

Vorlesung **Reaktive Netzwerke**

Dr. Serge Kräutle

Sommersemester 2007

Department Mathematik
Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
Martensstraße 3
91058 Erlangen
e-mail: kraeutle@math.fau.de
<http://math.fau.de/kraeutle>

Version vom 11.03.2010
(mit kleinen Korrekturen vom 02.03.2016)

Vorwort

Bei diesem Skript handelt es sich um eine zweistündige Vorlesung ohne Übungen, die ich im Sommersemester 2007 an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg gehalten habe, und die sich im wesentlichen an Studenten der Diplomstudiengänge Mathematik und Technomathematik im Hauptstudium richtete. Das vorliegende Skript orientiert sich stark am Tafelanschrieb.

Thema dieser Vorlesung ist die Feinberg'sche Theorie der reaktiven chemischen Netzwerken. Chemische reaktive Systeme werden zunächst einmal beschrieben durch chemische Reaktionsgleichungen. Kennt man die Reaktionsraten (diese sind i.a. nichtlineare Funktionen der chemischen Konzentrationen), so kann man das chemische System durch ein (nichtlineares) System von gewöhnlichen Differentialgleichungen beschreiben. Die zentrale Frage der Feinberg'schen Theorie ist die nach Existenz und Eindeutigkeit von stationären Lösungen solcher Systeme. Feinberg ordnet den reaktiven Systemen mathematische Graphen zu, und interessanterweise kann man weitgehend graphentheoretische Bedingungen angeben für die (Nicht-)Existenz von Gleichgewichtslösungen. Die Herleitung dieser Bedingungen verwendet hauptsächlich lineare Algebra.

Das vorliegende Skript zerfällt in zwei Teile: In den Kapiteln 1 und 3-5 wird die 'klassische' Feinberg'sche Theorie dargestellt, die auf der Berechnung des sog. 'Defekts' eines Netzwerks beruht. In Kap. 6 wird ein völlig anderer Zugang, der auf einem völlig anderen Konstruktionsprinzip der Netzwerkgraphen beruht, vorgestellt. In Kapitel 2 wird eingeschoben die Untersuchung grundlegenderer Eigenschaften der Lösung der gewöhnlichen Differentialgleichungssysteme, die man bei systematischer Vorgehensweise klären sollte, bevor man sich auf die Suche nach stationären Lösungen macht; diese sind die Nichtnegativität und die Beschränktheit von Lösungen, sowie, damit eng zusammenhängend, die globale Existenz (d.h. die Existenz auf beliebig langen Zeitintervallen) der Lösung.

Mein Dank gilt Frau A. Bigott und Frau C. Kloß, die den maßgeblichen Anteil an der Entstehung der ge-T_EX-ten Version dieses Skripts hatten. Sicher ist das Skript in der vorliegenden Form noch nicht perfekt und auch nicht fehlerfrei. Über 'Fehlermeldungen' an kraeutle@am.uni-erlangen.de bin ich allen Lesern dankbar.

Serge Kräutle,
Erlangen, 11.03.2010

Inhaltsverzeichnis

1	Chemische Reaktionsnetzwerke	4
1.1	Definition eines chemischen Reaktiven Netzwerks	4
1.2	Zusammenhangskomponenten und Reversibilität	5
1.3	Rang und Defekt von reaktiven Netzwerken	9
1.4	Eine geometrische Deutung des Defektes	12
1.5	Kinetiken, Beschreibung des Systems durch gewöhnliche Differentialgleichungen	12
1.6	Der Kinetische Unterraum	15
1.7	Offene Systeme	17
2	Grundlegende Eigenschaften der Lösung	20
2.1	Existenz lokaler Lösungen	20
2.2	Nichtnegativität der Lösung	21
2.3	Beschränktheit der Lösungen	22
2.4	Globale Existenz	24
2.5	Echte Positivität von Lösungen	25
2.6	Reversible Netzwerke: Beschränktheit und globale Existenz von Lösungen mittels Lyapunov-Technik	26
2.7	Gleichgewichtszustände bei reversiblen Systemen	30
3	Das Defekt-Null-Theorem	34
3.1	Beweis des (i)-Teils des Defekt-Null-Theorems	36
3.2	Elemente des Beweises von Teil (ii) des Defekt-Null-Theorems	41
4	Gleichgewichtszustände am Rande von \mathbb{R}_+^N	45
5	Das Defekt-Eins-Theorem	50
5.1	Anmerkungen zum Beweis	51
5.2	Unabhängige Subnetzwerke	53
5.3	Zur Klassifizierung stationärer Lösungen	55
6	Injektivität, SR-Graphen und multiple Gleichgewichtszustände	58
6.1	Injektivität multipler Gleichgewichtszustände	58
6.2	Der SR-(Spezies-Reaktions-) Graph eines reaktiven Netzwerkes	64

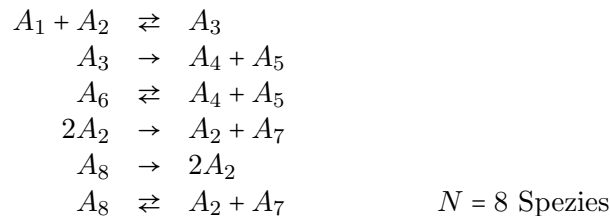
1 Chemische Reaktionsnetzwerke

1.1 Definition eines chemischen Reaktiven Netzwerks

Wir betrachten einen Tank/„Reaktor“ (gut umgerührt) mit einer Mischung von chemischen Substanzen, genannt Spezies, (i.a. gelöst in einer Flüssigkeit) A_1, \dots, A_N . Zwischen diesen finden chemische Reaktionen statt. Zu jeder Spezies A_i gehört eine Konzentration $c_i(t) \geq 0; t = \text{Zeit}, i = 1, \dots, N$. (Später werden wir als Modellerweiterung auch Einfluss/Ausfluss in/aus dem Tank zulassen.)

Hauptziel der Feinberg'schen Netzwerktheorie: Aussagen über Existenz/Eindeutigkeit von Gleichgewichtszuständen

BSP. 1.1



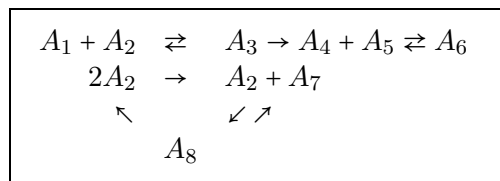
Das, was auf einer Seite eines chemischen Reaktionspfeiles steht, bezeichnen wir als *Komplex*, z.B. $A_2 + A_7$. Ein Komplex hat *keine* Konzentration. Komplexe werden nur als mathematisches Hilfsmittel eingeführt; sie entsprechen keiner physikalischen Substanz.

Die „Rate“, mit der eine Reaktion abläuft, ist i.a. eine Funktion des Konzentrationsvektors $\mathbf{c}(t) = (c_1(t) \dots c_N(t))$; dazu später mehr (Kap. 1.5).

Darstellung des reaktiven Systems als gerichteter Graph:

Komplexe \cong Knoten
 Reaktionen \cong Kanten

im Beispiel:



Auch wenn in den Reaktionen ein Komplex mehrfach vorkommt, so wird er im Graphen mit *einem* Knoten repräsentiert. Hier: $n = 7$ Knoten/Komplexe und 9 Kanten/Reaktionen (dabei „ \rightleftharpoons “ als zwei Kanten gezählt).

Zur Notation:

$$\begin{aligned}
 \mathbb{R}_+^N &:= \{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^N \mid x_i > 0 \ \forall i = 1 \dots N \} \\
 \bar{\mathbb{R}}_+^N &:= \{ \mathbf{x} \in \mathbb{R}^N \mid x_i \geq 0 \ \forall i = 1 \dots N \}
 \end{aligned}$$

Wir können den Graphen als „Gebilde“ im \mathbb{R}^8 ($8 = \#$ Spezies) auffassen:

z.B. $A_1 + A_2 \rightleftharpoons \mathbf{e}_1 + \mathbf{e}_2 = (1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T$, wobei $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_N$ die Standardbasis-Vektoren des $\mathbb{R}^8 = \mathbb{R}^N$ sind.

Knoten des Graphen $\hat{=}$ Komplexe $\hat{=}$ Punkte im \mathbb{R}^N , genauer: $\in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ (noch genauer: $\in \mathbb{N}_0^N$)
 Kanten des Graphen $\hat{=}$ Reaktionen $\hat{=}$ Richtungsvektoren im \mathbb{R}^N = Differenz der beiden Endpunkte,
 z.B. die Reaktion „ $2A_2 \rightarrow A_2 + A_7$ “ $\hat{=}$ $e_2 + e_7 - 2e_2 = e_7 - e_2 \in \mathbb{R}^8$

Definition 1.1 Ein chemisches Reaktionsnetzwerk (RNW) ist ein Tripel $(\mathcal{M}_S, \mathcal{C}, \mathcal{R})$, wobei

$\mathcal{M}_S = \{1, 2, \dots, N\}$, $N \in \mathbb{N}$, die Menge der Spezies ist,
 $\mathcal{C} \subset \bar{\mathbb{R}}_+^N$ mit $|\mathcal{C}| =: n \in \mathbb{N}$ die (endliche) Menge der Komplexe ist,
 und wobei $R \subset \mathcal{C} \times \mathcal{C}$, die Menge der Reaktionen, eine Relation auf \mathcal{C} ist mit den Eigenschaften $(\mathbf{y}, \mathbf{y}) \notin R \forall \mathbf{y} \in \mathcal{C}$; (i.a. ist die Relation nicht symmetrisch, d.h. der Graph ist gerichtet).

Erklärung: Im Bsp. ist Spezieszahl $N = 8$, Komplexzahl $n = 7$. Jede Spezies A_i wird mit dem i -ten Einheitsvektor $\mathbf{e}_i \in \mathbb{R}^N$ identifiziert, also z.B. $A_2 = (0, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T$; jeder Komplex $\mathbf{y} \in \mathcal{C}$ wird als ein Punkt im \mathbb{R}^N aufgefasst, z.B. $A_1 + A_2 = (1, 1, 0, 0, 0, 0, 0, 0)^T$.

Neben der 2-dimensionalen grafischen Darstellung können wir uns die Knotenmenge des Graphen also als Punktmenge im \mathbb{R}^N (genauer: im $\bar{\mathbb{R}}_+^N$) vorstellen. Die Relation $\mathcal{R} \subset \mathcal{C} \times \mathcal{C}$ beschreibt die Kantenmenge = Menge der Relationen. Für $(\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) \in \mathcal{R}$ schreiben wir kurz: $\mathbf{y}_1 \rightarrow \mathbf{y}_2$.

Neben dieser Interpretation einer Reaktion $R = (\mathbf{y}_1, \mathbf{y}_2) \in \mathcal{R}$ als Element von $\mathcal{C} \times \mathcal{C}$ gibt es noch die Deutung als $\mathbf{y}_2 - \mathbf{y}_1$, also als Element von \mathbb{R}^N .

Also: Wir stellen uns den Graphen (Knoten und Kanten) als Objekt im \mathbb{R}^N vor.

Bemerkung: Reaktionen vom Typus $A_1 \rightarrow 2A_1$ oder $0 \rightarrow A_1$ oder $A_1 \rightarrow 0$, die den Massenerhalt zu verletzen scheinen, sind nicht per se ausgeschlossen (siehe Kapitel 1.6).

1.2 Zusammenhangskomponenten und Reversibilität

Jedem gerichteten Graphen kann man in offensichtlicher Art und Weise einen ungerichteten Graphen zuordnen (der die gleichen Knoten hat, und bei dem man die Kanten unter Weglassen ihrer Orientierung beibehält). Betrachte den zu einem RWN zugehörigen ungerichteten Graphen. Wir definieren auf der Knotenmenge \mathcal{C} die Relation $y_1 \sim y_2 \Leftrightarrow$ Es gibt im ungerichteten Graphen einen (ungerichteten) Pfad, der y_1 und y_2 verbindet, (der Länge ≥ 0).

BSP. 1.2 für das RNW

$$\begin{aligned} y_1 &\rightarrow y_2 \leftarrow y_3 \\ y_4 &\rightleftharpoons y_5 \end{aligned}$$

ist z.B. $y_1 \sim y_3$ und $y_1 \sim y_1$, aber $y_1 \not\sim y_5$

„ \sim “ ist offensichtlich eine Äquivalenzrelation auf der Knotenmenge \mathcal{C} . Die zug. Äquivalenzklassen heißen Zusammenhangskomponenten (ZHKs) („linkage classes“). Im Bsp. gibt es 2 ZHKs $\{y_1, y_2, y_3\}$ und $\{y_4, y_5\}$. Die ZHKs bilden eine Partition des Graphen.

Für die Bestimmung der ZHKs spielen die Richtungen der Kanten also keine Rolle.

Wir definieren nun noch die Relation

$y_1 \leftrightarrow y_2$: \Leftrightarrow Es gibt im Graphen einen gerichteten Pfad von y_1 nach y_2 und einen gerichteten Pfad von y_2 nach y_1 . (der Länge ≥ 0)

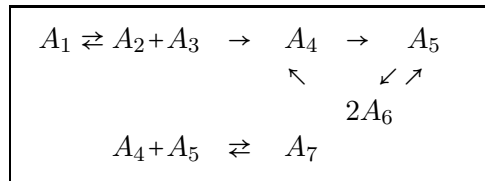
„ \leftrightarrow “ ist ebenfalls Äquivalenzrelation auf der Knotenmenge \mathcal{C} .

Die zugehörigen Äquivalenzklassen heißen *starke ZHKs* (strong linkage classes).

Aus $y_1 \leftrightarrow y_2$ folgt immer $y_1 \sim y_2$, d.h. sind y_1, y_2 in der gleichen starken ZHK, so auch in der gleichen ZHK.

\Rightarrow eine starke ZHK ist immer Teilmenge einer ZHK. Jede ZHK ist Vereinigung von starken ZHKs.

BSP. 1.3



hat $l = 2$ ZHKs $\{A_1, A_2 + A_3, A_4, A_5, 2A_6\}, \{A_4 + A_5, A_7\}$

und $\bar{l} = 3$ starke ZHKs $\{A_1, A_2 + A_3\}, \{A_4, A_5, 2A_6\}, \{A_4 + A_5, A_7\}$.

Es ist immer $l \leq \bar{l}$.

Definition 1.2 Eine starke ZHK L heißt terminale starke ZHK, wenn es kein $(y_1, y_2) \in \mathcal{R}$ gibt mit $y_1 \in L$ und $y_2 \notin L$.¹ Die Bezeichnung für Anzahl der terminalen starken ZHK sei t . Es ist trivialerweise immer $t \leq \bar{l}$.

Im Bsp.: $\{A_1, A_2 + A_3\}$ ist nicht terminal; die anderen beiden sind terminal.

Definition 1.3 Ein chemisches RNW heißt reversibel, wenn

$$\forall y_1, y_2 \in \mathcal{C} : (y_1, y_2) \in \mathcal{R} \Rightarrow (y_2, y_1) \in \mathcal{R} ,$$

d.h. ein RNW ist genau dann reversibel, falls alle Pfeile als Doppelpfeile \rightleftharpoons auftreten.

Ein RNW heißt schwach reversibel, wenn für alle $y_1, y_3 \in \mathcal{C}$ mit der Eigenschaft, dass es einen gerichteten Pfad von y_1 nach y_2 gibt, es einen gerichteten Pfad von y_2 nach y_1 gibt.

Es gilt: RNW reversibel $\stackrel{\Rightarrow}{\Leftarrow}$ RNW schwach reversibel.

Beweis: Richtung „ \Rightarrow “ ist trivial.

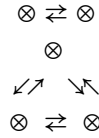
„ \Leftarrow “: Gegenbeispiel



ist schwach reversibel, aber nicht reversibel.

¹also wenn es 'keinen Weg hinaus' gibt aus der starken ZHK

Hier ein Beispiel für ein reversibles Netzwerk:



Schwache Reversibilität ist, wie wir später sehen werden, wichtig für die Existenz von Gleichgewichtszuständen.

Lemma 1.4 *Jede ZHK enthält mindestens eine terminale starke ZHK, es ist insbesondere also $t \geq l$.*

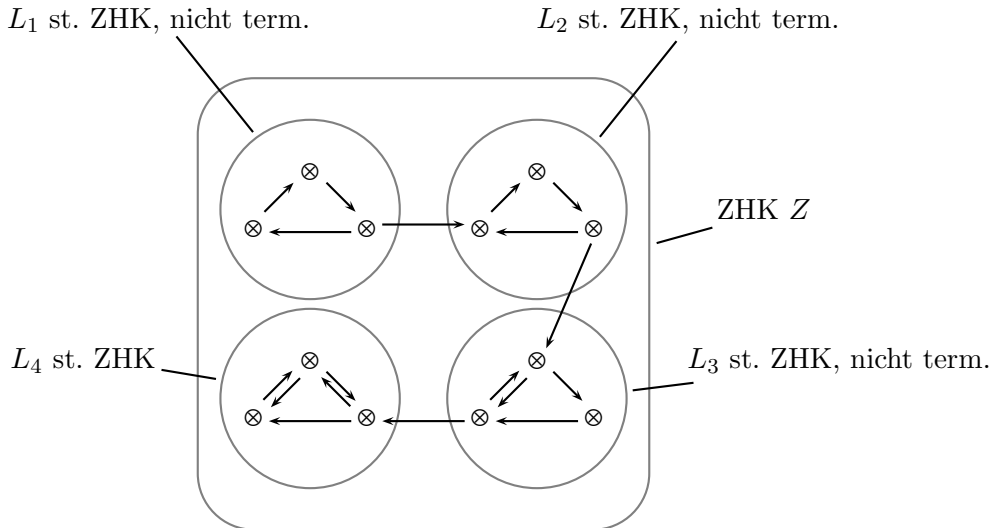
Beweis: Sei Z eine ZHK und $Z = \bigcup_{l=1}^m L_l$ die Zerlegung in starke ZHKs.

Angenommen alle L_l sind nicht-terminal (s. Skizze).

L_1 nicht terminal \Rightarrow Es gibt Pfeil aus L_1 heraus. O.E. Pfeil von L_1 nach L_2 .

L_2 nicht terminal $\Rightarrow \exists$ Pfeil aus L_2 heraus. Kann nicht auf L_1 zeigen, da sonst $L_1 \cup L_2$ starke ZHK wäre. Also, o.E. Pfeil von L_2 nach L_3 .

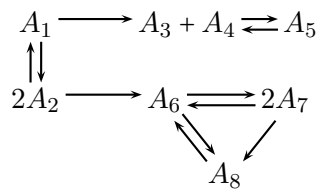
L_3 nicht-terminal \Rightarrow Pfeil von L_3 (nach L_4 o.E.) (andernfalls $L_3 \cup L_2$ oder $L_1 \cup L_2 \cup L_3$, starke ZHK) und so weiter. Da nur endlich viele L_l in Z liegen: Widerspruch zur Annahme. Wir wissen bereits



(siehe Definitionen und Lemma 1.4): $l \leq \bar{l}, t \leq \bar{t}, l \leq t$, d.h. $l \leq t \leq \bar{l}$.

Bemerkung 1.5 I.A. ist $t \neq l$ und $l \neq t$:

BSP. 1.4



hat $l = 1$ ZHK
 $\bar{l} = 3$ starke ZHKs
 $z = 2$ terminale starke ZHKs
 ist nicht schwach reversibel, nicht reversibel

Lemma 1.6 (Charakterisierung der schwachen Reversibilität)

- a) Ein RNW ist genau dann schwach reversibel, wenn die drei Begriffe ZHK, starke ZHK, terminale starke ZHK zusammenfallen, insbesondere gilt dann also $l = t = \bar{l}$.
- b) Es gibt RNWs mit $t = l$, die nicht schwach reversibel sind.

Beweis.

zu a): Es reicht zu zeigen, dass das RNW genau dann schwach reversibel ist, wenn jede ZHK stark und terminal ist.

„ \Rightarrow “: Sei das RNW schwach reversibel. Betrachte eine ZHK Z .

z.z.: Diese ZHK ist stark und terminal.

Lemma 1.4 $\Rightarrow Z$ enthält eine terminale starke ZHK L .

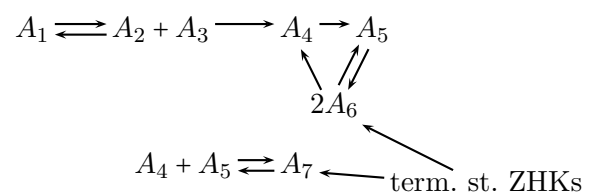
z.z. also: Es gibt keine weitere starke ZHK in Z .

Angenommen es gibt eine weitere starke ZHK L' in Z .

Da L und L' eine gemeinsame ZHK Z haben, gibt es eine Kante zwischen L und L' . Diese Kante ist auf L gerichtet, da L terminal. Es gibt also einen Weg von einem Knoten aus L' zu einem Knoten aus L . Da L terminal, gibt es keinen Rückweg. Widerspruch zur schwachen Reversibilität.

„ \Leftarrow “: Es gelte, dass jede ZHK gleich einer terminalen starken ZHK ist. Seien y und y' Knoten, so dass es einen Weg von y nach y' gibt. (z.z.: es gibt einen Rückweg von y' nach y) $\Rightarrow y$ und y' gehören der gleichen ZHK an; diese ist nach Voraussetzung starke ZHK \Rightarrow es gibt Rückweg \Rightarrow RNW ist reversibel.

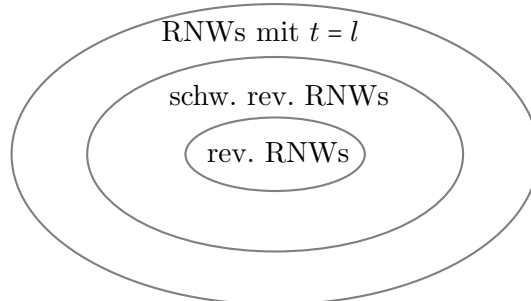
zu b):



hat
 $l = 2$ ZHKs
 $\bar{l} = 3$ starke ZHKs
 $t = 2$ terminale starke ZHKs
 also hier ist $t = l$, aber RNW ist nicht schwach reversibel, z.B. gibt es Pfad von $A_2 + A_5$ nach A_4 , aber nicht zurück.

□

Als Folgerung des Lemmas haben wir folgende echte Inklusionen:



1.3 Rang und Defekt von reaktiven Netzwerken

Definition 1.7

a) Der Rang s eines RNWs ist die Dimension des Vektorraums, der von den Reaktionen aufgespannt wird:

$$s := \dim \text{span} \{ \mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i \mid (\mathbf{y}_i, \mathbf{y}_j) \in \mathcal{R} \} .$$

Offensichtlich ist immer $s \leq |\mathcal{R}|$, sowie $s \leq N$, da die $\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i$ im \mathbb{R}^N liegen.

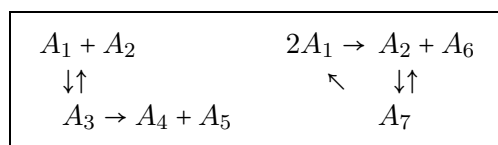
b) Die Matrix bestehend aus den Spalten $\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i$, wobei $(\mathbf{y}_i, \mathbf{y}_j) \in \mathcal{R}$, heißt stöchiometrische Matrix S des RNW. Diese ist nur bis auf die Reihenfolge der Spalten festgelegt. Es ist offensichtlich $s = \text{Rang}(S)$.

Offensichtlich ist der Rang invariant gegenüber:

- Umkehren der *Richtung* einer Kante (\cong Multiplikation einer Spalte aus S mit (-1))
- Einfügen/Weglassen von Kanten, sofern sich die ZHKs dabei nicht ändern.
(\cong Einfügen/Weglassen von linear abhängigen Spalten in S)

BSP. 1.5

Zum RNW

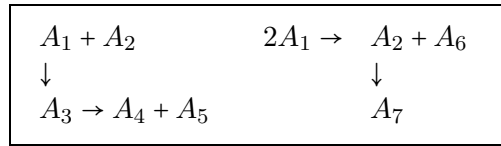


gehört die stöchiometrische Matrix

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & -2 & 0 & 0 & 2 \\ -1 & 1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \end{pmatrix}$$

Erste und zweite sowie fünfte und sechste Spalte entsprechen „ \rightleftharpoons “-Reaktionen.

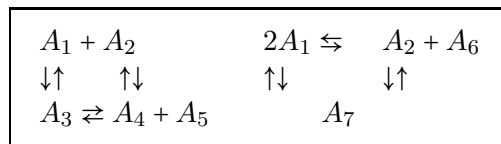
Prinzip des „Ausdünnens“ des Graphen/der Matrix (ohne Änderung des Rangs):



$$\tilde{S} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -2 & 0 \\ -1 & 0 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{Spalten sind nun l.u.} \Rightarrow s = 4 .$$

Je ausgedünnter der Graph, desto weniger Spalten S , desto leichter ist s zu berechnen!

„Auffüllen“: ohne Änderung des Rangs ist ebenfalls möglich:



Die zugehörige stöchiometrische Matrix \tilde{S} hat nun 12 Spalten, aber Rang $s = 4$ nach wie vor.

Der Rang eines RNWs hängt nur insoweit von den Kanten ab, als diese die ZHKs definieren. Es reicht die Knoten und die ZHKs zu kennen, um den Rang des RNWs zu bestimmen; jede darüber hinausgehende Kenntnis der Kanten ist irrelevant.

Obere Schranke für Rang s :

In jeder ZHK L_i mit $|L_i|$ Knoten braucht man genau $|L_i| - 1$ Kanten (maximal ausgedünnter Graph).

Summation über alle ZHKs im ausgedünnten Graphen und Verwendung von $\sum_{i=1}^n |L_i| = |\mathcal{C}|$:

$$|\mathcal{R}_{\text{ausgeduennnt}}| = \sum_{i=1}^l (|L_i| - 1) = |\mathcal{C}| - l = n - l$$

$$\Rightarrow s \leq |\mathcal{R}_{\text{ausgeduennnt}}| = n - l \Rightarrow \boxed{n - l - s \geq 0 .}$$

Definition 1.8 Die Zahl $\delta := n - l - s \in \mathbb{N}_0$ heißt Defekt („deficiency“) des RNWs.

Wieder gilt: Der Defekt eines RNWs hängt nur insoweit von den Kanten des Graphen ab, als diese die ZHKs definieren. Es reicht, die Knoten und die ZHKs zu kennen, um δ zu berechnen.

Im Beispiel: $n = 6$ Knoten, $l = 2$ ZHKs, Rang $s = 4$.

$$\Rightarrow \delta = 6 - 2 - 4 = 0$$

Weiteres Beispiel:²

BSP. 1.6

$$\begin{array}{l} A_1 \xrightarrow{(\leftarrow)} A_2 \xrightarrow{(\leftarrow)} A_3 \\ A_1 + A_2 \xrightarrow{(\leftarrow)} 2A_3 \end{array}$$

$$n = 5, l = 2,$$

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow s = 2, \delta = n - l - s = 5 - 2 - 2 = 1.$$

Ein zentrales Anliegen der Feinberg'schen Netzwerk-Theorie:

Über RNWs mit $\delta = 0$ kann man sehr klare Aussagen über Existenz und Eindeutigkeit von Gleichgewichts-Zuständen machen („Defekt-0-Theorem“). Einige Aussagen lassen sich auf andere RNWs übertragen („Defekt-1-Theorem“).

Rang und Defekt von ZHKs:

Jede ZHK eines RNWs lässt sich offenbar wieder als RNW auffassen. In diesem Sinne kann man Rang und Defekt für jede ZHK definieren. Für eine Zerlegung $\mathcal{C} = \bigcup_{i=1}^l L_i$ eines RNWs in ZHKs ist offensichtlich $S = (S_1 | \dots | S_l)$.

Für die Ränge folgt offensichtlich: $s \leq \sum_{i=1}^l s_i$; $s \geq s_i \forall i = 1, \dots, l$.

Ferner gilt trivialerweise für die Zahl der Knoten: $n_i \leq n \forall i = 1, \dots, l$ und $n = \sum_{i=1}^l n_i$.

Für den Defekt $\delta_i := n_i - 1 - s_i \in \mathbb{N}_0$ der ZHKs folgt:

$$\sum_{i=1}^l \delta_i = \underbrace{\sum_{i=1}^l n_i}_{=n} - l - \underbrace{\sum_{i=1}^l s_i}_{\geq s} \leq n - l - s = \delta;$$

insbesondere folgt: $\delta_i \leq \delta \forall i = 1, \dots, l$.

$$\text{Im Beispiel: } \left. \begin{array}{l} S_1 = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \\ s_1 = 2 \\ n_1 = 3 \\ l_1 = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \delta_1 = 0 \quad \left. \begin{array}{l} S_2 = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 2 \end{pmatrix} \\ s_2 = 1 \\ n_2 = 2 \\ l_2 = 1 \end{array} \right\} \Rightarrow \delta_2 = 0$$

Hier ist $\delta = 1 \geq \delta_1 + \delta_2 = 0$, also gilt i.a. $\delta \neq \sum_{i=1}^l \delta_i$.

²Ob hier Rückpfeile vorhanden sind oder nicht, ist irrelevant für die Defektberechnung.

1.4 Eine geometrische Deutung des Defektes

Bisher: Geometrische Interpretation des Graphen eines RNWs:

Knoten: Punkte im \mathbb{R}^N , Kanten=Richtungsvektoren im \mathbb{R}^N (N =Spezieszahl)

Selbst in einem maximal ausgedünnten Graphen können Kanten linear abhängig sein:

Zu Bsp. 1.6:

$$\text{RNW } \begin{array}{l} A_1 \rightarrow A_2 \rightarrow A_3 \\ A_1 + A_2 \rightarrow 2A_3 \end{array} \text{ hat } S = \begin{pmatrix} -1 & 0 & -1 \\ 1 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix} \Rightarrow s = 2 .$$

Es ist s die Dimension des von den Kanten aufgespannten Unterraumes $\{\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i \mid (\mathbf{y}_i, \mathbf{y}_j) \in \mathcal{R}\}$ des \mathbb{R}^N .

Eine weitere geometrische Darstellung ist die Folgende:

Ordne jedem der n Komplexe/Knoten einen Standardbasis-Vektor $\mathbf{e}_1, \dots, \mathbf{e}_n$ des \mathbb{R}^n zu.

\Rightarrow RNW wird als Gebilde im \mathbb{R}^n interpretiert!

Welche Dimension hat nun der von den Kanten aufgespannte Graph?

$$\dim \text{span}\{\mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i \mid (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \in \mathcal{R}\} = ?$$

O.E. betrachten wir maximal ausgedünnte Graphen, bei denen die Knoten innerhalb jeder ZHK „linear“ miteinander verbunden sind:

Z.B. ein RNW mit zwei ZHK:

$$e_1 \rightarrow e_2 \rightarrow e_3 \rightarrow e_4 \quad e_5 \rightarrow e_6 \rightarrow e_7$$

$$\Rightarrow \text{span}\{\mathbf{e}_j - \mathbf{e}_i \mid (\mathbf{y}_i - \mathbf{y}_j) \in R\} = \text{rang} \left(\begin{array}{ccc|ccc} -1 & & & & & \\ 1 & -1 & & & & \\ & & 1 & -1 & & \\ \hline & & & & 1 & \\ & & & & & -1 \\ & & & & & 1 & -1 \\ & & & & & & 1 \end{array} \right)$$

1. ZHK 2. ZHK

Für jede ZHK Z_i mit $|Z_i|$ Knoten erhält man $|Z_i|-1$ Kanten=Spalten, insgesamt $\sum_{i=1}^l (|Z_i|-1) = n-l$ viele; alle sind linear unabhängig. Es ist $n-l$ die Dimension des von den Kanten aufgespannten Unterraums des \mathbb{R}^n . Es folgt die Deutung des Defektes:

$$\delta = (n-l) - s \text{ ist Differenz der Dimensionen der beiden von den Kanten im } \mathbb{R}^n \text{ bzw. im } \mathbb{R}^N \text{ aufgespannte Räume.}$$

1.5 Kinetiken, Beschreibung des Systems durch gewöhnliche Differentialgleichungen

Modell des Reaktors: („isothermal stirred tank reactor“)

- homogene Materieverteilung

- homogene, zeitlich konstante Temperatur
- Zu jeder Spezies $A_i, i = 1, \dots, N$, gehört eine Konzentration $c_i = c_i(t) \geq 0, t = \text{Zeit}$
also $\mathbf{c} = \mathbf{c}(t) \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ („Konzentrationsvektor“).

Konzentrationen werden in Mol pro Liter (also gewissermaßen: Teilchen pro Liter) gemessen; nicht in Gramm pro Liter.³

Definition 1.9 Ein Komplex/Knoten $\mathbf{y} = (y^1, \dots, y^N)^T \in \mathcal{C}$ zu einem vorgegebenen Konzentrationsvektor $\mathbf{c} \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ heißt aktiv, falls

$$\forall k = 1, \dots, N : (y^k > 0 \Rightarrow c_k > 0) .$$

Anderenfalls heißt \mathbf{y} inaktiv.

D.h.: Die Konzentration jeder Spezies, die im Komplex \mathbf{y} „vorkommt“, muss echt positiv sein. [z.B. der Knotenkomplex $2A_1 + 4A_3$ ist genau dann aktiv, wenn $c_1 > 0 \wedge c_3 > 0$]

Definition 1.10 (Rate, reaktives System)

- a) Sei $(y_i, y_j) \in \mathcal{R}$ eine Reaktion (Kante). Eine stetig differenzierbare Abbildung $R_{i \rightarrow j} : \bar{\mathbb{R}}_+^N \rightarrow \bar{\mathbb{R}}_+$ heißt Rate (Ratenfunktion), falls

$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}) = 0 &\Leftrightarrow y_i \text{ inaktiv} \\ (\text{also: } R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}) > 0 &\Leftrightarrow y_i \text{ aktiv}) . \end{aligned}$$

- b) Ein Netzwerk zusammen mit Raten, die obige Bedingung erfüllen, heißt reaktives System (RS).

Hintergrund: Eine Reaktion $y_i \rightarrow y_j$, also $y_{i1}A_1 + \dots + y_{iN}A_N \rightarrow y_{j1}A_1 + \dots + y_{jN}A_N$ läuft dann und nur dann ab, wenn alle „Edukte“ (alle A_k mit $y_{ik} > 0$) wirklich vorhanden sind ($c_{ik} > 0$).

Um leichter mit Aktivität/Inaktivität von Komplexen/Knoten und Kanten/Raten umgehen zu können, führen wir die folgende Bezeichnung ein:

Definition 1.11 (Träger eines Vektors)

Der Träger $\text{supp } \mathbf{x}$ eines Vektors $\mathbf{x} \in \mathbb{R}^n$ sei die Indexmenge

$$\text{supp } \mathbf{x} := \{i \in \{1, \dots, n\} \mid x_i > 0\} .$$

Also z.B. für den Konzentrationsvektor $\mathbf{c} = \begin{pmatrix} 0.1 \\ 0 \\ 10^{-5} \\ 10^{-2} \\ 0 \end{pmatrix}$ ist $\text{supp } \mathbf{c} = \{1, 3, 4\}$.

Für den Knoten/Komplex $\mathbf{y} = 5A_1 + 2A_3$ ist $\text{supp } \mathbf{y} = \{1, 3\}$.

³Dies ist sinnvoll, da aus chemischen Reaktionsgleichungen (stöchiometrische Koeffizienten) unmittelbar hervorgeht, wie viele Teilchen eines Stoffes in wie viele Teilchen eines anderen Stoffes umgesetzt werden; wie viele Gramm das sind, jedoch nur indirekt.

Die Definition 1.9 kann nun knapp ausgedrückt werden:

$$\boxed{\mathbf{y} \text{ aktiv} \Leftrightarrow \text{supp } \mathbf{y} \subseteq \text{supp } \mathbf{c}} .$$

Nach Definition 1.10 folgt insbesondere

$$\boxed{R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}) > 0 \Leftrightarrow \mathbf{y}_i \text{ aktiv} \Leftrightarrow \text{supp } \mathbf{y}_i \subseteq \text{supp } \mathbf{c}} .$$

Definition 1.12 Für

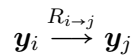
$$R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}) := k_{i \rightarrow j} \prod_{k=1}^N c_k^{y_{ik}}, \quad k_{i \rightarrow j} \in \mathbb{R}_+ \quad (1.1)$$

ist offenbar die Def. 1.10 einer Rate erfüllt. Erfüllen alle Raten eines RS (1.1), so heißt das RS Massenwirkungssystem (MWS). Die Ratenfunktion (1.1) heißt Massenwirkungsgesetz (MWG, „law of mass action“).

Beispiel: $\underbrace{A_1 + 4A_3}_{\mathbf{y}_i} \rightarrow \underbrace{2A_3}_{\mathbf{y}_j}$ hat, falls (1.1) gilt, die Rate $R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}) = k c_1 c_3^4$, $k \in \mathbb{R}_+$.

Hintergrund/Motivation: Ein einfaches Modell von chemischen Reaktionen: Um reagieren zu können, müssen sich 1 A_1 -Molekül und 4 A_3 -Moleküle begegnen. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird als proportional zur Begegnungswahrscheinlichkeit angenommen, und die Begegnungswahrscheinlichkeit wird als proportional zum Produkt der Konzentrationen der beteiligten Stoffe angenommen.

Definition 1.13 Eine Reaktion/Kante $\mathbf{y}_i \rightarrow \mathbf{y}_j$ heißt aktiv, falls die zugehörige Rate $R_{i \rightarrow j} = R_{ij}(\mathbf{c}) > 0$ ist, anderenfalls inaktiv. Nach Definition 1.10 ist also eine Reaktion/Kante genau dann aktiv, wenn ihr „Vaterknoten“ \mathbf{y}_i aktiv ist:



$$\begin{aligned} R_{i \rightarrow j} \text{ aktiv} &\iff \mathbf{y}_i \text{ aktiv} \\ &\iff \text{supp } \mathbf{y}_i \subseteq \text{supp } \mathbf{c} \end{aligned}$$

Aufstellen des ODE⁴-Systems:

Eine Reaktionsrate entspricht/bedeutet: Anzahl der Mol, die von einer Seite der chemischen Reaktionsgleichung zur anderen Seite der Reaktionsgleichung überwechseln pro Zeiteinheit.

Anhand einfacher Beispiele:

Das Netzwerk $A_1 \xrightarrow{R_{1 \rightarrow 2}} A_2$
 hat das ODE-System $\frac{d}{dt} c_1 = -R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})$
 $\frac{d}{dt} c_2 = +R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})$

Das Netzwerk $A_1 + 3A_2 \xrightarrow{R_{1 \rightarrow 2}} 2A_3$ im Fall des MWG:

allgemein:	im Fall des MWG:	
$c_1' = -R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})$	$c_1' = -k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2^3$	
$c_2' = -3R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})$	$c_2' = -3k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2^3$	
$c_3' = +R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})$	$c_3' = +2k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2^3$	wobei $k_{1 \rightarrow 2} \in \mathbb{R}_+$.

⁴ordinary differential equation, gewöhnliche Differentialgleichung

Die hier auftretenden Koeffizienten $(-1, -3, 1)^T$ sind die selben wie in der chemischen Reaktionsgleichung.

Das Netzwerk $y_{i1}A_1 + \dots + y_{iN}A_N \rightarrow y_{j1}A_1 + \dots + y_{jN}A_N$
 hat $c'_k = R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c})(y_{jk} - y_{ik}) \quad \forall k = 1, \dots, N$,
 kurz

$$\mathbf{c}' = \underbrace{R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c})}_{\in \mathbb{R}_+} \underbrace{(\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i)}_{\in \mathbb{R}^N}.$$

ODE-System für allgemeines Netzwerk mit *mehreren* Reaktionen:

$$\boxed{\mathbf{c}' = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c})(\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i)} \quad (1.2)$$

Definition 1.14 $\mathbf{c} \in \bar{\mathbb{R}}_+$ heißt stationärer Zustand („*steady-state*“, Gleichgewichts-Zustand, GG) falls

$$\sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c})(\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i) = \mathbf{0}.$$

Falls insbesondere $\mathbf{c} \in \mathbb{R}_+^N$, so sprechen wir von einem positiven stationären Zustand.

Wichtige Fragen (werden später behandelt):

- Existenz und Eindeutigkeit von (globalen) Lösungen des ODE-Systems ('global' bedeutet: $\forall t \in [t_0, \infty)$)
- Nichtnegativität der Lösung?
- Beschränktheit der Lösung?

Später, im Zentrum der Feinberg'schen Netzwerk-Theorie:

- Existenz/Eindeutigkeit von GG-Zuständen

1.6 Der Kinetische Unterraum

Seien $t_1 < t_2$ zwei Zeitpunkte. Aufintegrieren des DGL-Systems und herausziehen des konstanten Faktors liefert

$$\mathbf{c}(t_2) - \mathbf{c}(t_1) = \sum_{(i,j) \in \mathcal{R}} \underbrace{\int_{t_1}^{t_2} R_{i \rightarrow j}(\mathbf{c}(t)) dt}_{\in \mathbb{R}_+} \underbrace{(\mathbf{y}_j - \mathbf{y}_i)}_{\substack{\text{Spalte der} \\ \text{stöch. Matrix } S \\ \text{= Kante im} \\ \text{Graphen}}} \in \text{Bild}(S) \quad (1.3)$$

Definition 1.15 Der Unterraum von \mathbb{R}^N , der von den Spalten von S aufgespannt wird, heißt stochiometrischer Raum \mathcal{S} .

Der affine Raum $\mathbf{c} + \mathcal{S}$ mit $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^N$ heißt stöchiometrische Klasse von \mathbf{c} .

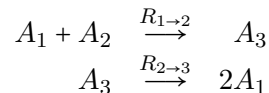
Darstellung (1.3) zeigt:

Eine Lösung des DGL-System verbleibt immer in der stöchiometrische Klasse des Anfangswertes:

$$\mathbf{c}(t) \in \mathbf{c}(0) + \mathcal{S} \quad \forall t \geq 0$$

BSP. 1.7

Das RNW



hat $N = 3$, $S = \begin{pmatrix} -1 & 2 \\ -1 & 0 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}$, 2 Spalten \cong 2 Reaktionen

Der stöchiometrische Raum $\mathcal{S} = \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\}$ ist 2-dimensionaler Unterraum des \mathbb{R}^3 .

Um eine bessere geometrische Vorstellung zu bekommen, berechnen wir einen Normalenvektor $\mathbf{s}^\perp = \mathbf{s}_1 \times \mathbf{s}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}$. Dieser hat nur positive Einträge. (Ist das Zufall? Nein! Dazu später mehr in Kap. 2.3.1.)

Z.B. mit dem Anfangswert $\mathbf{c}(0) := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ ist die stöchiometrische Klasse, die die Lösung nicht verlassen kann,

$$\mathbf{c}(t) \in \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \text{span} \left\{ \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix} \right\} =: U \quad \forall t$$

bzw.

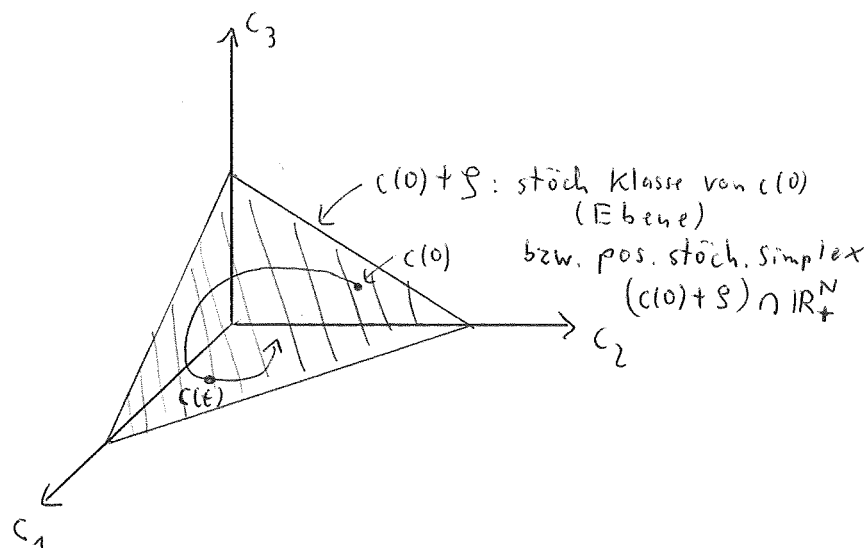
$$\mathbf{c}(t) - \mathbf{c}(0) \perp \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \quad \forall t$$

Um die stöchiometrische Klasse skizzieren zu können, stellen wir fest, dass offensichtlich z.B. die drei Punkte

$$\mathbf{c}(0) + \mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} -1 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad \mathbf{c}(0) + \mathbf{s}_1 + \mathbf{s}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad \mathbf{c}(0) + \mathbf{s}_2 + \frac{1}{2}\mathbf{s}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{2} \end{pmatrix}$$

die stöchiometrische Klasse U (hier: eine Ebene) aufspannen. Da der Normalenvektor hier nur positive Einträge hat, ist der Schnitt mit dem positiven Kegel $(\mathbf{c}(0) + U) \cap \mathbb{R}_+^N$ beschränkt! Da die Lösung in U liegt, muss also auch die Lösung dieses Systems beschränkt sein!⁵ Dazu mehr in Kapitel 2.3.1.

⁵Dabei setzen wir stillschweigend voraus, dass die Lösung immer nichtnegativ ist, was wir noch zu beweisen haben.



Zu Übungszwecken stellen wir hier noch das zugehörige ODE-System auf:

Die Komplexe sind $\mathbf{y}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}$, $\mathbf{y}_2 = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$, $\mathbf{y}_3 = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}$

$$\mathbf{c}' = R_{1 \rightarrow 2}(\mathbf{c})(\mathbf{y}_2 - \mathbf{y}_1) + R_{2 \rightarrow 3}(\mathbf{c}) \cdot (\mathbf{y}_3 - \mathbf{y}_2)$$

$$\begin{pmatrix} c_1' \\ c_2' \\ c_3' \end{pmatrix} = R_{1 \rightarrow 2}(c) \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} + R_{2 \rightarrow 3}(c) \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}$$

mit $R_{1 \rightarrow 2}(c) > 0 \Leftrightarrow c_1 > 0 \wedge c_3 > 0$ und $R_{2 \rightarrow 3}(c) > 0 \Leftrightarrow c_3 > 0$

im MWG-Fall: $R_{1 \rightarrow 2}(c) = k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2$, $R_{2 \rightarrow 3}(c) = k_{2 \rightarrow 3} c_3$

$$c_1' = -k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2 + 2k_{2 \rightarrow 3} c_3$$

$$c_2' = -k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2$$

$$c_3' = +k_{1 \rightarrow 2} c_1 c_2 - k_{2 \rightarrow 3} c_3$$

1.7 Offene Systeme

Inm diesem Abschnitt geht es um eine Modellerweiterung:

Wir wollen Zufluss („feed“) in und Abfluss („outflow“) von Material (d.h. des Lösungsmittels) aus dem Reaktor zulassen, mit

$$\text{Zuflussrate} = \text{Abflussrate} =: K \text{ [Vol/Zeiteinheit]} .$$

Nach wie vor wird räumliche Homogenität angenommen.

Im Zufluss seien die Spezies $A_1 \dots A_N$ mit den Konzentrationen $c_1^f, \dots, c_N^f \geq 0$ vorhanden, im Abfluss sind sie mit $c_1(t), \dots, c_N(t)$ vorhanden.

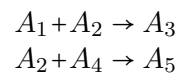
Die Dgl. für c_j enthält also zusätzliche Quellterme $K \cdot c_j^f$ bzw. $-K c_j(t)$.

Beobachtung: Fügt man in das RNW eine Kante $0 \rightarrow A_j$ bzw. $A_j \rightarrow 0$ ein und fügt die Rate gemäß MWG $R_{0 \rightarrow A_j} = K$ bzw. $R_{A_j \rightarrow 0} = K \cdot c_j$ ein, so können wir den Formalismus für geschlossene Reaktoren auch auf offene anwenden!

Bemerkung: Es ist klar, dass nicht immer alle Stoffe einfließen müssen, d.h. $c_j^f = 0$ ist möglich. Aber auch nicht immer müssen alle Spezies ausfließen; Beispiele: Katalysatoren auf der Oberfläche eines Gitters (ortsfest montiert), oder eine biologische Zelle, als chemischer Reaktor betrachtet, mit Makromolekülen, die die Zellwand nicht durchdringen können, d.h. die ortsfest sind. Wir nennen Reaktionen $0 \rightarrow A_j, A_j \rightarrow 0$ *Pseudoreaktionen*, alle anderen *echte Reaktionen* \mathcal{R}_{echt} .

Bemerkung: Bei Hinzunahme von Pseudoreaktionen vergrößert sich der Defekt oft; dazu ein Beispiel:

BSP. 1.8 Zunächst ohne Ein-/Ausfluss:

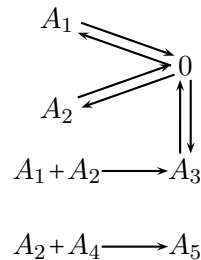


$N = 5$ Spezies, $n = 4$ Komplexe
 $l = 2$ ZHKs

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad s = \text{rang}(S) = 2$$

$\Rightarrow \delta = n - l - s = 4 - 2 - 2 = 0$

Nun A_1, A_2, A_3 als ein-/ausfließende Spezies:



$N = 5, n = 7$
 $l = 2$

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$\text{rang}(S) = s = 4$

$\Rightarrow \delta = 7 - 2 - 4 = 1$

Sind auch noch A_4 und A_5 ausfließend, d.h. zusätzlicher Knoten A_4 ; A_4 und A_5 werden mit dem Null-Knoten verbunden werden, so bekommt man $N = 5, n = 8, l = 1$,

$$S = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\Rightarrow \delta = 8 - 1 - 5 = 2$$

2 Grundlegende Eigenschaften der Lösung

Wir wissen bereits: Die Lösung (falls sie existiert) kann die stöchiometrische Klasse $\mathbf{c}_0 + \mathcal{S}$ (Kap. 1.6) des Anfangswertes \mathbf{c}_0 nicht verlassen.

Folgende grundlegende Fragen stellen sich:

- Existenz und Eindeutigkeit der Lösung?
- Nichtnegativität?
- Beschränktheit der Lösung
(Dazu reicht nach Kap. 1.6 Beschränktheit des positiven stöchiometrischen Simplex $(\mathbf{c}_0 + \mathcal{S}) \cap \mathbb{R}_+^N$ zu zeigen.
- Existenz der Lösung für beliebig lange Zeitintervalle ('globale Existenz') ?

Nach Klärung dieser Fragen können wir uns dem Kern der Feinberg'schen Theorie zuwenden, nämlich der Frage nach Kriterien für Existenz und Eindeutigkeit von stationären Lösungen.

Bei der Beantwortung der o.g. Fragen stört es, dass die Raten nur für nichtnegative Konzentrationen definiert sind.

Wir setzen daher die Raten ins Negative stetig fort:

Wir setzen

$$c_i^+ := \max\{c_i, 0\}, \quad \mathbf{c}^+ := \begin{pmatrix} c_1^+ \\ \vdots \\ c_N^+ \end{pmatrix}.$$

Für $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^N \setminus \mathbb{R}_+^N$ setzen wir $R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}) := R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}^+) \quad \forall (\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}$.

Die fortgesetzten Raten erfüllen auf jeder kompakten Teilmenge des \mathbb{R}^N eine Lipschitz-Bedingung (Verkettung von Lipschitz-stetigen Abbildungen $\mathbf{c} \rightarrow \mathbf{c}^+, \mathbf{c}^+ \rightarrow R(\mathbf{c}^+)$). Wir betrachten im Folgenden das „modifizierte Problem“

$$\boxed{\mathbf{c}'(t) = \sum_{(\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}^+(t))(\mathbf{y}' - \mathbf{y}), \quad \mathbf{c}(0) \in \mathbb{R}^N} \quad (2.1)$$

mit den oben definierten fortgesetzten Raten. Wenn wir zeigen, dass (2.1) eine nichtnegative Lösung hat, dann ist diese offensichtlich ebenfalls Lösung des nicht-modifizierten Problems (1.2).

Bemerkung: I.a. ist *nicht* $R(\mathbf{c}^+) \equiv 0$ für $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^N \setminus \mathbb{R}_+^N$! Beispiel: $\mathbf{c} = (0.1, 0.2, -0.3)$, $R(\mathbf{c}) := c_1 c_2$, dann ist $R(\mathbf{c}^+) = c_1 c_2 > 0$.

2.1 Existenz lokaler Lösungen

Satz 2.1 Satz von Picard-Lindelof

Sei $\mathbf{f} : D \rightarrow \mathbb{R}^k$ stetig auf $D := \{(t, \mathbf{y}) \in \mathbb{R} \times \mathbb{R}^k \mid |t - t_0| \leq a, |\mathbf{y} - \mathbf{y}_0| \leq b\}$ mit $M := \max_{(t, \mathbf{y}) \in D} \|\mathbf{f}(t, \mathbf{y})\|$ und genüge dort einer Lipschitz-Bedingung bezüglich \mathbf{y} mit Lipschitz-Konstante $L > 0$. Dann existiert auf dem Intervall $[t_0 - \delta, t_0 + \delta]$, wobei δ eine beliebige Zahl mit $0 < \delta < \min\{a, \frac{b}{M}, \frac{1}{L}\}$ ist, eine eindeutig bestimmte Lösung $\mathbf{y} \in C^1(t_0 - \delta, t_0 + \delta)$ des Anfangswertproblems $\mathbf{y}'(t) = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}(t))$, $\mathbf{y}(t_0) = \mathbf{y}_0$.

Beweis: z.B. Heuser, Band 2

Dieser Satz liefert offensichtlich:

Zum beliebigen Startwert $\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}^N, t_0 \in \mathbb{R}$ gibt es ein Zeitintervall $[0, \delta]$, auf dem das modifizierte Problem eine eindeutig bestimmte Lösung $\mathbf{c} \in C^1$ hat ('lokale Lösung').

Beachte: MW-Systeme erfüllen auf obigem D zwar eine Lipschitz-Bedingung, jedoch keine globale Lipschitz-Bedingung auf $[\alpha, \beta] \times \mathbb{R}^N$.

2.2 Nichtnegativität der Lösung

Lemma 2.2 Sei $[t_0, t_1]$ ein Intervall, auf dem eine eindeutig bestimmte Lösung $\mathbf{c}(t) \in C^1([t_0, t_1])$ mit nichtnegativem Anfangswert $\mathbf{c}(t_0) \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$. Dann ist die Lösung nichtnegativ:

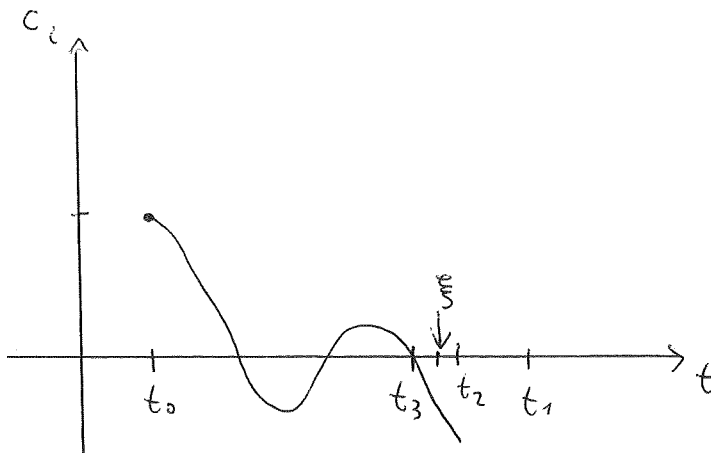
$$\mathbf{c}(t) \in \bar{\mathbb{R}}_+^N \quad \forall t \in [t_0, t_1].$$

Beweis: Angenommen es gibt ein $t_2 \in (t_0, t_1]$ mit $\mathbf{c}(t_2) \in \mathbb{R}^N \setminus \bar{\mathbb{R}}_+^N$.

$$\Rightarrow \exists i \in \{1, \dots, N\} : c_i(t_2) < 0$$

Betrachte die (abgeschlossene) Menge $M := \{t \in [t_0, t_1] \mid c_i(t) \geq 0\}$.

Es ist $t_0 \in M \neq \emptyset, M$ ist abgeschlossen und $t_2 \notin M$.



Sei $t_3 := \sup M$, also $c_i(t) < 0 \quad \forall t > t_3$, und, da c_i stetig, $c_i(t_3) = 0$, insbesondere $t_3 < t_2$, da $c_i(t_2) < 0$.

Nach dem MWS existiert $\xi \in (t_3, t_2)$ mit

$$\underbrace{c_i(t_2) - c_i(t_3)}_{<0} = \underbrace{c'_i(\xi)}_{>0} \cdot \underbrace{(t_2 - t_3)}_{>0} \implies c'_i(\xi) < 0, c_i(\xi) < 0.$$

Für jedes $(y, \tilde{y} \in \mathcal{R})$:

Aber:

$$c_i(\xi) = \underbrace{\sum_{(\mathbf{y}, \tilde{\mathbf{y}} \in R)} \overbrace{R_{y \rightarrow \tilde{y}}(\mathbf{c}(\xi))}_{\geq 0?}}_{< 0} \cdot (\tilde{y}_i - y_i)$$

Wir wollen einen Widerspruch herleiten, indem wir zeigen, dass die rechte Seite ≥ 0 ist:

Für jeden Summanden $(\mathbf{y}, \tilde{\mathbf{y}}) \in \mathcal{R}$ gilt:

Falls $i \notin \text{supp}(\mathbf{y})$, so ist $y_i = 0$ nach Definition von 'supp', und da ferner $\tilde{y}_i \geq 0$, ist der gesamte Summand nichtnegativ.

Falls $i \in \text{supp}(\mathbf{y})$, so ist nach Definition der Raten $R_{y \rightarrow \tilde{y}}(\mathbf{c}(\xi)) = R_{y \rightarrow \tilde{y}}(\mathbf{c}^+(\xi)) = 0$ und somit der gesamte Summand gleich null.

□

2.3 Beschränktheit der Lösungen

Problematik: Schon einfache nichtlineare Differentialgleichungen haben oft Lösungen, die in endlicher Zeit „explodieren“:

BSP. 2.1

$y' = y^{1+\alpha}, y(0) = 1$ mit $\alpha > 0$:

hat Lösung $y(t) = [1 - \alpha(t)]^{-\frac{1}{\alpha}}$.

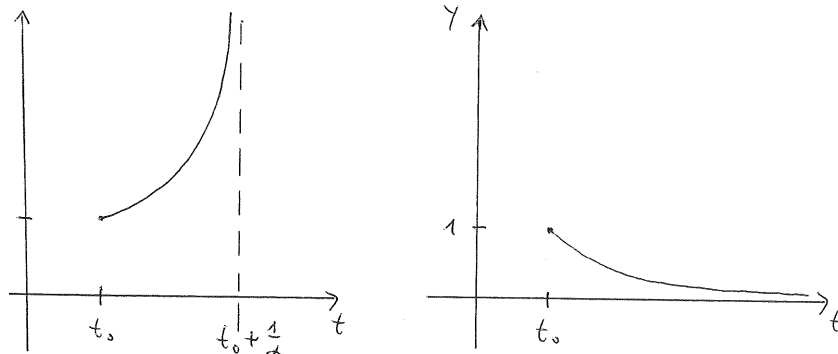
Für $\alpha > 0$ und $t \rightarrow \frac{1}{\alpha}$ geht $y(t) \rightarrow \infty$. ('Blow Up', d.h. unbeschränkte Werte in endlichen Zeiten)

Anders für $y' = -y^{1+\alpha}, y(0) = 1, \alpha > 0$:

Lösung: $y(t) = [1 + \alpha(t)]^{-\frac{1}{\alpha}}$.

Existiert $\forall t \geq t_0$, und es ist $y(t) \rightarrow 0$ für $t \rightarrow \infty$.

Solche Blow Ups können also bei nichtlinearen ODEs (Exponent > 1 reicht schon) auftreten, jedoch auch Vorzeichen von Termen können bedeutsam sein.



Unser kinetisches System enthält i.a. Exponenten > 1 .

Können wir „Explosionen“ ausschließen?

Unter welchen Voraussetzungen?

Dazu das folgende Kapitel 2.3.1; auch Kap. 2.6 wird, unter anderen Annahmen als in Kap. 2.3.1, auch noch einmal die Beschränktheit von Lösungen gezeigt.

2.3.1 Ausnutzung des Aufbaus der Spezies aus Atomen

In „real existierenden“ stöchiometrischen System sind die Spezies (Moleküle, Ionen,...) meist aus *Atomen* aufgebaut. Es ist sinnvoll anzunehmen, dass sich die Gesamtzahl der Atome durch eine (echte!) Reaktion nicht ändert. Dies äußert sich in den chemischen Gleichungen dadurch, dass auf beiden Seiten des Reaktionspfeiles gleich viele Atome stehen.

z.B. $\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^- + 4\text{H}^+$: links 13 Atome, rechts 13 Atome (für die Anzahl der *Moleküle* gilt eine solche Gleichheit i.a. nicht).

Wie spiegelt sich diese Erhaltungseigenschaft in unseren Differentialgleichungssystemen wider?

Wir definieren einen Vektor $\mathbf{s}^\perp \in \mathbb{R}^N$ derart, dass die i -te Komponente s_i^\perp die Anzahl der Atome angibt, aus der ein Molekül der i -ten Spezies besteht.

Insbesondere also $\mathbf{s}^\perp \in \mathbb{R}_+^N$.

In unserer Schreibweise für Reaktionen $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'$ bezeichnen die Komplexe (Vektoren) $\mathbf{y}, \mathbf{y}' \in \mathbb{R}^N$ die stöchiometrischen Koeffizienten auf den beiden Seiten der chemischen Reaktion.

Die Anzahl der Atome links und rechts ist also $\sum_{i=1}^N s_i^\perp \mathbf{y}_i \stackrel{!}{=} \sum_{i=1}^N s_i^\perp \mathbf{y}'_i$.

Also:

$$\mathbf{s}^\perp \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{y}') = 0 \quad (\text{„Erhaltung der Anzahl der Atome“})$$

Im Bsp.:

$$1 \cdot 1 + 3 \cdot 4 = 9 \cdot 1 + 1 \cdot 4 .$$

Es ist also plausibel, Systeme zu betrachten, die die Bedingung

$$\boxed{\exists \mathbf{s}^\perp \in \mathbb{R}^N : \forall (\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}_{\text{echt}} : \mathbf{s}^\perp \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{y}') = 0} \quad (2.2)$$

erfüllen. Beachte: Pseudoreaktionen $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{0}$ oder $\mathbf{0} \rightarrow \mathbf{y}$ erfüllen die Atomerhaltungsbedingung *nicht*.

In folgendem Lemma betrachten wir daher echte und Pseudoreaktionen separat:

Lemma 2.3 *Sei $(\mathcal{M}_S, \mathcal{C}, \mathcal{R})$ ein RNW (ggf. offen), welches die Atomerhaltungsbedingung (2.2) erfüllt. Sei Λ eine Diagonalmatrix mit nichtnegativen Einträgen, $\mathbf{f} : [t_0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}^N$ stetig, und $[0, T)$ ein Existenzintervall der Lösung. Dann gibt es eine Funktion $F : [t_0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, so dass die Lösung des Systems*

$$\begin{aligned} \mathbf{c}'(t) &= \sum_{(\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}_{\text{echt}}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}(t)) (\mathbf{y}' - \mathbf{y}) + \overbrace{\mathbf{f}(t)}^{\text{Zufluss}} - \overbrace{\Lambda \mathbf{c}(t)}^{\text{Abfluss}} \quad \forall t \in [0, T) \\ \mathbf{c}(0) &= \mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}_+^N . \end{aligned}$$

die Eigenschaft $\mathbf{c}_i(t) \leq F(t) \quad \forall t \in [t_0, t_1], i = 1, \dots, N$ hat. Dabei hängt F nur von den Parametern \mathbf{f}, S und dem Anfangswert \mathbf{c}_0 ab, aber nicht von T oder der Lösung $\mathbf{c}(t)$.

Beweis: Multiplikation der Differentialgleichung mit \mathbf{s}^\perp und Ausnutzen der Nichtnegativität von \mathbf{s}^\perp , \mathbf{c} liefert

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \underbrace{(\mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{c}(t))}_{:= \eta(t)} &= \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{f}(t) - \underbrace{\mathbf{s}^\perp \cdot \Lambda \mathbf{c}(t)}_{\geq 0} \leq \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{f}(t) \\ &= \# \text{ Atome} \end{aligned}$$

(Bemerkung: Falls kein Zu-/Abfluss vorhanden ist, also $\mathbf{f} \equiv 0$ und $\Lambda = 0$, so ist $\frac{d}{dt}(\mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{c}(t)) \equiv 0$.
Bedeutung: Anzahl Atome ist konstant, „Massenerhalt“)

Mit

$$\eta(t) := \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{c}(t) \tag{2.3}$$

erfüllt η

$$\begin{aligned} \eta'(t) &\leq \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{f}(t), & \eta(t_0) &= \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{c}_0 \\ \Rightarrow \eta(t) &\leq \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{c}_0 + \int_{t_0}^t \mathbf{s}^\perp \cdot \mathbf{f}(\tau) d\tau =: \underbrace{\tilde{f}(t)}_{\tilde{f}: [t_0, \infty) \rightarrow \mathbb{R} \text{ stetig}} \end{aligned}$$

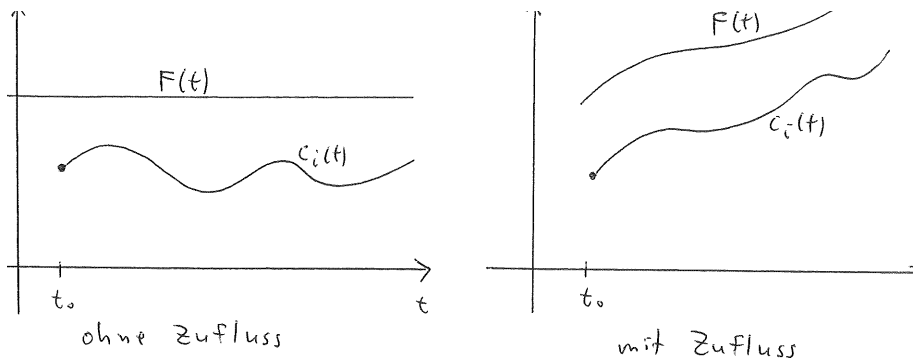
Da alle $s_i^\perp > 0 \forall i$ können wir (2.3) auflösen:

$$c_i(t) = \frac{1}{s_i^\perp} \left(\eta(t) - \sum_{\substack{j \neq i \\ s_j^\perp > 0}} s_j^\perp \underbrace{c_j(t)}_{\geq 0} \right) \leq \frac{1}{s_i^\perp} \cdot \eta(t) \leq \frac{1}{s_i^\perp} \cdot \tilde{f}(t) \leq \max_{j=1, \dots, N} \left\{ \frac{1}{s_j^\perp} \right\} \cdot \tilde{f}(t) =: F(t) \quad \forall i = 1, \dots, N.$$

nach L.2.2

□

Bemerkung: Für geschlossene Systeme ist $\mathbf{f} \equiv \mathbf{0} \Rightarrow \tilde{F}(t) = \text{const} \Rightarrow F(t) = \text{const}$.



2.4 Globale Existenz

Aus der Beschränktheit der lokalen Lösung (Lemma 2.3 und Lemma 2.2) kann man die Existenz der Lösung auf $[t_0, \infty)$ beweisen. Dazu folgendes Lemma:

Lemma 2.4 (Existenz maximaler Lösungen)

Sei \mathbf{f} stetig auf einer offenen Menge $E \subseteq \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N$ und sei $\mathbf{y} \in C^1[t_0, t_1]$; eine Lösung $(t, \mathbf{y}(t)) \subset E$ der Differentialgleichung $\mathbf{y}' = \mathbf{f}(t, \mathbf{y})$ auf einem Intervall $[t_0, t_1]$. Dann kann man diese Lösung fortsetzen zu einer Funktion $\mathbf{y} \in C^1([t_0, T))$, $t_1 \leq T \leq \infty$, so dass die fortgesetzte Funktion ebenfalls Lösung der Differentialgleichung ist, und wobei $[t_0, T)$ ein rechts-maximales Existenzintervall ist. Der Graph der Lösung „geht bis zum Rand“ von E .

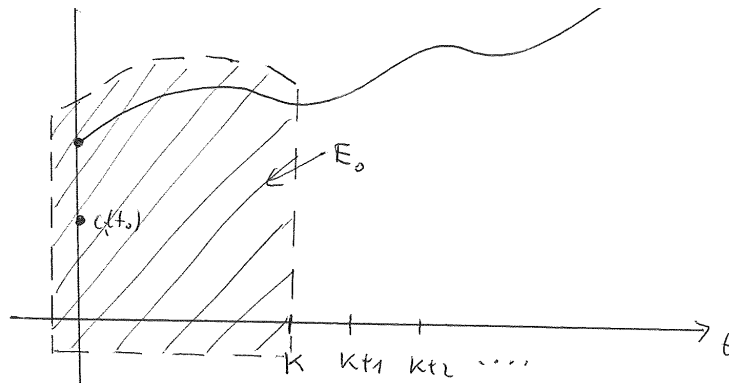
Ein Intervall $[t_0, T)$, auf dem eine Lösung existiert, heißt rechts-maximal, falls es kein Intervall $[t_0, \tilde{T})$ mit $\tilde{T} > T$ gibt, auf dem eine Lösung existiert. Das „geht bis zum Rand von $\mathbb{R} \times \mathbb{R}^N$ “ und bedeutet:

Für jede kompakte Teilmenge $E_0 \subset\subset E$ ist, für t hinreichend nahe bei T , $(t, \mathbf{y}(t)) \notin E_0$; d.h. für jede kompakte Teilmenge von E gibt es ein Stück der Lösung, die außerhalb liegt.

Beweis: z.B. Hartman, Ordinary Differential Equations, 1964, S. 12 f.

Korollar: Seien die Voraussetzungen von Lemma 2.3 erfüllt. Dann existiert die Lösung des modifizierten Problems (2.1) auf $[t_0, \infty)$ („globale Lösung“) und ist dort eindeutig bestimmt. Sie ist, falls der Anfangswert \mathbf{c}_0 nichtnegativ ist, nach Lemma 2.2 für alle $t \in [t_0, \infty)$ nichtnegativ, also Lösung des nicht-modifizierten Problems (1.2).

Beweis: Die lokale Lösung lässt sich nach Lemma 2.4 (mit $E = \mathbb{R} \times \mathbb{R}^N$) zu einer Lösung auf einem maximalen Existenzintervall $[t_0, T)$, $T \leq \infty$, fortsetzen. Diese Lösung geht „bis zum Rand“ von E . Da die Lösung nach Lemma 2.3 durch ein $F : [t_0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ nach oben und nach Lemma 2.2 durch null nach unten beschränkt ist, folgt $T = \infty$, denn: Wählen wir nacheinander $E_0 := \{(T, y) \mid t_0 - 1 \leq t \leq K, -1 \leq y \leq F(t) + 1\} \subset\subset E$; $K = 1, 2, 3, \dots$, so bleibt nur $T > K$ für $K = 1, 2, 3, \dots$, also $K = \infty$. Die Eindeutigkeit der Lösung folgt aus der L-Stetigkeit der Raten auf jeder kompakten Teilmenge. \square



Lsg. muss im Bereich $0 \leq c_i(t) \leq F(t)$ liegen, Teil der Lösungskurve muss außerhalb $E_0 = E_0(K)$ liegen $\forall K \in \mathbb{N} \Rightarrow$ Existenzintervall $= [t_0, \infty)$

2.5 Echte Positivität von Lösungen

Wir wissen bereits, dass für nicht-negative Anfangswerte die Lösung von Problem (2.1) bzw. (1.2) nicht-negativ ist. Nun:

Lemma 2.5 Falls der Anfangswert strikt positiv ist, so ist die Lösung von Problem (2.1) bzw. (1.2) mit MW-Kinetik auf ihrem gesamten Existenzintervall strikt positiv.

Beweis: Sei $[0, T)$ ein Existenzintervall der Lösung:

$$\text{Es ist } \mathbf{c}'(t) = \sum_{\mathbf{y}, \mathbf{y}' \in \mathcal{R}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c})(\mathbf{y}' - \mathbf{y}) \geq - \sum_{(\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c})\mathbf{y}.$$

Angenommen, es gibt ein $i_0 \in \{1, \dots, N\}$ und ein $t \in (0, T]$ so dass $c_{i_0}(t) = 0$. Es sei dann $\tilde{T} := \min\{t \in [0, T] \mid \exists i : c_i(t) = 0\}$. Wegen der Wahl des Anfangswertes und der Stetigkeit der c_i ist dann $\tilde{T} > 0$, und nach Konstruktion von \tilde{T} sind alle c_i strikt positiv auf $[0, \tilde{T})$, sowie $c_{i_0}(\tilde{T}) = 0$.

Aus der Ungleichung für $\mathbf{c}'(t)$ extrahieren wir die Ungleichung für c'_{i_0} :

$$c'_i(t) \geq - \sum_{(\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}) \mathbf{y}_i = - \sum_{\substack{(\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R} \\ i \in \text{supp } \mathbf{y}}} R_{\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'}(\mathbf{c}) \mathbf{y}_i,$$

denn $i \notin \text{supp } \mathbf{y} \Leftrightarrow y_i = 0$.

Wie hängt die rechte Seite von c_{i_0} ab, bei vorgegebenen c_i , $i = 1, \dots, N$, $i \neq i_0$?

Die rechte Seite ist, da wir MW-Kinetik angenommen haben, ein polynomieller Ausdruck in $c_{i_0}(t)$ mit Koeffizienten $f_m(t)$, wir können also schreiben

$$c'_{i_0}(t) \geq - \sum_{m=1}^M f_m(t) c_{i_0}(t)^m \quad \text{mit } f_m(t) \geq 0, \text{ da alle } c_i(t) \geq 0.$$

Dabei ist M der größte auftretende stöchiometrische Koeffizient. Beachte, dass m bei eins anfängt zu laufen, denn nach MW-Kinetik hat die rechte Seite keine absolutes Glied (da $i_0 \in \text{supp } \mathbf{y}$).

Wir wissen: Die stetige Funktion c_{i_0} ist beschränkt auf dem kompakten Intervall $[0, \tilde{T}]$; sei R eine Schranke für c_{i_0} auf $[0, \tilde{T}]$.

$$\begin{aligned} \Rightarrow 0 \leq \frac{c_{i_0}(t)}{R} \leq 1 &\Rightarrow 0 \leq \left(\frac{c_{i_0}(t)}{R} \right)^m \leq \frac{c_{i_0}(t)}{R} \Rightarrow c_{i_0}(t)^m \leq R^{m-1} c_{i_0}(t) \\ &\Rightarrow c'_{i_0}(t) \geq - \left(\sum_{m=1}^M R^{m-1} f_m(t) \right) c_{i_0}(t) \end{aligned}$$

Auf dem kompakten Intervall $[0, \tilde{T}]$ haben ferner die f_m , und somit die Funktion $t \mapsto \sum_{m=1}^M R^{m-1} f_m(t)$, ein Maximum $C > 0$, also, per Division durch das strikt positive $c_{i_0}(t)$,

$$\frac{c'_i(t)}{c_i(t)} \geq -C > 0 \quad \forall t \in [0, \tilde{T}].$$

Integration liefert

$$\ln(c_{i_0}(t)) - \ln(c_{i_0}(0)) \geq -Ct \quad \forall t \in [0, \tilde{T}],$$

somit

$$c_{i_0}(t) \geq c_{i_0}(0) e^{-Ct} \quad \forall t \in [0, \tilde{T}],$$

was ein Widerspruch zur Annahme $c_{i_0}(\tilde{T}) = 0$ und der Stetigkeit von c_{i_0} ist. \square

2.6 Reversible Netzwerke: Beschränktheit und globale Existenz von Lösungen mittels Lyapunov-Technik

In Kapitel 2.4 wurde die Existenz von $\mathbf{s}^\perp \in \mathbb{R}_+^N$ mit $\mathbf{s}^\perp \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{y}') = 0 \quad \forall (\mathbf{y}, \mathbf{y}') \in \mathcal{R}$ vorausgesetzt. Für alle „echten“ Reaktionen. Es ist wünschenswert, die Existenz einer globalen Lösung auch *ohne* diese Voraussetzung (ggf. unter anderen Voraussetzungen) zu zeigen.

Gründe:

In der Praxis werden oft Stoffe, die „in hinreichendem Maße“ vorhanden sind, d.h. dessen Konzentrationen von den Reaktionen kaum beeinflusst werden, z.B. für Reaktion $\underbrace{\text{H}_2\text{O}}_{\mathbf{y}} \leftrightarrow \underbrace{\text{H}^+ + \text{OH}^-}_{\mathbf{y}'}$ nimmt

man $c(\text{H}_2\text{O}) := \text{const.}$ und setzt die Raten $R_{y \rightarrow y'}(\mathbf{c}) = k_{y \rightarrow y'} \cdot c(\text{H}_2\text{O}) =: \tilde{k}_{y \rightarrow y'}$; dies entspricht dann der chemischen Reaktionsgleichung $0 \leftrightarrow \text{OH}^-$ stattdessen. Hier gilt die Erhaltung der Atomzahl nicht mehr. Da die NW oft sehr groß ($N \approx 100$?), spricht man oft auch von Spezies, die man für unwichtig hält; z.B. $A \rightarrow B$ statt $A \rightarrow B + C$, wenn C 'unwichtig' ist (nicht weiter reagiert oder zumindest nicht weiter mit den 'interessanten' Spezies reagiert). Zumindest für *reversible* NW kann man die globale Existenz der Lösung auch ohne die Voraussetzung der Atomerhaltung zeigen.

Idee: Finde ein Funktional $\varphi: \mathbb{R}_+^N \rightarrow \mathbb{R}$ mit:

- (1) Die Abb. $t \rightarrow \varphi(\mathbf{c}(t))$ ist beschränkt oder sogar monoton fallend, wobei $\mathbf{c}(t)$ Lösung ist.
- (2) φ muss so beschaffen sein, dass aus der Beschränktheit von φ anschließend die Beschränktheit von $\mathbf{c}(t)$ folgt.

φ heißt *Lyapunov-Funktional*. Für die Beschränktheit von $\varphi \circ \mathbf{y}$ für das ODE-System $\mathbf{y}'(t) = \mathbf{f}(t, \mathbf{y}(t))$ reicht es z.B. wenn gilt:

$$\nabla \varphi(\mathbf{y}(t)) \cdot \mathbf{f}(t, \mathbf{y}(t)) \leq 0$$

für alle (t, \mathbf{y}) aus einer Umgebung der Lösung $\mathbf{y}(t)$. Denn dann ist

$$\frac{d}{dt} \varphi(\mathbf{y}(t)) = \nabla \varphi(\mathbf{y}(t)) \cdot \mathbf{y}'(t) = \nabla \varphi(\mathbf{y}(t)) \cdot \mathbf{f}(t, \mathbf{y}(t)) \leq 0,$$

d.h. $\varphi \circ \mathbf{y}$ ist monoton fallend, und somit $\varphi(\mathbf{y}(0))$ eine obere Schranke von $\varphi(\mathbf{y}(t))$:

$$\varphi(\mathbf{y}(t)) \leq \varphi(\mathbf{y}(0)) \quad \forall t \geq 0.$$

Um daraus dann noch die Beschränktheit von $\mathbf{y}(t)$ zu folgern, reicht es, dass die Niveaumenge $M_{\mathbf{y}(0)} := \{\mathbf{y} \mid \varphi(\mathbf{y}) = \varphi(\mathbf{y}(0))\}$ beschränkt ist.

Bemerkung:

- a) Die Lyapunov-Technik ist vielseitig verwendbar (z.B. beim Lorenz-Attraktor). I.a. ist es schwierig, geeignete φ zu finden (mehrmal sind physikalische Größen wie Energie oder Entropie als φ geeignet).
- b) Der Beweis von Lemma 2.3 kann als Lyapunov-Technik mit $\varphi(\mathbf{c}) := \mathbf{s}^\top \cdot \mathbf{c}$ interpretiert werden. Wichtige Beweistechnik!

Betrachte Massenwirkungssystem.

Sei unser Netzwerk *reversibel*, d.h. alle Reaktionen $(y, y') \in \leftrightarrow$ treten paarweise $\mathbf{y} \rightarrow \mathbf{y}'$, $\mathbf{y}' \rightarrow \mathbf{y}$, auf. Für jedes dieser Paare gilt:

$$\begin{aligned} R_{y \rightarrow y'}(\mathbf{c})(\mathbf{y}' - \mathbf{y}) + R_{y' \rightarrow y}(\mathbf{c})(\mathbf{y} - \mathbf{y}') &= K_{y \rightarrow y'}(\mathbf{c}) \prod_{i=1}^N c_i^{y_i} (\mathbf{y}' - \mathbf{y}) + K_{y' \rightarrow y}(\mathbf{c}) \prod_{i=1}^N c_i^{y'_i} (\mathbf{y} - \mathbf{y}') \\ &= \underbrace{\left(K_{y \rightarrow y'} \prod_i c_i^{y_i} - K_{y' \rightarrow y} \prod_i c_i^{y'_i} \right)}_{=: \hat{R}_{y \leftrightarrow y'}(\mathbf{c})} (\mathbf{y}' - \mathbf{y}) \end{aligned}$$

Wir setzen nun noch voraus, dass alle $(y, y') \in \leftrightarrow$ linear unabhängig (in \mathbb{R}^N) sind.

Definiere $\hat{K}_{y \leftrightarrow y'} := \frac{K_{y \rightarrow y'}}{K_{y' \rightarrow y}} \in \mathbb{R}_+$; $\hat{K}_{y \leftrightarrow y'}$ heißt Gleichgewichts-(GG-)Konstante des Reaktionspaares $\mathbf{y} \leftrightarrow \mathbf{y}'$.

Es ist $\hat{\mathbf{K}} \in \mathbb{R}_+^J$, wobei $J := \frac{1}{2}|\mathcal{R}|$.

Sei nun \hat{S} die 'zusammengezogene' $N \times J$ -stöchiometrische Matrix (jedes Paar aus Vorwärts- und Rückwärts-Reaktion entspricht einer Spalte; d.h. dort wo S eine Spalte \mathbf{s} und eine Spalte $-\mathbf{s}$ hat, hat \hat{S} nur eine Spalte \mathbf{s}). Das ODE-System kann dann geschrieben werden als

$$\mathbf{c}'(t) = \sum_{(y,y') \in \leftrightarrow} R_{y \leftrightarrow y'}(\mathbf{c})(\mathbf{y}' - \mathbf{y}) = \hat{S} \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}),$$

wobei der Vektor $\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}) \in \mathbb{R}^J$ die Einträge $R_{y \leftrightarrow y'}(\mathbf{c}) := R_{y \rightarrow y'}(\mathbf{c}) - R_{y' \rightarrow y}(\mathbf{c})$ hat ('Vorwärts- minus Rückwärtsrate').

Sei $\mu^0 \in \mathbb{R}^N$ eine Lösung des linearen Gleichungssystems

$$\hat{S}^t \mu^0 = -\ln \hat{\mathbf{K}}$$

wobei die Anwendung des Logarithmus komponentenweise gemeint ist. (Die Lösung des LGS ist i.a. nicht eindeutig bestimmt.) Existenz von μ^0 : Nach Voraussetzung besteht \hat{S} aus J linear unabhängigen Spalten

$$\Rightarrow \text{rang}(\hat{S}^t) = \text{rang}(\hat{S}) = J.$$

$$\Rightarrow \text{Bild}(\hat{S}^t) = \mathbb{R}^J \Rightarrow -\ln \hat{\mathbf{K}} \in \text{Bild}(\hat{S}^t).$$

$$\text{Setze } \varphi(\mathbf{c}) := \sum_{i=1}^N (\mu_i^0 - 1 + \ln c_i) c_i + e^{1-\mu_i^0}.$$

$$\Rightarrow \frac{J\varphi}{Jc_i}(\mathbf{c}) = \frac{1}{c_i} c_i + (\mu_i^0 - 1 + \ln c_i) \cdot 1 = \mu_i^0 + \ln c_i$$

$$\Rightarrow \nabla \varphi(\mathbf{c}) = \mu^0 + \ln \mathbf{c}$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow \frac{d}{dt} \varphi(\mathbf{c}(t)) &= \nabla \varphi(\mathbf{c}(t)) \cdot \mathbf{c}'(t) = (\mu^0 + \ln \mathbf{c}(t)) \cdot \hat{S} \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(t)) \\ &= (\hat{S}^t (\mu^0 + \ln \mathbf{c}(t))) \cdot \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(t)) = (-\ln \hat{\mathbf{K}} + \hat{S}^t \ln \mathbf{c}(t)) \cdot \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(t)) \end{aligned}$$

Wir wollen zeigen, dass dieses Skalarprodukt immer nicht-positiv ist. Wir schauen dazu in die einzelnen Komponenten des Skalarproduktes:

$$\begin{aligned} -\ln \hat{K}_{y \leftrightarrow y'} + \underbrace{(\mathbf{y} - \mathbf{y}')}_{\text{Zeile von } \hat{S}^t} \cdot \ln \mathbf{c} &\stackrel{\geq}{\leq} 0 \\ \Leftrightarrow \frac{1}{\hat{K}_{y \rightarrow y'}} &\stackrel{\geq}{\leq} \exp(\ln \mathbf{c} \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{y}')) = \prod_{i=1}^N c_i^{y_i - y'_i} \quad | \cdot \prod c_i^{y'_i}, -K_{y \rightarrow y'} \\ \Leftrightarrow K_{y' \rightarrow y} \prod_{i=1}^N c_i^{y'_i} &\stackrel{\geq}{\leq} K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{y_i} \quad | -K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{y'_i} \\ \Leftrightarrow 0 &\stackrel{\geq}{\leq} K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{y_i} - K_{y' \rightarrow y} \prod_{i=1}^N c_i^{y'_i} = \hat{R}_{y \leftrightarrow y'}(\mathbf{c}) \end{aligned}$$

Also gilt

$$\frac{d}{dt} \varphi(\mathbf{c}) = (-\ln \hat{\mathbf{K}} + \hat{S}^t \ln \mathbf{c}(t)) \cdot \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(t)) \leq 0$$

Also haben wir eine Schranke für $\varphi \circ \mathbf{c}$:

$$\varphi(\mathbf{c}(t)) \leq \varphi(\mathbf{c}(0)) \quad \forall t \geq 0.$$

Wir zeigen nun noch, dass daraus die Beschränktheit der $c_i(t)$ folgt:

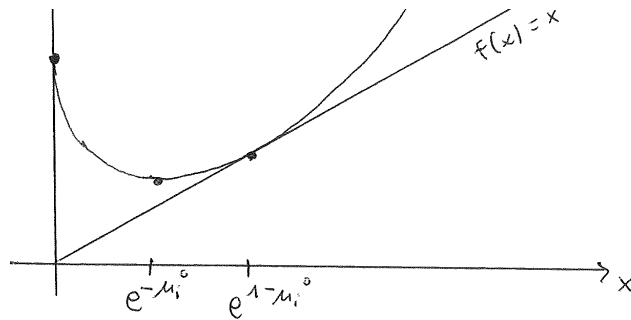
Betrachte $\varphi_i(x) := (\mu_i^0 - 1 + \ln x)x + e^{1-\mu_i^0}$.

(Es ist $\varphi(\mathbf{c}) = \sum_{i=1}^N \varphi_i(c_i)$ unsere Lyapunov-Funktion.) Wir suchen das Minimum:

$$\varphi_i'(x) = \mu_i^0 + \ln x \stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow x = e^{-\mu_i^0}; \quad \varphi_i(e^{-\mu_i^0}) = -e^{-\mu_i^0} + e^{1-\mu_i^0} = e^{-\mu_i^0}(e-1)$$

Dies ist das Minimum $\min_{x \in \mathbb{R}_+^1} \varphi_i(x)$, denn $\varphi_i(x) \rightarrow \infty$ für $x \rightarrow \infty$ und $\varphi_i(x) \rightarrow e^{1-\mu_i^0}$ für $x \rightarrow 0$.

Also $\varphi_i(x) \geq e^{-\mu_i^0} \cdot (e-1) > 0 \quad \forall x \geq 0$



Schematische Darstellung von φ_i :
 φ_i ist konvex, $\varphi_i(x) \geq x \quad \forall x \in \mathbb{R}_+^1$,

Wir suchen nun noch das Minimum der Funktion $\varphi_i(x) - x$:

$$\frac{d}{dx} (\varphi_i(x) - x) = \mu_i^0 - 1 + \ln x \stackrel{!}{=} 0 \Leftrightarrow x = e^{1-\mu_i^0}$$

Es ist $\varphi_i(e^{1-\mu_i^0}) - e^{1-\mu_i^0} = 0$ das Minimum der Funktion, also

$$\varphi_i(x) - x \geq 0 \quad \forall x \geq 0:$$

$$\boxed{x \leq \varphi_i(x) \quad \forall x \geq 0}$$

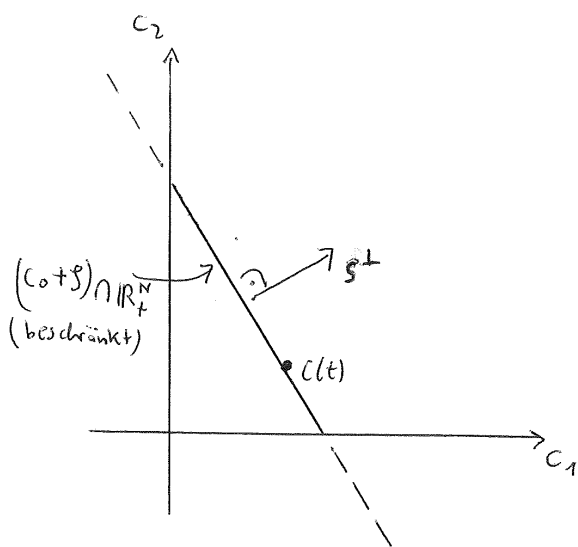
Nun können wir aus der Beschränktheit von φ die Beschränktheit von \mathbf{c} folgern:

$$c_i(t) \leq \varphi_i(c_i(t)) \leq \sum_{j=1}^N \varphi_j(c_j(t)) = \varphi(\mathbf{c}(t)) \leq \varphi(\mathbf{c}(0)) \quad \forall t \geq 0.$$

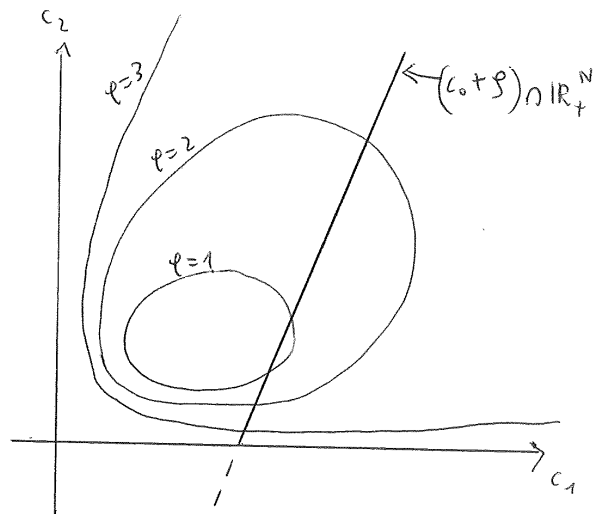
$\Rightarrow \mathbf{c}(t)$ ist beschränkt. □

Wir haben also gezeigt (ohne Verwendung des 'Atomerhalts' $\exists \mathbf{s}^\pm \in \mathbb{R}_+^N \cap \mathcal{S}^\pm$):

Lemma 2.6 *Wir betrachten ein reversibles RNW mit MW-Kinetik. Die Spalten der stöchiometrischen Matrix $\hat{S} \in \mathbb{R}^{N \times J}$ seien linear unabhängig. Dann existiert die Lösung von (1.2) mit Anfangswert $\mathbf{c}(0) \in \mathbb{R}_+^N$ auf ganz $[0, \infty)$ und ist beschränkt (und zwar komponentenweise durch $\varphi(\mathbf{c}(0))$).*



$(c_0 + S) \cap \mathbb{R}_+^N$ ist beschränkt, falls s^\perp pos. Einträge hat



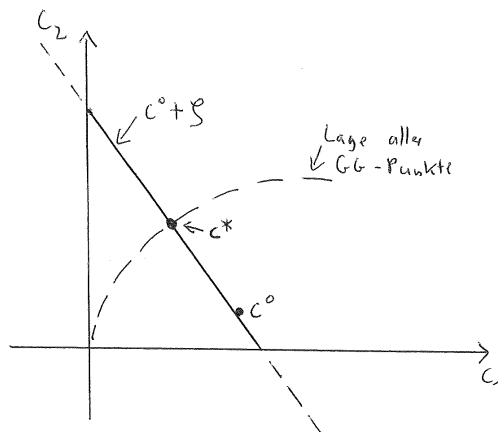
Niveaulinien von $\varphi(c)$.
 Lage von $(c_0 + S) \cap \mathbb{R}_+^N$, falls kein $s^\perp \in \mathbb{R}_+^N$ existiert (unbeschränkt).
 Trotzdem ist Lsg. $c(t)$ beschränkt
 nach Lemma 2.6, falls RNW reversibel

2.7 Gleichgewichtszustände bei reversiblen Systemen

Im Zentrum der Feinberg'schen Netzwerk-Theorie steht die Frage nach Existenz und Eindeutigkeit von Gleichgewichtszuständen. In diesem Kapitel werden wir, noch *ohne* Verwendung von graphentheoretischen ("Feinberg'schen") Argumenten zeigen, dass für *reversible* Systeme mit Massenwirkungs-Kinetik die Existenz und Eindeutigkeit von Gleichgewichtszuständen gesichert ist; wesentliche Methode ist hier die Verwendung der Theorie konvexer Optimierungsprobleme. Wesentliches Anliegen der Feinberg-Theorie in den nachfolgenden Kapiteln wird dann sein, Aussagen zu den GG-Punkten von reversiblen auf *schwach reversible* Systeme zu übertragen.

Lemma 2.7 Betrachte ein reversibles RNW mit MW-Kinetik und linear unabhängigen Spalten der 'zusammengedogen' stöchiometrischen Matrix $\hat{S} \in \mathbb{R}^{N \times J}$ (s. Kap. 2.6), $J = \frac{1}{2}|R|$.

Dann gibt es in jeder stöchiometrischen Klasse $c^0 + S$ mit $c^0 \in \mathbb{R}_+^N$ genau einen echt positiven GG-Punkt $c^* \in \mathbb{R}_+^N \cap (c^0 + S)$



Beweis:

Idee: Wiederverwertung des Lyapunov-Funktional φ ! Zeige, dass das Minimierungsproblem

$$\varphi(\mathbf{c}) \rightarrow \min, \quad \mathbf{c} \in \mathbb{R}_+^N \cap (\mathbf{c}^0 + \mathcal{S}),$$

eine eindeutig bestimmte Lösung hat. Diese ist GG-Zustand.

Technische Schwierigkeit: Wir minimieren auf einer Mannigfaltigkeit $\mathbf{c} \in \mathbf{c}^0 + \mathcal{S}$ (und haben außerdem noch Restriktionen $c_i > 0 \forall i$).

Dazu: Zerlege $\mathbf{c} \in \mathbb{R}^N$ in die direkte Summe aus Projektion auf \mathcal{S} und aus Projektion auf \mathcal{S}^\perp :

$$\mathbf{c} = P_{\mathcal{S}}\mathbf{c} \oplus P_{\mathcal{S}^\perp}\mathbf{c}.$$

Für die beiden Projektionsoperatoren (lineare Abbildungen/Matrizen) gelten die Darstellungen:

$$P_{\mathcal{S}} = \hat{S}(\hat{S}^t \hat{S})^{-1} \hat{S}^t, \quad P_{\mathcal{S}^\perp} = \hat{S}^\perp((\hat{S}^\perp)^t \hat{S}^\perp)^{-1} (\hat{S}^\perp)^t,$$

wobei \hat{S}^\perp eine Matrix mit linear unabhängigen Spalten ist, die den Raum \mathcal{S}^\perp aufspannen. (Man zeigt leicht: $P_{\mathcal{S}}^2 = P_{\mathcal{S}}$ und $P_{\mathcal{S}}\mathbf{c} \perp \mathbf{c} - P_{\mathcal{S}}\mathbf{c}$, d.h. $P_{\mathcal{S}}$ ist tatsächlich die Orthogonalprojektion auf \mathcal{S} ; analog $P_{\mathcal{S}^\perp}$.)

Setze

$$\begin{aligned} \xi &:= (\hat{S}^t \hat{S})^{-1} \hat{S}^t \mathbf{c} && \in \mathbb{R}^J \\ \eta &:= ((\hat{S}^\perp)^t \hat{S}^\perp)^{-1} (\hat{S}^\perp)^t \mathbf{c} && \in \mathbb{R}^{N-J} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \hat{S}\xi + \hat{S}^\perp\eta = P_{\mathcal{S}}\mathbf{c} + P_{\mathcal{S}^\perp}\mathbf{c} = \mathbf{c}$$

Mit dieser Transformation lautet unser Dgl.-System $\mathbf{c}'(t) = \hat{S}\hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(t))$ mit Anfangswert $\mathbf{c}(0) = \mathbf{c}^0$ (per Multiplikation mit $(\hat{S}^t \hat{S})^{-1} \hat{S}^t$, sowie mit $(\hat{S}^\perp)^t \hat{S}^\perp$):

$$\begin{aligned} \xi'(t) &= \hat{\mathbf{R}}(\hat{S}\xi + \hat{S}^\perp\eta) && \text{mit AW } \xi(0) = \xi^0 = (\hat{S}^t \hat{S})^{-1} \hat{S}^t \mathbf{c}(0) \\ \eta'(t) &= \mathbf{0} && \text{mit AW } \eta(0) = \eta^0 = \hat{S}^\perp((\hat{S}^\perp)^t \hat{S}^\perp)^{-1} (\hat{S}^\perp)^t \mathbf{c}(0) \end{aligned}$$

Es wird η auch als 'reaction invariant' bezeichnet (da sich η durch die Reaktionen nicht ändert und alleine durch den Anfangswert $\mathbf{c}(0)$ festgelegt ist), und ξ als 'reaction extent'.

Wir haben also $\eta(t) \equiv \eta^0 = \text{const}$, was in die ξ -Gleichung eingesetzt werden kann:

$$\xi'(t) = \hat{\mathbf{R}}(\hat{S}\xi + \hat{S}^\perp\eta^0)$$

Die Gleichgewichtsbedingung $\mathbf{c}'(t) = \mathbf{0}$ kann also äquivalent ausgedrückt werden als

$$\underbrace{\hat{\mathbf{R}}(\hat{S}(\xi) + \hat{S}^\perp\eta^0)}_{=\mathbf{c}(\xi(t))} = \mathbf{0}.$$

Nun unser altbekanntes Lyapunov-Funktional: $\varphi(\mathbf{c}) = \sum_{i=1}^N (\mu_i^0 - 1 + \ln c_i) c_i + e^{1-\mu_i^0}$, mit $\nabla \varphi(\mathbf{c}) = \mu^0 + \ln \mathbf{c}$

Wir drücken \mathbf{c} über ξ aus: $\tilde{\varphi}(\xi) := \varphi(\mathbf{c}(\xi)) = \varphi(\hat{S}\xi + \hat{S}^\perp\eta^0) \forall \xi \in D_{\mathbf{c}^0} := \{\xi \in \mathbb{R}^J \mid \mathbf{c}(\xi) \in \bar{R}_+^N\}$

$$\Rightarrow \nabla_\xi \tilde{\varphi} = \hat{S}^t \nabla_{\mathbf{c}} \varphi = \hat{S}^t (\mu^0 + \ln \mathbf{c}(\xi)) = -\ln \hat{K} + \hat{S}^t \ln \mathbf{c}(\xi) \forall \xi \in D_{\mathbf{c}^0}$$

$$\text{d.h. } \nabla_\xi \tilde{\varphi} = 0 \Leftrightarrow \hat{S}^t \ln \mathbf{c}(\xi) = \ln \hat{K} \Leftrightarrow \hat{\mathbf{R}}(\mathbf{c}(\xi)) = \mathbf{0}$$

d.h. $\mathbf{c}'(t) = \mathbf{0} \Leftrightarrow \nabla_{\xi} \tilde{\varphi} = \mathbf{0}$,
d.h. die echt positiven GG-Punkte sind charakterisiert durch

$$\nabla_{\xi} \tilde{\varphi}(\xi) = \mathbf{0}.$$

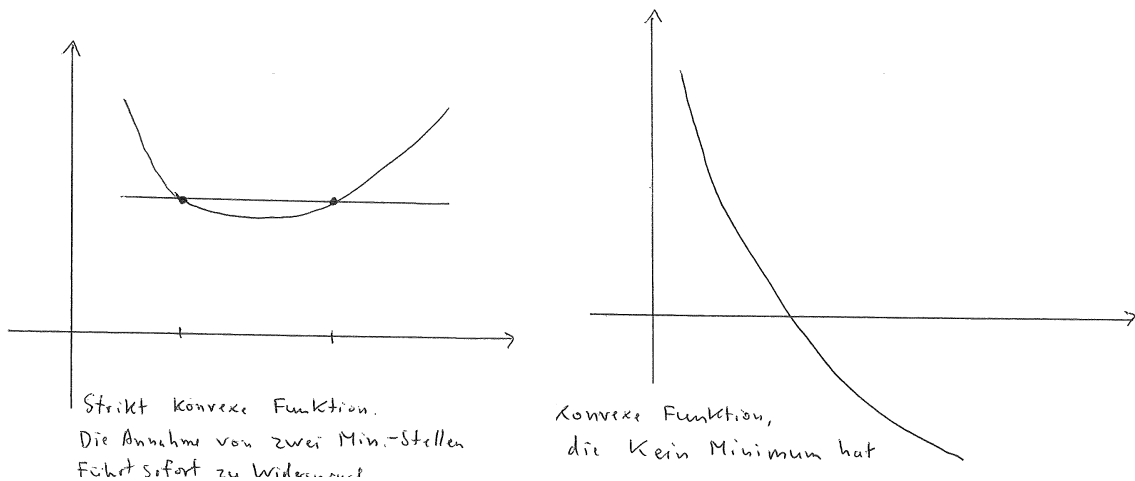
Wir rechnen noch die Hesse-Matrix von $\tilde{\varphi}$ aus:

$H_{\xi} \tilde{\varphi} = \frac{1}{S^t} \text{diag} \left(\frac{1}{c_i} \right) \hat{S}$ ist positiv definit, da $\frac{1}{c_i} > 0$ und da die Spalten von \hat{S} linear unabhängig sind.

$\Rightarrow \tilde{\varphi}$ ist strikt konvex [Eine Funktion f heißt strikt konvex, falls $f(\alpha x + (1 - \alpha)y) > \alpha f(x) + (1 - \alpha)f(y) \forall \alpha \in (0, 1)$]

\Rightarrow Das Minimierungsproblem hat *höchstens* eine Lösung. (Die Annahme, dass es zwei Lösungen gibt, führt sofort zu einem Widerspruch zur strikten Konvexität.)

Die *Existenz* ist für strikt konvexe Minimierungsproblem nicht immer klar, siehe Skizze; was man noch zusätzlich braucht ist eine Art Wachstum der Funktionswerte zum Rand hin; dazu reicht es, dass man eine nichtleere kompakte Levelmenge von $\tilde{\varphi}$ finden kann:



Wir zeigen: Die Levelmengen von $\tilde{\varphi}$,

$$M_K := \{\xi \in D_{\mathbf{c}^0} \mid \tilde{\varphi} \leq K\}, \quad K \in \mathbb{R},$$

sind kompakt:

Abgeschlossenheit:

\mathbb{R}_+^N ist abgeschlossen $\Rightarrow D_{\mathbf{c}^0} = \underbrace{\{\xi = (\hat{S}^t \hat{S})^{-1} \hat{S}^t \mathbf{c} \mid \mathbf{c} \in \mathbb{R}_+^N\}}_{\text{Def.-Bereich von } \tilde{\varphi}}$ ist abgeschlossen, $\tilde{\varphi}$ stetig $\Rightarrow M_K$ abgeschlossen

Beschränktheit von M_K (unter Verwendung des vorherigen Kapitels):

$$|\tilde{\varphi}(\xi)| = |\varphi(\mathbf{c}(\xi))| \geq |\mathbf{c}(\xi)| \geq \text{const.} \quad |\xi| \Rightarrow M_K \text{ beschränkt}$$

Also ist M_K kompakt. Da $\mathbb{R}_+^N \cap (\mathbf{c}^0 + \mathcal{S})^\perp \neq \emptyset$ (denn \mathbf{c}^0 liegt in dieser Menge), sind die Levelmengen M_K für hinreichend großes K nichtleer. Somit hat das Minimierungsproblem eine Lösung, da jede stetige Funktion auf einer kompakten nichtleeren Menge ein Minimum annimmt.

Man muss noch zeigen, dass das Minimum nicht am Rand des Definitionsbereichs angenommen wird (technisch!; Funktion ist am Rande nicht differenzierbar, s. Skizze auf S. 29; ggf. verwendet man dazu sog. 'Subdifferentiale'); dann hat man:

$$\xi \text{ Min-Stelle von } \tilde{g} \Leftrightarrow \nabla \tilde{g}(\xi) = 0 \stackrel{(s.o.)}{\Leftrightarrow} \hat{\mathbf{R}}(\xi(\mathbf{c})) = \mathbf{0}$$

Literaturhinweis zum Thema Konvexe Optimierungsprobleme:

Geiger und Kanzow, Theorie und Numerik restringierter Optimierungsaufgaben (etwa S. 346). □

3 Das Defekt-Null-Theorem

Das folgende Theorem ist die zentrale Aussage der Feinberg'schen Netzwerktheorie:

Satz 3.1 (Defekt-0-Theorem)

Für jedes RNW mit Defekt $\delta = 0$ (nicht notwendigerweise MW-Kinetik!) gilt:

- (i) Wenn das RNW nicht schwach reversibel ist, dann hat das System keine positive stationäre Lösung, und es gibt keine periodische positive Lösung.
- (ii) Ist das RNW schwach reversibel und wird MW-Kinetik angenommen, dann gibt es in jeder nichtleeren stöchiometrischen Kompatibilitätsklasse genau eine stationäre Lösung, und diese ist asymptotisch stabil (bzgl. der zugehörigen stöchiometrischen Klasse, s.u.)

Beachte: In MW-Systemen sind die genauen Reaktionsraten bzw. beim MWG die Ratenkoeffizienten in der Praxis häufig nicht genau bekannt. Die Aussage des obigen Satzes gilt jedoch für *beliebige* Raten (Teil(i)) bzw. für MW-Kin. mit *beliebigen* Ratenparametern (Teil(ii)), es handelt sich also in diesem Sinne um eine sehr 'mächtige' Aussage!

Definition 3.2

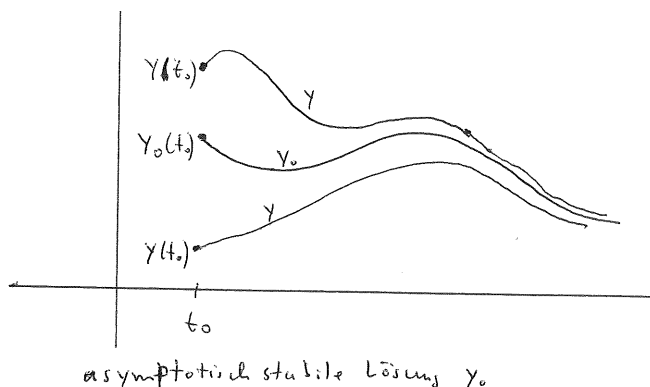
Eine Lösung y_0 einer Dgl. heißt *stabil*, falls es für beliebiges $\varepsilon > 0$ ein $\delta > 0$ gibt, so dass für alle Lösungen mit

$$|y(t_0) - y_0(t_0)| < \delta$$

folgt

$$|y(t) - y_0(t)| < \varepsilon \quad \forall t \in (t_0, \infty) .$$

(kurz: Lösung hängt stetig vom Anfangswert ab)



Sie heißt *asymptotisch stabil*, falls zusätzlich

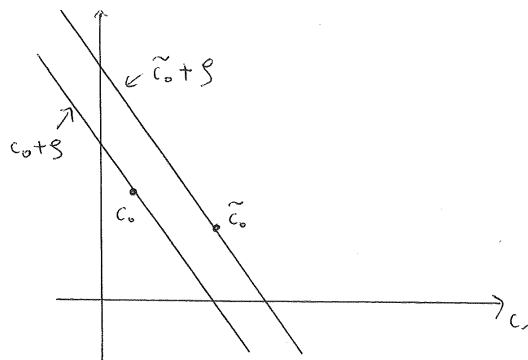
$$y(t) - y_0(t) \rightarrow 0 \quad \text{für } t \rightarrow \infty .$$

Im Rahmen der NW-Theorie (und obigem Satz) fassen wir die Bedingungen stabil/asymptotisch stabil bzgl. einer festen stöchiometrischen Kompatibilitätsklasse auf; das heißt, wir schwächen obige Bedingung ab, indem wir nur solche Lösungen y zulassen, die in der gleichen Kompatibilitätsklasse liegen wie die Lösung y_0 ; dazu reicht bekanntermaßen, dass die Anfangswerte von y_0 und von y in

der gleichen Klasse liegen:

Eine Lösung heißt stabil bzgl. der Kompatibilitätsklasse von \mathbf{c}^0 , wenn für alle Lösungen \mathbf{y} mit Anfangswert $\mathbf{y}(t_0) \in \mathbf{y}_0(t_0) + \mathcal{S}$ und $|\mathbf{y}(t_0) - \mathbf{y}_0(t_0)| < \delta$ gilt $|\mathbf{y}(t) - \mathbf{y}_0(t)| < \epsilon \forall t \in (t_0, \infty)$.

Ein bezüglich der Kompatibilitätsklasse von \mathbf{c}^0 asymptotisch stabiler Gleichgewichtszustand (vgl. obiges Theorem) ist also ein $\mathbf{c}^* \in \mathbb{R}_+^N$ derart, dass es für alle $\epsilon > 0$ ein $\delta(\epsilon) > 0$ gibt, so dass für alle Lösungen $\mathbf{c}(t)$ mit $\mathbf{c}(t_0) \in \mathbf{c}^* + \mathcal{S}$ (!) und $|\mathbf{c}(t_0) - \mathbf{c}^*| < \delta$ gilt: $|\mathbf{c}(t) - \mathbf{c}^*| < \epsilon$ und $\mathbf{c}(t) \rightarrow \mathbf{c}^*$ für $t \rightarrow \infty$.



Asympt. stab. „im Sinne der stöch. Klasse“:
 Man kann nicht erwarten, dass eine Lösung, die bei \tilde{c}_0 startet, mit $\tilde{c}_0 \notin c_0 + \mathcal{S}$, sich dem Raum $c_0 + \mathcal{S}$ (und somit der Lösung, die in $c_0 + \mathcal{S}$ verläuft) beliebig nähert

Anwendungsbeispiel:

(a) Das RNW

$$A_1 \begin{matrix} \alpha \\ \beta \end{matrix} \rightleftharpoons 2A_1$$

$$A_1 + A_2 \begin{matrix} \gamma \\ \epsilon \end{matrix} \rightleftharpoons A_3 \rightleftharpoons 2A_2$$

($n = 5$ Komplexe, $l = 2$ ZHKs) mit MW-Kinetik hat als zugehöriges ODE-System

$$\begin{aligned} c_1' &= \alpha c_1 - \beta c_1^2 - \gamma c_1 c_2 + \epsilon c_3 \\ c_2' &= -\gamma c_1 c_2 + \epsilon c_3 + 2\theta c_3 - 2\eta c_2^2 \\ c_3' &= +\gamma c_1 c_2 - \epsilon c_3 - \theta c_3 + \eta c_2^2 \end{aligned}$$

Das zugehörige Gleichgewichts-Problem ist ein *nichtlineares* Gleichungssystem. mit 3 Unbekannten und 6 Parametern!

So etwas ist (insbes. durch die Abhängigkeit von Parametern) extrem schwierig zu lösen!!

Dies soll verdeutlichen, dass das Theorem wichtig ist und hochgradig nichttriviale Aussagen über GG-Lösungen ermöglicht. Wir wollen das Theorem anwenden. Dazu berechnen wir S , und

dann den Defekt: $\hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix}$ Die Spalten sind linear unabhängig, also $s = 3$;

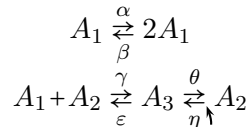
\Rightarrow Defekt $\delta = n - l - s = 5 - 2 - 3 = 0$.

Das RNW ist außerdem schwach reversibel (sogar stark reversibel).

⇒ Es gibt genau einen positiven GG-Zustand in jeder Kompatibilitätsklasse, dieser ist asymptotisch stabil.

Bemerkung: Hier ist $\mathcal{S} = \mathbb{R}^3$ d. h. es gibt nur *eine* stöchiometrische Kompatibilitätsklasse.

(b) Das sog. Edelstein-NW



(hier geändert im Vergleich zu (a))

) mit beliebigen Raten (d.h. nicht notwendigerweise MW-Kinetik) hat $n = 5, l = 2,$

$$\hat{S} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow s = 2 \Rightarrow \delta = 1$$

⇒ Satz macht keine Aussage über Anzahl der GG-Zustände

Man kann zeigen: Für MW-Kinetik und gewisse Parametersätze $(\alpha, \beta, \gamma, \varepsilon, \theta, \eta)$ gibt es 3 GG-Zustände, von denen einer instabil ist; also: Die Voraussetzung $\delta = 0$ kann nicht ersatzlos gestrichen werden.

3.1 Beweis des (i)-Teils des Defekt-Null-Theorems

Wir erinnern uns an die zwei verschiedenen Interpretationen des Graphen (Kapitel 1.4. Jedem Knoten $y \in \mathbb{R}^N$ (N =Spezienzahl) wird ein Vektor der Standardbasis $e_y \in \mathbb{R}^n$ (n =Knotenzahl) zugeordnet.

Bsp. RNW $2A_1 \leftrightarrow A_1 + A_2 \leftrightarrow 2A_2$

hat Komplexe $y_1 = \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \end{pmatrix}, y_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, y_3 = \begin{pmatrix} 0 \\ 2 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^N$ (hier können Komplexe linear abhängig sein)

Disen zugeordnet: $e_{y_1} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}, e_{y_2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix}, e_{y_3} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix} \in \mathbb{R}^n$ (die natürlich alle linear unabhängig sind)

Wir definieren die lineare Abbildung $Y : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^N$ durch $Y e_y = y \forall$ Komplexe y

Y als Matrix: $Y = \begin{pmatrix} 2 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 2 \end{pmatrix}$ (Spalten \cong Knotenvektoren in \mathbb{R}^N) („stöchiometrische Abbildung“)

Sei $r \in \mathbb{R}_+^{|R|}$ ein „Ratenvektor“ (später $r := R(c)$)

Wir definieren die lineare Abbildung $A_r : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n, A_r x := \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} x_y (e_{y'} - e_y)$

Interpretation: $x = (x_y)_{y \in \mathcal{C}}$ ist ein Vektor von *Gewichten*, mit denen die Knoten $y \in \mathcal{C}$ (und alle von ihnen abgehenden Kanten/Reaktionen) gewichtet werden. Wir betrachten diese Gewichte nur temporär; letztendlich interessieren wir uns (nur) für den Fall $x = (1, \dots, 1)^t \in \mathbb{R}^n, r = R(c)$. Wir bekommen die folgende Interpretation eines GG-Zustands:

$$Y A_r \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (Y e_{y'} - Y e_y) = \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (y' - y)$$

Also:

$$c \in \mathbb{R}_+^N \text{ ist GG-Zustand} \Leftrightarrow Y A_r \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \in \text{Kern}(Y A_v) \text{ f\u00fcr } r = R(c)$$

Falls $(1, \dots, 1)^t \notin \text{Kern}(Y A_r) \forall r \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}|}$, so gibt es keinen positiven GG-Zustand.

Wir definieren nun noch das sogenannte *Komplex-Gleichgewicht*:

Wir sagen, f\u00fcr einen Ratenvektor $r \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}|}$ befindet sich das RNW im *Komplex-GG*, falls

$$\begin{aligned} 0 &\stackrel{!}{=} \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{(y \rightarrow y')} e_{y'} - \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{(y \rightarrow y')} e_y \\ &\stackrel{(*)}{=} \sum_{(y' \rightarrow y) \in \mathcal{R}} r_{(y' \rightarrow y)} e_y - \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{(y \rightarrow y')} e_y \\ &= \sum_{y \in \mathcal{C}} \sum_{y' \in \mathcal{R}_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} e_y - \sum_{y \in \mathcal{C}} \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} e_y \end{aligned} \quad (3.1)$$

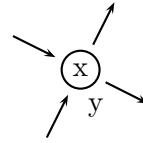
wobei in (*) ein Variablentausch stattgefunden hat, und wobei wir f\u00fcr alle $y \in \mathcal{C}$ definieren

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\rightarrow y} &:= \{y' \in \mathcal{C} \mid (y' \rightarrow y) \in \mathcal{R}\} \text{ in } y \text{ hineinlaufende Kanten} \\ \mathcal{R}_{y \rightarrow} &:= \{y' \in \mathcal{C} \mid (y \rightarrow y') \in \mathcal{R}\} \text{ aus } y \text{ herauslaufende Kanten;} \end{aligned} \quad (3.2)$$

offensichtlich ist $\mathcal{R} = \bigcup_{y \in \mathcal{C}} \mathcal{R}_{\rightarrow y} = \bigcup_{y \in \mathcal{C}} \mathcal{R}_{y \rightarrow}$.

Da die e_y linear unabh\u00e4ngig sind, gilt

$$\text{RNW ist mit } r \text{ im Komplex-GG} \Leftrightarrow \underbrace{\sum_{y' \in \mathcal{R}_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} - \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'}}_{\text{„Komplexbildungsrate“ f\u00fcr Komplex } y} = 0 \quad \forall y \in \mathcal{C}$$



(Balance der ein- und auslaufenden Reaktionen an jedem Knoten y ; s. Skizze)

Auch hiervon gibt es Matrix-Schreibweise:

$$\text{RNW ist mit } r \text{ im Komplex-GG} \Leftrightarrow \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (e_{y'} - e_y) = 0 \Leftrightarrow A_r \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \in \text{Kern}(A_r)$$

Zur besseren Unterscheidung bezeichnen wir die bisher betrachteten GG-Zust\u00e4nde als *Spezies-GG*.

Anschaulich leuchtet ein:

Wenn alle Knoten im GG sind, so sind auch die Spezies im GG.

Formal:

$$\text{Knoten-GG} \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \in \text{Kern}(A_r) \Leftrightarrow A_r \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \stackrel{(*)}{\Rightarrow} Y A_r \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} = 0 \Leftrightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ \vdots \\ 1 \end{pmatrix} \in \text{Kern}(Y A_r) \Leftrightarrow \text{Spezies-GG},$$

wobei an der Stelle (*) die Matrix Y (die jedoch i.a. nicht invertierbar ist) angewendet wurde. Die Umkehrung ist i.a. falsch: Selbst wenn alle Spezies im GG sind (i.a. kommt jede Spezies in mehreren

Komplexen vor!), so kann es sein, dass einige Knoten eine positive, andere eine negative Bilanz haben. Jedoch: Für RNW mit $\delta = 0$ gilt:

Lemma 3.3 Für RNW mit $\delta = 0$ gilt: $\text{Kern}(Y A_r) = \text{Kern}(A_r) \forall r \in \mathbb{R}_+^{|R|}$, d.h. das RNW befindet sich genau dann im Spezies-GG, wenn es sich im Komplex-GG befindet.

Beweis:

Es reicht z.z.: $\text{Kern}(Y A_r) \subseteq \text{Kern}(A_r)$

Sei also $x \in \mathbb{R}^n$ mit $Y A_r x = 0$, z.z. $A_r x = 0$.

$\Rightarrow A_r x \in \text{Kern}(Y)$ und $A_r x \in \text{Bild}(A_r)$

$\Rightarrow A_r x \in \text{Kern}(Y) \cap \text{Bild}(A_r)$

Ferner: $\text{Bild}(A_r) \subseteq \text{span}\{e_{y'} - e_y \mid (y \rightarrow y') \in \mathcal{R}\} =: \Delta$; es ist $\dim \Delta = n - 1$ (Kap. 1.3)

Also: $\text{Kern}(Y) \cap \text{Bild}(A_r) \subseteq \text{Kern}(Y) \cap \Delta$

Zeige: $=0$

Zeige: $\text{Kern}(Y) \cap \Delta = 0$

Betrachte dazu die Restriktion $\tilde{Y} := Y|_{\Delta}$.

Es ist $\text{Kern}(\tilde{Y}) = \text{Kern}(Y) \cap \Delta$

Dimensionsformel für \tilde{Y} : $\underbrace{\dim(\text{Kern}(Y) \cap \Delta)}_{\text{Kern}(\tilde{Y})} + \dim(\text{Bild}(\tilde{Y})) = \dim(\Delta) = n - 1$, wobei

$\text{Bild}(\tilde{Y}) = Y(\Delta) = \text{span}\{y' - y \mid (y \rightarrow y') \in \mathcal{R}\} = \mathcal{S}$ = stöchiometrischer Raum,

also $\dim(\text{Bild}(\tilde{Y})) = \dim(\mathcal{S}) = s$

$\Rightarrow \dim(\text{Kern}(Y) \cap \Delta) = n - 1 - s = \delta$

$\Rightarrow \dim(\text{Kern}(Y) \cap \text{Bild}(A_r)) \leq \delta$

Für $\delta = 0$ folgt: $A_r x = 0$

□

Für RNW mit $\delta = 0$ reicht es also, nach Komplex-Gleichgewichten zu suchen, also zu klären, ob $(1, \dots, 1)^t \in \text{Kern}(A_r)$ für ein $r = R(c)$.

Zur Notation:

Für Vektoren $x \in \mathbb{R}^m$ sei $|\cdot| \in \mathbb{R}_+^m$ der Vektor, der durch komponentenweise Anwendung des Betrags entsteht, d.h. für $c \in \mathbb{R}^m$ sei $|x|_i := |x_i| \forall i = 1, \dots, n$. (Also: $|x|$ steht nicht für die/eine Norm!)

Lemma 3.4 Für beliebige RNW (auch $\delta \in \mathbb{N}_0$ beliebig) gilt:

(i) $x \in \text{Kern}(A_r) \Rightarrow |x| \in \text{Kern}(A_r)$

(ii) Sei $x \in \text{Kern}(A_r)$ mit Komponente $x_y = 0$, und es gebe einen Pfad $y' \rightarrow \dots \rightarrow y$; $y, y' \in \mathcal{C}$.
Dann ist $x_{y'} = 0$.

(iii) Sei Λ eine starke ZHK. Falls $x \in \text{Kern}(A_r)$ und $x_y = 0$ für ein $y \in \Lambda$,
dann ist $x_{y'} = 0$ für alle $y' \in \Lambda$.

(iv) Sei \mathcal{L} die Menge aller Knoten, die in einer terminalen starken ZHK liegen. Sei $x \in \text{Kern}(A_r)$.
Dann ist $\text{supp}(x) \subseteq \mathcal{L}$. (D.h. für alle Knoten $y \in \mathcal{C} \setminus \mathcal{L}$ gilt $x_y = 0$.)

Als Folge von Lemma 3.4, Teil (iv), ergibt sich sofort der Beweis von Teil (i) des Defekt-0-Theorems:

Beweis von Satz 3.1, Teil (i):

Wegen der Voraussetzung des Defekt-0-Theorems, Teil (i), dass das RNW nicht schwach reversibel ist, folgt mit Lemma 1.6, Teil (a), dass es eine ZHK gibt, die in mehrere (d.h. mehr als eine) starke ZHKs zerfällt. Offensichtlich können diese starken ZHKs nicht alle terminal sein (denn dann wäre ihre Vereinigung keine ZHK). Es folgt, dass \mathcal{L} eine echte Teilmenge von \mathcal{C} ist. Wenn wir also annehmen, dass $(1, \dots, 1)^t \in \text{Kern}(A_r)$ wäre, $r := R(c)$,⁶ dann bekommen wir wegen $\text{supp}(1, \dots, 1)^t = \mathcal{C}$ und $\mathcal{C} \not\subseteq \mathcal{L}$ einen Widerspruch zu Lemma 3.4, Teil (iv). Nach dem Kriterium unten auf S. 37 gibt es also keinen positiven Gleichgewichtszustand.

Indem man

$$r := \int_{t_1}^{t_2} \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c(t)) dt$$

setzt, ergibt sich analog, dass es keine positive zyklische Lösung geben kann. \square

Beweis von Lemma 3.4:

(i) Unter Verwendung der Notation (3.2) schreiben wir, wie in (3.1):

$$A_r x \stackrel{\text{Def } A_r}{=} \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} x_y (e_{y'} - e_y) \quad (\text{Summe über Kanten, je 2 Terme pro Kante})$$

$$\begin{aligned} &= \sum_{y \in \mathcal{C}} \left[\sum_{y' \in \mathcal{R}_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} x_{y'} e_y - \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} x_y e_{y'} \right] \quad (\text{Summe über Knoten}) \\ &= \sum_{y \in \mathcal{C}} \left[\sum_{y' \in \mathcal{R}_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} x_{y'} - \left(\sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} \right) x_y \right] e_y \end{aligned}$$

Sei $x \in \text{Kern}(A_r)$. Wegen der Linearen Unabhängigkeit der e_y folgt aus obiger Darstellung

$$\sum_{y' \in \mathcal{R}_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} x_{y'} - \left(\sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} \underbrace{r_{y \rightarrow y'}}_{\geq 0} \right) x_y = 0 \quad \forall y \in \mathcal{C}$$

Es folgt

$$\left(\sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} \right) |x_y| = \left| \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y' \rightarrow y} x_{y'} \right| \leq \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}| \quad \forall y \in \mathcal{C} \quad (3.3)$$

Summation über alle $y \in \mathcal{C}$ liefert

$$\sum_{y \in \mathcal{C}} \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} |x_y| \leq \sum_{y \in \mathcal{C}} \sum_{y' \in \mathcal{R}_{y \rightarrow}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}| \quad (3.4)$$

mit Gleichheit in (3.4) *genau dann* wenn Gleichheit in (3.3) *für alle* $y \in \mathcal{C}$ gilt. Wir wissen aber, dass in (3.4) Gleichheit gilt, da beide Seiten von (3.4) jeweils „ $\sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} |X|_y$ “ entsprechen

⁶Hier geht die geforderte Struktur der Raten ein, die sicherstellt, dass der Ratenvektor $r = R(c)$ strikt positive Komponenten hat, wenn alle Konzentrationen strikt positiv sind.

(= Summe über alle Kanten).

Also gilt Gleichheit in (3.3) $\forall y \in \mathcal{C}$; wir halten also fest:

$$\boxed{\left(\sum_{y' \in R_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} \right) |x_y| = \sum_{y' \in R_{\rightarrow y}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}| \quad \forall y \in \mathcal{C}} \quad (3.5)$$

Bilden wir in dieser Gleichung die Summe über alle $y \in \mathcal{C}$, und verfolgen obige Rechnung rückwärts, so erhalten wir $A_r |x| = 0$

- (ii) Sei $x \in \text{Kern}(A_r)$, $x_y = 0$. Es gebe Pfad von y' nach y . Falls $y' = y$ folgt $x_{y'} = 0$ trivialerweise. Falls $y' \rightarrow y$: Die linke Seite von (3.5) ist $= 0$. Also auch die rechte Seite. Da die $r_{y' \rightarrow y}$ strikt positiv sind, folgt $|x_{y'}| = 0$ und somit $x_{y'} = 0$.
Falls $y' \rightarrow \dots \rightarrow y$: Per Induktion folgt $x_{y'} = 0$.
- (iii) Da $x \in \text{Kern}(A_r)$ und $y, y' \in \Lambda$, Λ starke ZHK, existiert ein Pfad $y' \rightarrow \dots \rightarrow y$. Wegen $x \in \text{Kern}(A_r)$ und $x_y = 0$ ist dann nach (ii) $x_{y'} = 0$.
- (iv) Falls $\mathcal{L} = \mathcal{C}$, so gilt die Aussage trivialerweise.
Sei also $\mathcal{L} \subsetneq \mathcal{C}$. Für jedes $y \in \mathcal{L}$ zerlege $R_{\rightarrow y} = R_{\rightarrow y}^{\text{int}} \cup R_{\rightarrow y}^{\text{ext}}$, wobei

$$\begin{aligned} R_{\rightarrow y}^{\text{int}} &:= \{ „y' \rightarrow y“ \in \mathcal{R} \mid y' \in \mathcal{L} \} \\ R_{\rightarrow y}^{\text{ext}} &:= \{ „y' \rightarrow y“ \in \mathcal{R} \mid y' \in \mathcal{C} \setminus \mathcal{L} \} \end{aligned}$$

Summation von (3.5) über $y \in \mathcal{L}$ liefert

$$\sum_{y \in \mathcal{L}} \sum_{y' \in R_{y \rightarrow}} r_{y \rightarrow y'} |x_y| = \sum_{y \in \mathcal{L}} \sum_{y' \in R_{\rightarrow y}^{\text{int}}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}| + \sum_{y \in \mathcal{L}} \sum_{y' \in R_{\rightarrow y}^{\text{ext}}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}|$$

Aus \mathcal{L} geht kein Pfeil nach außerhalb von \mathcal{L} (also: $y \in \mathcal{L} \wedge y' \in R_{y \rightarrow} \Rightarrow y' \in \mathcal{L}$).

Die Doppelsumme der linken Seite stellt somit „ $\sum_{\substack{y, y' \in \mathcal{L}, \\ (y' \rightarrow y) \in \mathcal{R}}}$ “ dar. Der erste Term der rechten Seite

stellt ebenfalls „ $\sum_{\substack{y, y' \in \mathcal{L}, \\ (y' \rightarrow y) \in \mathcal{R}}}$ “ dar. Beide Doppelsummen sind somit gleich und es folgt

$$\sum_{y \in \mathcal{L}} \sum_{y' \in R_{\rightarrow y}^{\text{ext}}} r_{y' \rightarrow y} |x_{y'}| = 0$$

Mit der strikten Positivität der $r_{y' \rightarrow y}$ folgt, dass

$$x_{y'} = 0 \quad \forall y' \in \{y' \in \mathcal{L} \setminus \mathcal{C} \mid \exists y \in \mathcal{L} : y' \rightarrow y\} =: M.$$

Alle y'' , die mit einem $y' \in M$ in einer gemeinsam starken ZHK liegen, erfüllen nach (iii) ebenfalls $x_{y''} = 0$.

Da es (außerhalb von \mathcal{L}) nur endlich viele Knoten und endlich viele starke ZHKs gibt, von denen keine terminal ist, ist jedes $y''' \in \mathcal{C} \setminus \mathcal{L}$ mit einem dieser y'' durch einen Pfad $y''' \rightarrow \dots \rightarrow y''$ verbunden, also $x_{y'''} = 0 \forall y''' \in \mathcal{C} \setminus \mathcal{L}$. ⁷ \square

⁷Vgl. Beweistechnik von Lemma 1.4.

3.2 Elemente des Beweises von Teil (ii) des Defekt-Null-Theorems

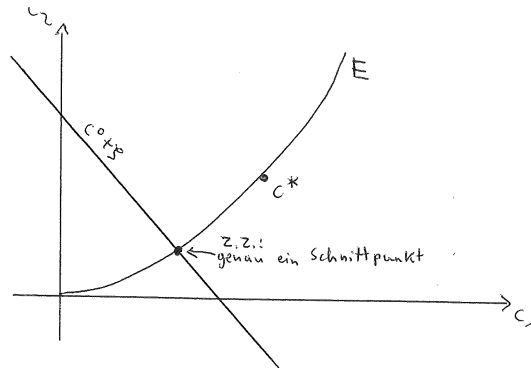
Wie die Überschrift angibt, machen wir also in diesem Abschnitt die Voraussetzungen: Das RNW hat Defekt $\delta = 0$, ist schwach reversibel, und hat MW-Kinetik.

Es ist zu zeigen: Dann existiert in jeder stöchiometrischen Klasse $c^0 + \mathcal{S}$, $c^0 \in \mathbb{R}_+^N$, genau ein stationärer Punkt (und dieser ist asymptotisch stabil bzgl. der Klasse).

Der Beweis erfolgt in drei großen Schritten:

- (I) Zeige: Es gibt einen positiven GG-Punkt $c^* \in \mathbb{R}_+^N$ (nicht notwendigerweise in jeder stöchiometrischen Klasse!)
 Beweis: Feinberg '95, Kap. 8, X. 352 ff; verwendet die Theorie aus Kap. 3.1; keine Lyapunov-Technik wie in Kap. 2.6!
 d.h. es wird das Kriterium " $(1, \dots, 1)^t \in \text{Kern } A_r$ " für GG-Punkte verwendet.
- (II) Zeige: Die Menge $\{c \in \mathbb{R}_+^N \mid c \text{ ist pos. GG-Punkt}\}$ ist gleich der Menge $E_{c^*} := \{c \in \mathbb{R}_+^N \mid \ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp\}$.
- (III) Zeige: Die Menge $E_{c^*} \cap (c^0 + \mathcal{S})$ enthält genau ein Element ($c^0 \in \mathbb{R}_+^N$) beliebig vorgegeben)

Erläuterung: In (I) hat man also einen GG-Punkt c^* gefunden. In (II) charakterisiert man dann die Menge *aller* GG-Punkte. In (III) zeigt man, dass aus dieser Menge aller GG-Punkte jeweils genau einer in jeder stöchiometrischen Klasse liegt (vgl. Skizze).



Bemerkung 3.5

Speziell *reversible* RNWs ist (II) trivial:

c^* ist GG-Punkt, bedeutet nach Kap. 2.7 $S^t \ln c^* = \ln K$.

c ebenfalls GG-Punkt, bedeutet $S^t \ln c = 0$.

Also $S^t (\ln c - \ln c^*) = 0$. Dies ist gleichbedeutend mit $\ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp$, also $c \in E_{c^*}$.

Schritt (II) für allgemeine *schwach* reversible RNW (mit $\delta = 0$, mit MW-Kin.) erfolgt durch folgendes Lemma:

Lemma 3.6 Betrachte ein RNW und einen Ratenvektor $r \in \mathbb{R}_+^{\mathcal{R}}$ mit

$$\sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (e_{y'} - e_y) = 0. \quad (3.6)$$

(also insbes. $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'}(y' - y) = 0$)

Sei $\mu \in \mathbb{R}^N$ beliebig. Dann sind äquivalent:

$$(i) \quad \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} \exp(y \cdot \mu)(y' - y) \cdot \mu = 0$$

$$(ii) \quad \mu \perp \mathcal{S}^\perp \quad (\hat{=} c \in E_{c^*})$$

$$(iii) \quad \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} \exp(y \cdot \mu)(y' - y) = 0$$

Aus diesem Lemma folgt direkt Aussage (II):

Beweis von (II):

Sei c^* ein positiver Spezies-GG-Punkt. Setze $r := R(c^*)$, also $r_{y \rightarrow y'}(c^*) = K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{*y_i}$

Wegen $\delta = 0$ ist c^* außerdem Komplex-GG-Punkt (s. Lemma 3.3), es wird also (3.6) erfüllt. Setze $\mu := \text{lnc} - \text{lnc}^*$.

Es ist ein $c \in \mathbb{R}_+^N$ genau dann GG-Punkt, wenn

$$\begin{aligned} 0 &= \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{y_i} (y' - y) = \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{*y_i} \prod_{i=1}^N \left(\frac{c_i}{c_i^*}\right)^{y_i} (y' - y) \\ &= \sum_{(y \rightarrow y') \in \mathcal{R}} \underbrace{K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{*y_i}}_{=r_{y \rightarrow y'}} \exp(y \cdot \underbrace{(\text{lnc} - \text{lnc}^*)}_{=\mu})(y' - y) \\ &\Leftrightarrow (iii). \end{aligned}$$

Nach Lemma 3.6 ist (iii) äquivalent zu (ii), und

$$(ii) \Leftrightarrow \text{lnc} - \text{lnc}^* \in \mathcal{S}^\perp \Leftrightarrow c \in E_{c^*}$$

also gilt (II). □

Es bleibt Lemma 3.6 zu beweisen; zu Schritt (III) kommen wir später. Den Beweis von Schritt (I) lassen wir aus Zeitgründen weg; siehe die oben angegebene Literatur für (I).

Beweis von Lemma 3.6:

(iii) \Rightarrow (i): trivial per Multiplikation mit μ .

(i) \Leftrightarrow (ii): Für strikt konvexes differenzierbares $f: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}$ verlaufen Tangenten unterhalb des Graphen, also

$$f(a) + f'(a)(b - a) \leq f(b) \quad \forall a, b \in \mathbb{R}, \text{ mit Gleichheit genau dann wenn } a = b.$$

Insbesondere also für $f = \exp$:

$$e^a(b - a) \leq e^b - e^a \quad \forall a, b \in \mathbb{R} \text{ mit Gleichheit genau dann wenn } a = b.$$

Da alle $r_{y \rightarrow y'} > 0$, folgt mit $a := y \cdot \mu$, $b := y' \cdot \mu \quad \forall y \rightarrow y' \in \mathcal{R}$:

$$\underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} e^{y \cdot \mu} (y' - y) \cdot \mu}_{(2)} \leq \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (e^{y' \cdot \mu} - e^{y \cdot \mu})}_{(3)}$$

(mit „ = “ $\Leftrightarrow (y - y') \cdot \mu = 0 \quad \forall y \rightarrow y' \in \mathcal{R}$
 $\Leftrightarrow \mu \in \mathcal{S}^\perp$ (da $\mathcal{S} = \text{span}\{y - y' \mid (y \rightarrow y') \in \mathcal{R}\}$)

Schreibe

$$\begin{aligned}
(3) &= \sum_{y' \in \mathcal{C}} \sum_{\substack{y \rightarrow y' \in \mathcal{R} \\ \text{(alle in } y' \\ \text{hineinlauf.)}}} r_{y \rightarrow y'} e^{y' \cdot \mu} - \sum_{y \in \mathcal{C}} \sum_{\substack{y \rightarrow y' \in \mathcal{R} \\ \text{(alle aus} \\ y' \text{ heraus-} \\ \text{lauf.)}}} r_{y \rightarrow y'} e^{y' \cdot \mu} \\
&\stackrel{\text{Umbenennung}}{=} \sum_{y'' \in \mathcal{C}} \sum_{y \rightarrow y'' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y''} e^{y'' \cdot \mu} - \sum_{y'' \in \mathcal{C}} \sum_{y'' \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y'' \rightarrow y'} e^{y'' \cdot \mu} \tag{3.7}
\end{aligned}$$

$$= \left(\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} (e_{y'} - e_y) \right) \cdot \left(\sum_{y'' \in \mathcal{C}} e^{y'' \cdot \mu} e_{y''} \right) \tag{3.8}$$

Um das letzte Gleichheitszeichen einzusehen, beachte man, dass das Skalarprodukt (3.8) nur für solche y, y', y'' Beiträge liefert, für die $y'' = y'$ oder $y'' = y$ ist. Für $y'' = y$ findet man die Terme der rechten Summe von (3.7); für $y'' = y'$ findet man die Terme der linken Summe von (3.7).

Der linke Faktor des Skalarprodukts (3.8) ist nach Voraussetzung des Lemmas null, also ist (3) = 0, also (2) ≤ 0 , mit Gleichheit genau dann wenn $\mu \in \mathcal{S}^\perp$, d.h.

$$\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} e^{y' \cdot \mu} (y' - y) \cdot \mu = 0 \Leftrightarrow \mu \in \mathcal{S}^\perp.$$

Dies liefert die Äquivalenz der Aussagen (i) und (ii).

(ii) \Rightarrow (iii):

Sei also $\mu \in \mathcal{S}^\perp$. Betrachte Zerlegung von \mathcal{C} in ZHKs \mathcal{C}_j , $j = 1 \dots l$. Sei $y_j \in \mathcal{C}$ „fest“ $\forall j = 1 \dots l$. Es ist zu zeigen, dass der folgende Term verschwindet:

$$\begin{aligned}
&\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} r_{y \rightarrow y'} \exp(y \cdot \mu) (y' - y) \\
&= \sum_{j=1}^l \sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} r_{y \rightarrow y'} \overbrace{\exp((y - y_j) \cdot \mu)}^{=1} \underbrace{\exp(y_j \cdot \mu)}_{\in \mathcal{S}^\perp} (y' - y) \\
&= \sum_{j=1}^l \exp(y_j \cdot \mu) \sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} r_{y \rightarrow y'} (y' - y) \tag{3.9}
\end{aligned}$$

Ferner kann man (3.6) unter Verwendung, dass zwischen verschiedenen ZHKs keine Verbindungen existieren, zerlegen zu

$$\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} r_{y \rightarrow y'} (e_{y'} - e_y) = 0 \quad \forall j = 1 \dots l \quad (\text{„Komplex-GG in den einzelnen ZHKs“})$$

und per Multiplikation mit Matrix Y folgt

$$\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} r_{y \rightarrow y'} (y' - y) = 0 \quad \forall j = 1 \dots l \quad (\text{„Spezies-GG in den einzelnen ZHKs“})$$

Dies in (3.9) eingesetzt ergibt die Behauptung. □

Bemerkung 3.7

Es wurde im Beweis von (II) (S. 42) verwendet, dass das Spezies-GG c^* auch Komplex-GG ist, also

(3.6) gilt, was i.a. nur für $\delta = 0$ sicher ist. (*Hier* geht also die Voraussetzung $\delta = 0$ ein!)

Vergleiche auch, wie man für das Defekt-1-Theorem an dieser Stelle mit schwächerer Voraussetzung als „ $\delta = 0$ “ auskommt.

Nun zu Schritt (III):

Beweis von (III):

Wir wissen nach (II): $\{c \in \mathbb{R}_+^N \mid c \text{ ist pos. GG-Punkt}\} = E_{c^*} := \{c \in \mathbb{R}_+^N \mid \ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp\}$, wobei c^* GG-Punkt.

Wir wollen zeigen, dass die Menge $E_{c^*} \cap (c^0 + \mathcal{S})$ genau ein Element enthält.

Dies geht durch Einführung eines Minimierungsproblems, welches eine eindeutige Lösung, ganz analog zum Beweis von Lemma 2.7 in Kap. 2.7 (dort: reversibler Fall), hat

Wir definieren $\varphi(c) := \sum_{i=1}^N (-\ln c_i^* - 1 + \ln c_i) c_i$ auf $\overline{\mathbb{R}_+^N} \cap (c^0 + \mathcal{S})$

Wir führen wieder eine Parametrisierung des Raumes $c^0 + \mathcal{S}$ mittels ξ durch:

$$c = c(\xi) = S\xi + S^\perp \eta_0 \quad (\text{vgl. Kap. 2.7})$$

$$\tilde{\varphi}(\xi) := \varphi(S\xi + S^\perp \eta_0)$$

Man zeigt wie in Kap. 2.7: $\tilde{\varphi}$ ist *strikt* konvex, hat nichtleere kompakte Levelmenge, Minimum wird nicht am Rand des zulässigen Bereichs angenommen.

\Rightarrow Minimierungsproblem hat *eindeutig bestimmte* Lösung ξ mit $c(\xi) \in \mathbb{R}_+^N \cap (c^0 + \mathcal{S})$; dort gilt $\nabla \tilde{\varphi}(\xi) = 0$, also

$$0 = \nabla \tilde{\varphi}(\xi) = S^t (\nabla \varphi)(c) = S^t (\ln c - \ln c^*) \Leftrightarrow \ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp \Leftrightarrow c \in E_{c^*}$$

Also existiert eindeutig bestimmtes $c \in E_{c^*} \cap (c^0 + \mathcal{S})$. □

4 Gleichgewichtszustände am Rande von \mathbb{R}_+^N

Das Defekt-Null-Theorem sagt (nur) etwas über Existenz und Eindeutigkeit von *strikt* positiven GG-Zuständen $c^* \in \mathbb{R}_+^N$ aus.

Die Existenz von GG-Zuständen $c^* \in \partial\mathbb{R}_+^N$, also bei denen alle Konzentrationen nicht-negativ, aber nicht alle strikt positiv sind, bleibt offen.

Wir wollen uns (zumindest) klar machen, dass die Betrachtung des *Graphen* viele Bereiche von $\partial\mathbb{R}_+^N$ als GG-Punkte ausschließt.

Satz 4.1 (Feinberg-Publikation '87, S. 2264)

Sei $c^* \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ ein GG-Zustand eines RNW mit Ratenvektor \mathcal{R} (nicht notwendigerweise MW-Kinetik; $\delta \in \mathbb{N}_0$ beliebig).

Falls ein Knoten $y_i \in \mathcal{C}$ aktiv ist und es einen Pfad $y_i \rightarrow \dots \rightarrow y_j$ gibt, so ist auch y_j aktiv, also:

$$\text{supp } y_i \subseteq \text{supp } c^* \Rightarrow \text{supp } y_j \subseteq \text{supp } c^*.$$

Beweis: siehe unten.

Folgerung 4.2 Bei einem GG-Zustand $c^* \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ sind in jeder starken ZHK entweder alle Knoten aktiv oder alle Knoten inaktiv.

Bemerkung: Der Null-Knoten ist immer aktiv. (Da $\text{supp } 0 = \emptyset \subseteq \text{supp } c \quad \forall c \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$.) Also: Alle Spezies, die im Zustrom sind („ $0 \rightarrow A_i$ “) sind aktiv, d.h. haben $c_i^* > 0$ (egal ob sie außerdem abgebaut werden, im Abstrom sind...).

BSP. 4.1

Frage: Gibt es für das rechts aufgemalte RNW GG-Zustand $c^* \in \partial\mathbb{R}^N$ mit $c_1^* > 0 \wedge c_2^* > 0$?

$$c_1^* > 0 \wedge c_2^* > 0$$

↓

y_1 aktiv

↓ Satz 4.1

y_2, y_3 aktiv

↓

$$c_3^* > 0 \wedge c_4^* > 0$$

↓

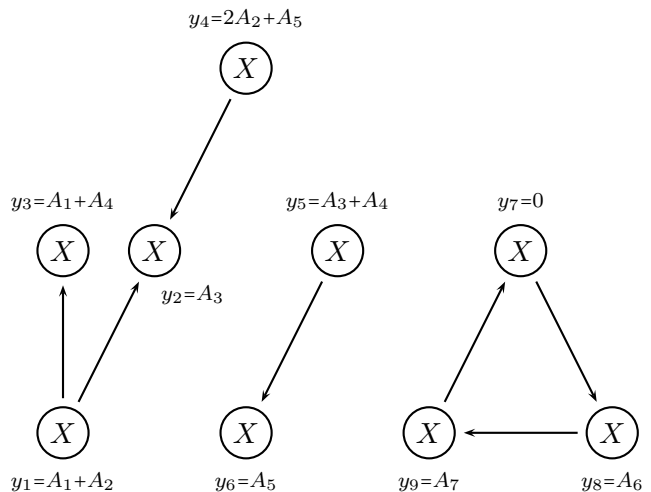
y_5 aktiv

↓ Satz 4.1

y_6 aktiv

↓

$$c_5^* > 0$$



Ferner: 0 aktiv $\Rightarrow y_8, y_9$ aktiv

$\Rightarrow c_6^* > 0, c_7^* > 0 \Rightarrow c^* \in \mathbb{R}_+^7$

Die Antwort lautet also: nein

Bemerkung zum Beweis von Satz 4.1:

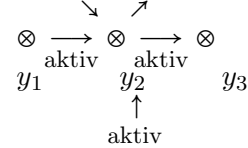
Im *speziellen* Fall $\delta = 0$ ist der Beweis von Satz 4.1 leicht.

Für $\delta = 0$ ist Spezies-GG \Leftrightarrow Komplex-GG.

Sei y_1 aktiver Knoten und sei $(y_1 \rightarrow y_2) \in \mathcal{R} \Rightarrow$ die Kante $y_1 \rightarrow y_2$ ist aktiv, also $R_{y_1 \rightarrow y_2}(c^*) > 0$.

Da c^* Komplex-GG, muss es (vgl. Kompl.-GG in Kap. 3.1) mindestens eine *aktive* Reaktion $y_2 \rightarrow y_3$ von y_2 weg geben, d.h. die Kante $(y_2 \rightarrow y_3) \in \mathcal{R}$ ist aktiv \Rightarrow Knoten y_2 ist aktiv.

Dies wird iteriert. □



Beweis von Satz 4.1 (allgemeiner Fall):

Sei $\mathcal{R}_{\text{akt}} := \{y_i \rightarrow y_j \in \mathcal{R} \mid R_{i \rightarrow j}(c^*) > 0\}$ die Menge der aktiven Reaktionen.

Die GG-Bedingung $\sum_{(y_i \rightarrow y_j) \in \mathcal{R}} \overbrace{R_{i \rightarrow j}(c^*)}^{\geq 0} (y_j - y_i) = 0$

ist äquivalent zu

$$\sum_{y_i \rightarrow y_j \in \mathcal{R}_{\text{akt}}} \overbrace{R_{i \rightarrow j}(c^*)}^{> 0} (\overbrace{y_j}^{\geq 0} - \overbrace{y_i}^{\geq 0}) = 0 \tag{4.1}$$

Wir wissen: Alle Knoten y_i in (4.1) sind aktiv (denn Vater-Knoten von aktiven Reaktionen sind aktiv) z.z.: Alle Sohn-Knoten y_j in (4.1) sind aktiv.

Angenommen, einer der Sohn-Knoten y_j in (4.1) ist inaktiv.

$\Rightarrow \exists$ Spezies $k \in \{1, \dots, N\}$ mit $c_k^* = 0$ und $k \in \text{supp } y_j$, d.h. $y_{j,k} > 0$.

Da alle y_i in (4.1) aktiv sind, ist $k \notin \text{supp } y_i$, d.h. $y_{i,k} = 0$ für alle i in (4.1).

Die k -te Komponente von (4.1) lautet also:

$$\sum_{y_i \rightarrow y_j \in \mathcal{R}_{\text{akt}}} \overbrace{R_{i \rightarrow j}(c^*)}^{> 0} (\overbrace{y_{j,k}}^{\geq 0} - \overbrace{y_{i,k}}^{=0}) = 0 \quad \nexists$$

↓ mindestens einer > 0

Per Induktion folgt die Aussage für Pfade $y_i \rightarrow \dots \rightarrow y_j$. □

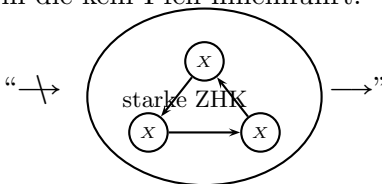
Bemerkung 4.3 Wie beim Defekt-0-Theorem läßt sich auch die Aussage von Satz 4.1, 4.2 von GG-Zuständen auf periodische Lösungen übertragen:

Ist $c(t)$ eine periodische, nicht-negative Lösung mit von t unabhängigem Träger $\text{supp } c(t) = \text{const}$, so ist mit jedem Knoten y_i auch jeder Knoten y_j mit $y_i \rightarrow \dots \rightarrow y_j$ aktiv.

Satz 4.4 Sei $\delta = 0$ (!). Alle Komplexe, die in einer nicht-terminalen starken ZHK liegen, sind bei einem GG-Zustand inaktiv.

Beweis: Zunächst überlegt man sich:

Sofern es überhaupt eine nicht-terminale starke ZHK gibt, gibt es eine nicht-terminale starke ZHK, in die kein Pfeil hineinführt:

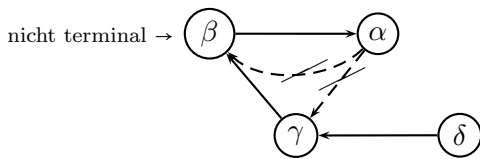


Dazu Skizze des „Meta-Graphen“ der starken ZHKs. Sei β eine nicht-terminale starke ZHK.

o.E. 

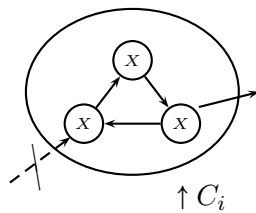
Angenommen, in jede nicht-terminale starke ZHK (also β) führt ein Pfad hinein. Der kann nicht aus α kommen (Zyklen nicht erlaubt, dann wäre $\alpha \cup \beta$ eine starke ZHK), Pfad kommt o.E. aus γ . Damit ist γ nicht-terminal. Nach Annahme gibt es einen Pfad nach γ , der nicht aus α, β kommen kann; o.E. aus δ , usw.

Da die Anzahl der starken ZHKs endlich ist: Widerspruch, Zwischenbehauptung bewiesen.



Sei also RNW mit $\delta = 0$ im Spezies-GG gegeben, mit einer nicht-terminalen starken ZHK.

⇒ RNW ist im Komplex-GG; es gibt eine nicht-terminale starke ZHK $C_i \subset \mathcal{C}$, in die kein Pfad hineinführt.



Summation über die Komplex-GGs der Knoten $y \in C_i$ liefert, dass die Reaktion(en), die aus C_i hinausführen, inaktiv sind.

Damit sind auch die zugehörigen Vaterknoten $y \in C_i$ inaktiv. Damit sind *alle* Knoten in C_i inaktiv (Folg. 4.2).

Man kann also C_i (d.h. alle Knoten $y \in C_i$) und alle von ihnen ausgehenden Kanten „streichen“ (dies hat keinerlei Auswirkung auf die Eigenschaft „terminal/nicht-terminal“ der verbleibenden starken ZHKs. Falls es im verkleinerten Graphen immer noch eine nicht-terminale starke ZHK gibt; Wiederhole Vorgang. Usw.)

□

Zusammenhang zwischen Satz 4.4 und Defekt-Null-Theorem:

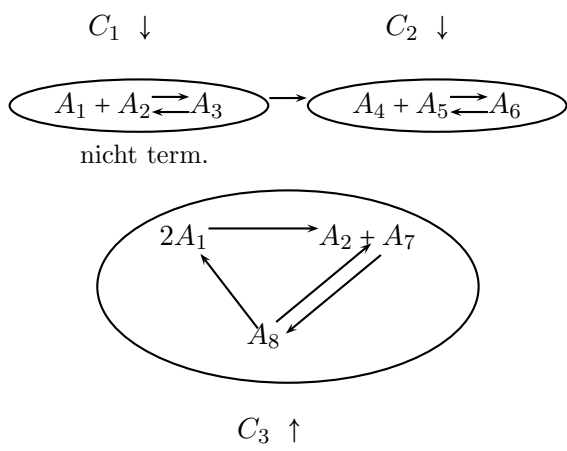
RNWs mit nicht-terminalen starken ZHKs sind nach Kap. 1.2 nicht schwach reversibel.

Das Defekt-0-Theorem besagt für diese RNWs, falls $\delta = 0$, dass es keine strikt positiven GG-Zustände gibt.

Satz 4.4 besagt (ebenfalls): RNWs mit $\delta = 0$ und mit nicht-terminalen starken ZHK(s) haben im GG inaktive Knoten, also Spezies, deren Konzentrationen = 0 sind; also haben diese RNWs keine strikt positiven GG-Zustände.

(Satz 4.4 sagt im Gegensatz zum Defekt-0-Theorem konkret darüber etwas aus, *welche* Spezieskonzentrationen = 0 sein müssen im GG.)

BSP. 4.2



3 starke ZHKs

2 davon terminal (C_2, C_3)

Man rechnet nach: $\delta = 0$

Satz 4.4 \Rightarrow Alle Knoten in C_1 sind inaktiv

\Rightarrow Für GG-Zustände $c \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$ gilt:

$$c_3 = 0 \wedge (c_1 = 0 \vee c_2 = 0)$$

\Rightarrow Knoten $2A_1$ oder Knoten $A_2 + A_7$ inaktiv

\Rightarrow alle Knoten in C_3 inaktiv (Folg. 4.2)

$$\Rightarrow c_8 = 0 \wedge c_1 = 0 \wedge (c_2 = 0 \vee c_7 = 0)$$

Ferner: $c_6 = 0 \Leftrightarrow c_4 = 0 \wedge c_5 = 0$ (Folg. 4.2)

Folgende 12 Möglichkeiten für $\text{supp } c$ für GG-Zustand c bleiben (von potenziell $2^N = 2^8 = 256$).

- | | | |
|------------------|------------------|---------------|
| $\{2\}$ | $\{7\}$ | \emptyset |
| $\{2, 4\}$ | $\{7, 4\}$ | $\{4\}$ |
| $\{2, 5\}$ | $\{7, 5\}$ | $\{5\}$ |
| $\{2, 4, 5, 6\}$ | $\{7, 4, 5, 6\}$ | $\{4, 5, 6\}$ |

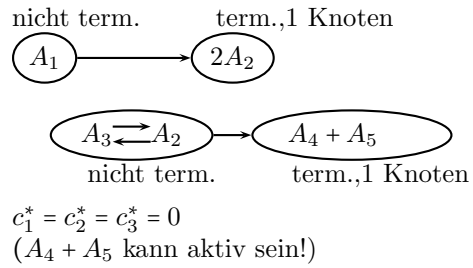
Bemerkung 4.5 $\text{supp } c = \{1, \dots, 8\}$ ist also nicht möglich nach Satz 4.4. Dies allerdings besagt auch schon das Defekt-0-Theorem!

Lemma 4.6 (Spezialfälle)

- a) Bei RNWs mit $\delta = 0$, bei denen alle terminalen starken ZHKs aus nur jeweils einem Knoten bestehen, sind im GG-Zustand alle Kanten inaktiv.
- b) Bei RNWs mit $\delta = 0$, bei denen der Null-Komplex in einer nicht-terminanten starken ZHK liegt, gibt es keinen GG-Zustand $c^* \in \bar{\mathbb{R}}_+^N$.

Beweis:

- a) Gemäß Voraussetzung enthält das RNW nur Kanten, die in nicht-terminalen starken ZHKs starten. Die Vaterknoten aller Kanten sind also nach Satz 4.4 inaktiv, damit auch die Kanten.
- b) Der Null-Komplex ist immer aktiv. Knoten in nicht-terminalen starken ZHKs sind nach Satz 4.4 im GG immer inaktiv. Widerspruch zur Existenz eines GG-Zustands.



□

5 Das Defekt-Eins-Theorem

Das folgende Theorem stellt eine Erweiterung der Aussagen des Defekt-0-Theorems dar. Es wurde von Feinberg 1987 publiziert.

Satz 5.1 Sei $(M_s, \mathcal{C}, \mathcal{R})$ ein RNW mit MW-Kinetik und Defekt $\delta \in \mathbb{N}_0$.

Seien C_1, \dots, C_l die ZHKs mit Defekten $\delta_1, \dots, \delta_l \in \mathbb{N}_0$.

Es gelte

$$(V1) \quad \delta_j \leq 1 \quad \forall \quad j = 1, \dots, l$$

$$(V2) \quad \sum_{j=1}^l \delta_j = \delta$$

(V3) Jede ZHK C_i enthält genau eine terminale starke ZHK.

Dann gilt:

- (a) Jede stöchiometrische Klasse enthält höchstens einen positiven GG-Zustand.
- (b) Falls das System einen positiven GG-Zustand hat, so enthält jede stöchiometrische Klasse $c^0 + \mathcal{S}$, $c^0 \in \mathbb{R}_+^N$, genau einen positiven GG-Zustand.
- (c) Falls zusätzlich das RNW (V3') schwach reversibel ist,⁸ so hat das System einen positiven GG-Zustand; es tritt also (b) in Kraft.

Bemerkung 5.2

- Trotz des Names wird nicht verlangt, dass $\delta = 1$.
- Gilt für beliebige MW-Parametersätze,
- macht keine Aussagen über Stabilität der GG-Punkte,
- Weglassen/Abschwächen von jeweils (V1), (V2), (V3) nicht möglich (Gegenbeispiele existieren jeweils mit mehreren GG-Punkten in einer stöchiometrischen Klasse); Auch reichen (V1) – (V3) nicht für (c),
- benötigt schwächere Voraussetzungen als das Defekt-0-Theorem:
 - $\delta = 0 \Rightarrow (V1) \not\Leftarrow (V2)$
 - \Leftarrow
 - Kap. 1.2
 - schwach reversibel \Leftrightarrow jede ZHK ist gleich einer terminalen starken ZHK.
 - $\Rightarrow (V3)$
 - \Leftarrow

⁸(V3') ist Verschärfung von (V3): aus (V3') folgt (V3); siehe Lemma 1.6.

5.1 Anmerkungen zum Beweis

Das folgende beruht auf der Darstellung in einer Publikation von Feinberg 1995. Dieser verläuft über weite Strecken analog zum Beweis des Defekt-0-Theorems:

- Der Schritt (III) aus Kap.3.2 (d.h., dass $E_{c^*} := \{c \in \mathbb{R}_+^N \mid \ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp\}$ genau ein Element hat,) wird *genau so* hier benutzt, um (b) zu zeigen.
- In den Schritten (I) und (II) hatten wir “ $\delta = 0$ ” vorausgesetzt, um die Äquivalenz von Spezies-GG und Komplex-GG benutzen zu dürfen. Wie die Voraussetzung “ $\delta = 0$ ” durch die schwächeren Annahmen (V1), (V2) ersetzt werden können, soll hier exemplarisch am Fall des Lemmas 3.6, Teil “(ii) \Rightarrow (iii)”, und seiner Anwendung zur Herleitung von (II), erläutert werden:

In Lemma 3.6, Teil “(ii) \Rightarrow (iii)”, und seiner anschließenden Verwendung mit $\mu := \ln c - \ln c^*$ (dies entspricht $c \in E_{c^*}$) und $r := R(c^*)$ zur Herleitung von (II) wurde vorausgesetzt, dass c^* ein positives *Spezies-GG* ist, dass also $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c^*)(c_{y'} - c_y) = 0$ gilt, und dass $\ln c - \ln c^* \in \mathcal{S}^\perp$, und es wurde gezeigt, dass dann

$$(1) \quad \overbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c^*) \exp(y \cdot (\ln c - \ln c^*))}^{= R_{y \rightarrow y'}(c^*) \text{ wg. MW-Kinetik}} = (y' - y) \stackrel{!}{=} 0 \quad (5.1)$$

folgt. Dazu wurde dort argumentiert, dass wegen “ $\delta = 0$ ” der Punkt c^* insbesondere ein *Komplex-GG* ist, dass also $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c^*)(e_{y'} - e_y) = 0$ gilt. Wir wollen hier zeigen, wie wir ohne diese Voraussetzung, unter Verwendung von (V2) stattdessen, zu diesem Schluss kommen:

Zunächst folgen wir der bekannten Argumentation: Es wurde in jeder ZHK C_j , $j = 1, \dots, l$, ein Knoten $y_j \in C_j$ fixiert und umgeformt:

$$(1) = \sum_{j=1}^l \sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} R_{y \rightarrow y'}(c^*) \overbrace{\exp((y - y_j) \cdot \mu)}^{=1} \underbrace{\exp(y_j \cdot \mu)}_{\in \mathcal{S}^\perp} (y' - y) \\ = \sum_{j=1}^l \exp(y_j \cdot \mu) \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} R_{y \rightarrow y'}(c^*) (y' - y)}_{=0?} \quad (5.2)$$

Soweit okay. Wir wollen zeigen, dass dies null ist, d.h. dass die innere Summe immer null ist. Statt nun mit dem Argument zu kommen, dass wegen $\delta = 0$ der Punkt c^* ein *Komplex-GG* ist, somit also auch innerhalb jeder ZHK die entsprechende Summe $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} R_{y \rightarrow y'}(c^*)(e_{y'} - e_y) = 0$ null ist $\forall j = 1 \dots l$,

($\mathcal{R}_j :=$ Kantenmenge in der ZHK C_j), und dies mit Matrix Y zu multiplizieren, dann über die ZHKs summieren, woraus $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c^*)(y' - y) = 0 \quad \forall j = 1, \dots, l$ und somit zu folgern, dass der gesamte

Term (5.2) null ist, womit die Behauptung (5.1) gezeigt wurde, nun die folgende Argumentation:

Wir verwenden nun nur die Annahme des *Spezies-GG* in c^* und (V2):

Das Spezies-GG, gesplittet nach ZHKs, lautet

$$\sum_{j=1}^l \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} R_{y \rightarrow y'}(c^*) (y' - y)}_{\in \mathcal{S}_j} = 0, \quad (5.3)$$

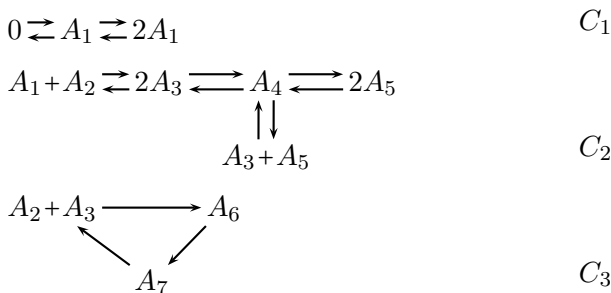
und die Defektbedingung (V2) $\sum_{j=1}^1 \delta_j = \delta$ ist äquivalent zur Rangbedingung $\sum_{j=1}^1 s_j = s$

[wg. $\delta = n - 1 - s$, $\delta_j = n_j - 1 - s_j$], und zusammen mit $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 + \dots + \mathcal{S}_l$ ist aus dimensionsgründen $\mathcal{S} = \mathcal{S}_1 \oplus \dots \oplus \mathcal{S}_l$,

also folgt aus (5.3): $\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_j} R_{(y \rightarrow y')}(c^*)(y' - y) = 0 \quad \forall j = 1 \dots l$. Dies in (5.2) eingesetzt ergibt (1)=0, also (5.1). □

BSP. 5.1 (Anwendungsbeispiel des Defekt-1-Theorems)

Wir betrachten das folgende, aus 3 Komplexen C_1, C_2, C_3 bestehende RNW:



(Bemerkung: GG-Zustand wird durch nichtlineares Gleichungssystem mit 7 Gleichungen/Unbekannten und 15 (Raten-)Parametern beschrieben
 → schwer zu lösen!)

Wir haben

$N = 7$ Spezies, $n = 11$ Komplexe; als $n_1 = 3, n_2 = 5, n_3 = 3$ verteilt auf die $l = 3$ ZHKs

Jede ZHK ist terminale starke ZHK, (V3) ist also erfüllt (sogar (V3')= schwache Reversibilität)
 Rang/Defekt der ZHKs berechnen:

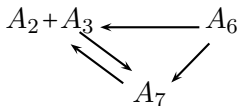
$$\left. \begin{array}{l}
 S_1 = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \Rightarrow s_1 = 1 \Rightarrow \delta_1 = 3 - 1 - 1 = 1 \\
 S_2 = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 1 & -1 \\ 0 & 0 & -2 & 1 \end{pmatrix} \Rightarrow s_2 = 3 \Rightarrow \delta_2 = 5 - 3 - 1 = 1 \\
 S_3 = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \end{pmatrix} \Rightarrow s_3 = 2 \Rightarrow \delta_3 = 3 - 2 - 1 = 0
 \end{array} \right\} \Rightarrow (V1)$$

(die lin. Abh. der Spalten von S_3 war schon grafisch klar)

$$s \leq s_1 + s_2 + s_3 = 6; \text{ sogar } s = 6 \Rightarrow \delta = 11 - 3 - 6 = 2 = \delta_1 + \delta_2 + \delta_3 \Rightarrow (V2)$$

Das Defekt-1-Theorem sagt: Jede stöchiometrische Kompatibilitätsklasse enthält genau *einen* positiven GG-Zustand.

Variante: ändere C_3 ab zu



Dies ändert nichts an den Rängen und Defekten s, s_i, δ, δ_i ; ferner enthält C_3 weiterhin genau eine terminant starke ZHK (nun allerdings kleiner), d.h. (V3) gilt weiter; das NW ist nicht mehr schwach reversibel. Nun besagt das Defekt-1-Theorem, dass jede stöchiometrische Kompatibilitätsklasse *höchstens* einen positiven GG-Zustand hat.

5.2 Unabhängige Subnetzwerke

Ziel ist es, Informationen über positive GG-Punkte auch für Netzwerke zu bekommen, die die Voraussetzungen des Defekt-0-/Defekt-1-Theorems nicht erfüllen.

Wir definieren:

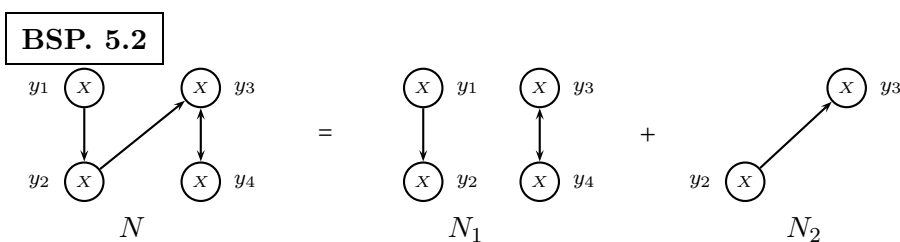
Definition 5.3 (Subnetzwerke)

Die RNW's

$N_1 = (M_S, C_1, \mathcal{R}_1)$ und $N_2 = (M_S, C_2, \mathcal{R}_2)$ bilden eine Zerlegung des RNW $N = (M_S, C, \mathcal{R})$ in Subnetzwerke, falls

$\mathcal{R} = \mathcal{R}_1 \cup \mathcal{R}_2$, und $C_i = \{y \in C \mid \exists y' \in C : y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_i \text{ oder } y' \rightarrow y \in \mathcal{R}_i\}$, $i = 1, 2$.

Es ist also C_i die Menge der Anfangs-/Endpunkte der Kanten \mathcal{R}_i . Es gilt $C = C_1 \cup C_2$, aber i.a. $C_1 \cap C_2 \neq \emptyset$.



Also: Bei der Zerlegung in Subnetzwerke wird die *Kantenmenge* disjunkt zerlegt, die Knotenmenge wird nicht disjunkt zerlegt, sondern es wird darauf geachtet, dass jedes Subnetzwerk tatsächlich wieder ein Graph ist, also jede Kante einen Vater- und einen Sohn-Knoten hat. Es braucht keine Rücksicht auf ZHKs von N genommen werden!

Wir wissen: Für die zugehörigen stöchiometrischen Räume und deren Dimensionen gilt:

$$S = S_1 + S_2, \quad s \leq s_1 + s_2$$

Falls $S = S_1 \oplus S_2$ (also $s = s_1 + s_2$), so nennen wir die Zerlegung eine *Zerlegung in unabhängige Subnetzwerke* (analog auch für mehr als 2 Subnetzwerke).

Es ist

$$c'(t) = \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y)}_{\in \mathcal{S}} = \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_1} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y)}_{\in \mathcal{S}_1} \oplus \underbrace{\sum_{y \rightarrow y' \in \mathcal{R}_2} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y)}_{\in \mathcal{S}_2}$$

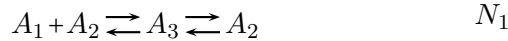
Für Zerlegungen in *unabhängige* Subnetzwerke gilt also offensichtlich:

$$c^* \text{ ist GG für } N \Leftrightarrow c^* \text{ ist GG für } N_1 \text{ und für } N_2 \quad (5.4)$$

(Die Richtung von rechts nach links gilt auch ohne Unabhängigkeit der Subnetzwerke.)

Dies kann folgendermaßen genutzt werden (Einbettung von Netzwerken):

Betrachte das RNW N_1

$$A_1 \rightleftharpoons 2A_1$$


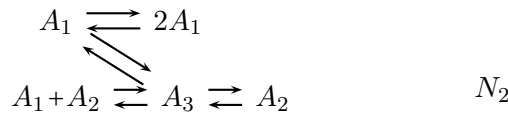
$$\text{Es hat } n = 5, l = 2, S = \left(\begin{array}{c|cc} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & -1 \\ 0 & 1 & 1 \end{array} \right), \Rightarrow s = 2 \Rightarrow \delta = 5 - 2 - 2 = 1$$

$$\delta_1 = 2 - 1 - 1 = 0, \delta_2 = 3 - 1 - 2 = 0$$

\Rightarrow Bedingung (V2) $\sum_{i=1}^1 \delta_i = \delta$ ist nicht erfüllt, Defekt-1-Theorem nicht anwendbar.

Idee: Durch Hinzufügen von Kanten kann man s vergrößern und somit δ verkleinern, so dass dann Hoffnung auf Anwendung der Theoreme besteht:

Betrachte daher das RNW N_2



$$\text{Es hat } n = 5, l = 1, \left(\begin{array}{c} -1 \\ 0 \\ 1 \end{array} \right) \in S, s = 3, \delta = 1$$

(V2) $\sum \delta_i = \delta$ und (V1) $\delta_i \leq 1 \forall i$ sind trivialerweise erfüllt (da nur 1 ZHK); (V3), (V3') sind ebenfalls erfüllt.

Defekt-1-Theorem $\Rightarrow N_2$ hat in jeder nichtleeren stöchiometrischen Klasse genau einen GG-Punkt.

Nun: Für N_3 definiert durch $A_1 \rightleftharpoons A_3$ gilt:

N_1, N_3 ist Zerlegung von N_2 .

Die Subnetzwerke sind *unabhängig*, denn

$$S_3 = \text{span} \left(\begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ -1 \end{array} \right), S_2 = \text{span} \left\{ \left(\begin{array}{c} 1 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right), \left(\begin{array}{c} 0 \\ -1 \\ 1 \end{array} \right) \right\}, S_2 \cap S_3 = \{0\}.$$

Daraus, dass N_2 genau einen GG-Punkt hat folgt, also mit (5.4):

N_1 (und auch N_3) hat in jeder nichtleeren stöchiometrischen Klasse (mindestens) einen positiven GG-Punkt.

Zusammenhang von unabhängigen Zerlegungen und Defekt-1-Theorem:

Im Defekt-1-Theorem dient die Voraussetzung (V2) $\sum_{i=1}^l \delta_i = \delta$ dazu, um $\mathcal{S} = \oplus \mathcal{S}_i$ ($\mathcal{S}_i =$ stöchiometrischer Raum der ZHK C_i) zu bekommen (s. Kapitel 5.1).

D.h. (V2) wurde benutzt um sicherzustellen, dass die Zerlegung der RNW in seine ZHKs eine Zerlegung in unabhängige Subnetzwerke darstellt!

Das Konzept der unabhängigen Subnetzwerke erfordert nicht unbedingt die Zerlegung gemäß der ZHKs (s. Bsp. oben), d.h. es ist möglich, eine Verallgemeinerung des Defekt-1-Theorems zu bekommen:

Satz 5.4 (Verallgemeinerung des Defekt-1-Theorems)

Sei ein RNW mit MW-Kinetik zerlegt in unabhängige Subnetzwerke.

Es gelte

- Jedes Subnetzwerk hat einen Defekt $\delta_i \leq 1$ ($\cong(V_1)$)
- Jedes Subnetzwerk besteht aus genau einer ZHK und enthält höchstens eine terminale starke ZHK $\left. \vphantom{\text{Jedes Subnetzwerk besteht aus genau einer ZHK und enthält höchstens eine terminale starke ZHK}} \right\} \cong V_3$

Dann hat jede stöchiometrische Klasse höchstens einen positiven GG-Punkt.

Falls das NW außerdem schwach reversibel ist, gibt es in jeder nichtleeren stöchiometrischen Klasse genau einen positiven stationären Punkt.

5.3 Zur Klassifizierung stationärer Lösungen

Fragen:

- 1) Defekt-0- und Defekt-1-Theorem machen Aussagen über stationäre Lösungen *gleichmäßig* bezüglich der Ratenparameter und *gleichmäßig* bezüglich der stöchiometrischen Klassen. Gibt es RNW, bei dem diese Gleichmäßigkeit *nicht* gilt?
- 2) Nur das Defekt-0-Theorem macht Aussagen über *asymptotische Stabilität* der GG-Lösung. Wie kann man diese anderweitig prüfen (Falls Voraussetzungen nicht erfüllt sind z.B.)?

Satz 5.5 (Charakterisierung der (asymptotischen) Stabilität)

Sei $y(t)$ eine Lösung des Dgl-Systems $y' = Ay + f(t, y)$ mit konstanter reeller Matrix A und $f(t, y) = o(|y|)$ für $y \rightarrow 0$ *gleichmäßig* in t [d.h. $\frac{f(t, y)}{|y|} \rightarrow 0$ *gleichmäßig* in t für $y \rightarrow 0$], und sei f stetig.⁹ Dann gilt:

- a) Falls alle Eigenwerte von A negativen Realteil haben, so ist die Lösung $y_0 \equiv 0$ asymptotisch stabil.
- b) Falls es einen Eigenwert von A mit positivem Realteil gibt, so ist die Lösung $y_0 \equiv 0$ nicht stabil.
- c) Im linearen Fall $f \equiv 0$ gilt: Falls alle EW Realteil ≤ 0 haben und die EW mit Realteil $= 0$ einfach sind, so ist $y_0 \equiv 0$ stabil.

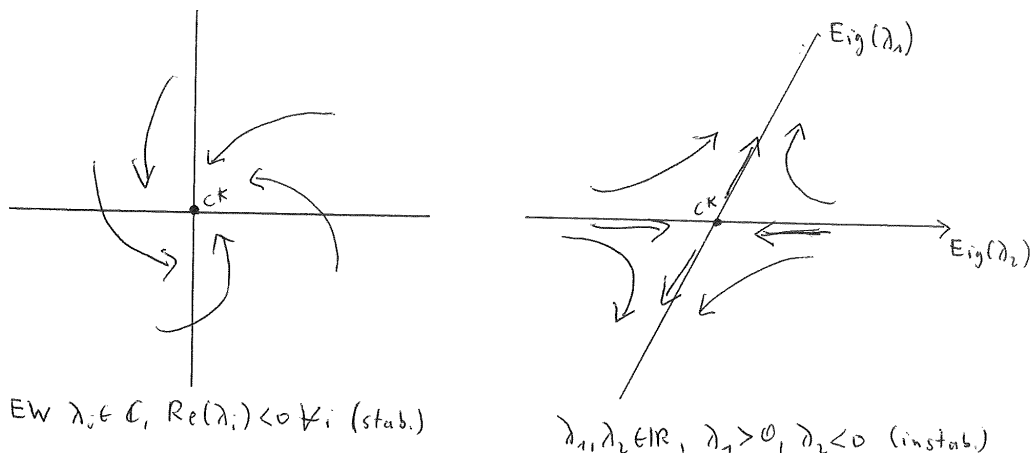
Beweise dieser oder ähnlicher Aussagen:

- Caddington & Levinson: Theorie of ODEs, Kap. 13
- Coppel: Stability and Asymptotic Behaviour of Diff. Equ., Kap. 3, Theoreme 8 und 1

⁹Insbesondere ist dann $f(\cdot, 0) = 0$, also $y_0 \equiv 0$ eine Lösung der Dgl.

– Braun: Differentialgleichungen, Kap. 4, Satz 2 (für autonome Systeme)

Anschaulich: Für das *lineare* System $y' = Ay$ kann man Lösungen in Abhängigkeit der Eigenwerte von A explizit ausrechnen und direkt sehen, inwiefern positive Realteile von Eigenwerten die Stabilitätseigenschaften bestimmen; beim Übergang zum gegebenen nichtlinearen Problem ist zu verwenden, dass f lediglich eine kleine Störung darstellt.



Wir führen unsere Situation auf diesen Satz durch Taylor-Entwicklung zurück:

Sei c^* eine stationäre Lösung von $c' = f(c(t))$, $f \in C^2$; sei c eine Lösung „in der Nähe von c^* “.

$$\frac{d}{dt}(c(t) - c^*) = c'(t) = f(c(t)) = \underbrace{f(c^*)}_{=0} + Df(c^*)(c(t) - c^*) + o(|c(t) - c^*|).$$

Die Kriterien aus dem obigen Satz, angewendet auf die Matrix $A := Df(c^*)$, geben also Auskunft über die Stabilität einer GG-Lösung c^* .

BSP. 5.3

Wir untersuchen das folgende RNW auf GG-Lösungen und deren Stabilität:



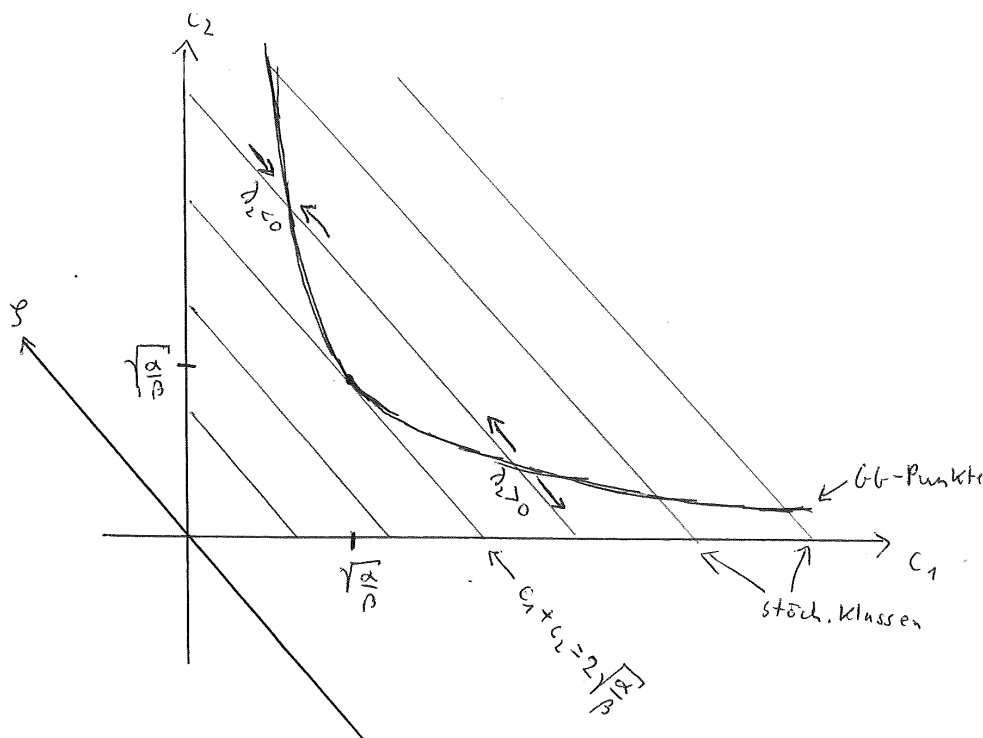
hat $\delta = 1$, $\delta_1 = 0$, $\delta_2 = 0 \Rightarrow$ Defekt-1-Theorem nicht anwendbar.

Da das RNW sehr klein ist, gibt es hier die Chance, „von Hand“ GG-Lösungen des ODE-Systems auszurechnen:

$$\text{ODE-System} \quad \begin{aligned} c_1' &= \alpha c_2 - \beta c_1 c_2^2 \\ c_2' &= -\alpha c_2 + \beta c_1 c_2^2 \end{aligned} \qquad \alpha, \beta > 0$$

$$\begin{aligned} \overline{(c_1 + c_2)' = 0} &\Rightarrow c_1 + c_2 = \text{const} \\ \Rightarrow \mathcal{S}^\perp &= \text{span}\left(\begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}\right); \text{ damit kennen wir die Lage der stöchiometrischen Klassen} \end{aligned}$$

$$\text{GG} \Leftrightarrow c_2(\alpha - \beta c_1 c_2) = 0 \Leftrightarrow \boxed{c_2 = 0 \vee c_1 c_2 = \frac{\alpha}{\beta}}$$



⇒ Eine GG-Lösung bei $c_2 = 0$ in jeder stöchiometrischen Klasse.

Und:

Falls $c_1(0) + c_2(0) = 2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$: genau ein positiver GG-Punkt bei $c_1 = c_2 = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$.

Falls $c_1(0) + c_2(0) < 2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$: kein positiver GG-Punkt.

Falls $c_1(0) + c_2(0) > 2\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$: zwei positive GG-Punkte.

Die Anzahl der GG-Punkte hängt hier also von der *stöchiometrischen Klasse* und von den Ratenparametern α, β ab! (Anders als bei RNW, die die Voraussetzung des Defekt-0-, Defekt-1-Theorems erfüllen!) ⇒ Antwort auf obige Frage 1).

Asymptotische Stabilität der GG-Punkte:

$$Df(c^*) = \begin{pmatrix} -\beta c_2^{*2} & \alpha - 2\beta c_1^* c_2^* \\ \beta c_2^* & -\alpha + 2\beta c_1^* c_2^* \end{pmatrix}, \text{ hat offensichtlich EW } \lambda_1 = 0 \text{ und } \lambda_2 = -\alpha + 2\beta c_1^* c_2^* - \beta c_2^{*2}.$$

Für $c_2^* = 0$: $\lambda_2 = -\alpha < 0$

Auf der Hyperbel $c_1^* c_2^* = \frac{\alpha}{\beta}$ gilt: $\lambda_2 = \alpha - \beta c_2^{*2}$, also $\lambda_2 < 0 \Leftrightarrow c_2^* > \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$.

Was aber mit $\lambda_1 = 0$? Der Satz lässt anscheinend keine Aussage über asymptotische Stabilität zu?!

Zur Erinnerung: Im Rahmen der NW-Theorie definiert man (s. Kap. 3) asymptotische Stabilität *bzgl. der Komplementaritätsklasse!*

In der Tat: $\text{Eig}(\lambda_2) = \text{span}\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \mathcal{S}$, $\text{Eig}(\lambda_1) \notin \mathcal{S}$ (für $(c_1, c_2) \neq \left(\sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}, \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}\right)$)

$DF(c^*)$ (bzw. die zugehörige lineare Abbildung) *eingeschränkt auf* \mathcal{S} hat als einzigen EW λ_2 . Somit ist EW λ_1 irrelevant.

Also: GG-Punkte bei $c_2 = 0$ sind asymptotisch stabil ($\lambda_2 < 0$).

GG-Punkte auf dem oberen Hyperbelast sind asymptotisch stabil ($\lambda_2 < 0$).

GG-Punkte auf dem rechten Hyperbelast sind instabil ($\lambda_2 > 0$).

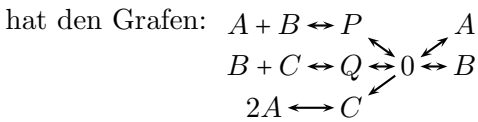
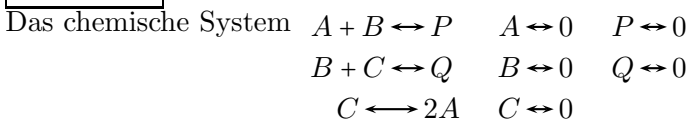
6 Injektivität, SR-Graphen und multiple Gleichgewichtszustände

6.1 Injektivität multipler Gleichgewichtszustände

Die bisherige Theorie beruht auf dem Defekt δ .

Sie sagt nur dann etwas aus, wenn δ klein bzw. wenn δ_l für jede ZHK l klein ist. Viele RNW erfüllen dies nicht. Insbesondere RNW, bei denen viele Inflow/Outflow-Reaktionen vorkommen, haben oft große ZHK's mit großen δ, δ_l :

BSP. 6.1



hat $l = 1, n = 9, s \leq N = 5 \Rightarrow \delta = n - l - s \geq 9 - 1 - 5 = 4$

\Rightarrow Defekt-0- und Defekt-1-Theorem nicht anwendbar.

(Heuristik: Die Anzahl der ZHKs l ist klein, da Inflow/Outflow-Reaktionen die Tendenz haben, Komplexe untereinander zu vernetzen; ein kleines l hat tendenziell oft ein großes δ zur Folge.)

Wir suchen nun eine *neue* Theorie (die ohne δ auskommt, die für Inflow/Outflow besser geeignet ist), die ein Ausschlusskriterium für die Existenz von multiplen positiven GG-Zuständen liefert. Die folgende Darstellung beruht auf

G. Craciun & M. Feinberg [2005, 2006]

Modell: CFSTR mit MW-Kinetik:

$$\dot{c} = \sum_{(y,y') \in \mathcal{R}} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y), \quad \text{mit} \quad R_{y \rightarrow y'}(c) = K_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^s c_i^{y_i}$$

Zerlege die Menge der Reaktionen in echte (true), Feed¹⁰ ($0 \rightarrow A_i$) und Outflow ($A_i \rightarrow 0$):

$$\mathcal{R} = \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^f \cup \mathcal{R}^o$$

$$\Rightarrow \dot{c} = \sum_{(y,y') \in \mathcal{R}^f} \underbrace{R_{y \rightarrow y'}(c)}_{=K_{0 \rightarrow y'}} (y' - \underbrace{y}_{=0}) + \sum_{(y,y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y)$$

Charakterisierung von GG-Zuständen:

$$c \text{ ist GG} \Leftrightarrow \dot{c} = 0 \Leftrightarrow - \overbrace{\sum_{(y,y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} R_{y \rightarrow y'}(c)(y' - y)}{=: F(c,k), k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}} = \sum_{(y,y') \in \mathcal{R}^f} k_{0 \rightarrow y'} y' = \text{const.}$$

Multiple positive GG-Zustände bedeutet: Es gibt $c \neq \tilde{c} \in \mathbb{R}_+^N$ mit $F(c,k) = F(\tilde{c},k)$ für einen Vektor $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}$ von Ratenparametern.

¹⁰=Inflow

Definition 6.1 Wir sagen: Ein RNW "hat das Potenzial zu einem multiplen positiven GG-Zustand", falls es $c, \tilde{c} \in \mathbb{R}_+^N$, $c \neq \tilde{c}$, $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^i|}$ gibt mit $F(c, k) = F(\tilde{c}, k)$.

[Bemerkung: Grund: Raten k sind im Allgemeinen nicht bekannt, daher sucht man ein Ausschlusskriterium, das als gleichmäßig bezüglich der Raten k gilt.]

Definition 6.2 Wir sagen, das RNW ist injektiv, falls für alle Ratenkonstanten $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}$ die Abbildung

$$c \mapsto F(c, k), \quad \mathbb{R}_+^N \rightarrow \mathbb{R}_+^N \quad (6.1)$$

injektiv ist.

Offensichtlich gilt:

Falls ein RNW injektiv ist, so hat es nicht das Potenzial zu multiplen positiven GG-Zuständen, d.h. diese können ausgeschlossen werden, egal wie die Ratenkonstanten $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}$ aussehen.

Es bleibt also, ein hinreichendes Kriterium für die Injektivität von Abbildungen (6.1) anzugeben (um RNW zu charakterisieren, die *nicht* mehrfache GG haben können).

Wir wissen aus der Grundvorlesung Analysis: „ $\det Jf(x) \neq 0 \forall x \in D_f$ “ ist hinreichend für die Existenz einer *lokalen* Umkehrfunktion, also für jedes $x_0 \in D_f$ gibt es eine *Umgebung* $U(x)$, auf der $f : U(x_0) \rightarrow f(U(x_0))$ injektiv ist. Im Allgemeinen ist dies im mehrdimensionalen Raum *nicht* hinreichend für *globale* Injektivität.

Gegenbeispiel [Heuser Bd. 2, S. 301]:

$$f(x, y) = \begin{pmatrix} e^x \cos y \\ e^x \sin y \end{pmatrix}, \quad Jf(x, y) = \begin{pmatrix} e^x \cos y & -e^x \sin y \\ e^x \sin y & e^x \cos y \end{pmatrix}, \quad \det Jf(x, y) = e^{2x} \neq 0 \forall (x, y) \in \mathbb{R}^2,$$

d.h. lokal um jeden Punkt gibt es eine Umkehrfunktion,

aber $f(x, 0) = f(x, 2\pi)$, d.h. $f : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ ist nicht injektiv und nicht umkehrbar.

Wie kommen wir weiter? Nutze die *Problemstruktur*, d.h. Eigenschaften von F , aus!

Wir wissen z.B., dass $F(\cdot, k)$ sowie auch $F(\cdot, \cdot)$ ein *Polynom* ist.

Es gibt die

Jacobi-Vermutung (O. Keller, 1939):

Falls $f : \mathbb{R}^m \rightarrow \mathbb{R}^m$ ein *Polynom* mit (a) $\det Jf(x) \neq 0 \forall x \in \mathbb{R}^m$
[bzw. (b) $\det Jf(x) \equiv 1$] ist, so ist f injektiv.

Sergey Pinchuk (Math. Zeitschrift 217, 1994): Die Vermutung im Fall (a) ist *falsch*. Er konstruiert ein Gegenbeispiel $f = (f_1, f_2) : \mathbb{R}^2 \rightarrow \mathbb{R}^2$ mit Polynomgraden 10/40.

Aber es gilt [G. Craciun & M. Feinberg 2005]:

Satz 6.3 Für unsere oben definierte Funktion F gilt:

$$\underbrace{(\forall k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|} : c \mapsto F(c, k), \mathbb{R}_+^N \rightarrow \mathbb{R}_+^N \text{ injektiv})}_{=: (1)} \iff \underbrace{(\det \frac{\partial F}{\partial c}(c, k) \neq 0 \forall c \in \mathbb{R}_+^N, k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|})}_{=: (2)}$$

Weshalb gelingt der Beweis?

Unterschiede zur Jacobi-Vermutung:

- 1) spezielle Struktur des Polynoms F
- 2) Eingeschränkter Definitions-Bereich \mathbb{R}_+^N statt \mathbb{R}^N
- 3) Struktur der Aussage ist „ $\underline{\forall} k \dots \Leftrightarrow \underline{\forall} k \dots$ “ statt „ $\forall k (\dots \Leftrightarrow \dots)$ “¹¹

Beweis des Theorems:

Es gelte die Negation von (2). Sei also $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}$ und $c \in \mathbb{R}_+^N$ so dass $\det \frac{\partial F}{\partial c}(c, k) = 0$,

$$\Leftrightarrow \exists \gamma \in \mathbb{R}^N, \gamma \neq 0$$

Struktur von F

$$\text{mit } 0 = \frac{\partial F}{\partial c}(c, k)\gamma = \sum_{j=1}^N \frac{\partial F}{\partial c_j}(c, k)\gamma_j \stackrel{\downarrow}{=} \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} k_{y \rightarrow y'} \sum_{j=1}^N \left(\frac{\gamma_j y_j}{c_j} \prod_{i=1}^N c_i^{y_i} \right) (y - y')$$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \sum_{j=1}^N \frac{\gamma_j}{c_j} y_j (y - y') \text{ für ein } c \in \mathbb{R}_+^N, \tilde{k} \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}, \gamma \in \mathbb{R}^N \setminus \{0\}$$

$$\tilde{k}_{y \rightarrow y'} := k_{y \rightarrow y'} \prod_{i=1}^N c_i^{y_i}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathbb{R}^t \cup \mathbb{R}^o} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \underbrace{\sum_{j=1}^N \tilde{\gamma}_j y_j}_{=\tilde{\gamma} \cdot y} (y - y') \text{ für ein } \tilde{k} \in \mathbb{R}_+^{|\mathbb{R}^t \cup \mathbb{R}^o|}, \tilde{\gamma} \in \mathbb{R}^N \setminus \{0\}$$

$$\tilde{\gamma}_j := \frac{\gamma_j}{c_j}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \cdot (e^{\tilde{\gamma} \cdot y} - 1)(y - y') \text{ für ein } \tilde{k} \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}, \tilde{\gamma} \in \mathbb{R}^N \setminus \{0\}$$

$$\tilde{k}_{y \rightarrow y'} := \begin{cases} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \frac{\tilde{\gamma} \cdot y}{e^{\tilde{\gamma} \cdot y} - 1} & \text{falls } \tilde{\gamma} \cdot y \neq 0 \\ \tilde{k}_{y \rightarrow y'} 1 & \text{falls } \tilde{\gamma} \cdot y = 0 \end{cases}$$

↑
beachte: VZ von $\tilde{k}_{y \rightarrow y'}$
= VZ von $k_{y \rightarrow y'}$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \left(\prod_{j=1}^N \left(\frac{b_j}{a_j} \right)^{y_j} - 1 \right) (y - y') \text{ für ein } \tilde{k} \in \mathbb{R}_+^{|\mathbb{R}^t \cup \mathbb{R}^o|}, a, b \in \mathbb{R}_+^N \text{ mit } a \neq b (\Leftrightarrow \gamma \neq 0)$$

$$e^{\tilde{\gamma} \cdot y} := \frac{b_j}{a_j} \geq 0$$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{\tilde{k}}_{y \rightarrow y'} \left(\prod_{j=1}^N b_j^{y_j} - \prod_{j=1}^N a_j^{y_j} \right) (y - y') \text{ für ein } \tilde{\tilde{k}} \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}, a, b \in \mathbb{R}_+^N \text{ mit } a \neq b$$

$$\tilde{\tilde{k}}_{y \rightarrow y'} := \frac{\tilde{k}_{y \rightarrow y'}}{\prod_{j=1}^N a_j^{y_j}}$$

$$\Leftrightarrow \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{\tilde{k}}_{y \rightarrow y'} \prod_{j=1}^N b_j^{y_j} (y - y') = \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{\tilde{k}}_{y \rightarrow y'} \prod_{j=1}^N a_j^{y_j} (y - y')$$

für ein $\tilde{\tilde{k}} \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o|}, a, b \in \mathbb{R}_+^N \text{ mit } a \neq b$

\Leftrightarrow (1) ist falsch

□

Wie kann man das Kriterium (2) (mit dem Computer) überprüfen?

Offensichtlich: $p(c, k) := \det \frac{\partial F}{\partial c}(c, k)$ ist ein Polynom bezüglich c und k .

Die Koeffizienten lassen sich recht elementar berechnen, dann: Nullstellen suchen (das kann sehr schwierig sein)!

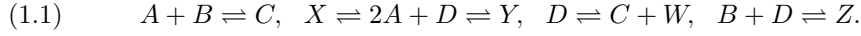
Zuvor schauen wir uns ein Beispiel an:

¹¹Dies wird im folgenden Beweis beim Wechsel zwischen $k_{y \rightarrow y'}$, $\tilde{k}_{y \rightarrow y'}$, $\tilde{\tilde{k}}_{y \rightarrow y'}$ verwendet.

BSP. 6.2 (Ein Beispiel zur Injektivitätseigenschaft)

(aus: Craciun & Feinberg, Siam Journal on Applied Mathematics, Vol. 65, Issue 5, 2005)

System von Reaktionen:



zugehöriges Differentialgleichungs-System:

$$(1.4) \quad \begin{aligned} c_A^f &= c_A + k_{A+B \rightarrow C} c_A c_B - k_{C \rightarrow A+B} c_C + 2k_{2A+D \rightarrow X} c_A^2 c_D \\ &\quad - 2k_{X \rightarrow 2A+D} c_X + 2k_{2A+D \rightarrow Y} c_A^2 c_D - 2k_{Y \rightarrow 2A+D} c_Y, \\ c_B^f &= c_B + k_{A+B \rightarrow C} c_A c_B - k_{C \rightarrow A+B} c_C - k_{Z \rightarrow B+D} c_Z \\ &\quad + k_{B+D \rightarrow Z} c_B c_D, \\ c_C^f &= c_C - k_{A+B \rightarrow C} c_A c_B + k_{C \rightarrow A+B} c_C - k_{D \rightarrow C+W} c_D \\ &\quad + k_{C+W \rightarrow D} c_C c_W, \\ c_D^f &= c_D - k_{X \rightarrow 2A+D} c_X + k_{2A+D \rightarrow X} c_A^2 c_D - k_{Y \rightarrow 2A+D} c_Y \\ &\quad + k_{2A+D \rightarrow Y} c_A^2 c_D + k_{D \rightarrow C+W} c_D - k_{C+W \rightarrow D} c_C c_W \\ &\quad + k_{B+D \rightarrow Z} c_B c_D - k_{Z \rightarrow B+D} c_Z, \\ c_W^f &= c_W - k_{D \rightarrow C+W} c_D + k_{C+W \rightarrow D} c_C c_W, \\ c_X^f &= c_X + k_{X \rightarrow 2A+D} c_X - k_{2A+D \rightarrow X} c_A^2 c_D, \\ c_Y^f &= c_Y - k_{2A+D \rightarrow Y} c_A^2 c_D + k_{Y \rightarrow 2A+D} c_Y, \\ c_Z^f &= c_Z - k_{B+D \rightarrow Z} c_B c_D + k_{Z \rightarrow B+D} c_Z. \end{aligned}$$

$$(1.5) \quad \begin{aligned} &\det \left(\frac{\partial f(c,k)}{\partial c} \right) \\ &= 10k_{C \rightarrow A+B} k_{D \rightarrow C+W} k_{2A+D \rightarrow X} c_A c_D^2 k_W \rightarrow 0 k_{B+D \rightarrow Z} k_X \rightarrow 0 k_Y \rightarrow 0 k_Z \rightarrow 0 \\ &\quad + 4k_{C \rightarrow A+B} k_{D \rightarrow 0} k_{2A+D \rightarrow X} c_A c_D^2 k_W \rightarrow 0 k_{B+D \rightarrow Z} k_X \rightarrow 0 k_Y \rightarrow 2A+D k_Z \rightarrow 0 \\ &\quad + 4k_{C \rightarrow A+B} k_{D \rightarrow 0} k_{2A+D \rightarrow Y} c_A c_D k_W \rightarrow 0 k_{B \rightarrow 0} k_X \rightarrow 0 k_Y \rightarrow 0 k_Z \rightarrow 0 \\ &\quad + k_{C \rightarrow A+B} k_{2A+D \rightarrow X} c_A^2 k_A \rightarrow 0 k_W \rightarrow 0 k_{B+D \rightarrow Z} c_D k_X \rightarrow 0 k_Y \rightarrow 2A+D k_Z \rightarrow 0 \\ &\quad + 4k_{C \rightarrow A+B} k_{D \rightarrow 0} k_{2A+D \rightarrow Y} c_A c_D k_W \rightarrow 0 k_{B \rightarrow 0} k_X \rightarrow 2A+D k_Y \rightarrow 0 k_Z \rightarrow 0 \\ &\quad + 6k_{C \rightarrow A+B} k_{D \rightarrow C+W} k_{2A+D \rightarrow Y} c_A c_D k_W \rightarrow 0 k_{B \rightarrow 0} k_X \rightarrow 2A+D k_Y \rightarrow 0 k_Z \rightarrow B+D \\ &\quad + 9k_{C \rightarrow 0} k_{2A+D \rightarrow Y} c_A^2 c_D k_{A+B \rightarrow C} k_{C+W \rightarrow D} c_C k_{B+D \rightarrow Z} c_B k_Z \rightarrow 0 k_X \rightarrow 0 k_Y \rightarrow 0 \\ &\quad + 9k_{C \rightarrow 0} k_{2A+D \rightarrow Y} c_A^2 c_D k_{A+B \rightarrow C} k_{C+W \rightarrow D} c_C k_{B+D \rightarrow Z} c_B k_Z \rightarrow 0 k_X \rightarrow 2A+D k_Y \rightarrow 0 \\ &\quad + \dots \end{aligned}$$

Wir listen nun nochmal sämtliche Koeffizienten dieses polynomiellen Ausdrucks auf:

TABLE 1.2

The list of all nonzero coefficients in the expansion of the determinant of the Jacobian of the function $c \rightarrow p(c, k)$ for the reaction network (1.1). Note that they are all positive.

10	4	4	1	4	6	9	9	4	4	4	1	4	1	4	4	4	4	9	4	4
1	4	4	1	1	4	4	1	1	1	4	4	4	4	4	4	6	4	4	4	4
1	1	4	1	1	4	1	1	1	4	4	1	1	15	4	1	4	4	4	1	1
9	1	4	9	4	4	4	1	1	4	15	4	1	9	1	1	1	1	1	1	1
3	3	3	4	1	4	4	4	1	1	4	4	9	1	1	4	4	4	4	15	1
1	4	4	1	1	4	1	6	4	4	4	4	1	1	4	4	4	4	10	1	4
4	4	4	4	6	1	1	4	4	4	6	4	2	1	2	1	1	1	4	10	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	3	1	3	1	3	1	1	4
4	4	1	1	1	1	1	4	4	1	1	6	4	4	1	4	1	1	9	1	1
1	4	1	1	1	1	4	1	4	4	4	2	1	10	4	4	4	4	1	4	1
1	1	4	1	1	1	1	4	1	4	2	1	1	6	4	4	4	15	1	1	6
2	4	1	1	4	4	1	4	1	4	4	1	4	4	4	4	1	4	1	1	2
4	4	4	4	4	4	4	1	4	4	1	1	1	1	4	4	1	4	1	1	1
1	4	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	3	1	1	1	1	3	1	1	1	1	4	4	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	4	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	4	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Wir machen die überraschende Beobachtung: *Alle* Koeffizienten sind nicht-negativ! (Ist das Zufall?)
 Es ist offensichtlich: Falls

$$\text{alle Koeffizienten des Polynoms sind } \geq 0 \text{ und mindestens einer ist } > 0 \tag{6.2}$$

so ist, da $c_j > 0, k_j > 0$,

$$p(c, k) = \det \frac{\partial F}{\partial c}(c, k) > 0,$$

insbesondere $\neq 0$, und somit das Kriterium (2) erfüllt!

Um zu klären, ob/wann das Kriterium (6.2) erfüllt ist, muss eine genaue Charakterisierung der Koeffizienten des Polynoms $p(c, k) = \det \frac{\partial}{\partial c} f(c, k)$ erfolgen:

Satz 6.4 *Alle Koeffizienten des Polynoms $p(c, k) = \det \frac{\partial F}{\partial c}(c, k)$ haben die Form:*

$$\left. \begin{aligned} &\det[y_1, \dots, y_N] \cdot \det[y_1 - y_1', \dots, y_N - y_N'] \\ &\text{wobei } (y_1, y_1'), \dots, (y_N, y_N') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o; \end{aligned} \right\} \tag{6.3}$$

umgekehrt kommen alle Terme der Form (6.3) als Koeffizient in $p(c, k)$ vor.

Der Nutzen dieses Satzes ist: Die Terme (6.3) lassen sich *per Computer* berechnen und überprüfen, ob $>$ bzw. ≥ 0 ! Diese Berechnung ist sogar leicht parallelisierbar!

Beweis des Satzes:

Wissen:¹²
$$\frac{\partial F}{\partial c}(c, k) \gamma = \sum_{(y, y') \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} \sum_{j=1}^N \frac{\gamma_j}{c_j} \overbrace{y \cdot e_j}^{=y_j} (y - y')$$

¹²Die y, y' in der Summe haben nichts mit den y_1, \dots, y_N aus dem Theorem zu tun

Indem wir nacheinander $\gamma := e_1, e_2, \dots, e_N$ einsetzen, bekommen wir (in der inneren Summe bleibt immer nur ein Summand übrig):

$$p(c, k) = \det \frac{\partial F}{\partial c_1}, \dots, \frac{\partial F}{\partial c_N} = \det \left(\sum_{(y, y')} \tilde{k}_{(y \rightarrow y')} \frac{y \cdot e_1}{c_1} (y - y'), \dots, \sum_{(y, y')} \tilde{k}_{(y \rightarrow y')} \frac{y \cdot e_N}{c_N} (y - y') \right)$$

Wir multiplizieren das Polynom mit $\prod_{i=1}^N c_i$ durch; dies hat keinen Einfluss auf die Koeffizienten des Polynoms. Wir erhalten, die Multilinearität der Determinante ausnutzend:

$$\underbrace{p(c, k) \cdot \prod_{i=1}^N c_i}_{\text{Skalar}} = \det \left(\sum_{(y, y')} \underbrace{\tilde{k}_{y \rightarrow y'} y \cdot c_1}_{\text{Vektor}} (y - y'), \dots, \sum_{(y, y')} \tilde{k}_{y \rightarrow y'} y \cdot \underbrace{e_N}_{\text{Vektor}} (y - y') \right).$$

Erneut die Multilinearität der Determinante ausnutzend (alle Summen herausziehen) ergibt eine riesige Summe. Solche Summanden, bei denen die N Spaltenvektoren $y - y'$ linear abhängig sind, führen zu Null-Termen, d.h. obige Summe kann geschrieben werden als

$$\sum_{\substack{M \subset \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \\ |M|=N}} \sum_{\sigma \in S_M} \det \left(\tilde{k}_{y_{\sigma(1)} \rightarrow y'_{\sigma(1)}} y_{\sigma(1)} \cdot e_1 (y_{\sigma(1)} - y'_{\sigma(1)}), \dots, \tilde{k}_{y_{\sigma(N)} \rightarrow y'_{\sigma(N)}} y_{\sigma(N)} \cdot e_N (y_{\sigma(N)} - y'_{\sigma(N)}) \right).$$

Dabei sei S_M die Menge der bijektiven Abbildungen von $\{1, \dots, N\}$ nach M .

Wir ziehen alle Skalare heraus und erhalten

$$\sum_{\substack{M \subset \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \\ |M|=N}} \sum_{\sigma \in S_M} \tilde{k}_{y_{\sigma(1)} \rightarrow y'_{\sigma(1)}} \cdot \dots \cdot \tilde{k}_{y_{\sigma(N)} \rightarrow y'_{\sigma(N)}} \cdot y_{\sigma(1)}^1 \cdot \dots \cdot y_{\sigma(N)}^N \cdot \det (y_{\sigma(1)} - y'_{\sigma(1)}, \dots, y_{\sigma(N)} - y'_{\sigma(N)}),$$

dabei sind mit y_i^j die Komponenten des Vektors y_i bezeichnet. Wir sortieren die Spalten der Determinante um:

$$\sum_{\substack{M \subset \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \\ |M|=N}} \left(\prod_{i \in M} \tilde{k}_{y_i \rightarrow y'_i} \cdot \underbrace{\sum_{\sigma \in S_M} y_{\sigma(1)}^1 \cdot \dots \cdot y_{\sigma(N)}^N \cdot \text{sgn}(\sigma) \cdot \det (y_{\tau(1)} - y'_{\tau(1)}, \dots, y_{\tau(N)} - y'_{\tau(N)})}_{(*)} \right)$$

Dabei soll $\tau : \{1, \dots, N\} \rightarrow M$ eine Umordnung der N Indizes $\{\sigma(1), \dots, \sigma(N)\} = M$ in eine feste, z.B. in aufsteigende Reihenfolge, $\tau(1) < \tau(2) < \dots < \tau(N)$ sein; also: τ hängt nur von M ab und darüber hinaus nicht von σ .

Mit der Leibniz-Formel für Determinanten ('rückwärts' angewandt) für (*) bekommen wir

$$\sum_{\substack{M \subset \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \\ |M|=N}} \left(\prod_{i \in M} \tilde{k}_{y_i \rightarrow y'_i} \cdot \underbrace{\det (y_{\tau(1)}, \dots, y_{\tau(N)}) \cdot \det (y_{\tau(1)} - y'_{\tau(1)}, \dots, y_{\tau(N)} - y'_{\tau(N)})}_{\text{gesuchter Koeffizient}} \right)$$

wobei $\tilde{k}_{y_i \rightarrow y'_i} = k_{y_i \rightarrow y'_i} \cdot \prod_{j=1}^N c_j \cdot y_i^j$ □

Wir haben bisher gezeigt:

- 1) $p(c, k) := \det \frac{\delta f}{\delta c}(c, k) \neq 0 \forall c, k \Leftrightarrow$ RNW hat nicht das Potenzial zu multiplen GG.
- 2) Alle Koeffizienten des Polynoms $(c, k) \rightarrow p(c, k)$ haben die Form

$$T := \det[y_1, \dots, y_N] \cdot \det[y_1 - y'_1, \dots, y_N - y'_N],$$

wobei $(y_1, y'_1), \dots, (y_N, y'_N)$ N paarweise verschiedene Reaktionen aus $\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o$ sind, und alle Terme der Form T kommen in $p(c, k)$ als Koeffizienten vor.

Wir haben also hinreichendes Kriterium

$$\begin{cases} \det[\dots] \det[\dots] \geq 0 & \text{für alle Tupel } (y_1, y'_1), \dots, (y_N, y'_N) \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \text{ (\# 1)} \\ \det[\dots] \det[\dots] > 0 & \text{für ein Tupel } (y_1, y'_1), \dots, (y_N, y'_N) \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o \text{ (\# 2)} \end{cases} \quad (6.4)$$

dafür, dass das RNW nicht das Potenzial zu multiplen GG hat.

Dieses Kriterium (6.4) ist sogar *notwendig*: Beweisidee:

Angenommen, einer der Koeffizienten (6.4) wäre < 0 . Dann könnte man $c \in \mathbb{R}_+^N$, $k \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}^t \cap \mathcal{R}^o|}$ so konstruieren, dass $p(c, k) < 0$.

Eine andere Wahl von c, k liefert jedoch $p(c, k) > 0$. Aus Gründen der Stetigkeit gibt es dann c, k mit $p(c, k) = 0$. \square

Die Bedingung (#1) kann vom Computer überprüft werden (parallelisierbar).

trotzdem: Rechenaufwand!

Alternativ dazu: Graphentheorie, siehe folgendes Kapitel!

6.2 Der SR-(Spezies-Reaktions-) Graph eines reaktiven Netzwerkes

Anders als bei der defekt-basierten Netzwerk-Theorie konstruieren wir nun (ungerichtete) *bipartite* Graphen. Ein Graph heißt *bipartit*, wenn seine Knotenmenge sich aufteilt in zwei disjunkte Teilmengen derart, dass jede Kante als Endpunkte einen Knoten aus der einen und einen Knoten aus der anderen Knotenteilmenge hat.

Definition 6.5 (Spezies-Reaktions-(SR-)Graph)

Der SR-Graph eines RNW sei wie folgt definiert:

Knotenmenge: Für jede Spezies gibt es genau einen Knoten. (S-Knoten).

Für jede reversible echte Reaktion $\in \mathcal{R}^t$ gibt es einen Knoten. (R-Knoten).

Für jede nicht-reversible echte Reaktion $\in \mathcal{R}^t$ gibt es einen Knoten. (R-Knoten).

Kantenmenge: Jede Kante verbindet einen S- mit einem R-Knoten („bipartiter Graph“).

S-Knoten s und R-Knoten $y \rightarrow y'$ sind genau dann durch eine Kante verbunden, wenn $s \in \text{supp } y \cup \text{supp } y'$. (Falls $s \in \text{supp } y \cap \text{supp } y'$, so werden der Knoten s und der Knoten $y \rightarrow y'$ durch zwei Kanten verbunden.)

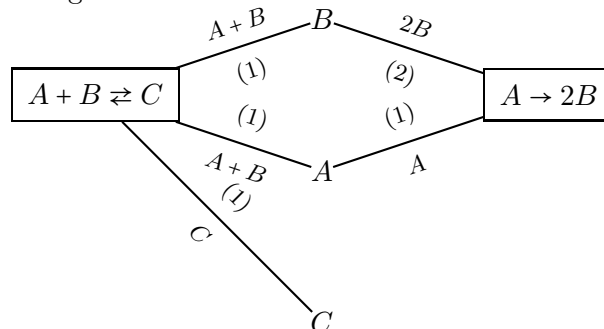
Falls $s \in \text{supp } y$, so wird die Kante mit „ y “ gekennzeichnet, andernfalls mit „ y' “. (Falls $s \in \text{supp } y \cap \text{supp } y'$, so gibt es ja zwei Kanten zwischen s und $y \rightarrow y'$; eine wird mit „ y “, die andere mit „ y' “ gekennzeichnet.)

BSP. 6.3

Chemische Reaktionen:



zugehöriger SR-Graph (die eingeklammerten Zahlen an den Kanten werden später erläutert):



Definition 6.6

- Hat ein R-Knoten zwei gleichbezeichnete Kanten, so heißt das Kanten-Paar C-Paar (Komplex-Paar). (Im Bsp.: die Kanten „A+B“)
- Ein Zyklus mit gerader Anzahl von C-Paaren heißt e-Zyklus („even“), ein Zyklus mit ungerader Anzahl von C-Paaren heißt o-Zyklus („odd“). (Der (einzige) Zyklus im obigen Beispiel ist o-Zyklus.)
- Der stöchiometrische Koeffizient einer Kante, die S-Knoten s mit R-Knoten $y \rightarrow y'$ verbindet, ist der stöchiometrische Koeffizient, mit dem Spezies s in y bzw. y' vorkommt. (was ist, wenn in beiden?)
- Abwechselnd multipliziere und dividiere die stöchiometrischen Koeffizienten aller Kanten eines Zyklus. Ist das Ergebnis=1, so heißt der Zyklus s-Zyklus („stöchiometrisch“).
- Eine S-nach-R-Kette ist ein Pfad von einem S- zu einem R-Knoten.
- Zwei Zyklen haben einen S-nach-R-Schnitt, falls ihre gemeinsamen Kanten (=„Schnitt“) eine S-nach-R-Kette oder eine Vereinigung von disjunkten S-nach-R-Ketten bilden.

Im Beispiel: Es gibt nur einen Zyklus. Dieser enthält genau ein c-Paar.

⇒ ist o-Zyklus, nicht e-Zyklus. Es ist $2 : 1 \cdot 1 : 1 = 2 \neq 1$.

⇒ ist kein s-Zyklus.

Nun der zentrale Satz dieses Kapitels:

Satz 6.7 Der SR-Graph eines RNW habe folgende Eigenschaften:

- (i) Jeder Zyklus ist o-Zyklus oder s-Zyklus.
- (ii) Keine zwei e-Zyklen haben eine S-nach-R-Schnitt.

Dann ist jeder der Koeffizienten aus Satz 6.4 nicht-negativ, d.h. das RNW (mit MW-Kinetik) ist injektiv, d.h. es hat nicht die Möglichkeit multipler positiver GG-Zstände.

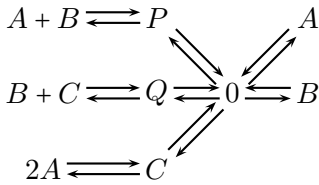
Nutzen: Man spart sich explizite Berechnung von $\det[\dots]$ (Satz 6.4), hat „übersichtliche“ Darstellung, überblickt leichter ob Änderungen am RNW die Injektivität beeinflussen.

Bemerkung 6.8

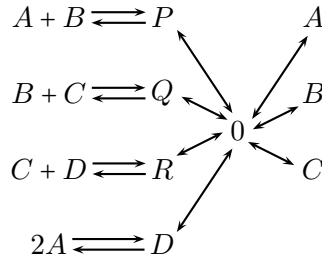
- Bedingung (i) ist z.B. immer erfüllt, wenn alle stöchiometrischen Koeffizienten=1 sind. Zyklen, insbes. e-Zyklen sind 'gefährlich', d.h. können zu Verlust des Ggleichgewichtspunktes führen.
- Bedingung (ii) ist z.B. immer erfüllt, wenn es nur einen oder keinen Zyklus gibt.

Beispiele 6.9

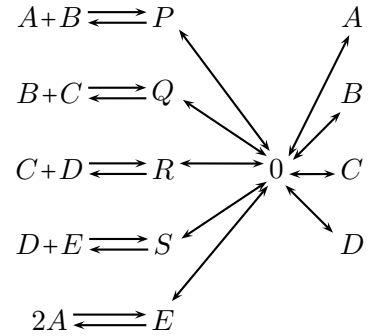
(i)



(ii)



(iii)



Versuch mit den Defekt-Theoremen:

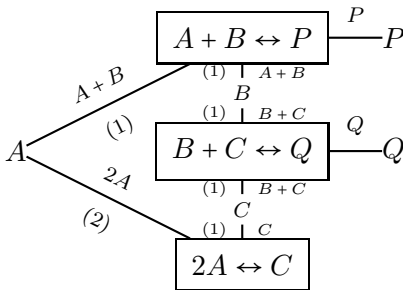
$n = 9, l = 1, s \leq N = 5 \Rightarrow \delta \geq 3$

$n = 12, l = 1, s \leq N = 7 \Rightarrow \delta \geq 4$

$n = 15, l = 1, s \leq N = 9 \Rightarrow \delta \geq 5$

→ Defekt-Theoreme liefern keine Aussage.

SR-Graphen:



nur 1 Zyklus ⇒ (ii) erfüllt
 2 c-Paare ⇒ e-Zyklus, kein s-Zyklus.

⇒ (i) nicht erfüllt

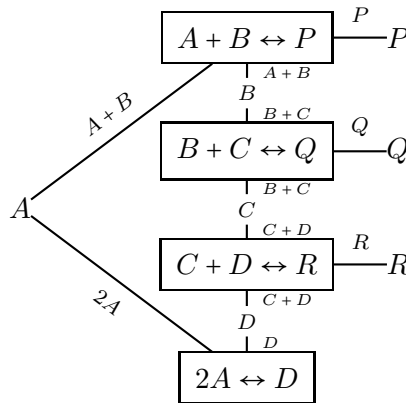
⇒ Satz 6.7 nicht anwendbar

Berechnung der Koeff.

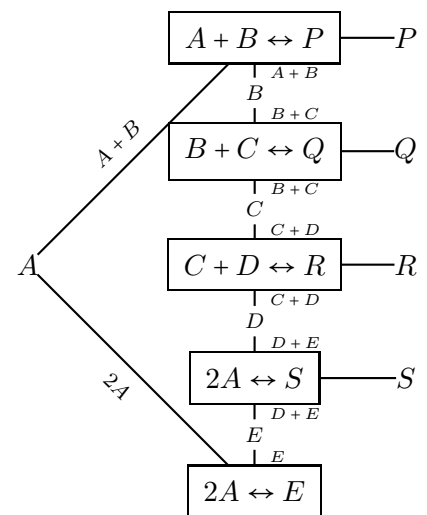
$\det[y_1, \dots, y_N] \cdot \det[y_1 - y'_1, \dots, y_N - y'_N]$ ergibt (Satz 6.4) einen neg. Koeffizienten

⇒ RNW hat Potenzial zu multiplen GG

(d.h. es gibt Ratenkoeff. $K \in \mathbb{R}_+^{|\mathcal{R}|}$, so dass es mehrere GG's gibt)

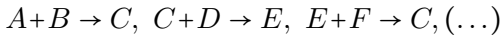


nur 1 Zykl. ⇒ (ii) erfüllt
 3 c-Paare im Zykl. ⇒ o-Zykl.
 ⇒ (i) erfüllt
 ⇒ (Satz 6.7) RNW injektiv
 keine mehrf. GG-Punkte



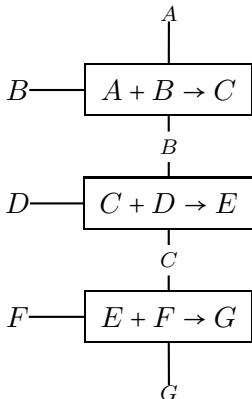
(ii) erfüllt
 4 c-Paare im Zykl.
 ⇒ e-Zyklus, nicht s-Zyklus
 ⇒ (i) nicht erfüllt
 Satz 6.4 liefert: Potenzial zu mehrf. GG

BSP. 6.4 (Lineare Abbaukette eines Schadstoffs)



(A Schadstoff, z.B. Perchlorethen C_2Cl_4 , C =Trichlorethen HC_2Cl_3 , $E = H_2C_2Cl_2, \dots$;

Nebenprodukte sind aus den chemischen Reaktionsgleichungen herausgestrichen, da sie als nicht wichtig erachtet werden)



Keine Zyklen \Rightarrow (i) und (ii) erfüllt \Rightarrow RNW injektiv

Berweisskizze/-Idee zu Satz 6.7:

Es soll gezeigt werden, dass

$$\underbrace{\det[y_1, \dots, y_N] \cdot \det[y_1 - y'_1, \dots, y_N - y'_N]}_{=:T} \geq 0 \quad \text{für alle Tupel } (y_1, y'_1), \dots, (y_N, y'_N) \in \mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o$$

sofern die graphentheoretischen Bedingungen aus Satz 6.7 erfüllt sind.

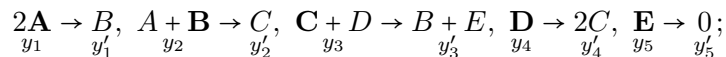
1. Schritt:

Sei das Tupel $(y_1, y'_1), \dots, (y_N, y'_N)$ aus $\mathcal{R}^t \cup \mathcal{R}^o$ 'fest' gewählt.

O.E. betrachte nur solche Tupel mit $T \neq 0$. O.E. können wir jedem Komplex $y_i, i = 1, \dots, N$ eine Spezies $i \in \mathbb{R}^N$ bijektiv zuordnen, so dass $i \in \text{supp } y_i$, d.h. $y_{ii} \neq 0$ (ggf. Ummummerierung der Komplexe oder Spezies)

BSP. 6.5

gegeben ein RNW mit $N = 5$ Spezies, ausgewählt die 5 Reaktionen:



man identifiziert $A \hat{=} e_1, B \hat{=} e_2, \dots$

hier ist: $i \in \text{supp } y_i$ (siehe fett hervorgehobene Spezies)

Falls dies nicht geht, d. h. es keine Permutation $\sigma \in S_N$ gibt, so dass $y_{i,\sigma(i)} \neq 0 \forall i = 1, \dots, N$, so wäre $\det[y_1, \dots, y_N] = 0$ (Widerspruch).

2. Schritt:

„Entwickle“ jedes y_i, y'_i nach der Standardbasis $y_i = \sum_{k \in \text{supp } y} y_{ik} e_k$ und somit $y_i - y'_i$ als

$$y_i - y'_i = \sum_{k \in \text{supp } y_i} y_{ik} e_k - \sum_{k \in \text{supp } y'_i} y'_{ik} e_k$$

Mit der Multilinearität der Determinante können wir $\det[y_1 - y'_1, \dots, y_N - y'_N]$ entwickeln als riesige Summe von Termen der Form

$$\det(\alpha_{1,k_1} e_{k_1}, \dots, \alpha_{N,k_N} e_{k_N})$$

mit

$$\alpha_{i,k_i} = \begin{cases} y_{i,k_i}, & \text{falls } k_i \in \text{supp}(y_i) \setminus \text{supp}(y'_i) \\ -y_{i,k_i}, & \text{falls } k_i \in \text{supp}(y'_i) \setminus \text{supp}(y_i) \\ y_{i,k_i} \text{ od. } -y'_{i,k_i}, & \text{falls } k_i \in \text{supp}(y_i) \cap \text{supp}(y'_i) \end{cases}$$

(analog für $\det[y_1, \dots, y'_N]$): Einer der Summanden ist immer $\det(\underbrace{y_{11}e_1}_{>0}, \dots, \underbrace{y_{NN}e_N}_{>0}) =: \Delta > 0$ wegen Schritt 1

$\tilde{\alpha}_{i,K_i} = y_{i,K_i}$, falls $K_i \in \text{supp}(y_i)$, sonst $\tilde{\alpha}_{i,K_i} = 0$

Im Bsp. 6.5:

$$\begin{aligned} \det[y_1 - y'_1, \dots, y_5 - y'_5] &= \det(2e_1 - e_2, e_1 + e_2 - e_3, e_3 + e_4 - e_2 - e_5, e_4 - 2e_3, e_5) \\ &= \underbrace{\det(2e_1, e_2, e_3, e_4, e_5)}_{=\Delta > 0} + \det(-e_2, e_1, e_3, e_4, e_5) + \det(2e_1, -e_3, -e_2, e_4, e_5) \\ &\quad + \det(2e_1, e_2, e_4, -2e_3, e_5) - \det(-e_2, e_1, e_4, -2e_3, e_5) \end{aligned}$$

(Alle hier nicht aufgeführten Terme sind = 0 wegen linearer Abhängigkeit.) Ziel ist nun zu zeigen: Jeder der Summanden ist nicht-negativ, falls die graphentheoretischen Bedingungen (i) und (ii) erfüllt sind.

Dazu: Führe bzgl. eines (festen) N-Tupels von Reaktionen den *OSR (oriented species-reaction-) Graph* ein:

Nehme SR-Graphen, lasse alle R-Knoten weg, die nicht in $y_1 \rightarrow y'_1, \dots, y_N \rightarrow y'_N$ vorkommen, lasse die zugehörigen Kanten weg.

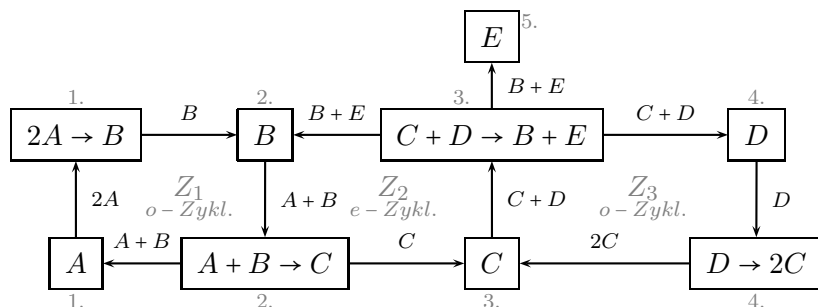
Versehe jede verbleibende Kante mit einer Richtung:

$$e_i \longrightarrow \boxed{y_j \rightarrow y'_j}, \text{ falls } i = j,$$

$$e_j \longleftarrow \boxed{y_j \rightarrow y'_j} \text{ sonst.}$$

Der OSR-Graph ist also ein orientierter Subgraph des SR-Graphen. Die Begriffe o-,e-,s-Zyklus lassen sich in offensichtlicher Weise auf OSR-Graphen übertragen.

Im Beispiel 6.5:



Lemma 6.10 (ohne Beweis)

Es gibt eine Bijektion zwischen der Menge der Terme $\neq 0$ in der Entwicklung von $\det[y_1 - y'_1, \dots, y_N - y'_N]$

von S. 68 und der Menge \mathcal{Z} , wobei $\mathcal{Z} = \{Z | Z \text{ ist gerichteter Zyklus oder Vereinigung von disjunkten gerichteten Zyklen im OSR-Graph (ggf. leer)}\}$.

In Bsp. (6.5):

Term in T	Z im Graphen	VZ des Terms	Typ von Z
$0 < \Delta = \det(2e_1, e_2, e_3, e_4, e_5)$	\emptyset	> 0	
$\det(-e_2, e_1, e_3, e_4, e_5)$	$Z_1 (A, B)$	> 0	o-Zyklus
$\det(2e_1, -e_3, -e_2, e_4, e_5)$	$Z_2 (B, C)$	< 0	e-Zyklus
$\det(2e_1, e_2, e_4, -2e_3, e_5)$	$Z_3 (C, D)$	> 0	o-Zyklus
$\det(-e_2, e_1, e_4, -2e_3, e_5)$	$Z_1 \cup Z_3 (A, B, C, D)$	> 0	o-Z. \cup o-Z.

Hintergrund:

Betrachte $\Delta = \det(y_{11}e_1, \dots, y_{NN}e_N) > 0$. Für eine Kante $\boxed{y_i \rightarrow y'_i} \rightarrow e_K$ im OSR-Graph führe Ersetzung von $y_{ii}e_i$ durch $y_{ik}e_k$ durch \rightarrow neue det ist null. Führt man aber *alle* Ersetzungen diese Art, die *allen* Kanten $\boxed{y_i \rightarrow y'_i} \rightarrow e_k$ eines gesamten Zyklusses des OSR-Graphen entsprechen, so erhält man einen der nicht-null-Terme der Tabelle. Ob die Anzahl dieser Ersetzungen gerade oder ungerade ist (e- oder o-Zyklus), hat Einfluss auf das Vorzeichen des Terms.

4. Schritt:

Interpretation/Übertragen dieser graphentheoretischen Beschreibung vom OSR-Graph auf den SR-Graph liefert den Satz 6.7.

Details siehe: Craciun & Feinberg 2006

Denkbare Erweiterungen der hier dargestellten Theorie:

- Biochemie, biologische Zellen als 'Reaktor', also Darstellung des Metabolismus (Stoffwechsel) einer Zelle als RNW (Enzymreaktionen); die Anzahl der relevanten Reaktionen geht in die Hunderte
- Räumlich heterogene Verteilungen der Spezies im Reaktor,
⇒ $c_i(t, x)$ statt $c_i(t)$, Transporteffekte (Advektion, Diffusion), System von *partiellen* Differentialgleichungen statt gewöhnlichen
(siehe auch meine Habilitationsschrift <http://www1.am.uni-erlangen.de/~kraeutle/habil.pdf>
z.B. für einen Beweis der Existenz einer Lösung des PDE-Systems mit Lyapunov-Technik)

Die Darstellung in dieser Vorlesung / in diesem Skript beruht auf den folgenden Arbeiten:

Literatur

- [1] F. Horn, R. Jackson, General mass action kinetics, Arch. Rational Mech. Anal. 47, 81-116, 1972.
- [2] M. Feinberg, Complex balancing in general kinetic systems, Arch. Rational Mech. Anal. 49, 187-194, 1972.
- [3] M. Feinberg, F.J.M. Horn, Chemical mechanism structure and the coincidence of the stoichiometric and kinetic subspaces, Arch. Rational Mech. Anal. 66, 85-97, 1977.
- [4] M. Feinberg, Chemical reaction network structure and the stability of complex isothermal reactors – I. The deficiency zero and deficiency one theorems, Chemical Engineering Science 42, 2229-2268, 1987.
- [5] M. Feinberg, The existence and uniqueness of steady states for a class of chemical reaction networks, Arch. Rational Mech. Anal. 132, 311-370, 1995.
- [6] M. Feinberg, Multiple steady states for chemical reaction networks of deficiency one, Arch. Rational Mech. Anal. 132, 371-406, 1995.
- [7] G. Craciun, M. Feinberg, Multiple equilibria in complex chemical reaction networks: I. the injectivity property, SIAM J. Appl. Math. 65, 1526-1546, 2005.
- [8] G. Craciun, M. Feinberg, Multiple equilibria in complex chemical reaction networks: II. The species-reaction graph, SIAM J. Appl. Math. 66, 1321-1338, 2006.
- [9] S. Pinchuk, A counterexample to the strong Jacobian conjecture, Math. Z. 217, 1-4, 1994.
- [10] P. Hartman, Ordinary differential equations, John Wiley & Sons, 1964.
- [11] E. Coddington, N. Levinson, Theory of ordinary differential equations, McGraw-Hill Book Company, 1955.
- [12] C. Geiger, C. Kanzow, Theorie und Numerik restringierter Optimierungsaufgaben, Springer, 2002.
- [13] H. Heuser, Lehrbuch der Analysis, Band 2, Teubner, mehrere Auflagen, ab 1981.
- [14] S. Kräutle, General multi-species reactive transport problems in porous media: Efficient numerical approaches and existence of global solutions, Habilitationsschrift, Universität Erlangen, 2008, <http://www1.am.uni-erlangen.de/~kraeutle/habil.pdf>

Die Arbeiten 1.-6. gehören zum ersten Teil, also der 'klassischen' Feinberg-Theorie, die Arbeiten 7. und 8. zum zweiten Teil. Arbeit [4] gibt eine leicht verständliche Übersicht, die als Einstieg in die klassische Theorie gut geeignet ist, und verzichtet vollständig auf Beweise. Beweise des Teil (i) des Defekt-0-Theorems findet man in [2]; Beweise des Defekt-1-Theorems (inkl. Defekt-0-Theorem) kann man in [5] nachlesen; auch [3, 2, 1] sind dabei hilfreich (in [1] kommt die stöchiometrische Abbildung Y vor; die speziellen Aussagen dort wurden aber nicht für die Vorlesung verwendet). In [10] kann man

u.a. alles zum Thema maximaler Existenzintervalle von ODE-Lösungen nachlesen; in [11] , Kap. 13, geht es um asymptotische Stabilität.

Weiteres Material, u.a. ein Vorlesungsskript von Martin Feinberg aus dem Jahr 1979, findet man auf der Internet-Seite

<http://www.chbmeng.ohio-state.edu/~feinberg/research/>

Siehe außerdem

<http://www.chbmeng.ohio-state.edu/people/feinberg.html>

Dieses Skript im Internet unter

www.mso.math.fau.de/index.php?id=4502