

11. Chemische Reaktionen als stochastischer Prozeß

Einfachstes Beispiel: Irreversibler Zerfall eines Stoffes A in einen Stoff B: $A \rightarrow B$

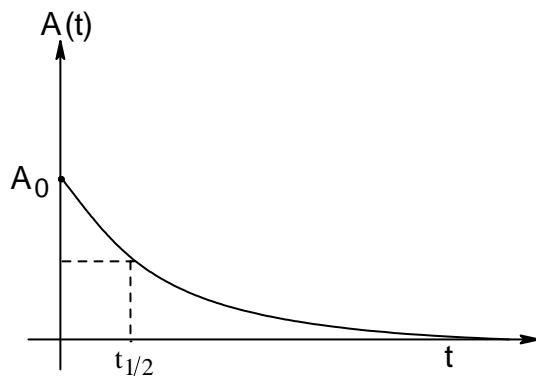
Deterministische Behandlung:

$$\frac{dA}{dt} = -kA = -\frac{dB}{dt}; \quad \frac{d}{dt}(A + B) = 0, \quad A + B = C = \text{konst.}$$

A, B: Konzentrationen, C: Gesamtkonzentration

k: kinetische Konstante: $[k] = s^{-1}$

$A(t) = A_0 e^{-kt}$ mit $A_0 = A(t=0)$ Anfangskonzentration

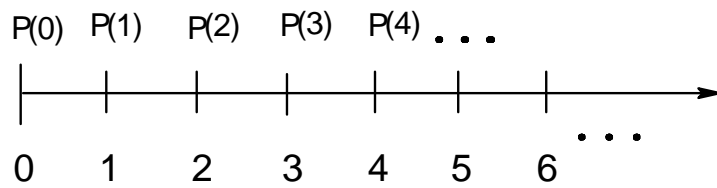


$$A(t_{1/2}) = \frac{A_0}{2}, \quad \frac{A_0}{2} = A_0 e^{-kt_{1/2}}, \quad \ln 2 = k \cdot t_{1/2}, \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}, \quad \text{Halbwertszeit}$$

Die stochastische Beschreibung dieses sehr einfachen Prozesses ist wesentlich aufwendiger. Wir verwenden dazu die Master-Gleichung und die Methode der Erzeugenden Funktionen. Eine stochastische Beschreibung ist (wie wir sehen werden) besonders dann von Interesse, wenn die Teilchenzahlen klein sind. Fluktuationen spielen eine große Rolle .

n: Anzahl der Teilchen der Sorte A

Es gibt die folgenden Zustände:

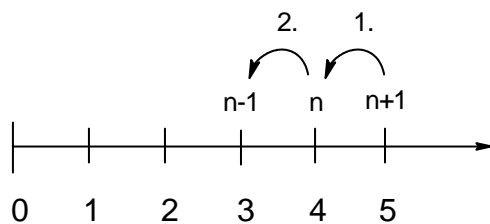


$P(n)$: Wahrscheinlichkeit dafür, dass n Teilchen der Sorte A vorhanden sind.

$P(n)$ ist zeitabhängig, d.h. $P = P(n, t)$. Änderung von $P(n, t)$ auf zweierlei Weise möglich:

1. Es sind $n+1$ Teilchen A vorhanden und 1 Teilchen zerfällt in B , \Rightarrow Ein Zustand mit $n+1$ Teilchen A geht in einen Zustand mit n Teilchen A über, also: $P(n, t)$ wächst.

2. Es sind n Teilchen vorhanden und 1 Teilchen zerfällt in B , \Rightarrow Ein Zustand mit n Teilchen A geht in einen Zustand mit $n-1$ Teilchen über, also: $P(n, t)$ sinkt.



$$\frac{dP(n, t)}{dt} = \underbrace{w_{n, n+1} P(n+1, t)}_1 - \underbrace{w_{n-1, n} P(n, t)}_2$$

$w_{i, i+1}$: Übergangsraten

Es gilt: $w_{n, n+1} \sim (n+1)$ und $w_{n-1, n} \sim (n)$, denn es gibt $n+1$ bzw. n Möglichkeiten für einen Zerfall.

Proportionalitätskonstante sei k : Rate, mit der ein bestimmtes Teilchen zerfällt.

$$\frac{dP(n, t)}{dt} = k(n+1)P(n+1, t) - knP(n, t)$$

Wir setzen voraus, daß am Anfang ($t = 0$) genau n_0 Teilchen vorhanden sind, d.h.

$$P(n_0, t = 0) = 1, \text{ und } P(n, t = 0) = 0 \text{ (für } n < n_0 \text{)}$$

außerdem gilt $P(n, t) = 0$, für $n > n_0$ und alle Zeiten t , da keine Teilchen A neu gebildet werden.

Es gibt auch den Zustand $n = 0$, d.h. die Master-Gleichung ist hier ein lineares System von $n_0 + 1$ Differentialgleichungen. Trotzdem findet man, auch wenn n_0 sehr groß ist, eine Lösung unter Verwendung der Methode der erzeugenden Funktionen.

Da P zeitabhängig:
$$G(s, t) = \sum_{n=0}^{n_0} s^n P(n, t)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \sum_{n=0}^{n_0} s^n \frac{dP(n, t)}{dt} = k \sum_{n=0}^{n_0} s^n [(n+1)P(n+1, t) - nP(n, t)] \quad , \quad \text{wobei: } P(n_0 + 1, t) = 0$$

Diese Gleichung lässt sich leicht überführen in:

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k \left[\frac{\partial G}{\partial s} - s \frac{\partial G}{\partial s} \right]$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = k(1-s) \frac{\partial G}{\partial s} \quad , \quad \text{partielle Differentialgleichung mit den unabhängigen Variablen } s \text{ und } t.$$

Bei der Lösung partieller Differentialgleichungen benötigt man (wie bei der Lösung gewöhnlicher Differentialgleichungen) Anfangswerte.

$$G(s, t = 0) = \sum_{n=0}^{n_0} s^n P(n, 0) \quad , \quad \text{es galt: } P(n, 0) = 0 \quad , \quad n < n_0 \quad , \quad P(n_0, 0) = 1$$

$$G(s,0) = s^{n_0}$$

Zur Lösung der Differentialgleichung verwenden wir eine Variablentransformation:

$$\tau = kt; \quad \sigma = -\ln(1-s)$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{\partial G}{\partial \tau} \frac{d\tau}{dt} = \frac{\partial G}{\partial \tau} \cdot k$$

$$\frac{\partial G}{\partial s} = \frac{\partial G}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{ds} = \frac{\partial G}{\partial \sigma} \cdot \frac{1}{1-s}$$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{\partial G}{\partial \tau} \cdot k = k(1-s) \frac{\partial G}{\partial s} = k(1-s) \cdot \frac{\partial G}{\partial \sigma} \cdot \frac{1}{(1-s)}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = \frac{\partial G}{\partial \sigma}, \text{ einfache partielle Differentialgleichung (einfachste, die man sich vorstellen kann)}$$

Sie wird durch alle Funktionen gelöst, die von σ und τ in der folgenden Weise abhängen:

$$G(\sigma, \tau) = G\left(\frac{\sigma + \tau}{y}\right), \text{ denn:}$$

$$\frac{\partial G}{\partial \tau} = \frac{dG}{dy} \frac{\partial y}{\partial \tau} = \frac{dG}{dy}, \quad \frac{\partial G}{\partial \sigma} = \frac{dG}{dy} \frac{\partial y}{\partial \sigma} = \frac{dG}{dy}$$

Berücksichtigung der Anfangswerte:

Mit $\sigma = -\ln(1-s)$ gilt

$$s = 1 - e^{-\sigma}$$

und wegen $G(s,0) = s^{n_0}$

$$G(\sigma, \tau)|_{\tau=0} = G(\sigma, 0) = (1 - e^{-\sigma})^{n_0}.$$

Wegen der Eigenschaft: $G(\sigma, \tau) = G(\sigma + \tau)$

$$\text{gilt: } G(\sigma, \tau) = \left(1 - e^{-(\sigma+\tau)}\right)^{n_0} = \left(1 - e^{-\tau} \underbrace{e^{-\sigma}}_{1-s}\right)^{n_0}$$

Rücktransformation:

$$G(s, t) = \left[1 - (1-s)e^{-kt}\right]^{n_0}$$

Damit haben wir die erzeugende Funktion gefunden, die alle Eigenschaften der Verteilung $P(n, t)$ enthält.

1. Man sieht sofort, dass die Normierungsbedingung $G(s, t)|_{s=1} = 1$ erfüllt ist:

2. Berechnung der Mittelwerte

$$\bar{n} = \left. \frac{\partial G}{\partial s} \right|_{s=1} = n_0 \left[1 - (1-s)e^{-kt}\right]^{n_0-1} \cdot e^{-kt} \Big|_{s=1}$$

$$\bar{n} = n_0 e^{-kt}, \text{ wie im deterministischen Fall}$$

3. Mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert

$$\sigma^2 = \left. \left(\frac{\partial^2 G}{\partial s^2} + \frac{\partial G}{\partial s} - \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)^2 \right) \right|_{s=1}$$

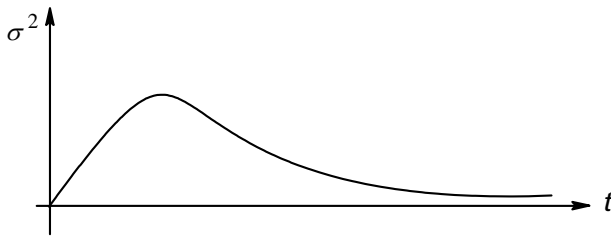
$$\frac{\partial^2 G}{\partial s^2} = n_0(n_0-1) \left[1 - (1-s)e^{-kt}\right]^{n_0-2} e^{-2kt} \Big|_{s=1} = n_0(n_0-1)e^{-2kt}$$

$$\sigma^2 = n_0(n_0-1)e^{-2kt} + n_0e^{-kt} - n_0^2 e^{-2kt}$$

$$\sigma^2 = -n_0e^{-2kt} + n_0e^{-kt}$$

$$\sigma^2 = n_0e^{-kt}(1 - e^{-kt}), \quad t=0: \sigma^2 = 0, \quad t \rightarrow \infty: \sigma^2 = 0$$

Der Zeitverlauf von σ^2 ist etwa der folgende:



$$\frac{d\sigma^2}{dt} \propto -ke^{-kt} + 2ke^{-2kt} = 0$$

$$-1 + 2e^{-kt} = 0, \quad t = \frac{\ln 2}{k} = t_{1/2}$$

$$\sigma_{\max}^2 = n_0 \cdot \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{2}\right) = \frac{n_0}{4}, \quad \bar{n}(t = t_{1/2}) = \frac{n_0}{2}$$

$$\frac{\sigma_{\max}}{\bar{n}} = \frac{1}{\sqrt{n_0}}$$

Bei hohen Teilchenzahlen zu Beginn ($n_0 \gg 1$) wird die relative Streuung sehr gering, d.h. deterministische Behandlung ist gerechtfertigt.

Allgemein gilt:

$$\left(\frac{\sigma}{\bar{n}}\right) = \frac{\sqrt{n_0} \sqrt{e^{-kt}(1-e^{-kt})}}{n_0 e^{-kt}} = \frac{1}{\sqrt{n_0}} \sqrt{\frac{1-e^{-kt}}{e^{-kt}}}$$

$$\frac{\sigma}{\bar{n}} = \sqrt{\frac{e^{kt} - 1}{n_0}}, \quad \text{monoton steigend}$$

Schlussfolgerung: das Ergebnis der deterministischen Beschreibung wird mit der Zeit immer unsicherer.

Es gibt einen Zeitpunkt, $t = t_{krit}$, wo $\sigma = \bar{n}$:

$$1 = \frac{e^{kt_{krit}} - 1}{n_0} \quad e^{kt_{krit}} = n_0 + 1 \quad t_{krit} = \frac{\ln(n_0 + 1)}{k}$$

wenn $n_0 = 1: t_{krit} = t_{1/2}$

falls $n_0 \gg 1: t_{krit} \gg t_{1/2}$, d.h. in makroskopischen Systemen gilt die deterministische Beschreibung bis zu Zeiten, die sehr groß sind im Vergleich zur Halbwertszeit.

In dem hier betrachteten Fall erhält man mittels der erzeugenden Funktion relativ leicht einen expliziten Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsverteilung.

$$G(s, t) = \left[1 - (1 - s)e^{-kt} \right]^{n_0}$$

$$G(s, t) = \left[\underbrace{(1 - e^{-kt})}_p + s \underbrace{e^{-kt}}_q \right]^{n_0}$$

$$G(s, t) = \sum_{n=0}^{n_0} \binom{n_0}{n} p^{n_0-n} (sq)^n : \text{ binomiale Entwicklung}$$

$$G(s, t) = \sum_{n=0}^{n_0} \binom{n_0}{n} (1 - e^{-kt})^{n_0-n} (s e^{-kt})^n = \sum_{n=0}^{n_0} s^n P(n, t)$$

Durch Koeffizientenvergleich folgt:

$$P(n, t) = \binom{n_0}{n} (1 - e^{-kt})^{n_0-n} e^{-nkt}$$

Das ist eine zeitabhängige Binomialverteilung mit: $p = 1 - e^{-kt}$, $q = e^{-kt}$ und $p + q = 1$