¿Cuán lejos está el balanceo de los complejos de la microrreversibilidad?
(How far is complex balancing from detailed balancing?)

Alicia Dickenstein y Mercedes Pérez Millán

Universidad de Buenos Aires

Mar del Plata, 24/09/09

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

*Una **red de reacciones químicas** es un grafo dirigido finito* $G = (V, E, \kappa, Y)$*,* $V = 1, 2, \ldots, n$*,* $|E| = e$

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

*Una **red de reacciones químicas** es un grafo dirigido finito* $G = (V, E, \kappa, Y)$, $V = 1, 2, \ldots, n$, $|E| = e$

Los vértices se etiquetan con monomios en s variables

$$\mathbf{c}^{y_i} = c_1^{y_{i1}} c_2^{y_{i2}} \ldots c_s^{y_{is}}, \quad Y = (y_{ij}) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^{n \times s},$$

representando los complejos.

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

*Una **red de reacciones químicas** es un grafo dirigido finito* $G = (V, E, \kappa, Y)$, $V = 1, 2, \ldots, n$, $|E| = e$

Los vértices se etiquetan con monomios en s variables

$$\mathbf{c}^{y_i} = c_1^{y_{i1}} c_2^{y_{i2}} \ldots c_s^{y_{is}}, \quad Y = (y_{ij}) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^{n \times s},$$

representando los complejos.

Las aristas se etiquetan con parámetros (reales positivos)

$$\kappa_{ij}, \quad (i, j) \in E,$$

representando las constantes de reacción.

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

Una ***red de reacciones químicas*** *es un grafo dirigido finito* $G = (V, E, \kappa, Y)$, $V = 1, 2, \ldots, n$, $|E| = e$

Los vértices se etiquetan con monomios en s variables

$$\mathbf{c}^{y_i} = c_1^{y_{i1}} c_2^{y_{i2}} \ldots c_s^{y_{is}}, \quad Y = (y_{ij}) \in \mathbb{Z}_{\geq 0}^{n \times s},$$

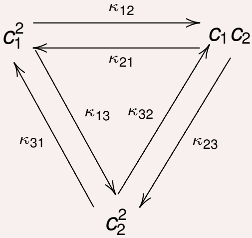
representando los complejos.

Las aristas se etiquetan con parámetros (reales positivos)

$$\kappa_{ij}, \quad (i, j) \in E,$$

representando las constantes de reacción.

Ejemplo:



Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

Las incógnitas $c_1, c_2, \ldots, c_s$ *representan las* **concentraciones de las** s **especies** *en la red,* $c_i = c_i(t)$ *funciones del tiempo* t*.*

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

Las incógnitas $c_1, c_2, \ldots, c_s$ *representan las* **concentraciones de las** s **especies** *en la red,* $c_i = c_i(t)$ *funciones del tiempo* t*.*

Las etiquetas monomiales formarán las entradas del vector fila

$$\Psi(\mathbf{c}) = (\mathbf{c}^{y_1}, \mathbf{c}^{y_2}, \ldots, \mathbf{c}^{y_n}).$$

A_κ *será una matriz* $n \times n$ *: menos el* ***Laplaciano*** *de G: las entradas fuera de la diagonal son* κ_{ij} *cuando* $(i,j) \in E$ *(o* 0 *si no), y la suma de las filas da cero.*

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

Un sistema de cinética de acción de masas especificado por el grafo dirigido G es el sistema dinámico

$$\frac{dc}{dt} = \Psi(\mathbf{c}) A_\kappa Y. \tag{1}$$

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

Un sistema de cinética de acción de masas especificado por el grafo dirigido G es el sistema dinámico

$$\frac{dc}{dt} = \Psi(\mathbf{c}) A_\kappa Y. \tag{1}$$

En el ejemplo:

$$\frac{dc}{dt} = \left(c_1^2, c_1 c_2, c_2^2\right) \begin{pmatrix} -\kappa_{12} - \kappa_{13} & \kappa_{12} & \kappa_{13} \\ \kappa_{21} & -\kappa_{21} - \kappa_{23} & \kappa_{23} \\ \kappa_{31} & \kappa_{32} & -\kappa_{31} - \kappa_{32} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 2 \end{pmatrix}.$$

$$\frac{dc_1}{dt} = (\kappa_{21} c_1 c_2 - \kappa_{12} c_1^2) + 2(\kappa_{31} c_2^2 - \kappa_{13} c_1^2) + (\kappa_{32} c_2^2 - \kappa_{23} c_1 c_2)$$

Contexto

Sistemas de cinética de acción de masas

O, si numeramos el conjunto E de reacciones y formamos la matriz de incidencia signada $C_G \in \{-1, 0, 1\}^{e \times n}$ *cuya fila asociada a la reacción* (i, j) *tiene un* -1 *en la columna* i*, un* 1 *en la columna* j *y todas las otras entradas son iguales a* 0*, entonces,* (1) *se puede escribir como*

$$\frac{dc}{dt} = \mathcal{R}(c) C_G Y, \tag{2}$$

donde $\mathcal{R}(c)$ *es una matriz* $1 \times e$ *de monomios con entradas* $\mathcal{R}_{ij}(c) = \kappa_{ij} \mathbf{c}^{y_i}$.

Sobre nuestro resultado

Objetivo

Clarificar la relación entre las condiciones algebraicas que deben satisfacer las constantes de reacción en un sistema de cinética de acción de masas general [Horn, Jackson, Feinberg. . .] para la existencia de microrreversibilidad (detailed balancing) o balanceo de los complejos (complex balancing).

Sobre nuestro resultado

Objetivo

Clarificar la relación entre las condiciones algebraicas que deben satisfacer las constantes de reacción en un sistema de cinética de acción de masas general [Horn, Jackson, Feinberg. . .] para la existencia de microrreversibilidad (detailed balancing) o balanceo de los complejos (complex balancing).

. . . inspirados en el enfoque de [Toric Dynamical Systems: Craciun, Dickenstein, Shiu, Sturmfels].

Sobre nuestro resultado

Objetivo

Clarificar la relación entre las condiciones algebraicas que deben satisfacer las constantes de reacción en un sistema de cinética de acción de masas general [Horn, Jackson, Feinberg. . .] para la existencia de microrreversibilidad (detailed balancing) o balanceo de los complejos (complex balancing).

. . . inspirados en el enfoque de [Toric Dynamical Systems: Craciun, Dickenstein, Shiu, Sturmfels].

Y también se puede aplicar a sistemas de cinética general (Gracias a M. Feinberg).

Balanceo de los complejos y microrreversibilidad

Definición

Diremos que $\mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}^s_{\geq 0}$ *es un estado de equilibrio del sistema si se cumple*

$$\frac{dc}{dt}(\mathbf{c}_0) = \Psi(\mathbf{c}_0) A_\kappa Y = 0$$

Balanceo de los complejos y microrreversibilidad

Definición

Diremos que $\mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}^s_{\geq 0}$ *es un estado de equilibrio del sistema si se cumple*

$$\frac{dc}{dt}(\mathbf{c}_0) = \Psi(\mathbf{c}_0) A_\kappa Y = 0$$

Definición

Un sistema de cinética de acción de masas tiene sus complejos balanceados si tiene un estado de equilibrio positivo $\mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}^s_{>0}$ *que cumple*

$$\Psi(\mathbf{c}_0) A_\kappa = \mathcal{R}(\mathbf{c}_0) C_G = 0.$$

Balanceo de los complejos y microrreversibilidad

De ahora en más, asumiremos que nuestra red es **reversible**.

Definición

Un sistema de cinética de acción de masas es microrreversible si tiene un estado de equilibrio positivo $\mathbf{c}_1 \in \mathbb{R}^s_{>0}$ *que cumple*

$$\mathcal{R}_{ij}(\mathbf{c}_1) - \mathcal{R}_{ji}(\mathbf{c}_1) = 0, \quad (i,j) \in E.$$

Microrreversibilidad implica complejos balanceados.

Balanceo Formal

También se conocen como condiciones de circuito de Feinberg [Feinberg '89], y como condición de Wegscheider [Schuster y Schuster '89].

Balanceo Formal

También se conocen como condiciones de circuito de Feinberg [Feinberg '89], y como condición de Wegscheider [Schuster y Schuster '89].

Para cada ciclo $\widetilde{C}$ en el grafo no dirigido subyacente de G, elegimos una dirección C^+, y C^- denotará el ciclo opuesto.

Definición

Un sistema formalmente balanceado es un sistema dinámico (1) *para el cual se cumplen las siguientes condiciones para cada ciclo* $\widetilde{C}$ *(basta con una base de ciclos):*

$$\prod_{(i,j)\ en\ C^+} \kappa_{ij} = \prod_{(j,i)\ en\ C^-} \kappa_{ji}. \tag{3}$$

Tres subvariedades algebraicas de $\mathbb{R}^e_{>0}$

1. Las ecuaciones (3) muestran que el conjunto

$$\mathcal{FB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ es formalmente balanceado}\}$$

es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.

Tres subvariedades algebraicas de $\mathbb{R}^e_{>0}$

1. Las ecuaciones (3) muestran que el conjunto

$$\mathcal{FB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ es formalmente balanceado}\}$$

es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.

2. Se sigue de [Feinberg '89] que el conjunto

$$\mathcal{DB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ es microrreversible}\}$$

también es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.

Tres subvariedades algebraicas de $\mathbb{R}^e_{>0}$

1. Las ecuaciones (3) muestran que el conjunto

$$\mathcal{FB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \text{ es formalmente balanceado}\}$$

es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.

2. Se sigue de [Feinberg '89] que el conjunto

$$\mathcal{DB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \text{ es microrreversible}\}$$

también es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.

3. Se sigue de [Craciun, Dickenstein, Shiu, Sturmfels '08] que el conjunto

$$\mathcal{CB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \text{ tiene sus complejos balanceados}\}$$

es una tercera subvariedad algebraica de $\mathbb{R}^e_{>0}$, llamada el *espacio de moduli de sistemas dinámicos tóricos*.

Tres subvariedades algebraicas de $\mathbb{R}^e_{>0}$

1. Las ecuaciones (3) muestran que el conjunto

   $$\mathcal{FB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ es formalmente balanceado}\}$$

   es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.
2. Se sigue de [Feinberg '89] que el conjunto

   $$\mathcal{DB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ es microrreversible}\}$$

   también es una variedad algebraica en $\mathbb{R}^e_{>0}$.
3. Se sigue de [Craciun, Dickenstein, Shiu, Sturmfels '08] que el conjunto

   $$\mathcal{CB}_Y = \{\kappa = (\kappa_{ij})_{(i,j)\in E} : G = (V, E, \kappa, Y) \textit{ tiene sus complejos balanceados}\}$$

   es una tercera subvariedad algebraica de $\mathbb{R}^e_{>0}$, llamada el *espacio de moduli de sistemas dinámicos tóricos*.
4. Tenemos $\mathcal{DB}_Y \subseteq \mathcal{CB}_Y$ y el Teorema principal en [Feinberg '89] muestra que $\mathcal{DB}_Y \subseteq \mathcal{FB}_Y$.

Nuestro resultado

Teorema

Si se supone balanceo formal, un sistema reversible es microrreversible **si y solo si** *tiene sus complejos balanceados:*

$$\mathcal{CB}_Y \cap \mathcal{FB}_Y = \mathcal{DB}_Y.$$

Idea de la demostración

Introducimos nuevos parámetros (reales positivos) $K_1, \ldots, K_n$, que son menores específicos de la matriz A_κ (y se pueden expresar en términos de combinatoria).
Introducimos también

$$q_{ij} = \frac{\kappa_{ij}}{\kappa_{ji}}, \quad Q_{ij} = \frac{K_j}{K_i}.$$

Y probamos los siguientes tres lemas:

Tres lemas básicos sobre ideales binomiales

1. **Lema 1:** Un sistema es formalmente balanceado si y solo si para cada ciclo $\widetilde{C}$

$$\prod_{(i,j)\ en\ C^+} q_{ij} = 1.$$

Tres lemas básicos sobre ideales binomiales

1. **Lema 1:** Un sistema es formalmente balanceado si y solo si para cada ciclo $\widetilde{C}$

$$\prod_{(i,j)\ en\ C^+} q_{ij} = 1.$$

2. **Lema 2:** Un sistema es microrreversible si y solo si

$$q^\lambda = 1, \quad \text{para todo } \lambda \in \ Nucleo(Y^t C_G^t).$$

Tres lemas básicos sobre ideales binomiales

1. **Lema 1:** Un sistema es formalmente balanceado si y solo si para cada ciclo $\widetilde{C}$

$$\prod_{(i,j)\ en\ C^+} q_{ij} = 1.$$

2. **Lema 2:** Un sistema es microrreversible si y solo si

$$q^\lambda = 1, \quad \text{para todo } \lambda \in Nucleo(Y^t C_G^t).$$

3. **Lema 3:** Un sistema tiene sus complejos balanceados si y solo si

$$Q^\lambda = 1, \quad \text{para todo } \lambda \in Nucleo(Y^t C_G^t).$$

Proposición principal

Proposición

Si el sistema es formalmente balanceado,

$$Q_{ij} = q_{ij}, \quad \text{para todo } (i,j) \in E.$$

Sistemas de cinética general

Un sistema de cinética general tiene la forma

$$\frac{dc}{dt} = \mathcal{R}(c) C_G Y,$$

donde $\mathcal{R}(c)$ es una matriz $1 \times e$ de funciones reales *apropiadas*.

Sistemas de cinética general

Un sistema de cinética general tiene la forma

$$\frac{dc}{dt} = \mathcal{R}(c) C_G Y,$$

donde $\mathcal{R}(c)$ es una matriz $1 \times e$ de funciones reales *apropiadas*.

Teorema

Supongamos que existe $\mathbf{c}_0 \in \mathbb{R}^s_{>0}$ *con* $\mathcal{R}(\mathbf{c}_0) C_G = 0$ *(complejos balanceados). Para cada reacción, llamamos*

$$\kappa^0_{ij} = R_{ij}(\mathbf{c}_0) \mathbf{c}_0^{-y_i}.$$

Si para cada ciclo $\widetilde{C}$, $\prod_{(i,j) \text{ en } C^+} \kappa^0_{ij} = \prod_{(j,i) \text{ en } C^-} \kappa^0_{ji}$ *(balanceo formal),*

entonces $R_{ij}(\mathbf{c}_0) - R_{ji}(\mathbf{c}_0) = 0$ *para todas las reacciones (microrreversible).*

Referencias

G. Craciun, A. Dickenstein, A. Shiu, and B. Sturmfels,
Toric dynamical systems,
Journal of Symb. Comput., to appear, available at: `arXiv:0708.3431`.

M. Feinberg,
(1989), Necessary and sufficient conditions for detailed balancing in mass action systems of arbitrary complexity,
Chemical Engineering Science, Vol. 44, No. 9, 1819–1827.

F. Horn and R. Jackson,
(1972), General mass action kinetics,
Arch. Ration. Mech. Anal., 47, 81–116.

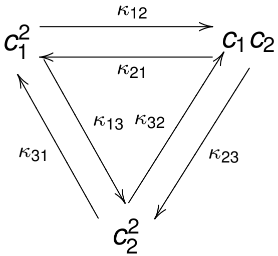
S. Schuster and R. Schuster,
(1989), A generalization of Wegscheider's condition. Implications for properties of steady states and for quasi-steady-state approximation,
Journal of Mathematical Chemistry, 3, 25–42.

Y más...

Fin

¡Gracias por su atención!

Ejemplo



Volver