

5. Stochastische Reaktionskinetik und die chemische Mastergleichung

Bisher:



Bei der Modellierung von Reaktions-systemen durch ODEs wird unter anderem angenommen,

- o dass die Populationszahlen so groß sind, dass eine Beschreibung durch eine stetige Funktion $y: \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{R}^d$ Sinn macht (Kontinuumshypothese)
- o dass stochastische (zufällige) Effekte vernachlässigt werden können.

Diese Annahmen sind nicht immer realistisch.

5.1 Stochastische Modellierung

Gegeben: Reaktions-system mit Reaktionskanälen R_1, \dots, R_m der Form



(vgl. 2.5).

Ziel: Modelliere das System nun nicht durch eine ODE, sondern so, dass die diskrete und zufällige Natur berücksichtigt ~~wird~~ wird.

Neue ~~Reaktionsgleichung~~ Funktion: $X(t) = \begin{pmatrix} X_1(t) \\ \vdots \\ X_d(t) \end{pmatrix} \in \mathbb{N}_0^d$

Interpretation: Wenn $X(t) = u = \begin{pmatrix} u_1 \\ \vdots \\ u_d \end{pmatrix} \in \mathbb{N}_0^d$, dann existieren zur Zeit t

- u_1 Teilchen von S_1 und
- u_2 Teilchen von S_2 und
- ...
- u_d Teilchen von S_d .

$X(t)$ ist ein stochastischer Prozess, d.h. $X(t)$ verändert sich zwar nach gewissen Gesetzmäßigkeiten, aber zufällig.

Genauer: Sei $X(t) = n \in \mathbb{N}_0^d$. $X(t)$ bleibt so lange konstant, bis die nächste Reaktion stattfindet und springt dann in einen neuen Zustand:

$$X(t+\tau) = X(t) + \nu_j$$

Dabei ist $t+\tau$ der Reaktionszeitpunkt und $\nu_j \in \mathbb{Z}^d$ der stöchiometrische Vektor des Reaktionskanals.

Der Zeitraum τ bis zur nächsten Reaktion und die Nummer j ~~stochastisch~~ zufällig Längen von Zufall ab. Man kann sie nicht "Vorhersagen" bzw. berechnen, doch man kann entsprechende Wahrscheinlichkeiten angeben.

Für alle $j \in \{1, \dots, m\}$ definieren

$$\beta_j(n) = c_j \binom{n_1}{a_{j1}} \dots \binom{n_d}{a_{jd}}$$

Dabei ist $\binom{k}{j}$ der Binomialkoeffizient

$$\binom{k}{j} = \begin{cases} \frac{k \cdot (k-1) \dots (k-j+1)}{j \cdot (j-1) \dots \cdot 2 \cdot 1} & \text{falls } j > 0 \\ 1 & \text{falls } j = 0 \end{cases}$$

Beispiele:

$R_1: S_1 \xrightarrow{c_1} S_3$	$\beta_1(n) = c_1 \binom{n_1}{1} \binom{n_2}{0} \binom{n_3}{0} = c_1 n_1$
$R_2: S_1 + S_2 \xrightarrow{c_2} S_3$	$\beta_2(n) = c_2 \binom{n_1}{1} \binom{n_2}{1} \binom{n_3}{0} = c_2 n_1 n_2$
$R_3: S_1 + S_1 \xrightarrow{c_3} S_3$	$\beta_3(n) = c_3 \binom{n_1}{2} = c_3 \frac{n_1(n_1-1)}{2}$
$R_4: * \xrightarrow{c_4} S_3$	$\beta_4(n) = c_4$

Vergleiche mit $\alpha_j(y)$ aus 2.5:

$$\alpha_j(y) = c_j \frac{y_1^{a_{j1}}}{a_{j1}!} \frac{y_2^{a_{j2}}}{a_{j2}!} \dots \frac{y_d^{a_{jd}}}{a_{jd}!}$$

Beobachtung: für $j \in \{1, 2, 4\}$ gilt $\beta_j(u) = \alpha_j(u)$, aber

~~$\beta_3(u) = c_3 \frac{u_1(u_1-1)}{2} \neq c_3 \frac{u_1^2}{2} = \alpha_3(u)$~~

Annahme für die Modellierung:

Wenn $X(t) = u \in \mathbb{N}_0^d$, dann gilt für hinreichend kleines h , dass

$\beta_j(u)h \approx$ Wahrscheinlichkeit, dass R_j im Zeitintervall $[t, t+h]$ einmal ausgeführt wird.

Setze $s(u) = \beta_1(u) + \dots + \beta_m(u)$. Man kann zeigen, dass dann

$$e^{-s(u)} \approx \beta_j(u) \cdot \delta$$

für hinreichend kleines $\delta > 0$ die Wahrscheinlichkeit approximiert, dass

- die nächste Reaktion zwischen $t+\tau$ und $t+\tau+\delta$ stattfindet, und
- dass die Reaktion vom Typ R_j ist.

Mit dieser Information kann man das folgende Verfahren zur ~~Simulation~~ Simulation von $X(t)$ herleiten: