

Müller M, Loos D 27.6.2016

Der chemische Differentiator

Eine Anleitung zur Ableitung



Definition und Approximation der Ableitung

Vom Differentialkoeffizienten zum Differenzenkoeffizienten

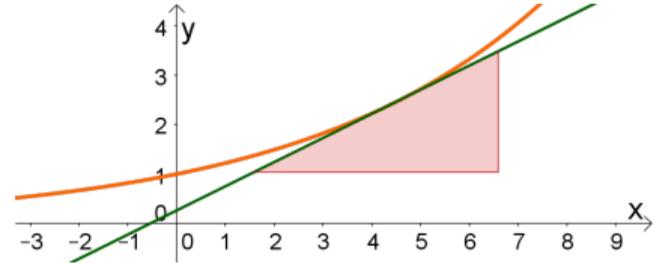
- Allgemein ist die Ableitung einer Funktion $f(x)$ definiert durch:

$$f'(t) := \frac{d}{dt}f(t) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{f(t) - f(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (1)$$

- Für ein hinreichend kleines Δt gilt die Approximation:

$$f'(t) \approx \frac{f(t) - f(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (2)$$

- $f(t)$ ist hierbei ein (Zeit)-Signal und $f(t - \Delta t)$ das um Δt verzögerte Signal



Delay-Line als chemisches Reaktionsnetzwerk

- Für die Berechnung der Ableitung wird ein *zeitverzögertes* Signal benötigt
- Wünschenswert wäre ein chemisches Reaktionsnetzwerk, welches einen solchen *Delay* berechnen würde
- Moles *et. al.* publizierten 2014 eine *chemical delay line*
- Dieses Reaktionsnetzwerk versuchten wir in unser System zu integrieren

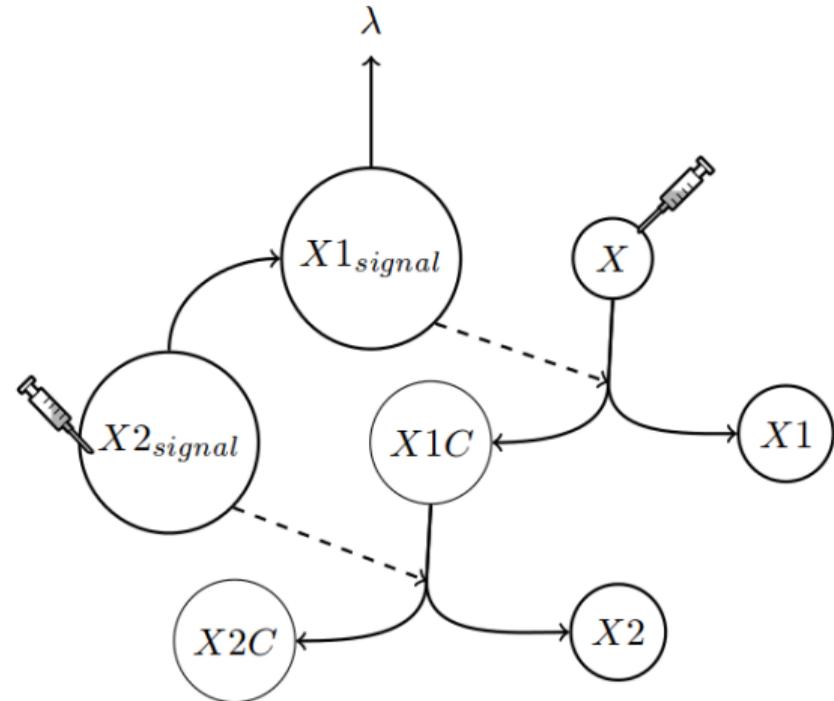
Delay Line as a Chemical Reaction Network, *Moles et.al.*

Delay-Line

Chemisches Reaktionsnetzwerk zur Verzögerung des Eingangssignals

- Voraussetzung: Ein Zyklus, in dem zwei Signale ($X2_{signal}$ und das zu verzögernde Eingangssignal $[X]$) injiziert werden und zwei Spezies vollständig abgebaut werden müssen
- X kann nicht kontinuierlich verzögert werden
- Zyklische Injektionen sind notwendig

Delay Line as a Chemical Reaction Network, Moles J *et. al.*



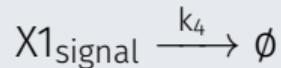
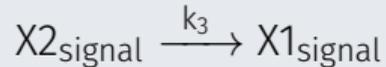
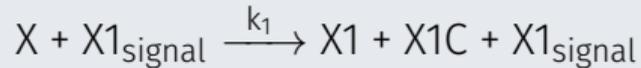
Realisierung der Delay-Line

Reaktionsnetzwerk

Gleichung:

$$[X2] = [X1](t - \Delta t)$$

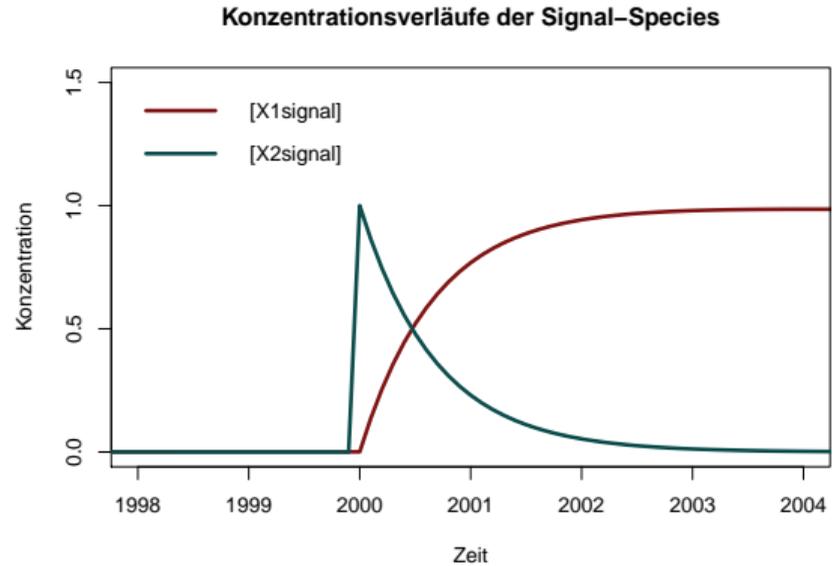
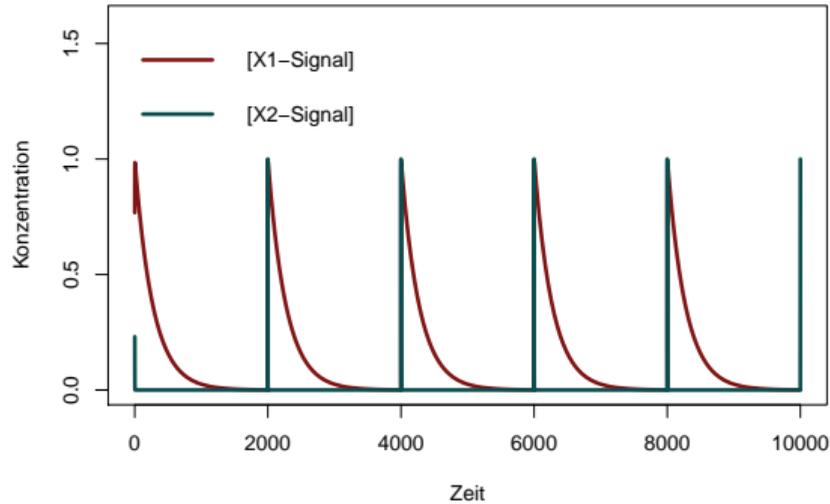
Reaktionen:



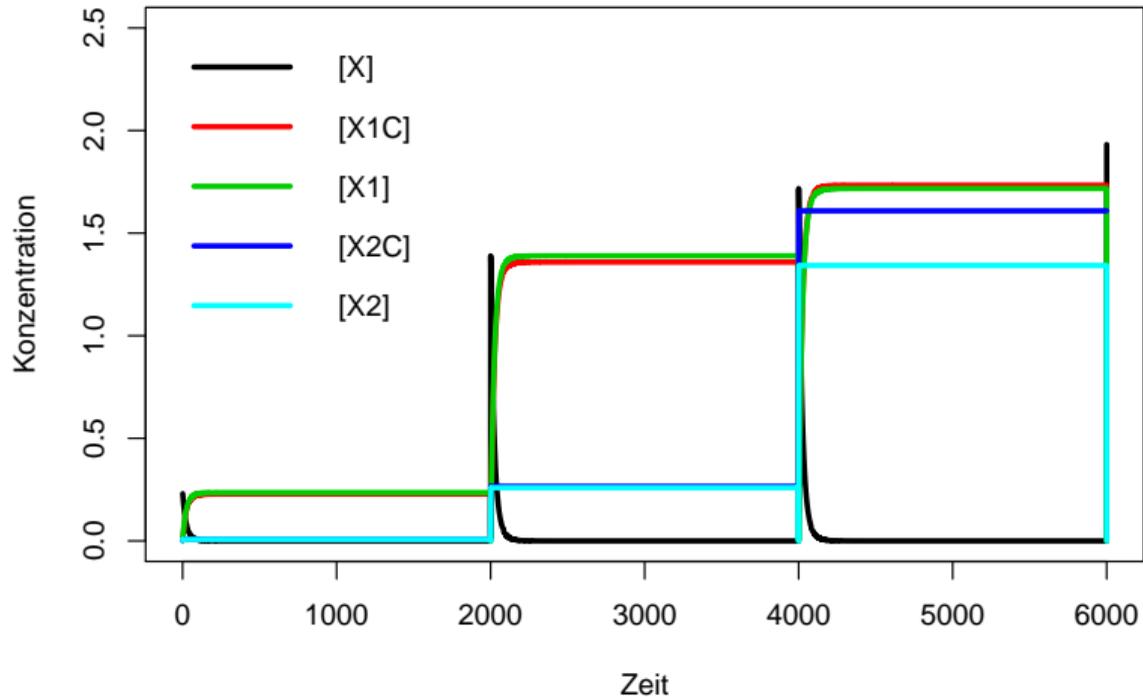
- Experimentelle Bestimmung der k_i .
- Alle 2000 Zeitschritte müssen die folgenden Konzentrationen erreicht bzw. injiziert werden

Spezies	Wert
X	$0.0 \leq f(t) \leq 1.0$
X1	0
X2	0
X2 _{signal}	1

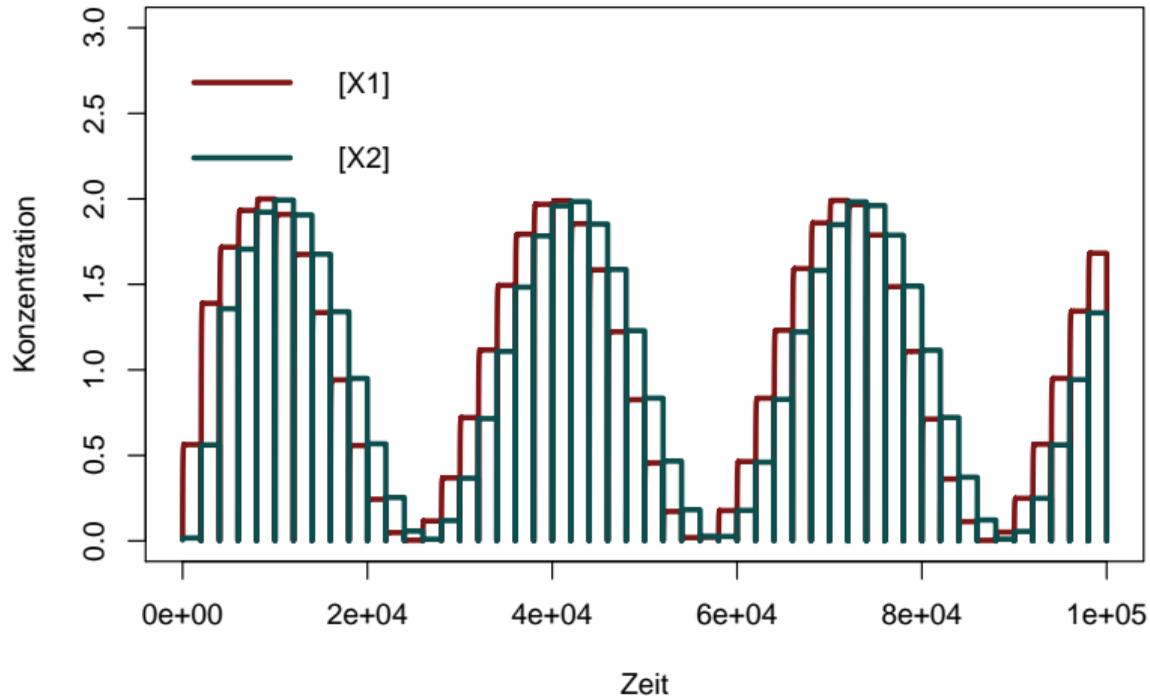
Simulation der Zwischenspecies



Simulation: Weiterer Überblick



Simulation: Delay einer Sinusfunktion



Fazit: Delay-Line

Ein physikalischer Delay ist effizienter

Wir haben uns aus folgenden Gründen gegen die chemische Delay-Line entschieden:

- Keine exakte Methode
- Kann keine kontinuierliche Funktion durchgehend verzögern, erfordert Injektionen
- Signal muss abgetastet werden
- Stattdessen Tropf/HPLC zur Verzögerung



Phys. Delay - babykindundmeer.de

Chemische nicht negative Subtraktion \simeq

Man kann nicht -7 Moleküle haben

- Es können *keine* negativen Konzentrationen im Reagenzglas realisiert werden
- Deswegen ist die normale Subtraktion nicht möglich
- Die *nicht negative* Subtraktion \simeq ist allerdings realisierbar:

Definition

Sei \simeq die *nicht negative* Variante der Subtraktion:

$$a \simeq b := \begin{cases} a - b & a - b \geq 0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Nicht negative Subtraktion als Reaktionsnetzwerk

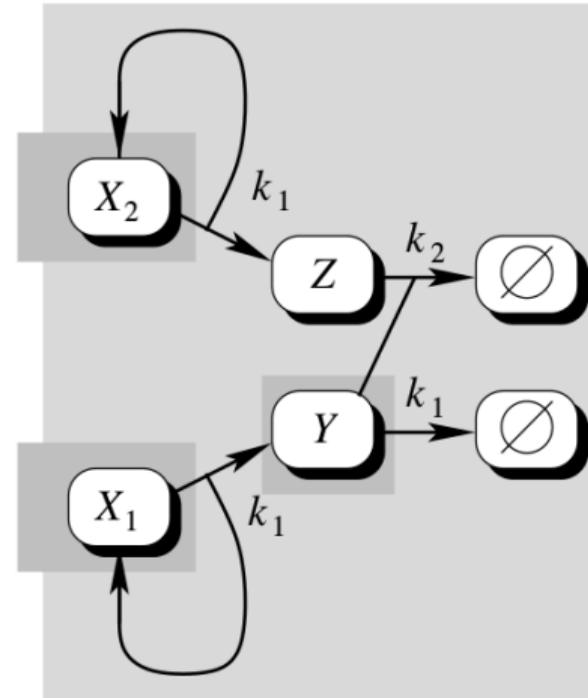
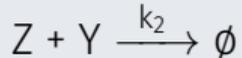
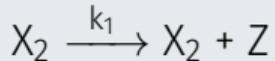
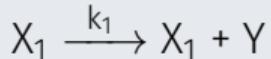
Die nicht negative Subtraktion wird realisiert durch:

Reaktionsnetzwerk

Gleichung:

$$[Y] = [X_1] \simeq [X_2]$$

Reaktionen:



Computer der Natur, Hinze T

Division als Reaktionsnetzwerk

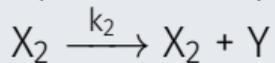
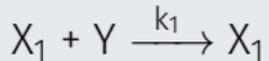
Die Division wird realisiert durch:

Reaktionsnetzwerk

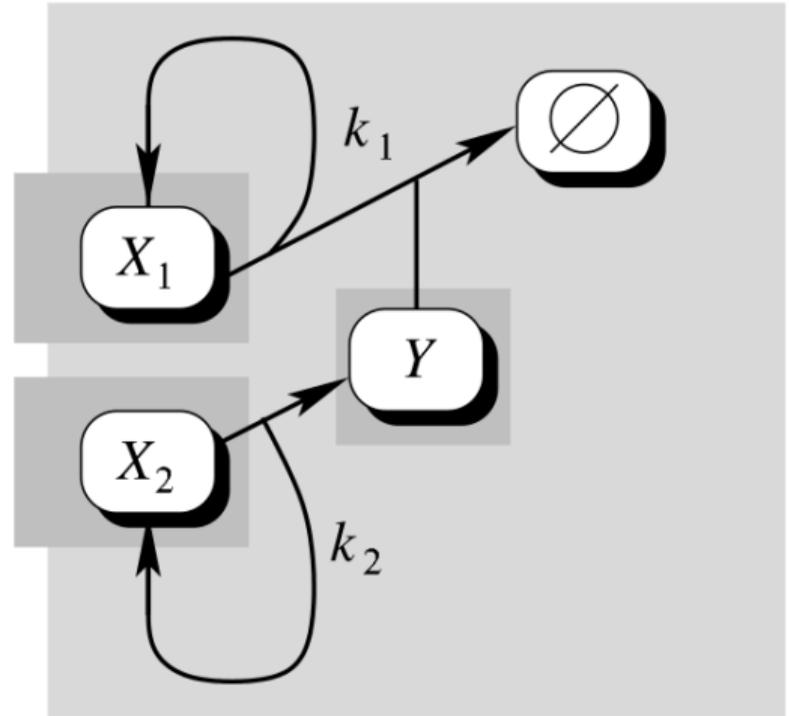
Gleichung:

$$[Y] = \frac{[X_2]}{[X_1]}$$

Reaktionen:

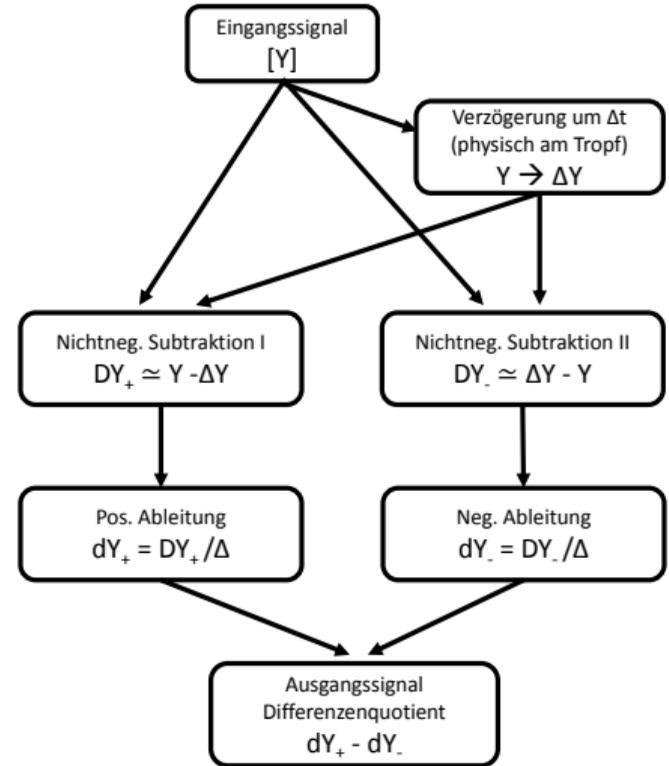


Computer der Natur, *Hinze T*



Pipeline

- 12 Reaktionen
- 11 Species
- Geschwindigkeitskonstanten
 $k_i = 100 \frac{1}{s}$
- Delay $[\Delta] = 0,4 \frac{mmol}{ml}$
- Hardware-Delay
- separate Wege für pos. und neg. Ableitungen
- Ergebnis auslesen über Absorptionsspektroskopie



- Benutzt wurde für Ableitung ausschließlich Massenwirkungskinetik
- Deterministische Simulation in COPASI mittels Zeitreihenanalyse
- Lösen der DGL mittels LSODA
- Delay wurde durch *assignment* $[Y_{delay}] := f(t - \Delta t)$ realisiert

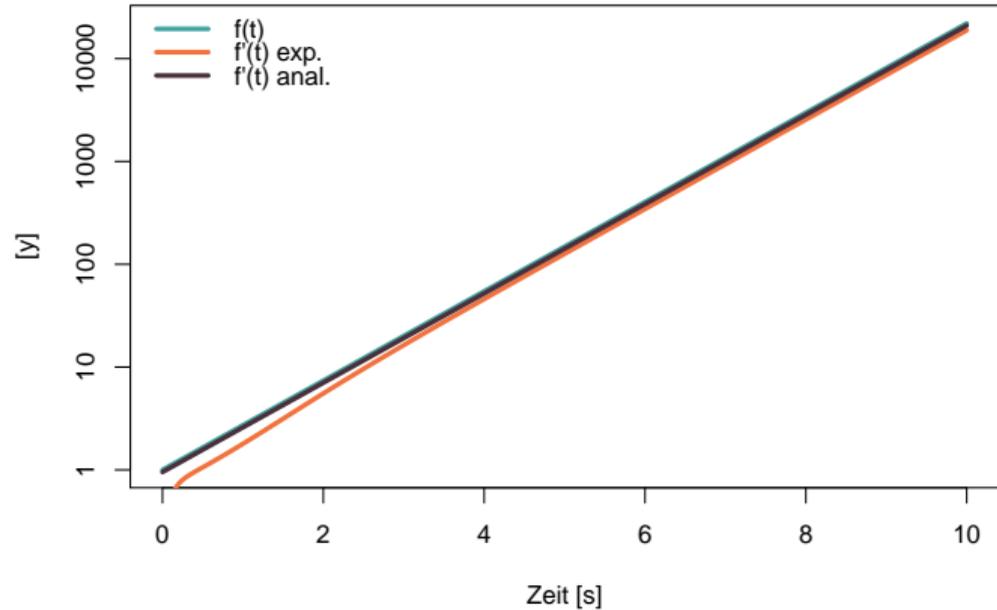
Differenzenquotient der Exponentialfunktion

- Gegeben sei die Funktion
 $f(t) = e^t$.

- Es gilt:

$$f'(t) = \frac{d}{dt}e^t = f(t)$$

- Die Ableitung der Exponentialfunktion konnte relativ gut chemisch simuliert werden

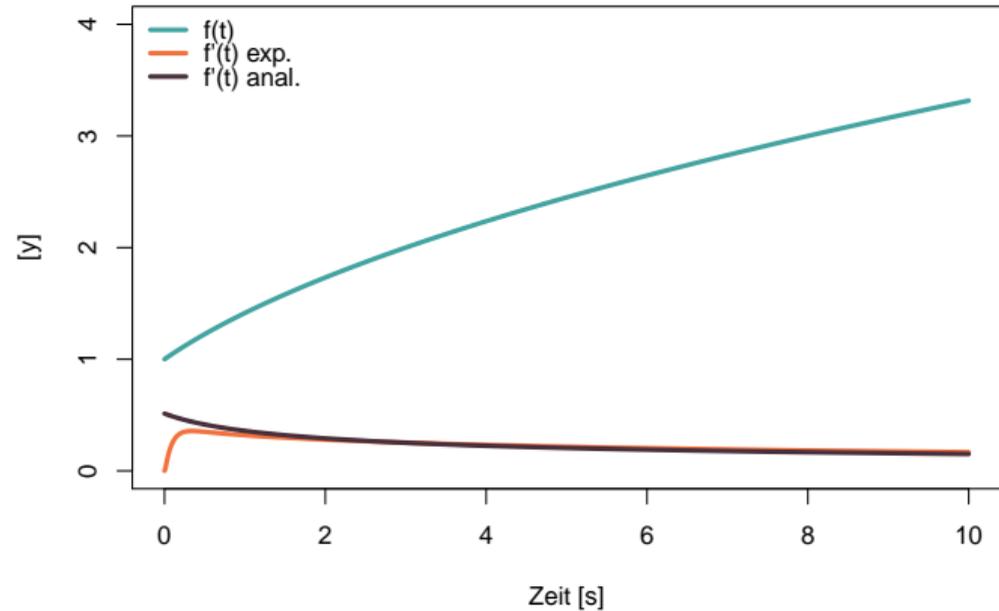


Differenzenquotient der Wurzel-Funktion

- Gegeben sei die Funktion

$$f(t) = \sqrt{t+1}$$

- Nach einer Eingewöhnungszeit von $< 0.5\text{s}$ ist keine signifikante Abweichung erkennbar

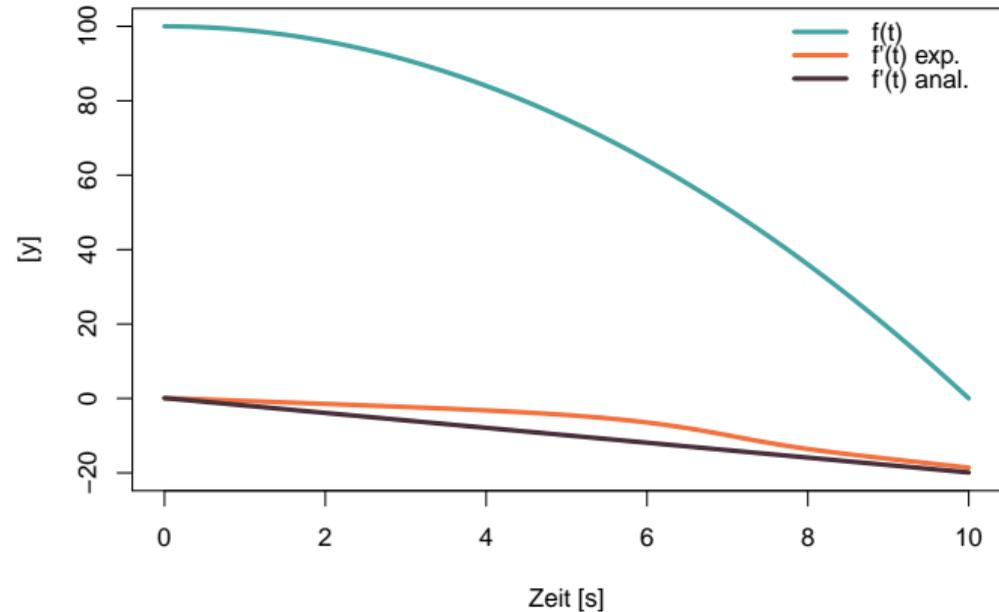


Differenzenquotient von Polynomen

- Gegeben sei die Funktion

$$f(t) = -t^2 + 100$$

- Aufgrund $f''(t) \neq 0$ waren etwas höhere Abweichungen erwartet
- System nach $\approx 8s$ wieder sehr genau

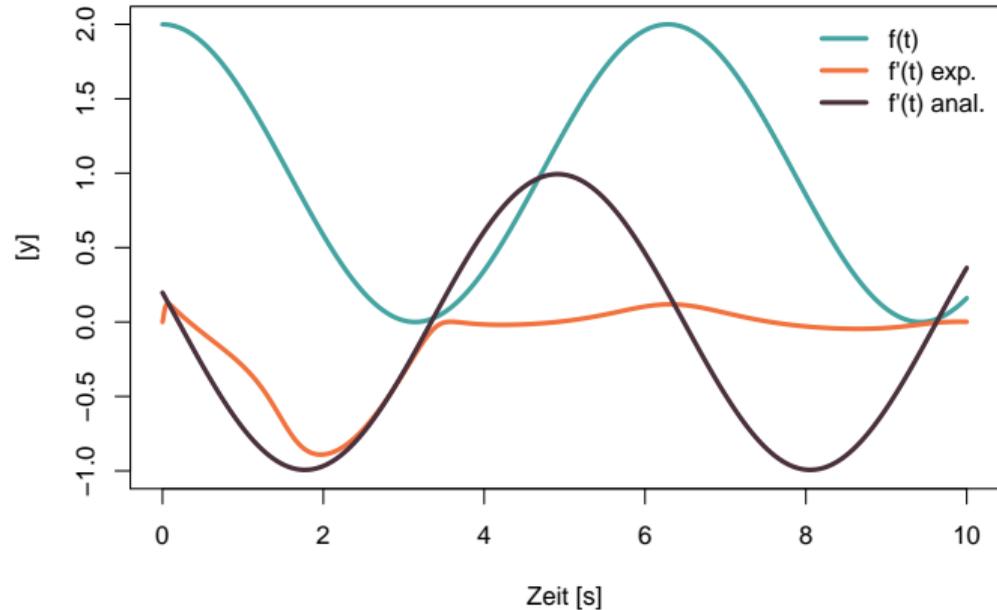


Differenzenquotient von Cosinusfunktionen

- Gegeben sei die Funktion

$$f(t) = \cos(t) + 1$$

- Simulation *positiver* und *negativer* Steigung
- System nach $f'(t) = 0$ inert

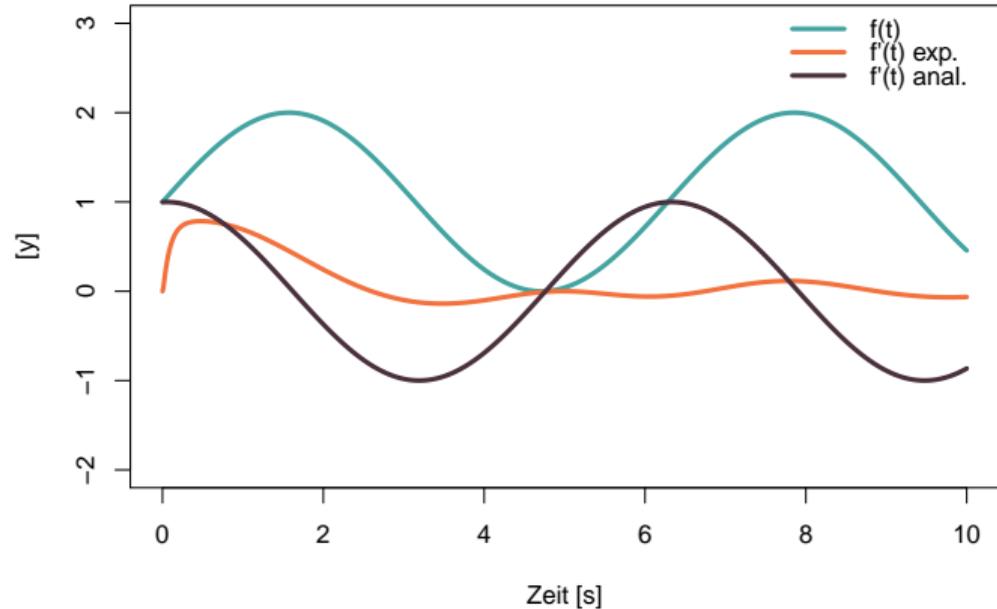


Differenzenquotient von Sinusfunktionen

- Gegeben sei die Funktion

$$f(t) = \sin(t) + 1$$

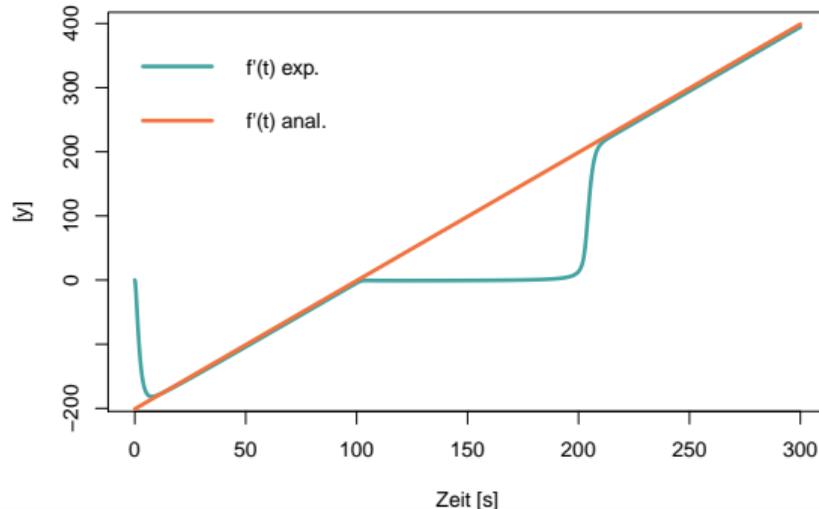
- hier noch größere Abweichungen, da aufgrund $f'(0) = 1$ kurzfristige Eingewöhnung nicht möglich



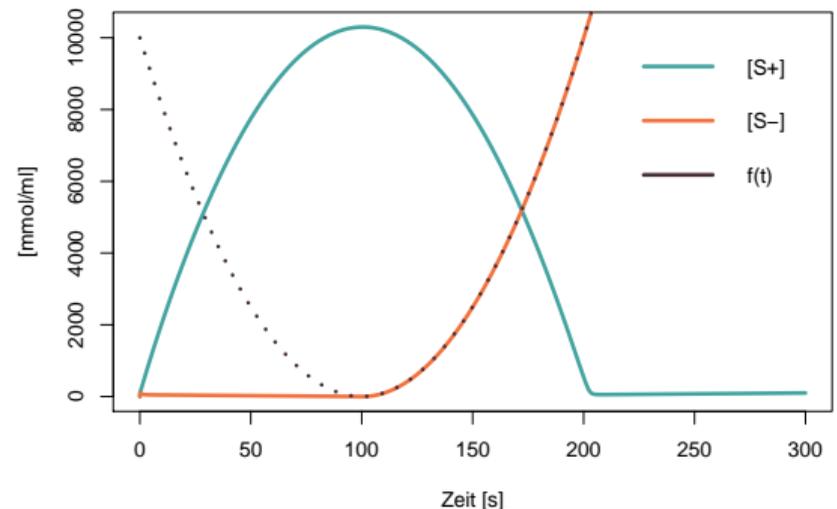
Genauigkeit ist abhängig von der Zwischenspezies der Subtraktion

- $f(t) = (t - 100)^2$ bei $[100, 200]$ ungenau, wenn: $f'(t) > 0 \wedge [S+] \gg 0$
- Das Verhältnis zwischen $f'(t)$ und $\frac{[S+]}{[S-]}$ ist kritisch bei Extremstellen von $f(t)$
- k_i der nicht negativen Subtraktion müssen gut austariert werden

Ableitung $f(t)=(t-100)^2$

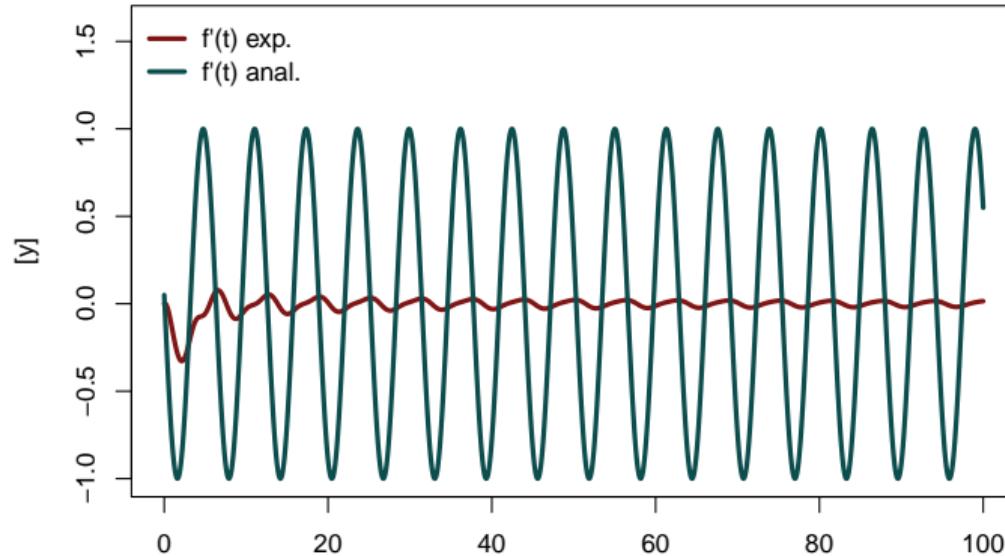


Zwischenprodukte der Subtraktion



Langzeitverhalten

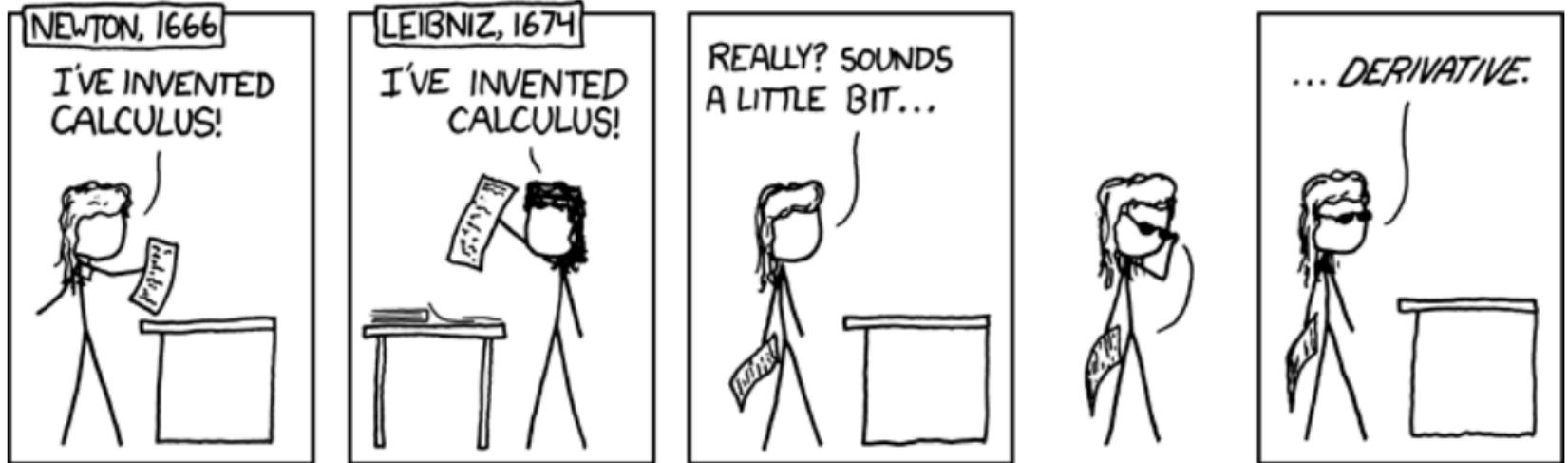
Sei $f(t) = \cos(t) + 1$ mit $\delta = 0.1$ und $k_i = 10$. Das *qualitative* Verhalten der experimentellen Ableitung ist weitestgehend korrekt und $S(100) < 45$ begrenzt.



- Mathematische Optimierungsprobleme nun chemisch berechenbar (Konzentration der Ableitungsspecies = 0)
- Mehrdimensionales Ableiten z.B. über Diffusion im Gel möglich (max. 3 Dimensionen)
- Höhere Ableitungen sind durch Kaskadieren möglich

- Physikalischer Delay ist einfacher zu realisieren
- Sowohl positive als auch negative Ableitungen konnten simuliert werden
- Problem: Anhäufung von Zwischenspecies

Ende. Fragen?



xkcd comic 626