



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena

---

# Prüfung Molekulare Algorithmen

Goodwin-Oszillator und Steuerung seiner Periodenlänge durch Temperatur

Gregor Romanus

Jena, 27. Juni 2016

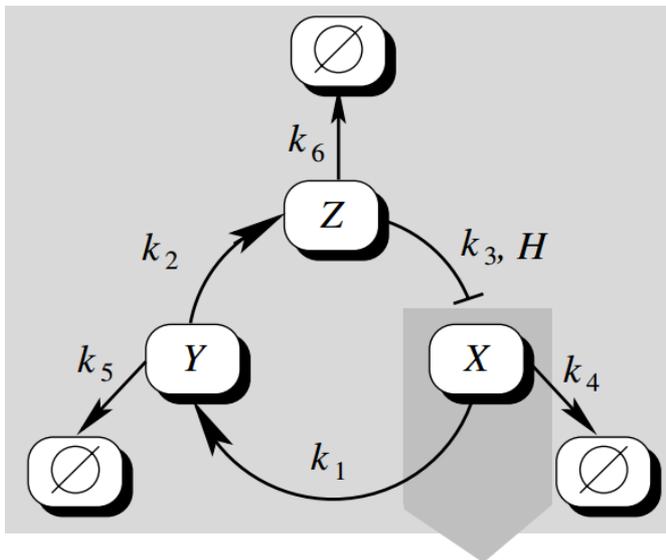
# Agenda

---

1. Versuchsaufbau des Goodwin-Oszillators in COPASI
  2. „Kalibrierung“ der Arrhenius-Gleichung
  3. Erhöhung/ Senkung der Temperatur bis keine stabile Oszillation mehr möglich
  4. Auswertung + Diagramm Zusammenhang Temperatur und Periodenlänge
  5. Approximation des Zusammenhangs von Temperatur und Periodenlänge
-

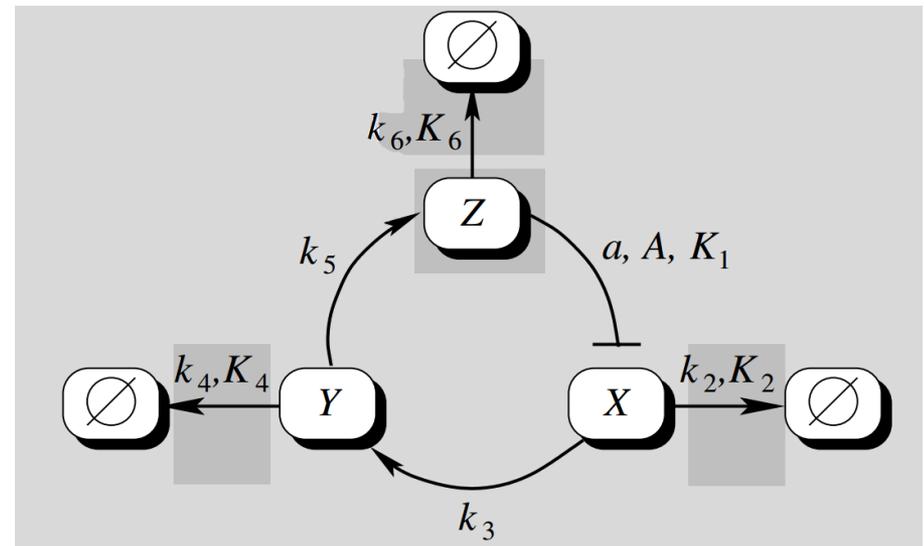
# 1. Versuchsaufbau in COPASI

## Goodwin-Oszillator (original)



- Einfache Massenwirkungskinetik

## Goodwin-Oszillator (steuerbar)



- Enzymatische Abbaureaktionen gemäß Michaelis-Menten-Kinetik

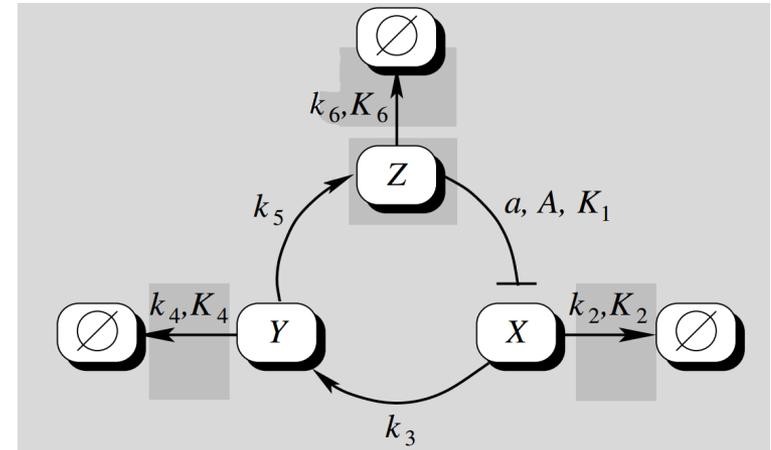
# 1. Versuchsaufbau in COPASI

## Differentialgleichungssystem

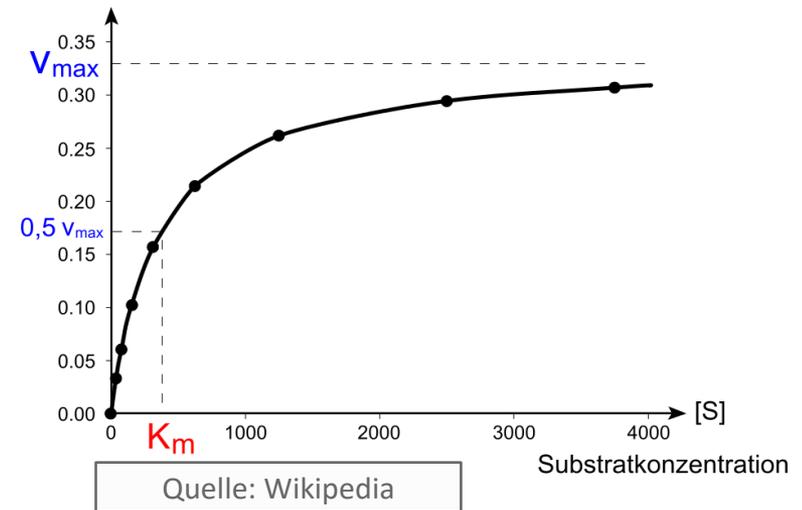
$$[X] = \frac{a}{A + K_1[Z]^2} - \frac{k_2[X]}{K_2 + [X]}$$

$$[Y] = k_3[X] - \frac{k_4[Y]}{K_4 + [Y]}$$

$$[Z] = k_5[Y] - \frac{k_6[Z]}{K_6 + [Z]}$$

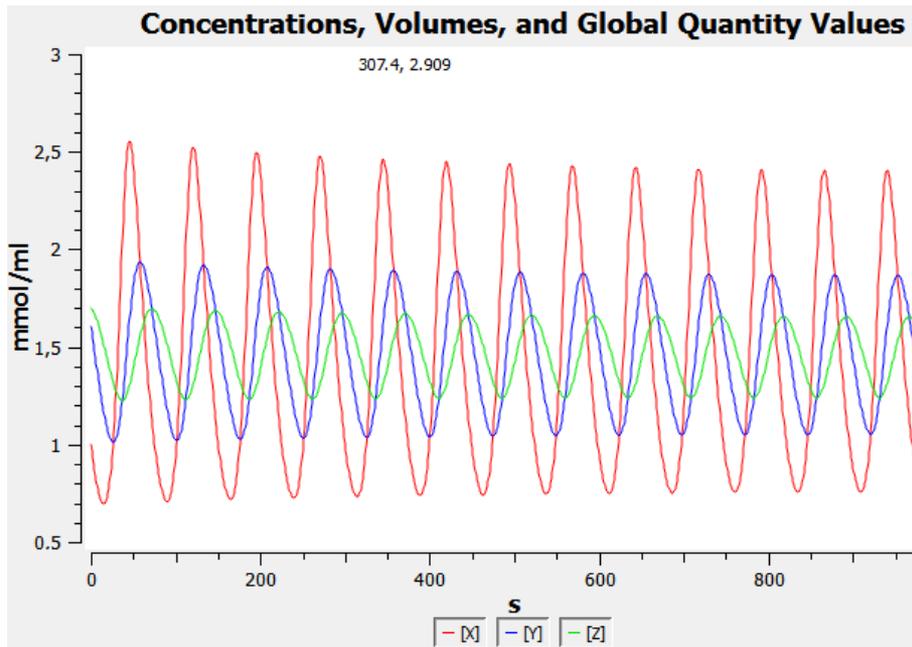


Umsatzgeschwindigkeit  $v$

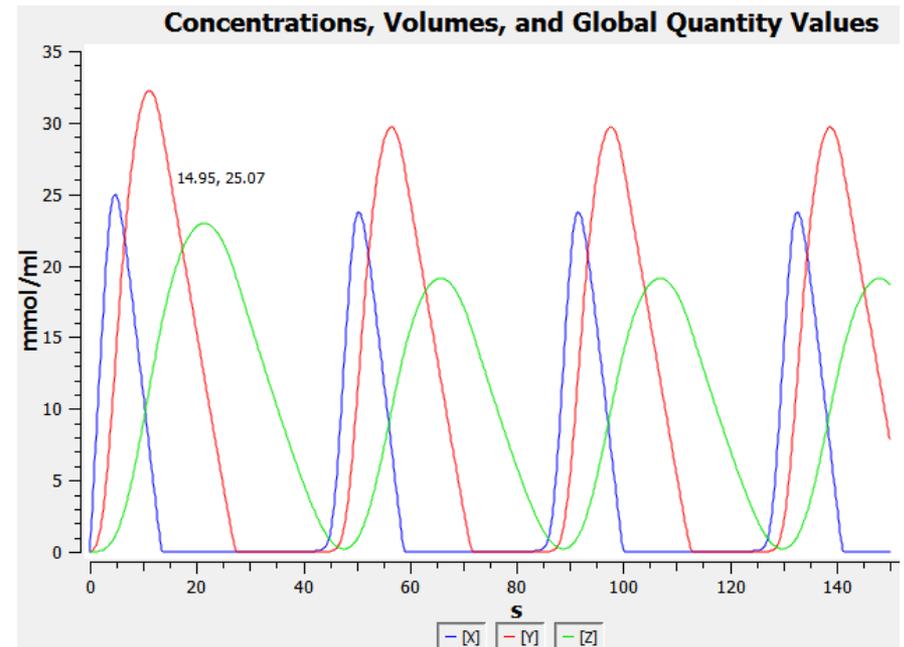


# 1. Versuchsaufbau in COPASI

## Goodwin-Oszillator (original)



## Goodwin-Oszillator (steuerbar)



## 2. Kalibrierung Arrhenius-Gleichung

### Arrhenius-Gleichung

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}}$$

- $k$  := Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (gegeben für Startkonfig)
- $A$  := Frequenzfaktor  $\rightarrow$  wird „kalibriert“
- $E_A$  := Aktivierungsenergie  $\rightarrow$  Annahme: 67 kJ/mol
- $R$  := universelle Gaskonstante ( $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
- $T$  := Temperatur  $\rightarrow$  soll verändert werden (Startwert 293.15 K)

$\rightarrow$  Umstellen der Gleichung zu  $A$  und für die Startkonfiguration  
Berechnung der entsprechenden Werte für  $A$

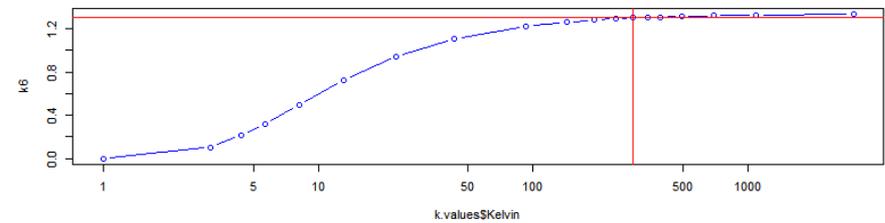
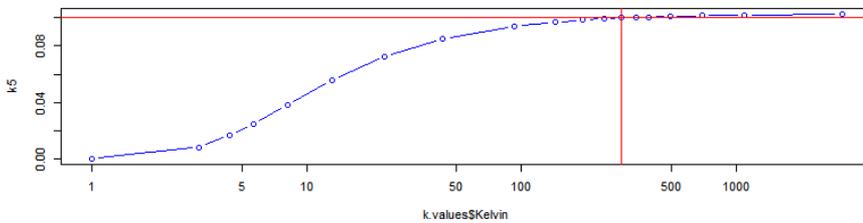
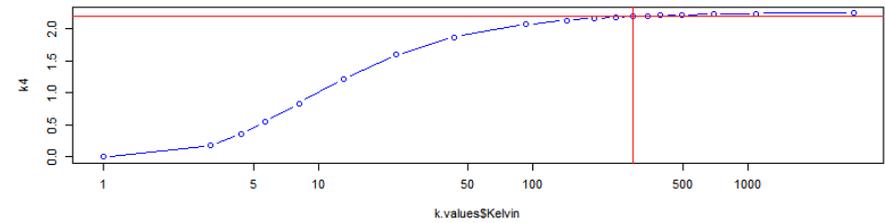
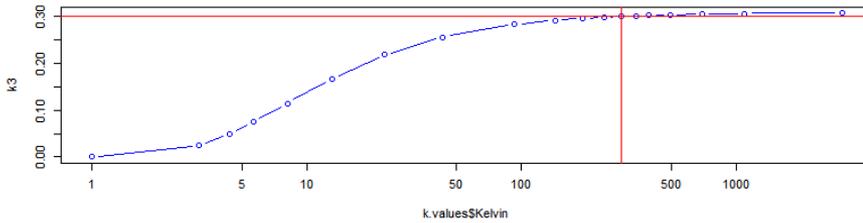
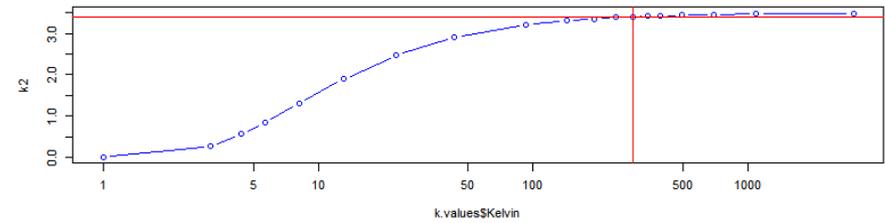
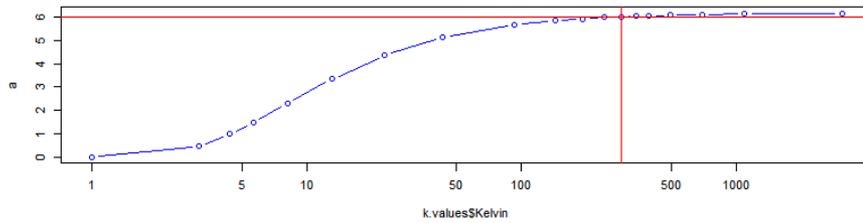
# 2. Kalibrierung Arrhenius-Gleichung

## A-Werte

Celsius	Kelvin	a??	k2	k3	k4	k5	k6
-292,15	1	0,002	0,001	0,000	0,001	0,000	0,000
-290	3,15	0,478	0,271	0,024	0,175	0,008	0,103
-288,75	4,4	0,988	0,560	0,049	0,362	0,016	0,214
-287,5	5,65	1,481	0,839	0,074	0,543	0,025	0,321
-285	8,15	2,294	1,300	0,115	0,841	0,038	0,497
-280	13,15	3,342	1,894	0,167	1,225	0,056	0,724
-270	23,15	4,354	2,467	0,218	1,597	0,073	0,943
-250	43,15	5,117	2,899	0,256	1,876	0,085	1,109
-200	93,15	5,656	3,205	0,283	2,074	0,094	1,225
-150	143,15	5,830	3,303	0,291	2,138	0,097	1,263
-100	193,15	5,915	3,352	0,296	2,169	0,099	1,282
-50	243,15	5,966	3,381	0,298	2,188	0,099	1,293
0	293,15	6,000	3,400	0,300	2,200	0,100	1,300
50	343,15	6,024	3,414	0,301	2,209	0,100	1,305
100	393,15	6,042	3,424	0,302	2,215	0,101	1,309
200	493,15	6,067	3,438	0,303	2,225	0,101	1,315
400	693,15	6,096	3,454	0,305	2,235	0,102	1,321
800	1093,15	6,122	3,469	0,306	2,245	0,102	1,326
2800	3093,15	6,151	3,486	0,308	2,255	0,103	1,333
$\infty$	$\infty$	6,167	3,495	0,308	2,261	0,103	1,336

# 2. Kalibrierung Arrhenius-Gleichung

## k-Werte (x-Achse logarithmisch)



# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

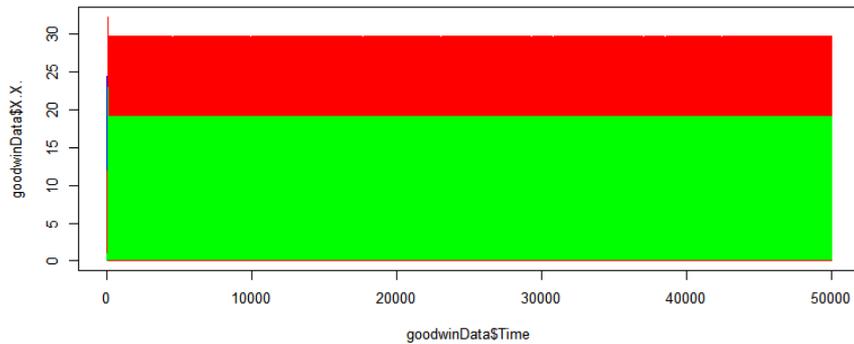
## Vorgehen

- Ermittlung der Periodenlänge mittels FFT
- Startkonfiguration bei 293,15K: Periodenlänge von 41.15226s wurde festgesetzt als 25h
- „Zweigleisiges“ Ändern der Temperatur:
  - inklusive Parameter a
  - exklusive Parameter a

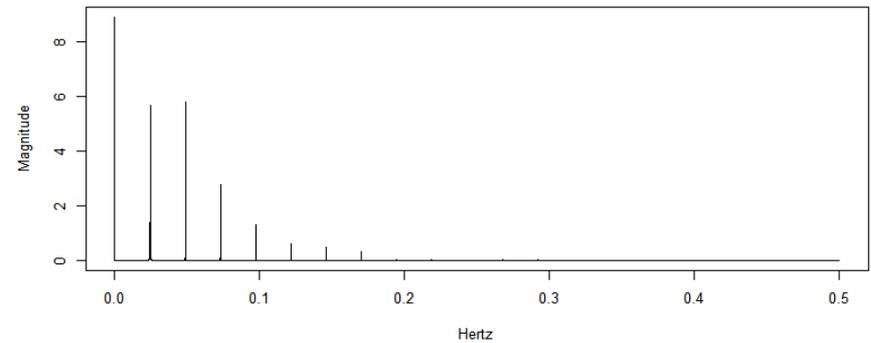
# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

## FFT (mit a) – 293.15K

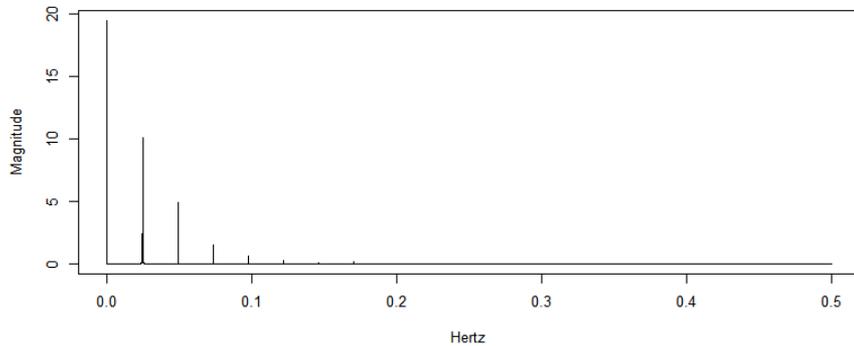
mitA/goodwin293.15.txt



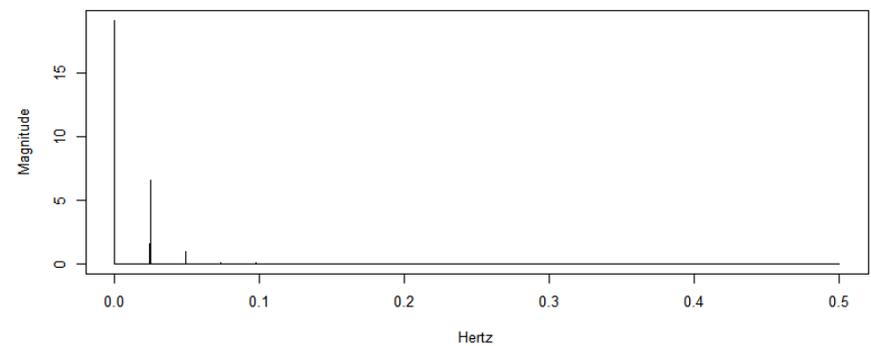
mitA/goodwin293.15.txt Fourier X.X.



mitA/goodwin293.15.txt Fourier X.Y.

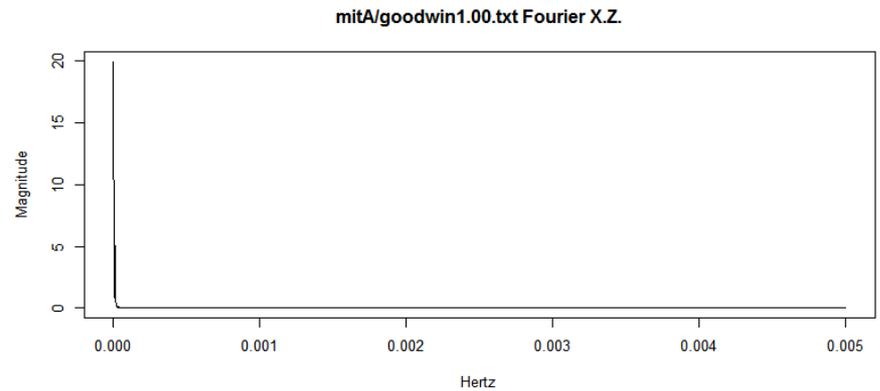
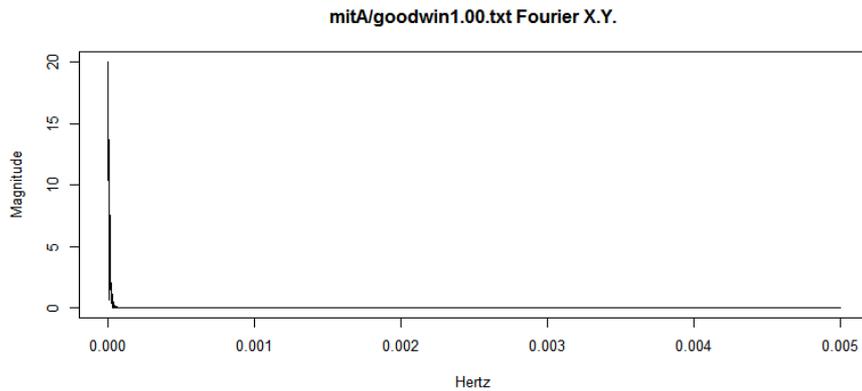
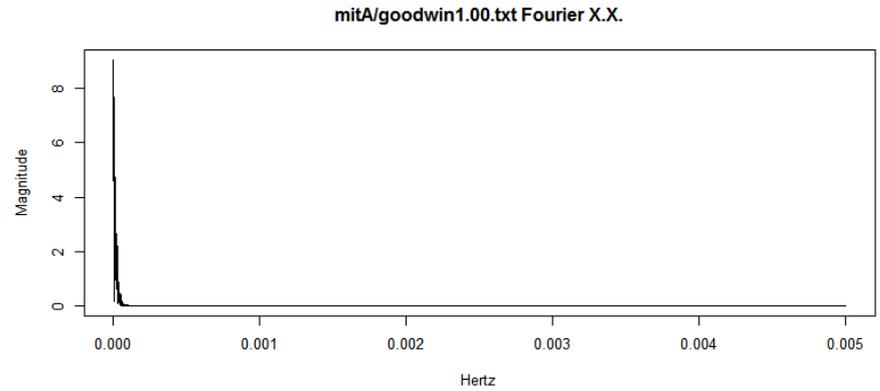
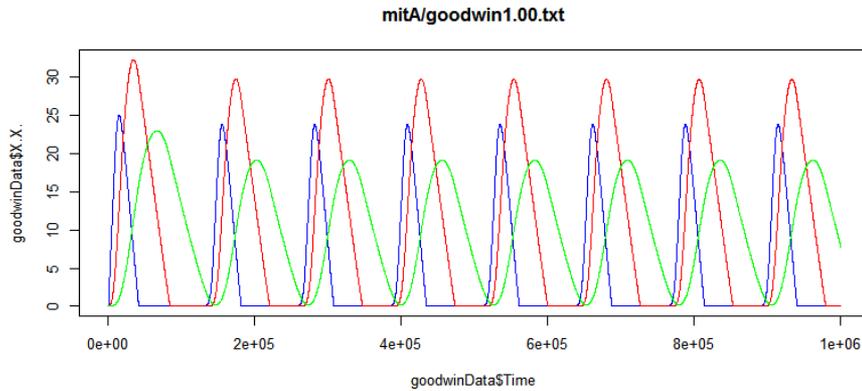


mitA/goodwin293.15.txt Fourier X.Z.



# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

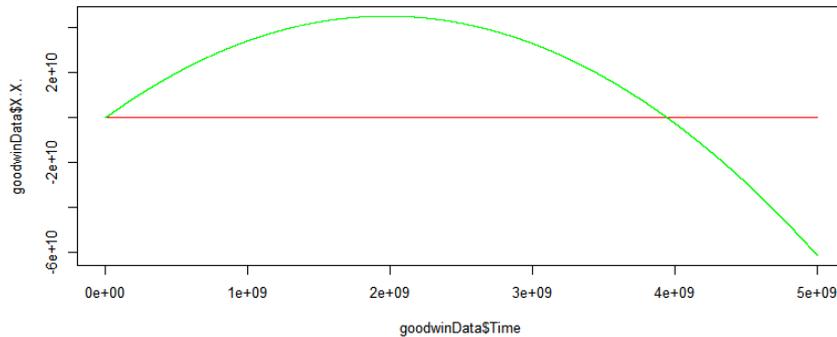
## FFT (mit a) – 1K



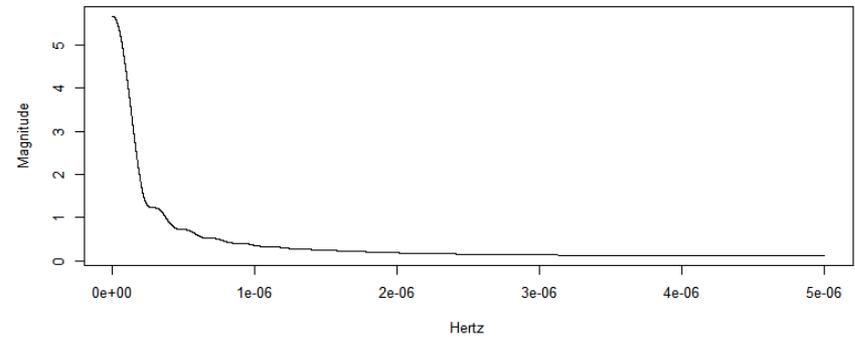
# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

## FFT (ohne a) – 1K

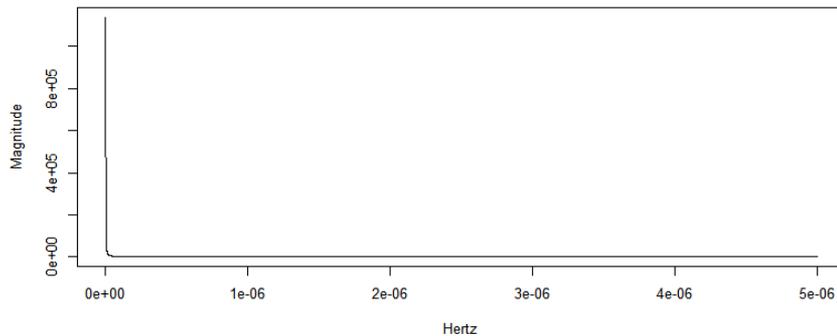
ohneA/goodwin1.00.txt



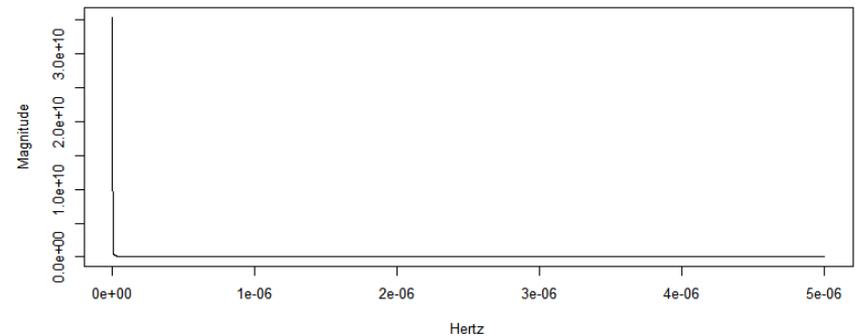
ohneA/goodwin1.00.txt Fourier X.X.



ohneA/goodwin1.00.txt Fourier X.Y.

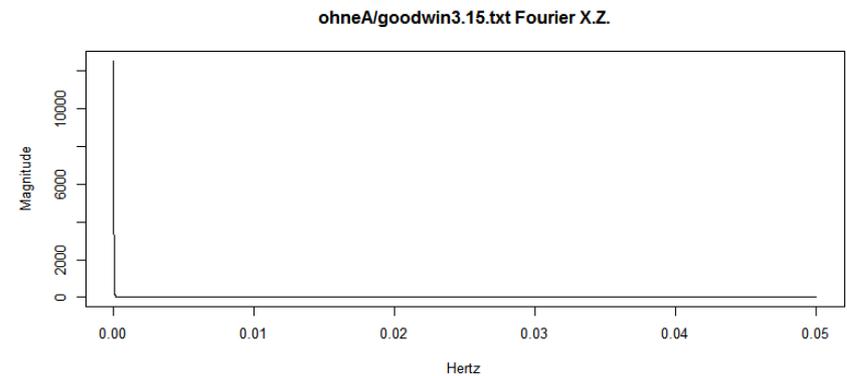
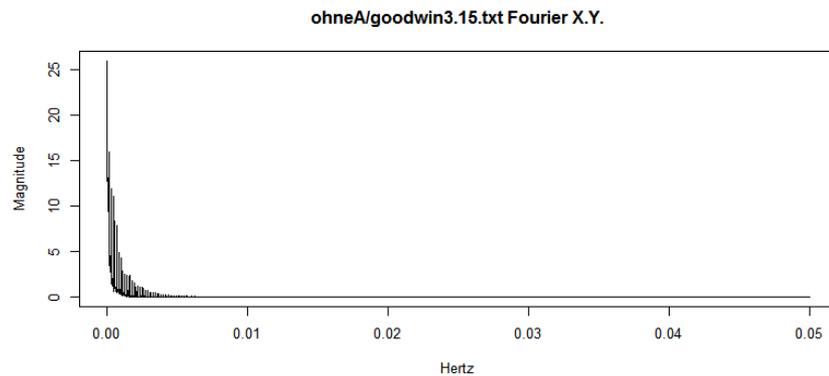
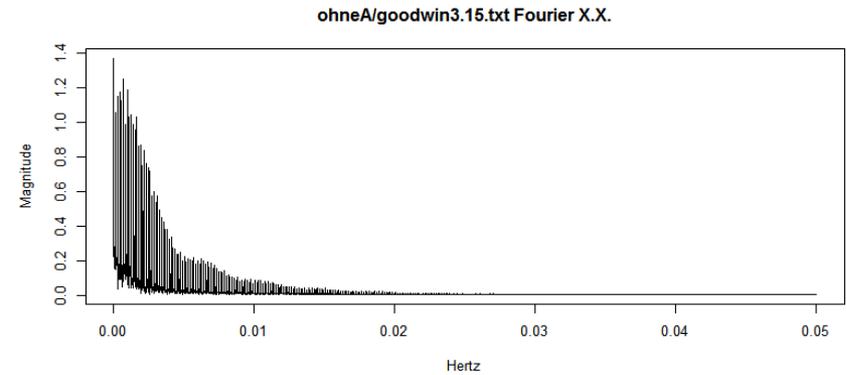
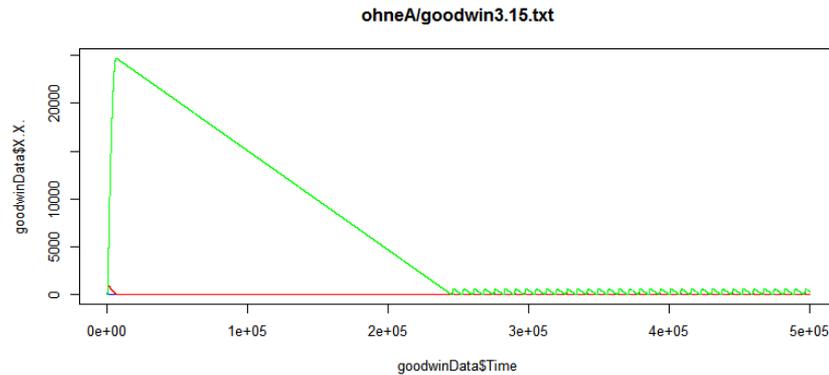


ohneA/goodwin1.00.txt Fourier X.Z.



# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

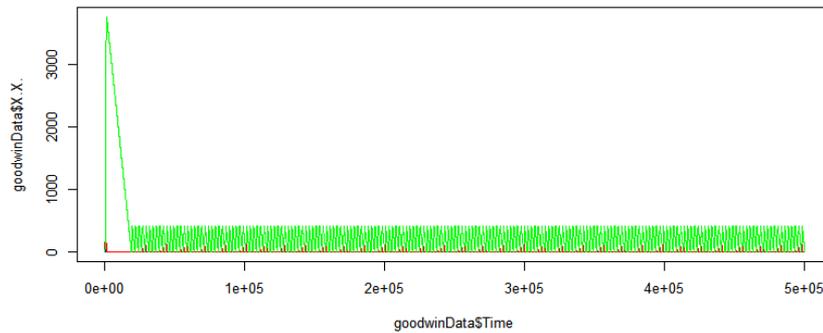
## FFT (ohne a) – 3.15K



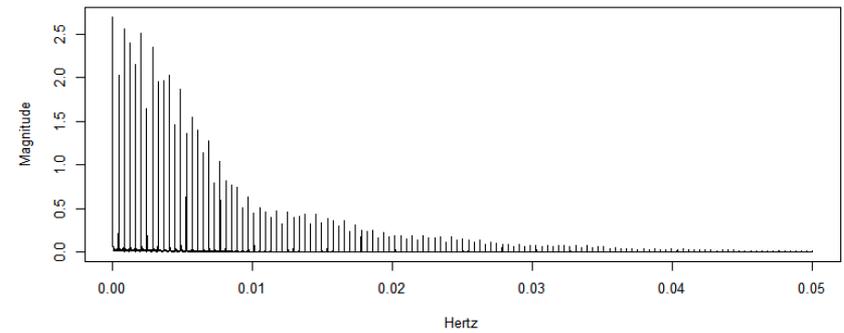
# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

## FFT (ohne a) – 4.4K

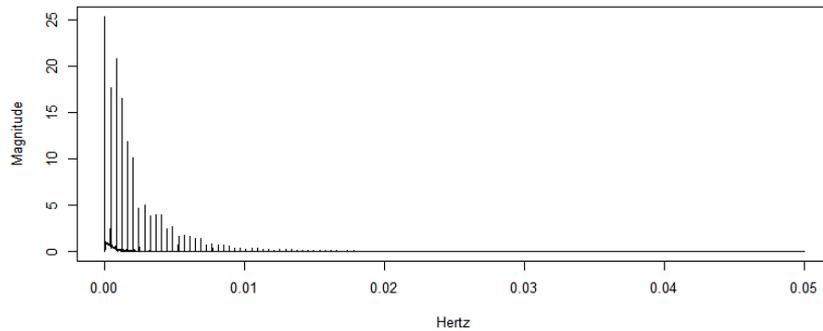
ohneA/goodwin4.40.txt



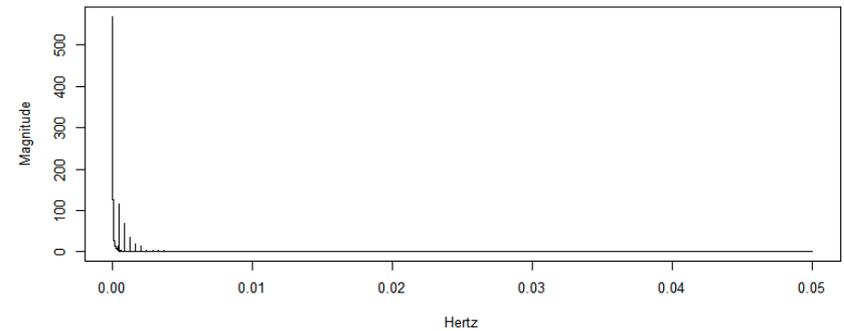
ohneA/goodwin4.40.txt Fourier X.X.



ohneA/goodwin4.40.txt Fourier X.Y.

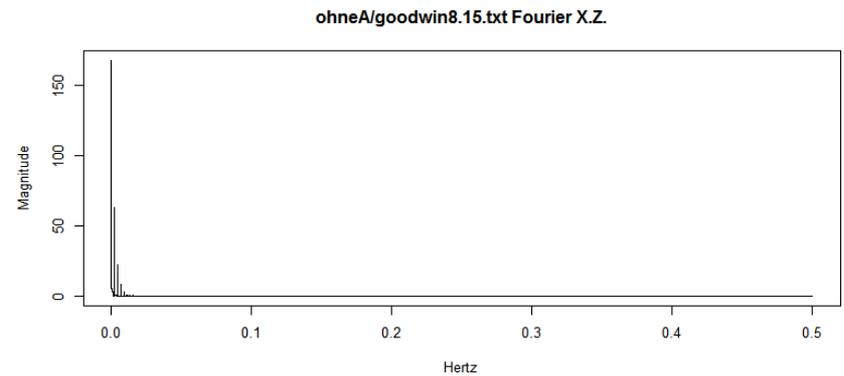
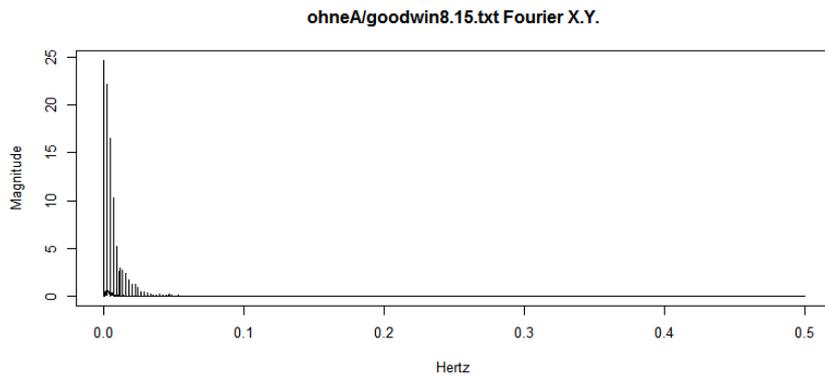
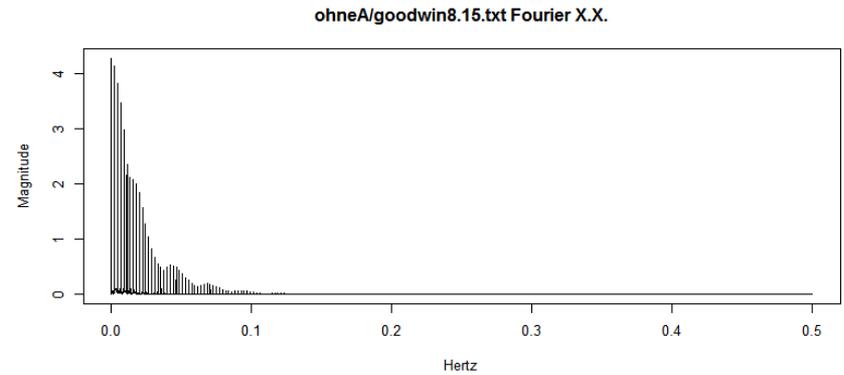
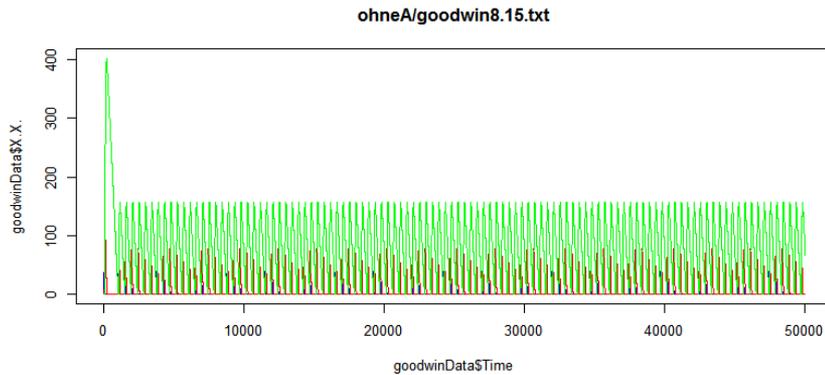


ohneA/goodwin4.40.txt Fourier X.Z.



# 3. Erhöhung und Senkung Temperatur

## FFT (ohne a) – 8.15K

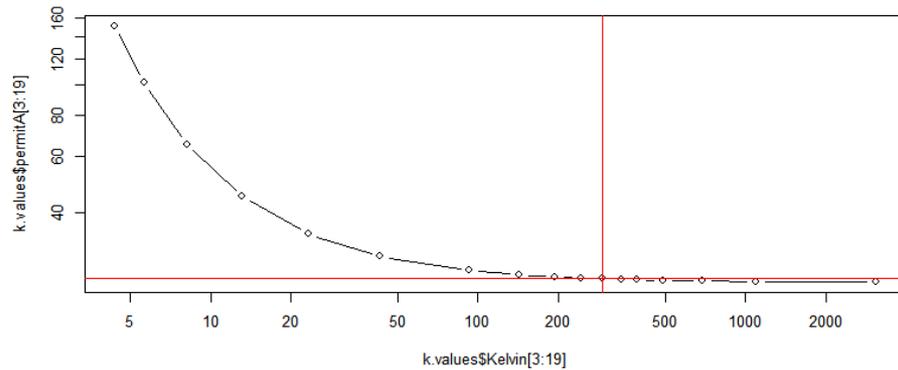


# 4. Auswertung: Temperatur vs. Periodenlänge

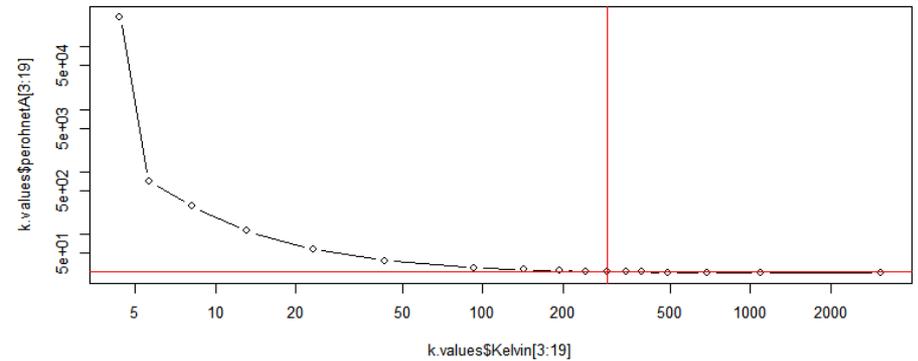
mit a

ohne a

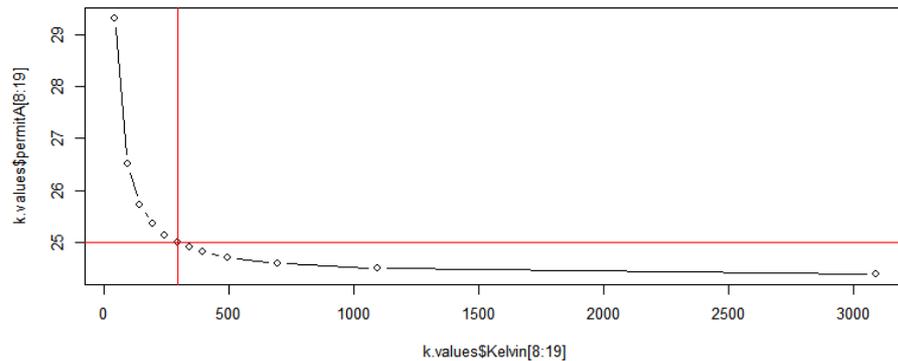
Periodenlänge vs. Kelvin (mit a) ab 4.4K - Log



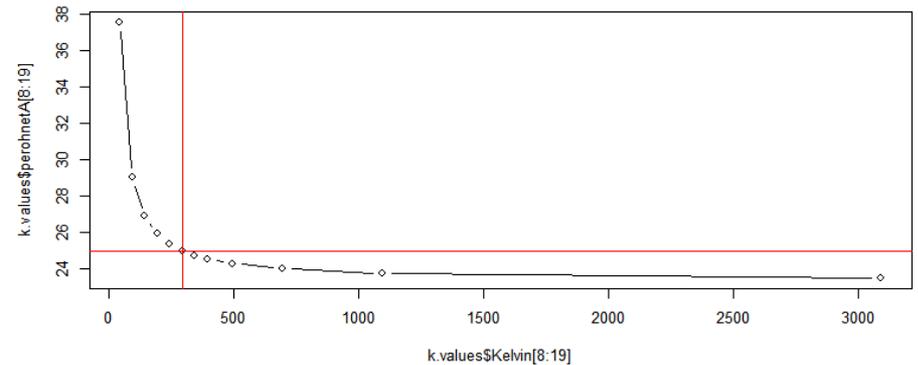
Periodenlänge vs. Kelvin (ohne a) ab 4.4K - Log



Periodenlänge vs. Kelvin (mit a) ab 43.15K



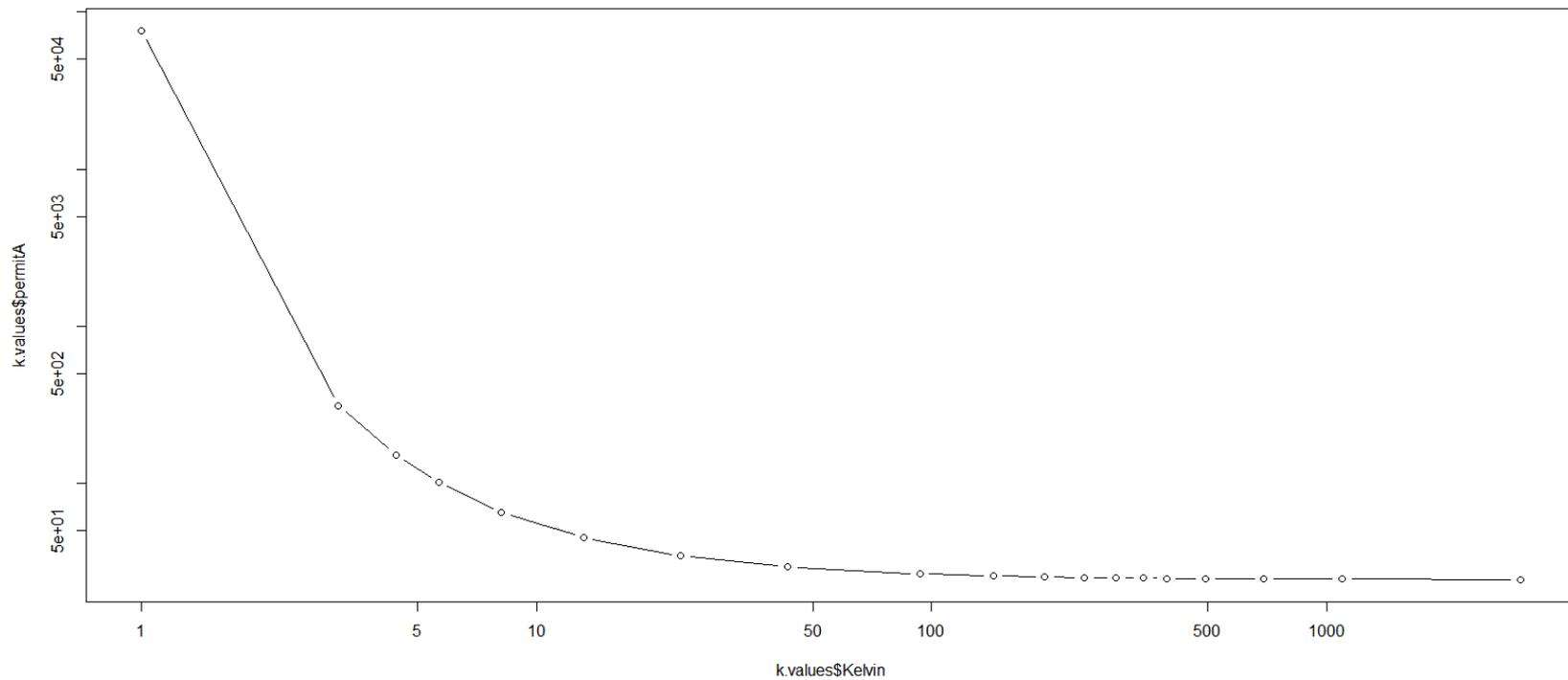
Periodenlänge vs. Kelvin (ohne a) ab 43.15K



# 4. Auswertung: Temperatur vs. Periodenlänge

mit  $a$  ab 1K

Periodenlänge vs. Kelvin (mit  $a$ ) ab 1K - Log



# 5. Approximation

## Modelle

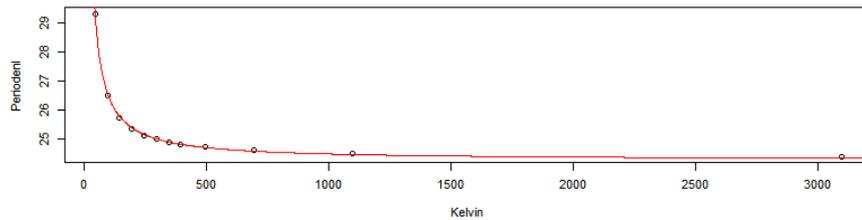
- exponentiell:  $f(x) = a + e^{b \cdot (x-c)}$
  - Kotangens Hyperbolicus:  $f(x) = a + b \cdot \coth((c + x) \cdot d)$
  - Hyperbel  $f(x) = a + e^{b \cdot (x-c)}$
- Mit R-Funktion `nls(..)` versucht zu optimieren, nur für einen Teil der Messergebnisse (nichtlinearen kleinsten Quadrate).  
Hierfür geeignete Startparameter notwendig

$$\coth(x) = \frac{\cosh(x)}{\sinh(x)}$$

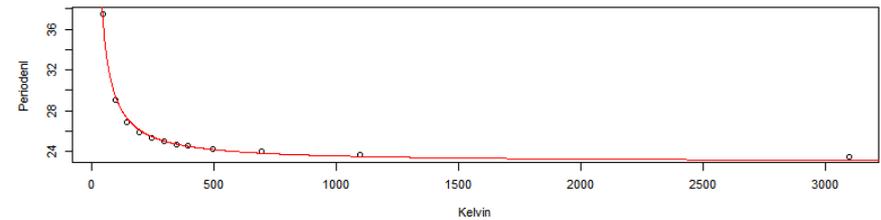
# 5. Approximation

## Exponentielles Modell

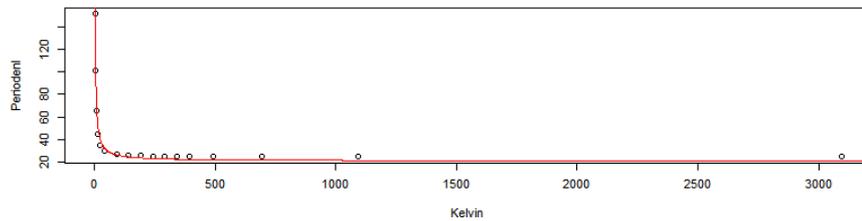
sehrkurzMitA



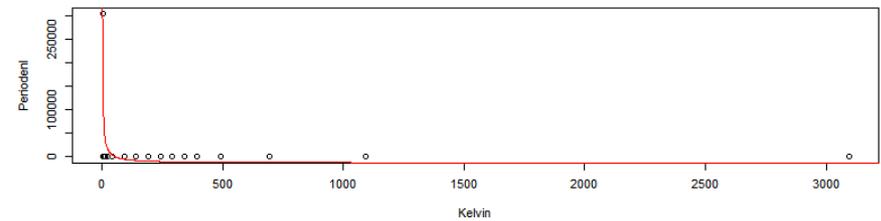
sehrkurzOhneA



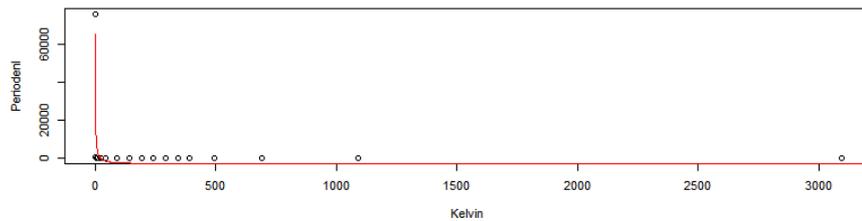
kurzMitA



kurzOhneA



langMitA

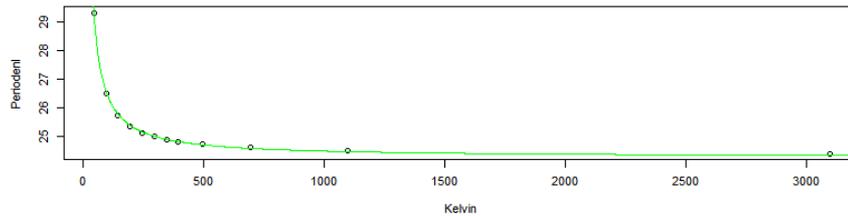


$$f(x) = a + e^{b \cdot (x-c)}$$

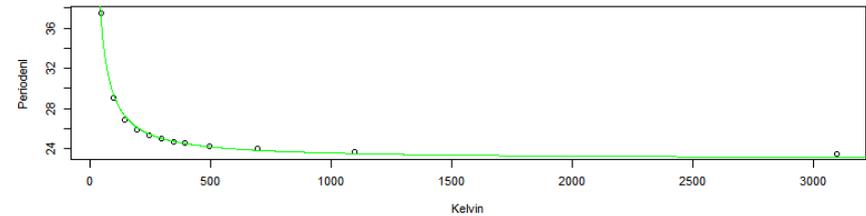
# 5. Approximation

## Hyperbel-Modell (besserer AIC)

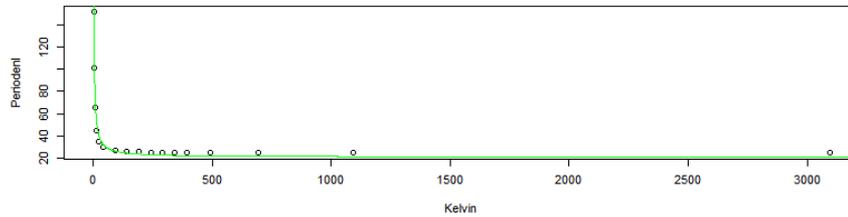
sehrkurzMitA



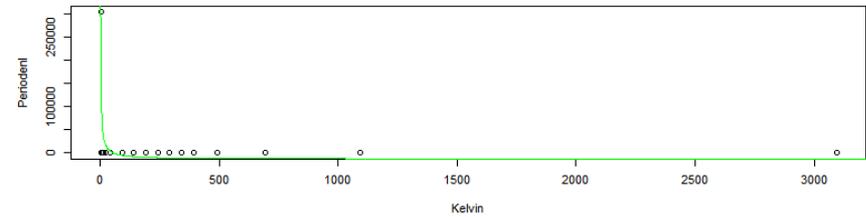
sehrkurzOhneA



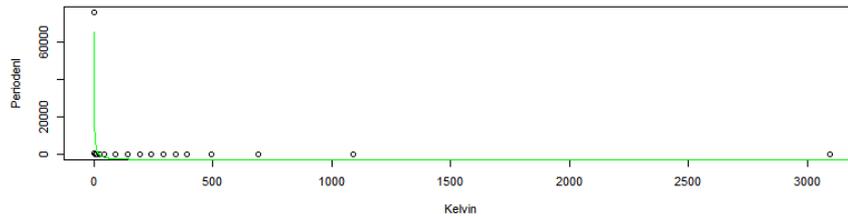
kurzMitA



kurzOhneA



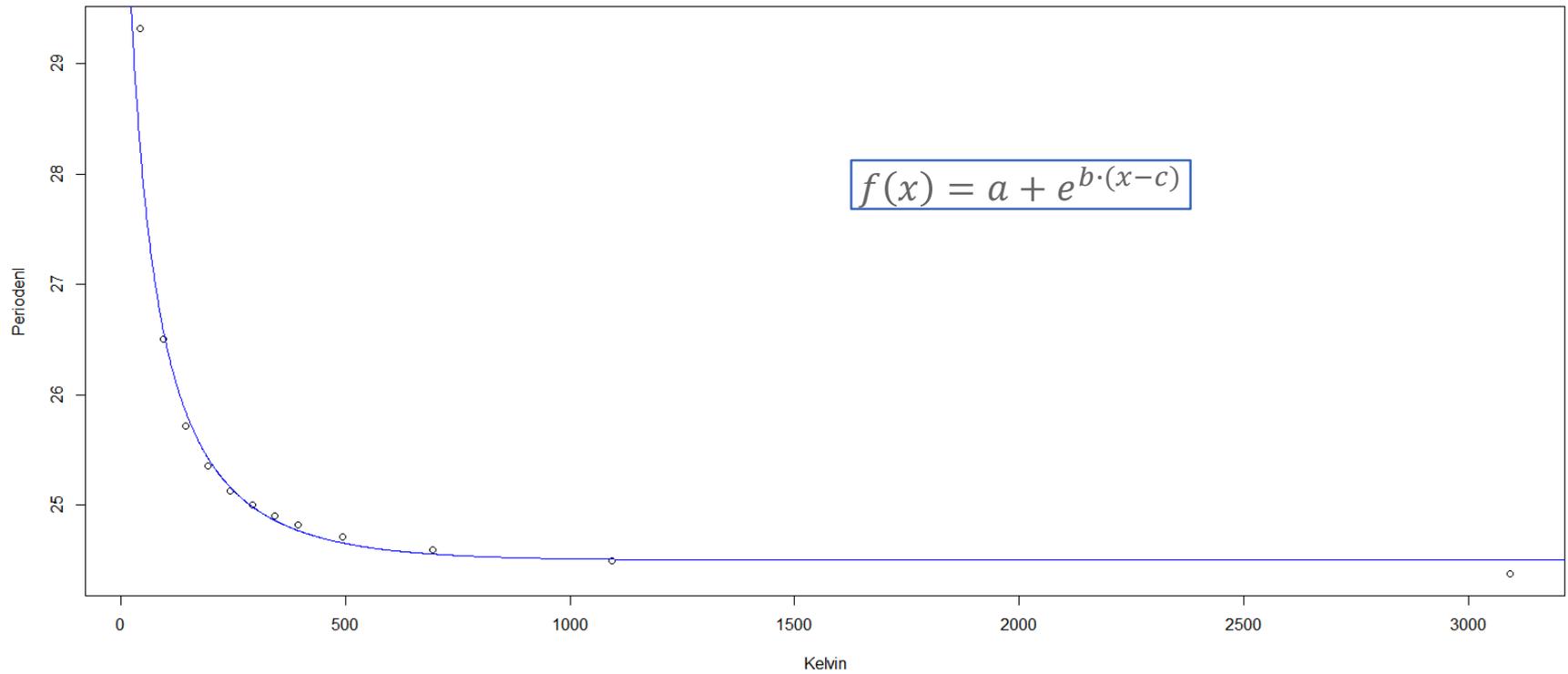
langMitA



$$f(x) = a + e^{b \cdot (x-c)}$$

# 5. Approximation

## Kotangens Hyperbolicus-Modell



# 5. Approximation

## Vorhersage von 26 und 24 Stunden Periodendauer (aus Hyperbel-Modell)

	26h	24h
ab 43.15K (mit a)	124,27	-819,06
ab 43.15K (ohne a)	201,40	586,80
ab 4.4K (mit a)	94,88	154,64
ab 4.4K (ohne a)	57,56	57,57
ab 1K (ohne a)	20,84	20,86

Kelvin	Stunden (mit a)	Stunden (ohne a)
1	75.938	3.037.500.000
3,15	313,14	303.750,00
4,4	151,9	303.750,0
5,65	101,3	706,4
8,15	65,32	276,14
13,15	44,87	111,67
23,15	34,44	56,99
43,15	29,32	37,55
93,15	26,51	29,04
143,15	25,72	26,88
193,15	25,35	25,92
243,15	25,12	25,35
293,15	25,00	25,00
343,15	24,90	24,74
393,15	24,82	24,56
493,15	24,72	24,30
693,15	24,60	24,01
1093,15	24,50	23,75
3093,15	24,38	23,47
$\infty$	24,32	23,31



seit 1558

Friedrich-Schiller-Universität Jena

---

**Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!**

---