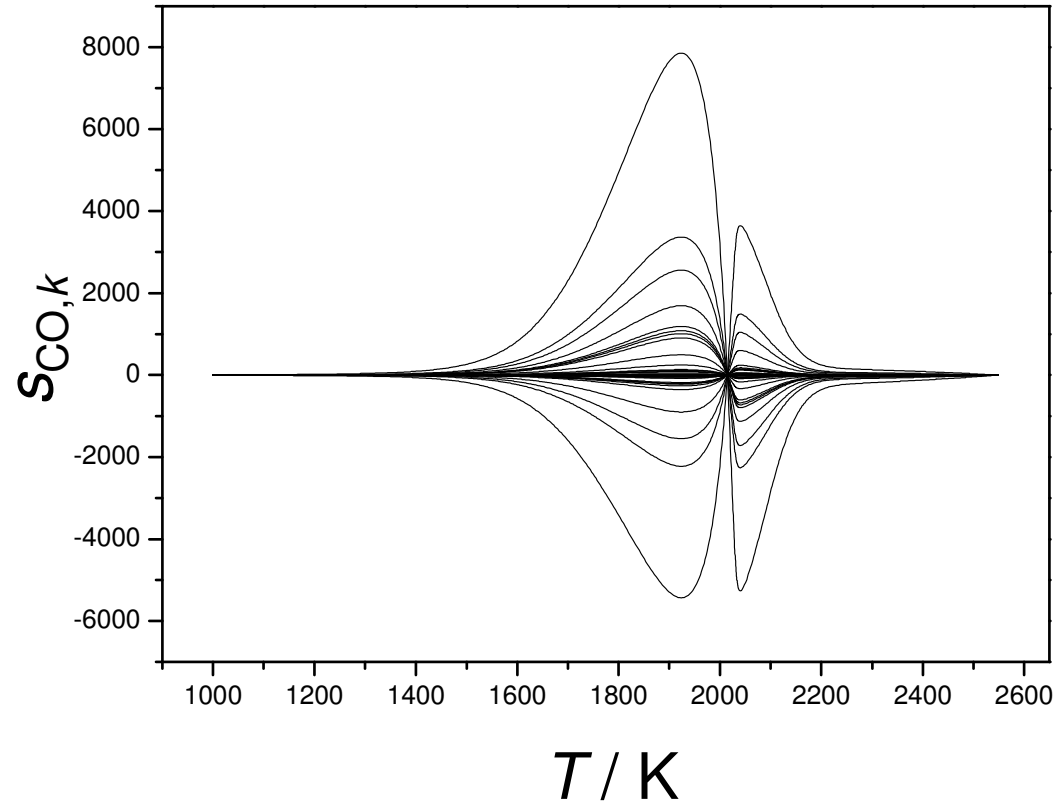
H₂-levegő adiabatikus robbanás pókháló ábrái



Hogyan értelmezzük a pókháló ábrákat?

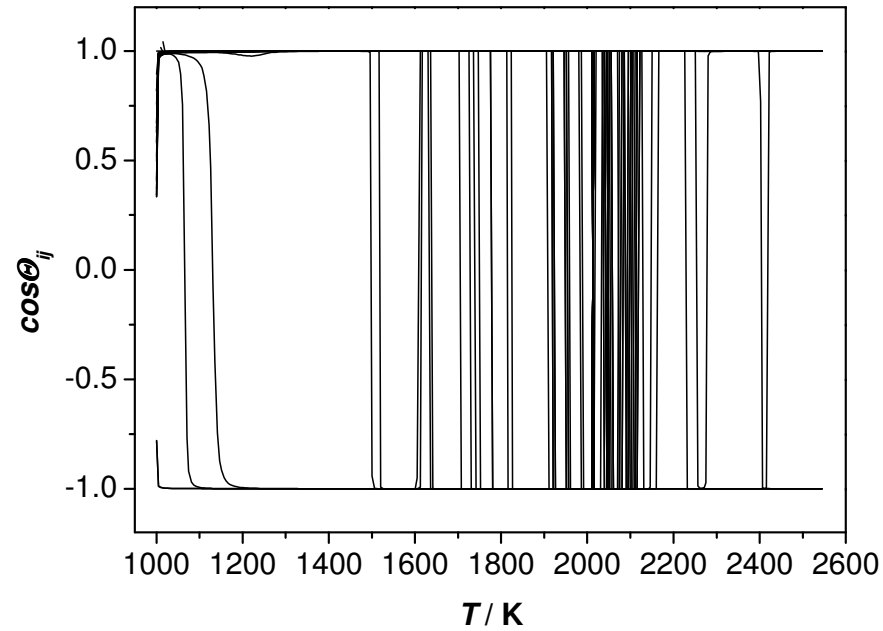


Metán–levegő elegy robbanása

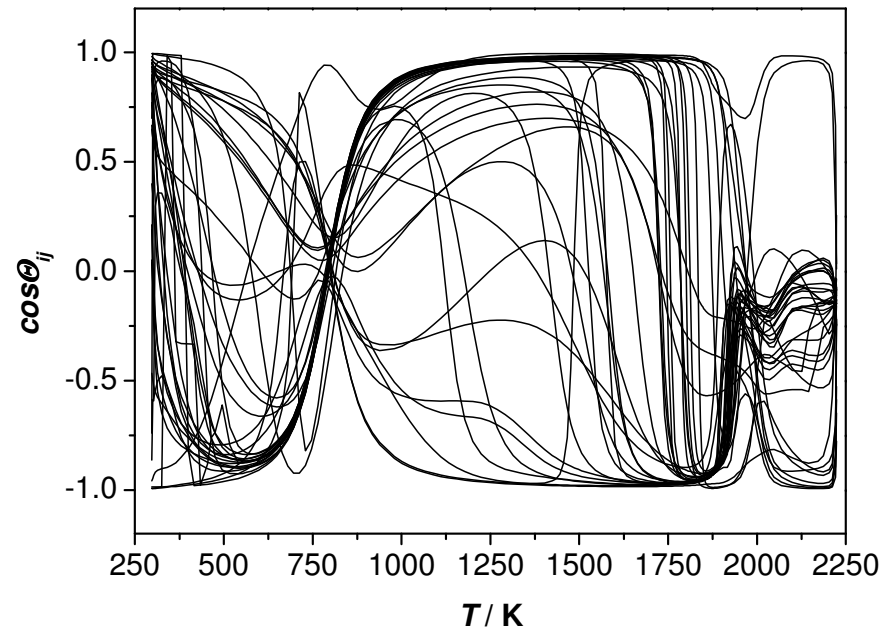


36 anyagfajta 350 reakciója

Metán–levegő keverék – lokális hasonlóság

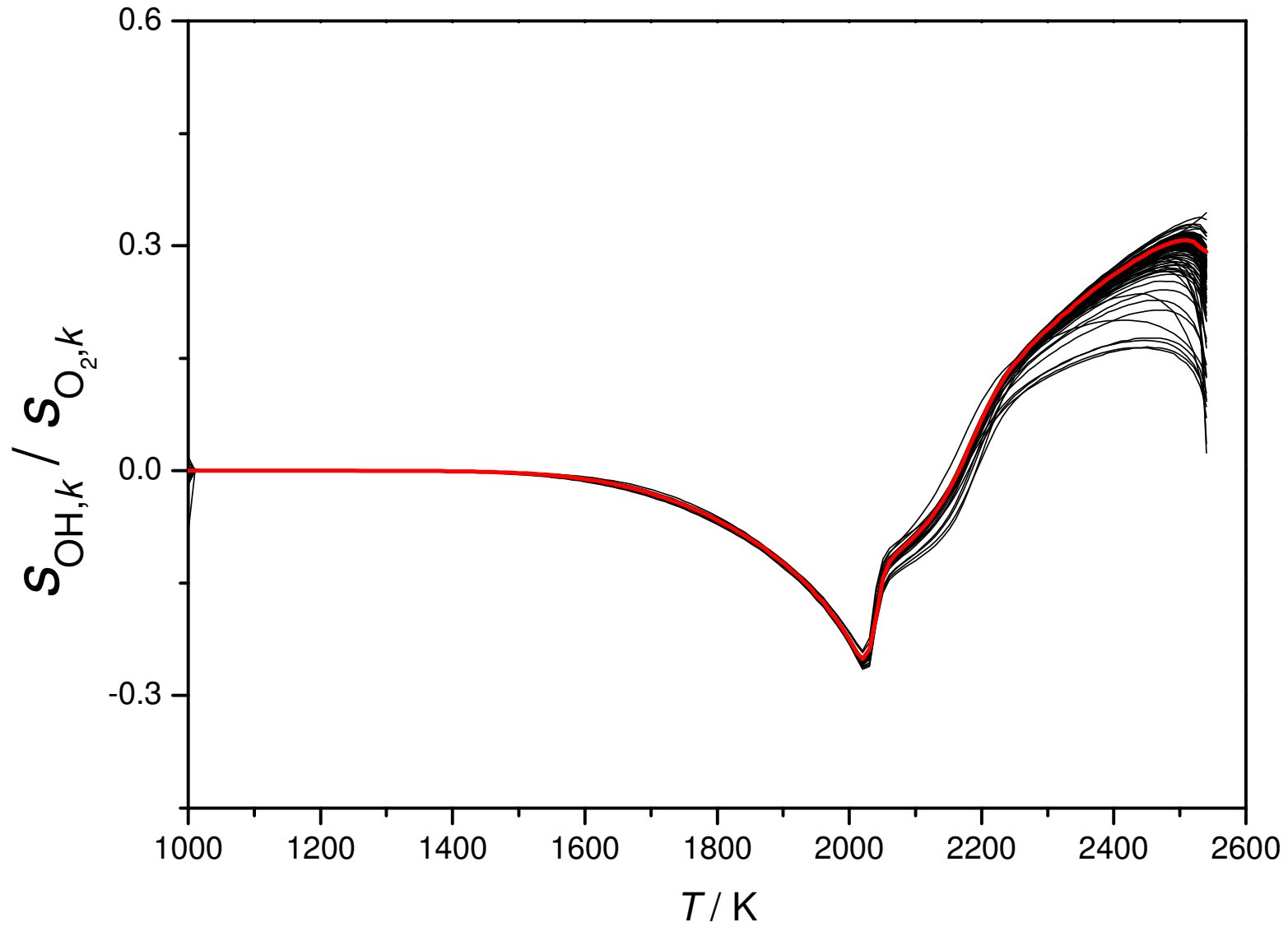


robbanás

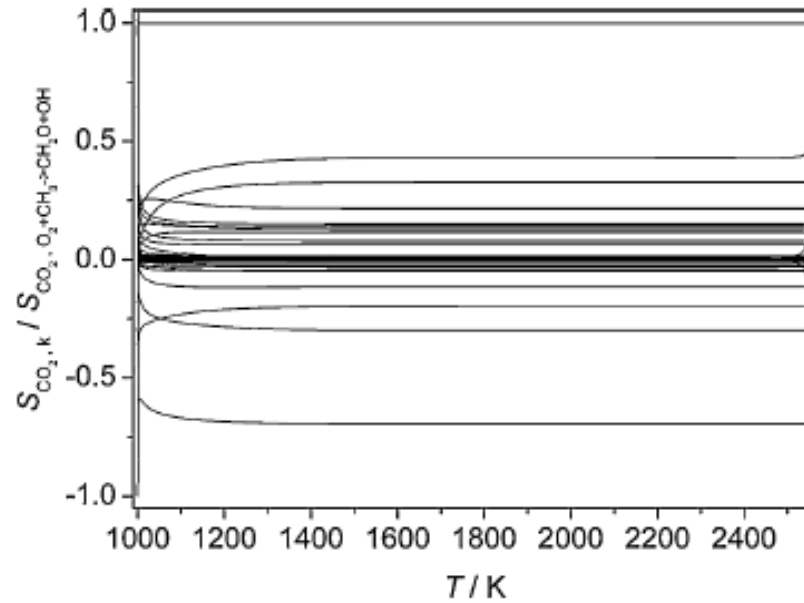


égés

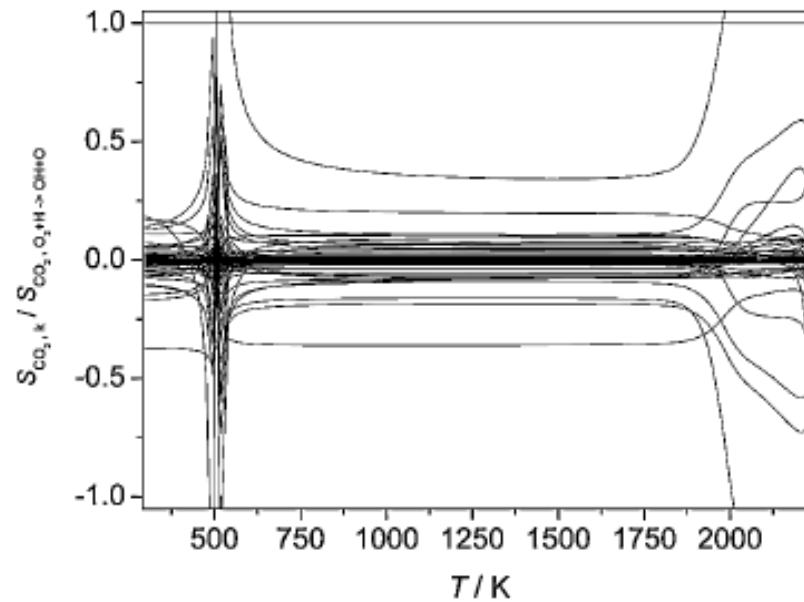
Metán–levegő robbanás – skálaviszony



Metán–levegő robbanás – globális hasonlóság

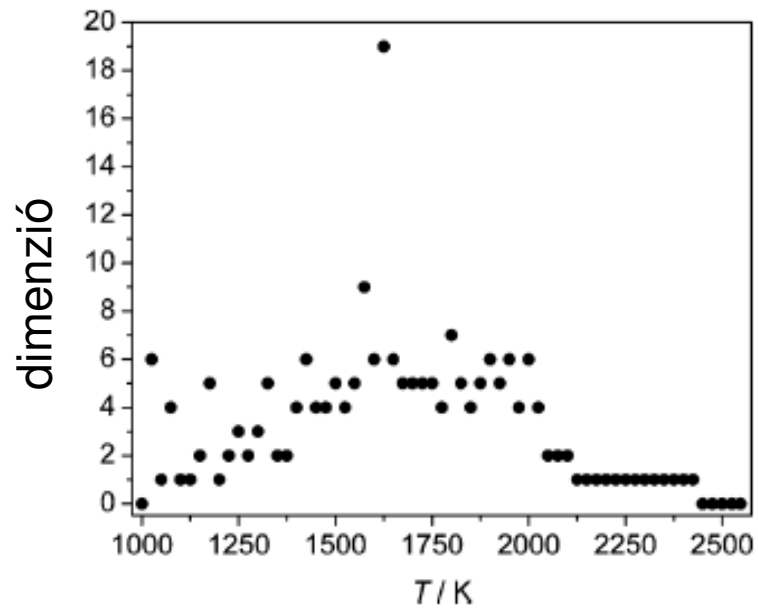


robbanás

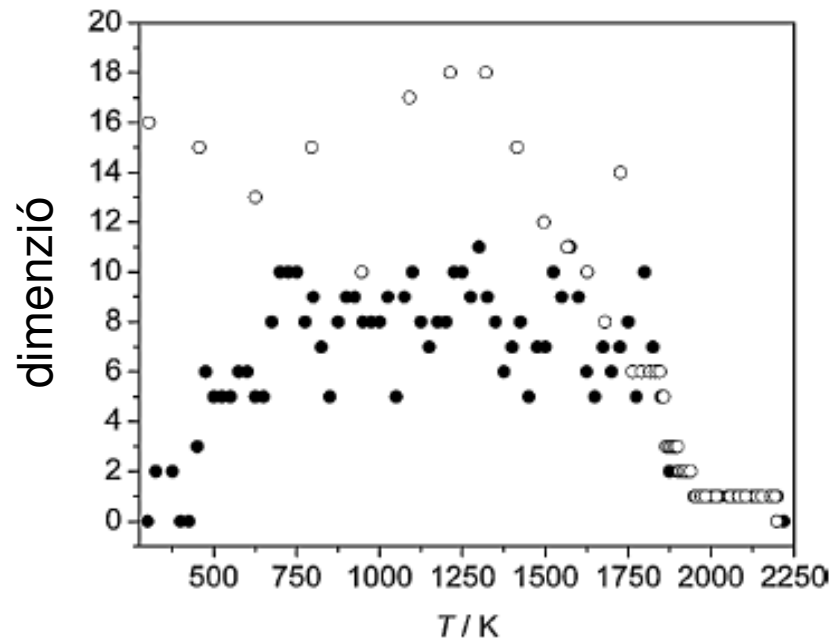


égés

Metán–levegő égés – dimenziószámítás

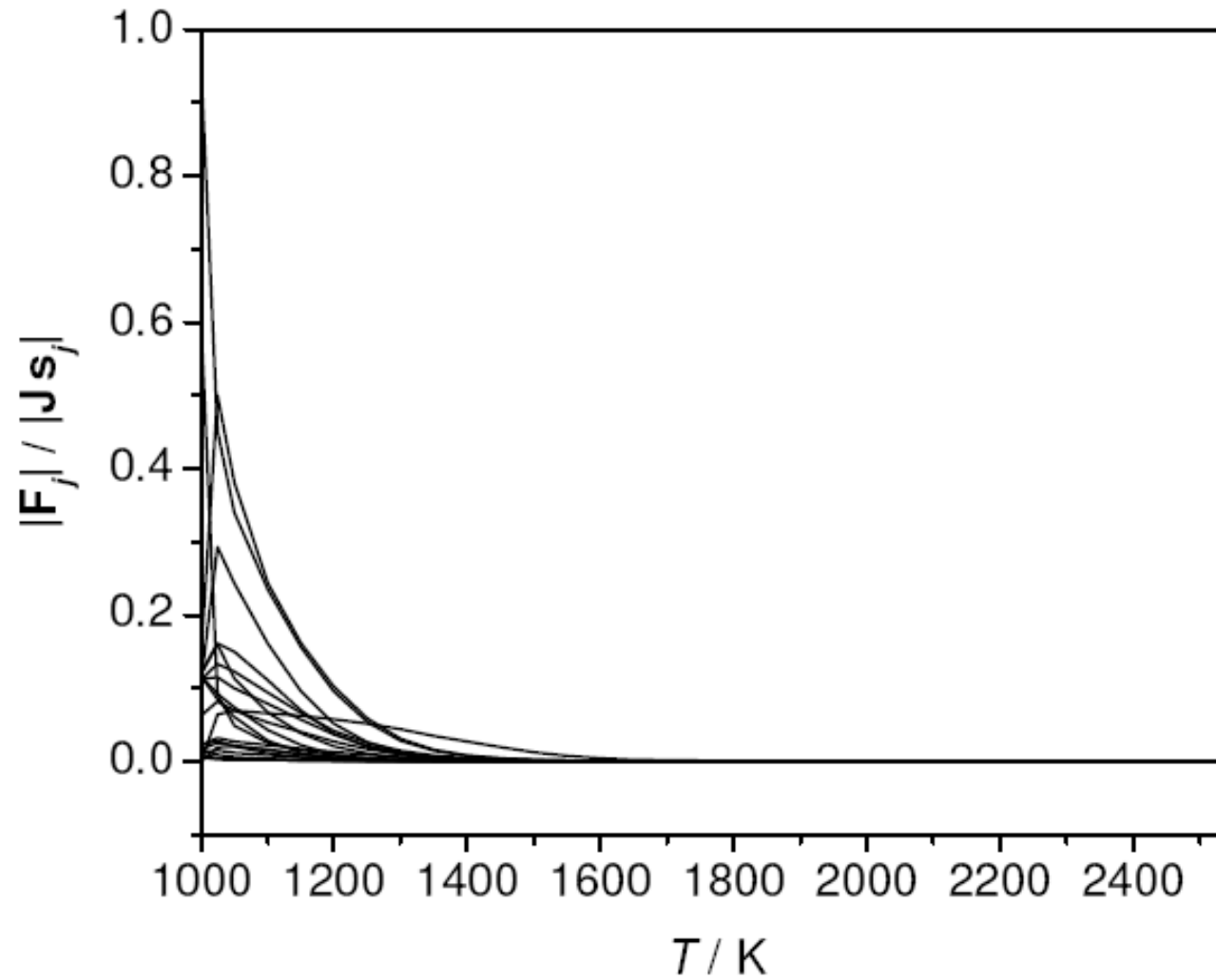


robbanás

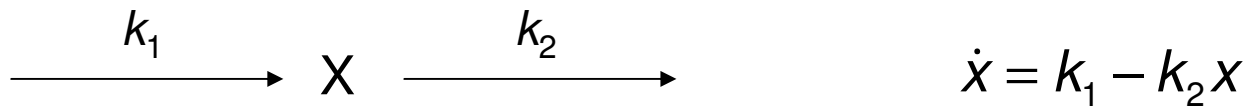


láng

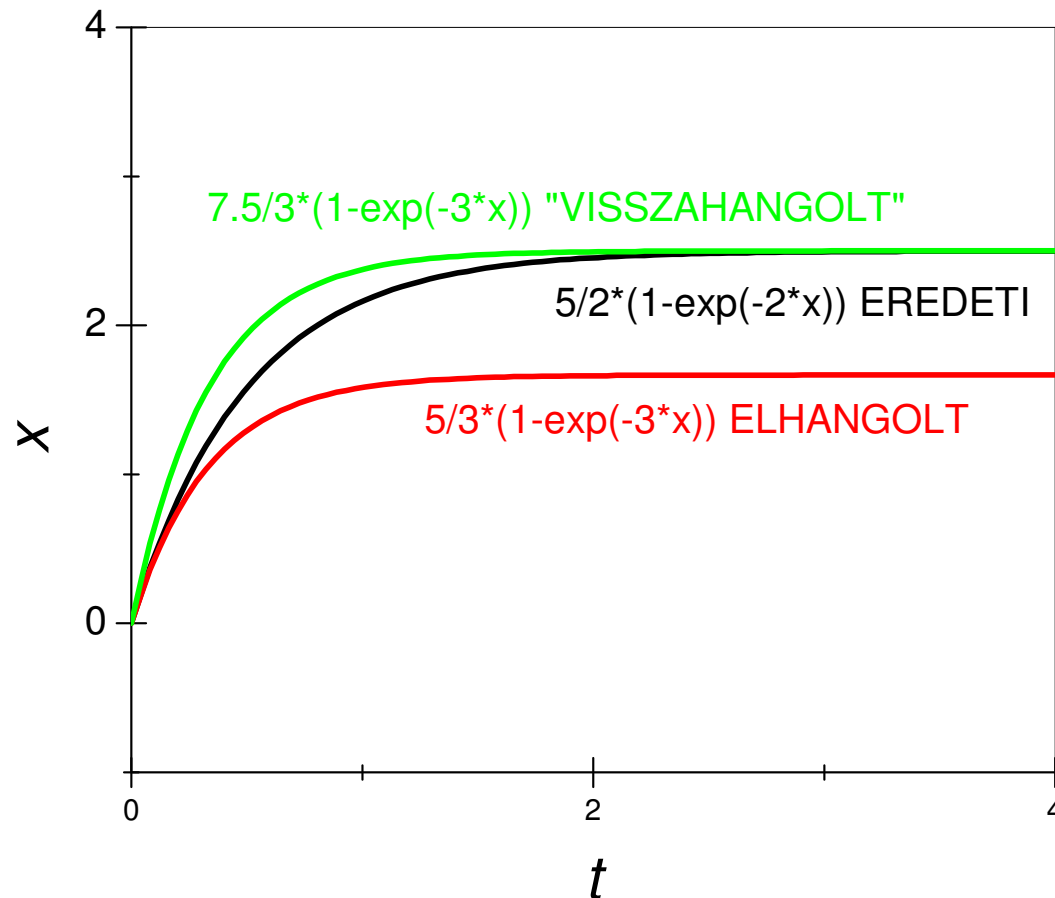
Metán–levegő robbanás – pseudo-homogenitás



Miért fontos a globális hasonlóság?



megoldás $x = \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$

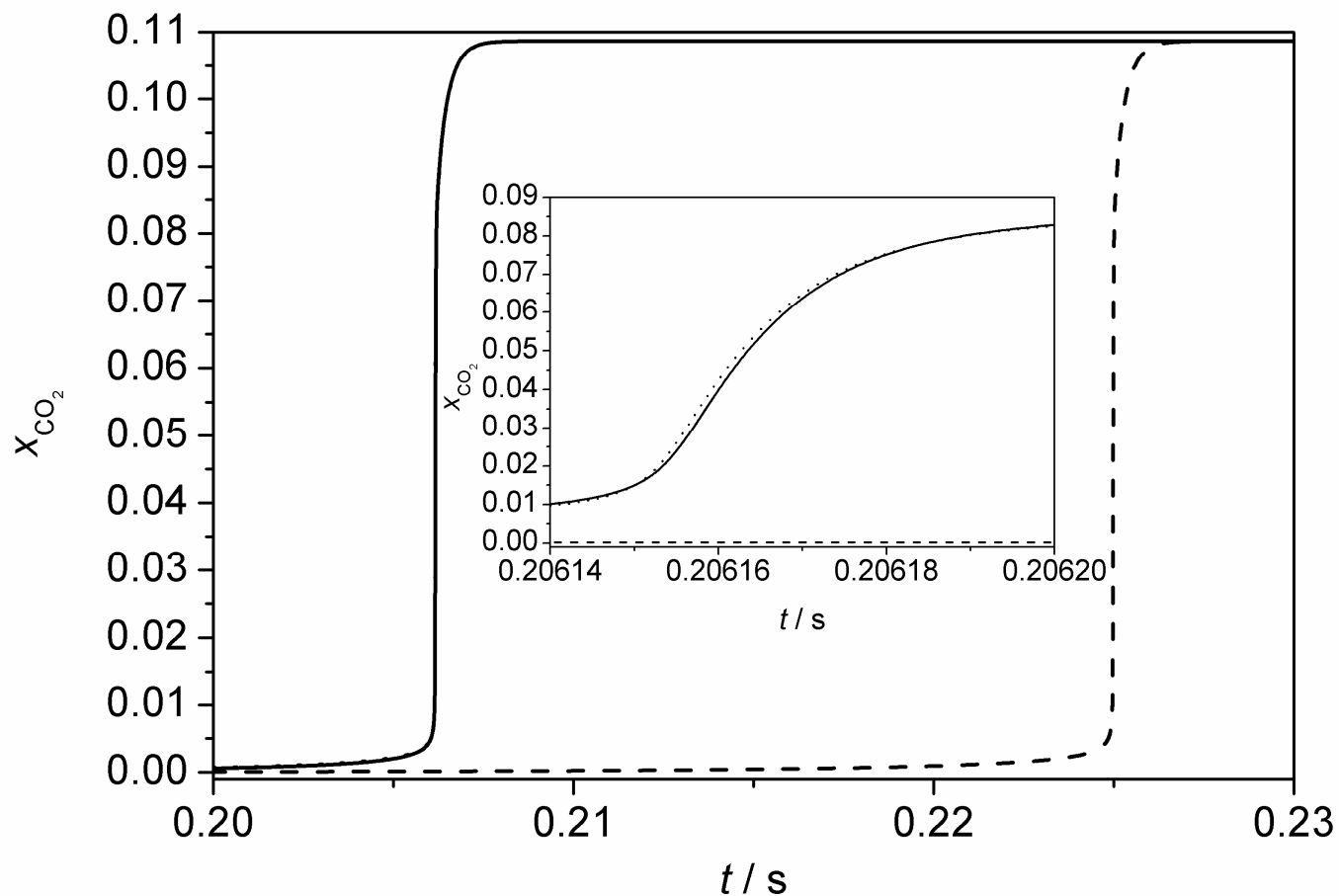


Miért fontos a globális hasonlóság?

———— metán robbanás (eredeti kémiai mechanizmus)

----- 4 paramétert elhangultunk 50%-kal

..... egy 5. paramétert hangoltunk 9.875%-kal



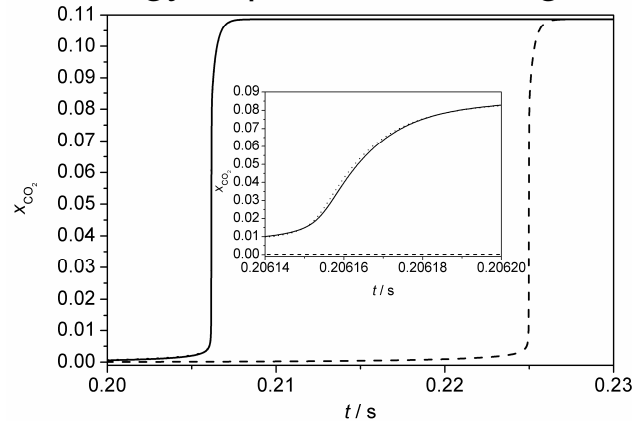
CO₂ koncentráció

Miért fontos a globális hasonlóság?

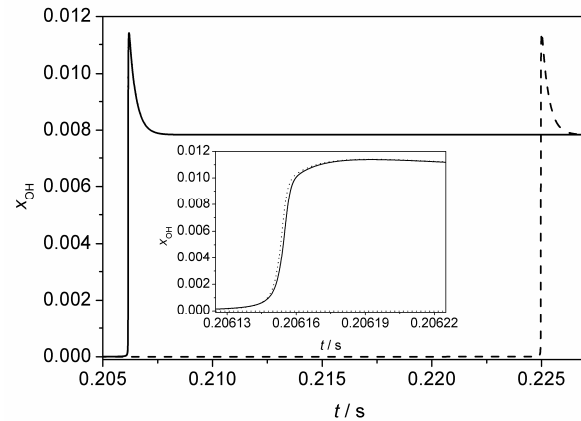
———— metán robbanás (eredeti kémiai mechanizmus)

----- 4 paramétert elhangtunk 50%-kal

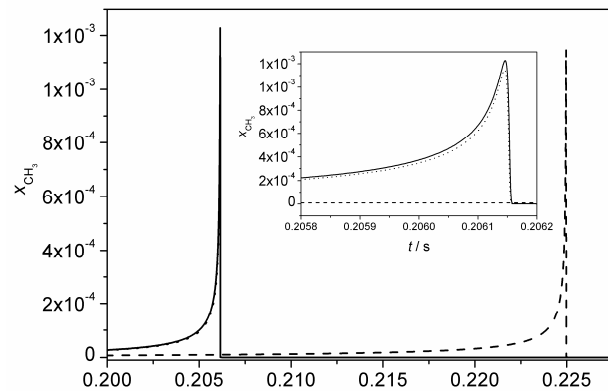
..... egy 5. paramétert hangoltunk 9.875%-kal



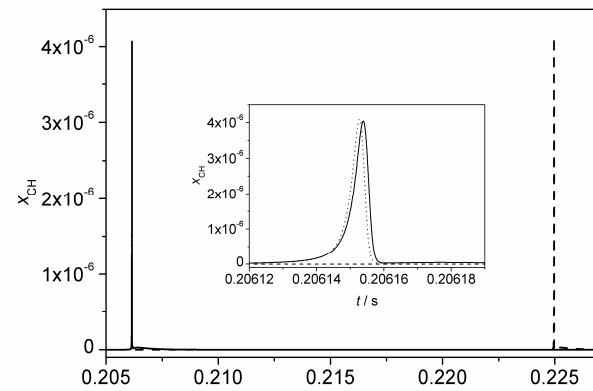
CO_2 koncentráció



OH koncentráció



CH_3 koncentráció



CH koncentráció

AZ EREDETI GÖRBÉKET VISSZAKAPTUK
MINDEN VÁLTOZÓRA és MINDEN IDŐPONTBAN

Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

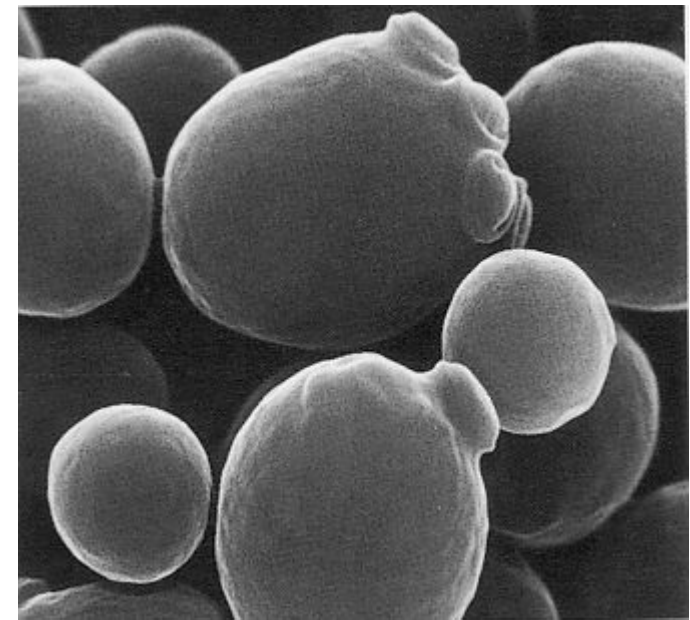
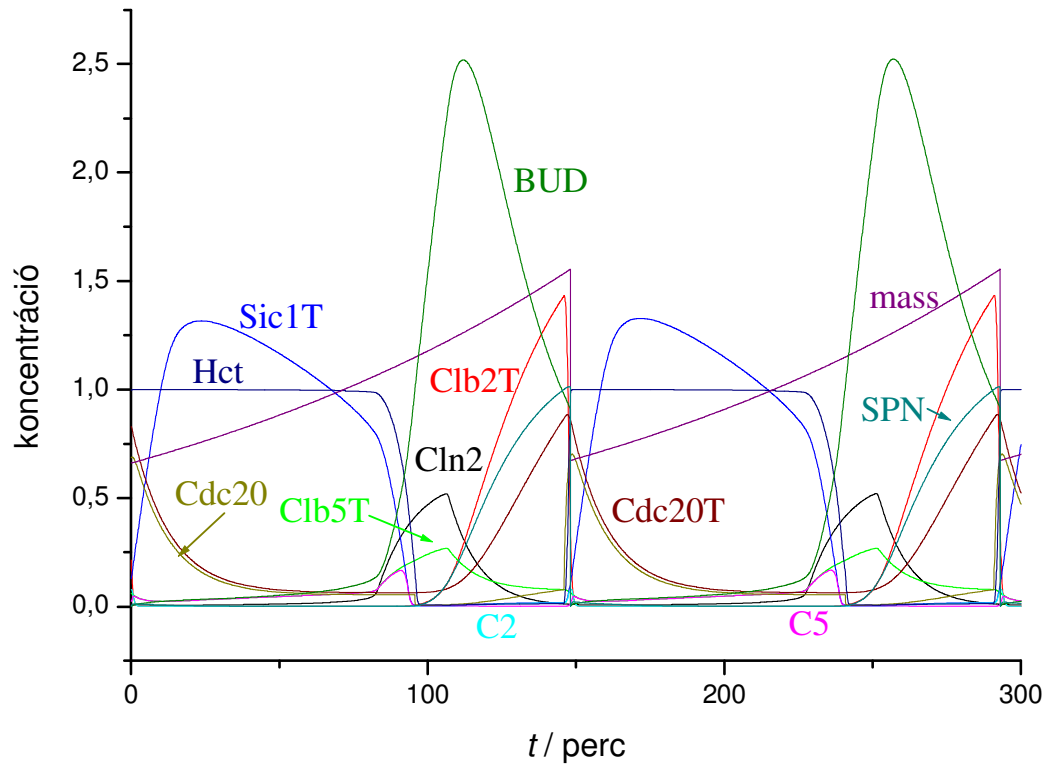
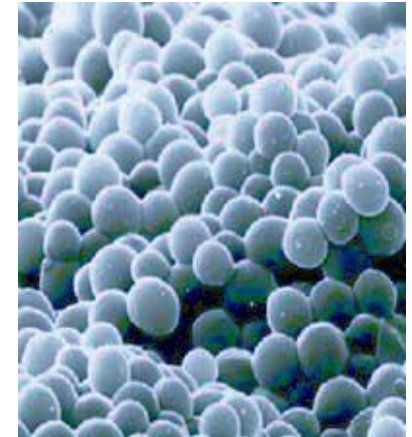
A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

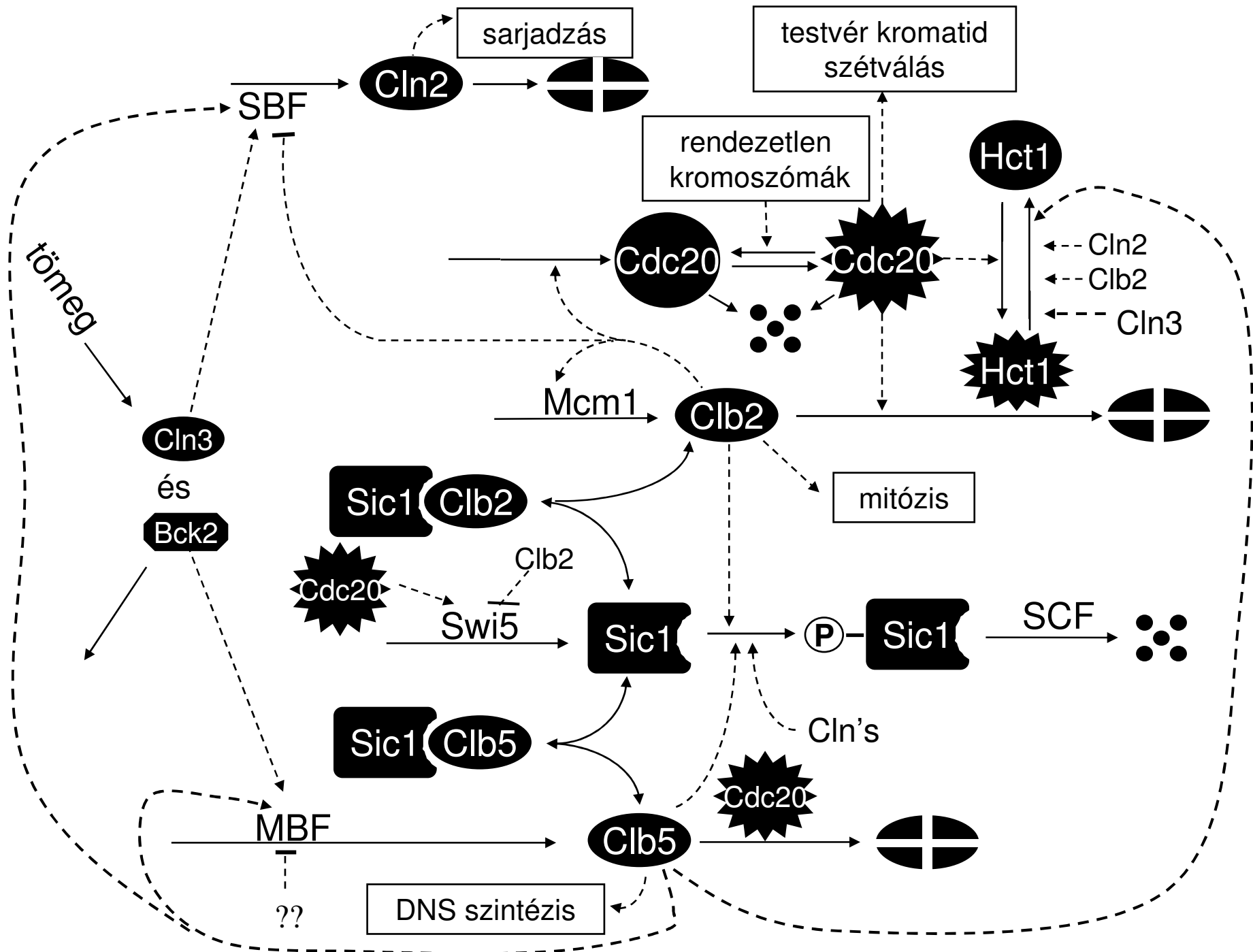
Általános megjegyzések

A sarjadzó élesztő sejtciklusa

Sarjadzó élesztő sejtciklusa

Az enzimm koncentrációk változását 14 változóval és 73 paraméterrel írták le, Tyson et al. modellje
Chen et al, *Molec. Biol. Cell* 11, 369 (2000)





Vázlat

Érzékenységanalízis

Hasonlóságok fajtái

A lokális hasonlóság okai

A globális hasonlóság okai

A hasonlóság kimutatása

A hasonlóság következményei égések szimulációjakor

A sejtciklus analízisére kapott (előzetes) eredmények

Általános megjegyzések

A globális hasonlóság jelentősége

Empirikus modellek

Illeszthetők egyetlen tetszőleges (hatékony) paraméterrel
(„csak egyetlen egyet hangoltam a 35 felhasznált paraméterből”)

Fizikai modellek

A használt paraméterek „jósága” ellenőrizhető összetett modellekkel,
DE a fizikai modellhez **illesztett paraméternek** általában **nincs fizikai értelme**.
(lásd k meghatározása komplex kinetikai rendszerekből!!!)

Sejtek önszabályozása

minden pontban minden anyagra külön szabályozó rendszer
VAGY globális hasonlóság esetén **egyetlen paraméter változtatásával**
minden pontban egyszerre visszaállítható az összes változó optimális értéke

Egy új eszköz gyógyszerek tervezésére

Javítási módszerek jelenleg: ami elromlik, azt megjavítjuk.

Biológiai rendszer modellje \Rightarrow megtalálni azokat a paramétereket, amelyek globálisan hasonlók.

A globálisan hasonló paraméterek csoportján belül tetszőleges paraméterrel meg tudjuk javítani a működést.

Vajon a globális hasonlóság a dinamikai rendszerek egy általános tulajdonsága?

A legtöbb fizikai és kémiai modell olyan folyamatokat ír le, amelyek nagyon eltérő időskálán mozognak

⇒ vannak lassú sokaságok ⇒ **lokális hasonlóság**

A dinamikus rendszerek az egyensúlyi ponthoz közel 1D sokaságon vannak

⇒ 1D lassú sokaság ⇒ **skálaviszony**

Lokális hasonlóság & és az ODE pszeudo-homogenitása

⇒ **globális hasonlóság**

pszeudo-homogenitás \Leftrightarrow autokatalitikus folyamatok

További olvasmányok...

I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi

Similarity of sensitivity functions of reaction kinetic models

J. Phys. Chem. A, **107**, 2216–2238 (2003)

I. Gy. Zsély, T. Turányi

The influence of thermal coupling and diffusion on the importance of reactions:

The case study of hydrogen–air combustion

Phys. Chem. Chem. Phys., **5**, 3622–3631 (2003)

J. Zádor, I. Gy. Zsély, T. Turányi

Investigation of the correlation of sensitivity vectors

of hydrogen combustion models

Int. J. Chem. Kinet., **36**, 238-252 (2004)

I. Gy. Zsély, J. Zádor, T. Turányi

On the similarity of the sensitivity functions of methane combustion models

Combustion Theory and Modelling, **9**, 721-738(2005)

Köszönetnyilvánítás

😊 Alison S. **Tomlin**

😊 **Tóth** János

😊 **Vajda** Sándor

😊 **Valkó** Péter

😊 **Perger** Tamás

😊 OTKA T043770

$$\dot{\mathbf{Y}} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}), \quad \mathbf{Y}(0) = \mathbf{Y}_0$$

$$\frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial t} = \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p}) \quad / \quad \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}$$

$$\dot{\mathbf{S}} = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}} = \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{Y}} \frac{\partial \mathbf{Y}}{\partial \mathbf{p}} + \frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{Y}, \mathbf{p})}{\partial \mathbf{p}}$$

$$\dot{\mathbf{S}} = \mathbf{JS} + \mathbf{F}$$