

DYNAMIK NICHTLINEARER MASSENWIRKUNGSKINETIKEN

K.-D. Willamowski

Institut für Physikalische und Theoretische
Chemie der Universität Tübingen

0. Einleitung

In der chemischen Kinetik wird das Zeitgesetz einer Reaktion häufig entsprechend dem Massenwirkungsgesetz aufgestellt. 1972 formulierten Horn und Jackson eine Theorie allgemeiner Massenwirkungskinetiken, die es erlaubt, geschlossene und offene Kinetiken in einem gemeinsamen mathematischen Rahmen zu untersuchen.

Mit Hilfe dieser Theorie konnten Horn (1972) und Feinberg (1972) einen Satz beweisen, der in einfacher Weise zu bestimmen erlaubt, ob eine gegebene Kinetik ein reguläres dynamisches Verhalten zeigen wird. Reguläres dynamisches Verhalten heißt hierbei, daß die Kinetik genau einen asymptotisch stabilen Gleichgewichtspunkt hat. Ist man an Kinetiken mit anderen dynamischen Verhaltensweisen wie z.B. Multistabilität oder Oszillationen interessiert, so dient dieser Satz als negatives Kriterium.

Betrachtet man im Rahmen dieser Theorie offene Kinetiken, so stellt man einen kleinen technischen Nachteil fest: Unter

bestimmten Bedingungen können nämlich die Trajektorien von offenen Kinetiken unbeschränkt sein, d.h. die Konzentration einer Substanz wächst für $t \rightarrow \infty$ über alle Grenzen. Der Grund für diese und ähnliche Probleme liegt vor allem darin, daß für offene Kinetiken keine globalen Erhaltungsbedingungen gelten. Indem man zu den $m-1$ Substanzen X_1, X_2, \dots, X_{m-1} eine weitere Substanz X_m so einführt, daß alle Elementarreaktionen formal von gleicher Ordnung sind, kann man alle Schwierigkeiten bei offenen Systemen umgehen. Die Darstellung offener Kinetiken entspricht nach dieser Änderung der Darstellung einer geschlossenen Kinetik. Die dynamischen Eigenschaften offener Kinetiken werden hierdurch jedoch nicht beeinflusst.

Es wurde gezeigt (Willamowski, 1978), daß jede Massenwirkungskinetik, die aus Elementarreaktionen bis zu μ -ter Ordnung ($\mu \in \mathbb{N}$) gebildet wird, durch Hinzunahme einer weiteren (Pseudo-) Substanz durch das Anfangswertproblem

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}^\mu(\underline{x}) \quad \underline{x}(0) \in \hat{S} = \{\underline{x} \in \overline{\mathbb{R}}_+^m; \sum_{i=1}^m x_i = 1\} \quad (1)$$

dargestellt werden kann. Hierbei ist \underline{f}^μ ein Vektor, dessen Komponenten f_1^μ homogene Polynome vom Grade μ in den x_i sind, wobei x_i die (reduzierte) Konzentration der Substanz X_i angibt:

$$f_1^\mu(\underline{x}) = \sum_{\alpha} k_{\alpha}^i x_{\alpha} \quad i=1, 1, \dots, m, \alpha \in S(\mu, m). \quad (2)$$

$S(\mu, m)$ bezeichnet für festes $\mu \geq 1$, $m \geq 2$ die Menge der m^μ Folgen $\alpha = \alpha_1 \alpha_2 \dots \alpha_\mu$ der Länge μ aus $\langle 1, m \rangle = \{1, 2, \dots, m\}$ und x_{α} das μ -fache Produkt $x_{\alpha_1} x_{\alpha_2} \dots x_{\alpha_\mu}$. Die k_{α}^i erfüllen die Bedingungen

$$\sum_{i=1}^m k_{\alpha}^i = 0 \quad \text{für alle } \alpha \in S(\mu, m) \quad (3a)$$

$$k_{\alpha}^i \geq 0 \quad \text{für alle } i \in \langle 1, m \rangle \text{ und} \quad (3b)$$

für alle $\alpha \in S(\mu, m)$, für die kein
 $\alpha_j = i, j=1, 2, \dots, \mu$

$$k_{\alpha}^i = k_{\pi(\alpha)}^i \quad \text{für alle Permutationen } \pi \text{ von } \alpha \in S(\mu, m) \quad (3c)$$

$$k_{\alpha}^i \leq 0 \quad \text{für } \alpha = ii\dots i. \quad (3d)$$

Wegen (3a) gilt die globale Erhaltungsbedingung $\sum_{i=1}^m x_i = 0$.

Für dieses Differentialgleichungssystem wurde von Jenks (1968) gezeigt, daß die Trajektorien im Reaktionssimplex \hat{S} liegen, wenn der Anfangswert $\underline{x}(0)$ in \hat{S} liegt. Um Aussagen über das qualitative dynamische Verhalten der Massenwirkungskinetiken (1) zu erhalten, wird folgender Weg eingeschlagen:

Zuerst wird gezeigt, daß Massenwirkungskinetiken μ -ter Ordnung ($\mu > 2$) durch solche zweiter Ordnung approximiert werden können. Diese Tatsache erlaubt es, Kinetiken zweiter Ordnung als die Repräsentanten nichtlinearer Massenwirkungskinetiken zu betrachten.

In den folgenden Abschnitten werden daher ausschließlich Kinetiken zweiter Ordnung untersucht.

Entsprechend der Lage kritischer Punkte auf dem Rand \hat{S} des Reaktionssimplexes können solche Kinetiken in verschiedene Klassen eingeteilt werden. Es werden dann die Kinetiken derjenigen Klassen weiter untersucht, die keine stabilen kritischen Randpunkte haben können.

Dann wird die maximale Anzahl isolierter kritischer Punkte angegeben, die Kinetiken, die aus m Substanzen bestehen, haben können. Ferner werden die Stabilitätsmuster dieser Kinetiken entsprechend der Anzahl der inneren kritischen Punkte angegeben.

Diese erlauben es, das qualitative dynamische Verhalten dieser Kinetiken zu diskutieren.

1. Approximation von Kinetiken μ -ter Ordnung ($\mu > 2$)
durch solche zweiter Ordnung

Um zu zeigen, daß eine Kinetik der Ordnung $\mu > 2$ durch eine Kinetik zweiter Ordnung approximiert werden kann, wird das DGL-System (1)

$$\dot{\underline{x}} = \underline{f}^{\mu}(\underline{x}) \quad (1)$$

durch das DGL-System

$$\begin{aligned} \dot{\underline{x}} &= \underline{g}^2(\underline{x}, \underline{y}) \\ \epsilon \dot{\underline{y}} &= \underline{h}^2(\underline{x}, \underline{y}) \end{aligned} \quad (1')$$

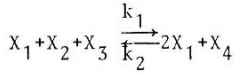
ersetzt. In (1') sind \underline{g}^2 und \underline{h}^2 Vektoren, deren Komponenten aus Polynomen zweiten Grades in \underline{x} und \underline{y} bestehen.

Auf (1') wird ein Satz von Tichonov (1948;1952) angewandt, der besagt, daß das DGL-System (1') für $\epsilon \rightarrow 0$ in das DGL-System (1) übergeht. Dieser Satz wird z.B. auch in der Enzymkinetik angewandt, um die Michaelis-Menten-Gleichung zu erhalten.

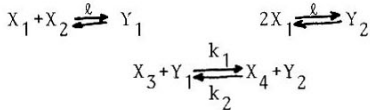
Ohne auf nähere Einzelheiten der Gültigkeit dieses Satzes für das betrachtete Problem einzugehen, sei festgestellt, daß das approximierte System (1') nur in einem Zeitintervall $\beta(\epsilon) < t < T(\epsilon)$ entspricht ($\epsilon \neq 0$), wobei $\beta(\epsilon)$ eine sehr kleine und $T(\epsilon)$ eine sehr große Zahl ist. Für alle praktischen Belange ist diese Approximation daher ausreichend.

Anhand eines Beispiel sei kurz erläutert, wie man das approximierte System (1') erhalten kann.

Gegeben sei z.B. die Reaktion



Durch Einführen neuer (Pseudo-) Substanzen Y_i wird die neue Kinetik



aufgeschrieben. Die Geschwindigkeitskonstanten ℓ sind für alle Hin- und Rückreaktionen gleich, nämlich $\ell = \epsilon^{-1}$, und k_1 und k_2 sind wie im Originalsystem.

Man sieht, daß die obige Darstellung natürlich nicht eindeutig ist. Das hat aber keinen Einfluß auf das Resultat.

Der Grund für diese Approximation ist nicht mechanistischer Natur, wie man aus der Darstellung entnehmen könnte. Er liegt vielmehr in den mathematischen Eigenschaften der Massenwirkungskinetiken zweiter Ordnung, die im folgenden diskutiert werden sollen.

Der Wert dieser Approximation liegt in der Aussage, daß das qualitative dynamische Verhalten von Kinetiken höherer als zweiter Ordnung durch zweiter Ordnung-Kinetiken (in einem höherdimensionalen Raum) erhalten werden kann. Man vernachlässigt also keine wesentlichen Eigenschaften von Massenwirkungskinetiken, wenn man sich auf die Untersuchung der Kinetiken zweiter Ordnung beschränkt.

2. Lokalisation und Stabilität kritischer Punkte

Für $\mu=2$ können das DGL-System (1) und die Beziehungen (3a-d) dargestellt werden durch

$$\dot{x}_i = f_i^2(\underline{x}) = \sum_{j=1}^m \sum_{\ell=1}^m k_{j\ell}^i x_j x_\ell \quad \underline{x} \in \hat{S}, \quad i \in \langle 1, m \rangle \quad (4)$$

$$\sum_{i=1}^m k_{j\ell}^i = 0 \quad \text{für alle } j, \ell \in \langle 1, m \rangle \quad (4a)$$

$$k_{j\ell}^i \geq 0 \quad \text{für alle } j, \ell \neq i \in \langle 1, m \rangle \quad (4b)$$

$$k_{j\ell}^i = k_{\ell j}^i \quad \text{für alle } i, j, \ell \in \langle 1, m \rangle \quad (4c)$$

$$k_{ii}^i \leq 0 \quad \text{für alle } i \in \langle 1, m \rangle. \quad (4d)$$

Ein Punkt $\underline{x} \in \hat{S}$ heißt kritischer Punkt von (4), wenn $f_i^2(\underline{x}) = 0$ für alle $i \in \langle 1, m \rangle$. Die kritischen Punkte von (4) können bzgl. $\partial \hat{S}$ folgende Lagen annehmen (Jenks, 1969):

- (i) \underline{x} ist ein Punkt auf dem Rand von \hat{S} ,
 $\underline{x} \in \partial \hat{S} = \{ \underline{x} \in \hat{S} \mid x_i = 0 \text{ für mindestens ein } i \in \langle 1, m \rangle \}$
- (ii) \underline{x} ist ein Eckpunkt \underline{e}^i von \hat{S} ,
 $\underline{x} = \underline{e}^i$ mit $e_j^i = 0$ für $j \neq i$ und $e_i^i = 1$
- (iii) \underline{x} ist ein innerer Punkt von \hat{S} ,
 $\underline{x} \in \hat{S}^\circ = \{ \underline{x} \in \hat{S} \mid x_i > 0 \text{ für alle } i \in \langle 1, m \rangle \}$.

Entsprechend der möglichen Lage kritischer Punkte kann man die DGL-Systeme in drei Klassen einteilen (Jenks, 1969), wenn man davon ausgeht, daß (4) nicht entartet ist. (4) heißt entartet, wenn es keine echte Teilmenge $UC \langle 1, m \rangle$ gibt, so daß

$\sum_{i \in U} f_i^2(\underline{x}) \geq 0$. Solche entarteten Systeme lassen sich meist auf

ein Problem niedrigerer Dimension reduzieren. Das System (4) heißt nicht entartet, wenn es keine Teilmenge $U \subset \langle 1, m \rangle$ gibt, so daß $\sum_{i \in U} f_i^2(\underline{x}) \geq 0$ gilt. Nicht entartete Systeme können kritische Punkte irgendwo auf dem Rand $\partial \hat{S}$ von \hat{S} haben. Das System (4) heißt vollständig positiv, wenn für alle $i \in \langle 1, m \rangle$ gilt:

$$k_{i\ell}^i(i) < 0 \quad \text{für mindestens ein } \ell(i) \text{ und}$$

$$k_{j(i)k(i)}^i > 0 \quad \text{für mindestens ein } j(i) \neq i, k(i) \neq i.$$

Vollständig positive Systeme können nur in den Ecken e^i kritische Punkte auf dem Rand von \hat{S} haben. Das System (4) heißt irreduzibel, wenn für jedes $\underline{x} \in \partial \hat{S}$ $x_i = 0$ die Existenz einer ersten positiven Ableitung $d^n/dt^n f_i^2(\underline{x})$ impliziert ($0 \leq n = n(\underline{x}, i) < 2^{m-2}$). Irreduzible Systeme haben nur innere kritische Punkte.

Im folgenden werden nur vollständig positive Systeme betrachtet, die natürlich die irreduziblen Systeme als Spezialfall umfassen. Vom kinetischen Standpunkt aus betrachtet gehören alle diejenigen Reaktionssysteme in diese Klasse, für die gilt:

(i) Jede Substanz X_i verschwindet in mindestens einer Reaktion ($k_{i\ell}^i(i) < 0$)

(ii) Jede Substanz X_i entsteht in mindestens einer nicht autokatalytischen Reaktion ($k_{j(i)k(i)}^i > 0$).

Der Grund für die Beschränkung auf vollständig positive Systeme liegt in den Stabilitätseigenschaften möglicher kritischer

Punkte auf dem Rand von \hat{S} . Von Jenks (1969) wurde nämlich gezeigt, daß Eckpunkte \underline{e}^i niemals stabile kritische Punkte für vollständig positive Systeme sein können. Für nichtentartete Systeme gilt diese Aussage zwar auch, jedoch können hier stabile kritische Randpunkte $\underline{\xi} \neq \underline{e}^i$ vorkommen. Weiterhin gilt für vollständig positive Systeme, daß der Rand von \hat{S} abstoßend ist (abgesehen von kritischen Eckpunkten \underline{e}^i). D.h., daß eine Trajektorie, deren Anfangswert $\underline{x}(0) \in \hat{S}$ ist, ins Innere des Reaktionssimplexes \hat{S}^0 läuft.

Mit stabilen kritischen Punkten sind stets asymptotisch stabile kritische Punkte gemeint. Die Stabilität eines kritischen Punktes $\underline{\xi}$ von (4) wird durch die Stabilität des in einer Umgebung von $\underline{\xi}$ linearisierten Systems definiert. Ein kritischer Punkt $\underline{\xi}$ heißt dann asymptotisch stabil, wenn die Realteile aller Eigenwerte λ_i der Jacobimatrix an der Stelle $\underline{\xi}$, $J_{\underline{\xi}}$ mit

$$J_{\underline{\xi}} = \left(\frac{\partial f_i^2}{\partial x_j} \right)_{\underline{\xi}} \quad (5)$$

negativ ist, $\text{Re} \lambda_i < 0$. Der kritische Punkt $\underline{\xi}$ heißt instabil, wenn es mindestens einen Eigenwert λ_j gibt mit $\text{Re} \lambda_j > 0$. Es sei angemerkt, daß es wegen der Erhaltungsbedingung $\sum_{i=1}^m \dot{x}_i = 0$, die aus (4a) folgt, stets einen Eigenwert λ_m gibt, für den gilt $\lambda_m = 0$. Wie von Jenks (1969) gezeigt wurde, beeinflusst dieser Eigenwert die Stabilitätsdefinition nicht. Ein kritischer Punkt $\underline{\xi}$ heißt hyperbolisch, wenn für den Realteil aller Eigenwerte λ_i ($i=1,2,\dots,m-1$) gilt: $\text{Re} \lambda_i \neq 0$.

Eine Eigenschaft, die die in (4) definierten Systeme auszeichnet, besteht in der Tatsache, daß die Spur der Jacobimatrix an einem kritischen Punkt $\underline{x} \in \hat{S}^0$ stets kleiner oder gleich Null ist (Jenks, 1969), also

$$\text{tr } J_{\underline{x}} \leq 0. \quad (6)$$

Daraus folgt sofort, daß es stets einen Eigenwert λ_1 geben muß, für den gilt

$$\text{Re} \lambda_1 < 0. \quad (7)$$

Dieses überraschende Ergebnis hat weitreichende Konsequenzen. Übernimmt man die Klassifikation kritischer Punkte zweidimensionaler Systeme in Foci, Knoten und Sattel für den n-dimensionalen Fall, so bedeutet (7), daß die in (4) definierten Systeme niemals einen "reinen" instabilen Focus bzw. Knoten haben können ("reiner" instabiler Focus bzw. Knoten soll heißen $\text{Re} \lambda_i > 0$ für alle $i=1,2,\dots,m-1$). Der Typ des instabilen kritischen Punktes, der in diesen Systemen auftreten kann, wird, in Analogie zum Sattelpunkte in zweidimensionalen Systemen, verallgemeinerter Sattel genannt. (Im zweidimensionalen Fall ist ein Sattelpunkt durch einen positiven und einen negativen reellen Eigenwert gekennzeichnet. Die Verallgemeinerung vernachlässigt somit die Imaginärteile der Eigenwerte.)

3. Anzahl und Stabilitätsmuster kritischer Punkte

Für die im vorigen Abschnitt beschriebenen Systeme läßt sich mit Hilfe des Satzes von Bézout die maximale Anzahl der isolierten kritischen Punkte bestimmen. Der Satz von Bézout lautet (s. z.B. Kendig, 1977):

Die Zahl gemeinsamer Nullstellen von m unabhängigen homogenen Polynomen in $m+1$ Unbestimmten über einen algebraisch geschlossenen Körper ist gleich dem Produkt der Grade dieser Polynome, wobei man die Vielfachheit der Nullstellen zu berücksichtigen hat.

Um die kritischen Punkte von (4) zu berechnen, muß man die gemeinsamen Nullstellen der Polynome

$$\begin{aligned} f_1^2(\underline{x}) &= 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ f_m^2(\underline{x}) &= 0 \quad \text{und} \end{aligned} \tag{8}$$
$$-1 + \sum_{i=1}^m x_i = 0$$

bestimmen. Wegen (4a) ist $f_m^2(\underline{x}) = -\sum_{i=1}^m f_i^2(\underline{x})$ abhängig. Die letzte Gleichung beschreibt das Reaktionssimplex, auf dem die kritischen Punkte liegen müssen. Homogenisiert man diese Gleichung, dann erhält man das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} f_1^2(\underline{x}) &= 0 \\ \cdot \\ \cdot \\ f_{m-1}^2(\underline{x}) &= 0 \end{aligned} \tag{8'}$$
$$x_0 - \sum_{i=1}^m x_i = 0,$$

auf das man den Satz von Bézout anwenden kann.

Die Anzahl der kritischen Punkte M ist dann also

$$A = 2^{m-1}. \quad (9)$$

Da als kritische Punkte nur reelle Zahlen in Betracht kommen, gibt A die maximale Anzahl der möglichen isolierten kritischen Punkte an. Die Zahl der kritischen Punkte in den Ecken \underline{e}^i des Reaktionssimplexes \hat{S} ist in natürlicher Weise beschränkt.

Eine Einschränkung der Anzahl innerer kritischer Punkte wird durch den Indexsatz von Poincaré-Hopf gegeben (s. Guillemin, Pollack 1974). Dieser Satz besagt, daß die Summe der Indices I^i der kritischen Punkte eines Vektorfeldes auf einer Mannigfaltigkeit M gleich der Eulercharakteristik der Mannigfaltigkeit $\chi(M)$ ist. Der Index I^i des i -ten kritischen Punktes $\underline{\xi}^i$ ist gegeben durch

$$I^i = (-1)^{\nu_i}, \quad (10)$$

wobei ν_i die Zahl der Eigenwerte der Jacobimatrix im $\underline{\xi}^i$ mit negativem Realteil ist.

Die Voraussetzungen für die Anwendbarkeit des Satzes sind:

- (i) Alle Trajektorien, die auf $\partial\hat{S}$ starten, laufen in das Innere \hat{S}^0 von \hat{S} .
- (ii) Wenn \underline{e}^i ein kritischer Punkt ist, dann kehrt für jede Störung aus \underline{e}^i (außer für eine Menge vom Maß Null) keine Trajektorie zum Rand $\partial\hat{S}$ zurück.

(iii) Alle inneren kritischen Punkte sind isoliert und hyperbolisch.

Alle diese Voraussetzungen sind für Massenwirkungskinetiken erfüllt, die durch ein vollständig positives System beschrieben werden können.

Da das Reaktionssimplex \hat{S} topologisch äquivalent zur $(m-1)$ -Sphäre S^{m-1} ($S^{m-1} = \{x \in \mathbb{R}^m \mid \sum_{i=1}^m x_i^2 = 1\}$) ist, deren Eulercharakteristik gegeben ist durch

$$\chi(S^{m-1}) = \begin{cases} 0 & \text{für } m-1 \text{ ungerade} \\ 2 & \text{für } m-1 \text{ gerade} \end{cases}, \quad (11)$$

da man sich den Rand $\partial\hat{S}$ zu einem (instabilen kritischen) Punkt auf der Sphäre zusammengezogen denken kann, dessen Index $I_{\partial\hat{S}} = 1$ ist, muß man, um die Indexsumme der inneren kritischen Punkte berechnen zu können, immer zwischen geradem und ungeradem $(m-1)$ unterscheiden. Um diese "Schwierigkeit" zu vermeiden, definiert man den Index um, indem man nun setzt

$$\bar{T}^i = (-1)^{\pi_i} \quad (12)$$

wobei π_i die Zahl der Eigenwerte mit positivem Realteil angibt (s. Glass, 1975). Eine leichte Rechnung ergibt dann

$$\sum_{i=1}^r \bar{T}^i = 1 \quad (13)$$

wobei r die Zahl der inneren kritischen Punkte angibt. Eine direkte Folgerung aus (13) ist, daß die Zahl der inneren kritischen Punkte immer ungerade sein muß.

Aus der Eigenschaft, daß ein instabiler innerer kritischer Punkt eines vollständig positiven Systems immer mindestens einen Eigenwert λ_1 mit $\text{Re}\lambda_1 < 0$ hat, aus der Anzahl A der möglichen kritischen Punkte und dem Indexsatz kann nun das Stabilitätsmuster der kritischen Punkte einer Massenwirkungskinetik bestimmt werden. Unter Stabilitätsmuster wird die Kennzeichnung der auftretenden kritischen Punkte in stabile und instabile kritische Punkte entsprechend der Zahl der Eigenwerte mit positivem Realteil verstanden.

Für Massenwirkungskinetiken, die aus 3, 4 und 5 Substanzen bestehen, erhält man folgende Tabelle.

$$m = 3 \quad A = 4$$

r	π_1	π_2	π_3
1	0		
3	0	0	1

$$m = 4 \quad A = 8$$

r	π_1	π_2	π_3	π_4	π_5	π_6	π_7
1	0(2)						
3	0(2)	0(2)	1				
5	0(2)	0(2)	0(2)	1	1		
7	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1	1	1

m = 5 A = 16

r	π_1	π_2	π_3	π_4	π_5	π_6	π_7	π_8	π_9	π_{10}	π_{11}	π_{12}	π_{13}	π_{14}	π_{15}
1	0(2)														
3	0(2)	0(2)	1(3)												
5	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)										
7	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)	1(3)								
9	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)						
11	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)				
13	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)		
15	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	0(2)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)	1(3)

In der Tabelle gibt m die Zahl der Substanzen, A die Maximalzahl, r die tatsächliche Zahl der kritischen Punkte an. Die Zahl der Eigenwerte der Jacobimatrix am i-ten kritischen Punkt ξ_i^1 wird durch π_i angegeben. Die Bezeichnung $\pi_j = 0(2)$ oder $\pi_j = 1(3)$ soll andeuten, daß sowohl $\pi_j = 0$ ($\pi_j = 1$) als auch $\pi_j = 2$ ($\pi_j = 3$) vorkommen kann.

Das Stabilitätsmuster gibt nur lokale dynamische Eigenschaften des Systems an. So erhält man z.B. aus den Angaben bei m = 4, r = 1 folgende Aussagen über das dynamische System: Für $\pi_1=0$ ist der kritische Punkt asymptotisch stabil, d.h. alle Trajektorien laufen für $t \rightarrow \infty$ auf diesen Punkt hin. Kann das System durch Änderung eines Parameters (ein $k_{j\ell}^i$) so verändert werden, daß der kritische Punkt seine Stabilitätseigenschaft ändert ($\pi_1 = 0 \rightarrow \pi_1 = 2$), so findet eine Hopf-Bifurkation statt (s. Marsden, McCracken 1976) und ein Grenzzyklus entsteht.

Allgemein gesehen kann man aus den Zahlen $\pi_i = O(2)$ bzw. $\pi_j = 1(3)$ entnehmen, daß unter geeigneten Parameteränderungen eine Hopf-Bifurkation stattfinden kann, d.h. ein Grenzzyklus abspalten kann. Über die Richtung, in der die Hopf-Bifurkation erfolgt, oder über die Stabilitätseigenschaften des abspaltenden Grenzzyklus kann man mit den hier angewandten Methoden keine Aussage machen.

Betrachtet man die Bifurkationen einer 6-komponentigen Massenwirkungskinetik, die genau einen inneren kritischen Punkt haben soll, nämlich $\pi_1 = O((2)4)$, so stellt man fest, daß diese Situation dem von Ruelle und Takens (1971) beschriebenen Abspalten von toroidalen Lösungen entspricht.

Interessantes dynamisches Verhalten von Massenwirkungskinetiken darf auch dann erwartet werden, wenn es keine asymptotisch stabilen inneren kritischen Punkte gibt. Nach einem von Cronin bewiesenen Satz gibt es dann eine periodische Lösung, wenn das System eine asymptotisch stabile Trajektorie besitzt. Gibt es nur eine stabile Trajektorie, so existiert eine quasi-periodische Lösung. (Cronin, 1975)

Gibt es weder eine asymptotisch stabile noch eine stabile Trajektorie in einem solchen System, dann kann man vermuten, daß sogenannte chaotische Lösungen auftreten. Diese Vermutung wird unterstützt durch ein von Lorenz untersuchtes System (Lorenz, 1963), das ein solches dynamisches Verhalten zeigt. Das Stabilitätsmuster der drei kritischen Punkte ist (2-2-1) (s. Guckenheimer, 1976). Bzgl. des Auftretens chaotischer Lösungen in chemischen Systemen sei auf die Arbeiten von Rössler (1977a,b) verwiesen.

Diese Arbeit wurde von der DFG unterstützt.

Literatur

- Cronin, J. (1975), Periodic Solutions in n Dimensions and Volterra Equations, J.Diff.Eqs. 19, 21-35
- Feinberg, M. (1972), Complex Balancing in General Kinetik Systems, Arch.Rat.Mech.Anal. 49, 187-194
- Glass, L. (1975), A Topological Theorem for Nonlinear Dynamics in Chemical and Ecological Networks, Proc.Nat.Acad.Sci.USA 72,2856-2857
- Guckenheimer, J. (1976) A Strange, Strange Attractor in: Marsden, McCracken (1976)
- Guillemin, V. u. A. Pollack (1974), Differential Topology, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J.
- Horn, F. u. R. Jackson (1972), General Mass Action Kinetics, Arch.Rat. Mech.Anal. 47, 81-116
- Horn, F. (1972) Necessary and Sufficient Conditions for Complex Balancing in Chemical Kinetics, Arch.Rat.Mech.Anal. 49, 172-186
- Jenks, R.D. (1968), Homogeneous Multidimensional Systems for Mathematical Models, J.Diff.Eqs.4, (1969), Quadratic Differential Systems for Interactive Population Models, J.Diff.Eqs.5, 497-514
- Kendig, K. (1977), Elementary Algebraic Geometry, Springer-Verlag

- Lorenz, E.N. (1963), Deterministic Nonperiodic Flow,
J.Athmospheric Sciences 20, 130-141
- Marsden, J. u.
M. McCracken (1976), The Hopf Bifurkation and Its Applica-
tions, Springer-Verlag, N.Y., Heidel-
berg, Berlin
- Rössler, O.E. (1977a), Toroidal Oscillations in a 3-Variable
Abstract Reaction System, Z.Natur-
forsch. 32a, 299-301
- (1977b), Chaos in Abstract Kinetics: Two Proto-
types, Bull.math.Biol. 39, 275-280
- Ruelle, D. u.
F. Takens (1971), On the Nature of Turbulence, Comm.Math.
Phys. 20, 167-192
- Tichonov, A.N. (1948), Über die Abhängigkeit der Lösungen von
Differentialgleichungen von einem klei-
nen Parameter (russ.), Mat.Sb. 22, 193
- (1952), Systeme von Differentialgleichungen, die
kleine Parameter bei Ableitungen enthal-
ten (russ.), Mat.Sb. 31, 575
- Willamowski, K.-D.(1978), Contributions to the Theory of Mass
Action Kinetics, II Representation of
Closed and Open Kinetics, Z.Naturforsch.
Teil a, im Druck