

Rényi Alfréd:
Kémiai reakciók tárgyalása a sztochasztikus
folyamatok elmélete segítségével
MTA Mat. Kut. Int. Közl. 2, 83 (1953)

Busai Ágota

- 1 Bimolekuláris reakciók
- 2 Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók
- 3 Ionizáció és rekombináció
- 4 Stacionárius eloszlás meghatározása bimolekuláris reakcióknál

1 Bimolekuláris reakciók

2 Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók

3 Ionizáció és rekombináció

4 Stacionárius eloszlás meghatározása bimolekuláris reakcióknál





N_A : az **A** molekulák száma kezdetben

N_B : a **B** molekulák száma kezdetben

γ_t : a t időpontig keletkezett **C** molekulák száma

α_t : a t időpontban még meglévő **A** molekulák száma

β_t : a t időpontban még meglévő **B** molekulák száma



N_A : az **A** molekulák száma kezdetben

N_B : a **B** molekulák száma kezdetben

γ_t : a t időpontig keletkezett **C** molekulák száma

α_t : a t időpontban még meglévő **A** molekulák száma

β_t : a t időpontban még meglévő **B** molekulák száma

Nyilván $\alpha_t = N_A - \gamma_t, \beta_t = N_B - \gamma_t$.



$$N_C := \min(N_A, N_B),$$

$$W_n(t) := \mathbb{P}(\gamma_t = n) \quad (n = 0, \dots, N_C),$$

feltéve, hogy Δt idő alatt egy még meglévő **A** és **B** molekula egyesülésének valószínűsége

$$\lambda \Delta t + o(\Delta t)$$

és bevezetve a $h_n = (N_A - n)(N_B - n)$ jelölést



a következőt kapjuk

$$W_n(t + \Delta t) = W_n(t) (1 - \lambda h_n \Delta t) + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t + o(\Delta t).$$



a következőt kapjuk

$$W_n(t + \Delta t) = W_n(t) (1 - \lambda h_n \Delta t) + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t + o(\Delta t).$$

Ennek mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva és elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet a következő differenciálegyenletrendszert kapjuk

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n] \quad (n = 0, \dots, N_C).$$



a következőt kapjuk

$$W_n(t + \Delta t) = W_n(t) (1 - \lambda h_n \Delta t) + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t + o(\Delta t).$$

Ennek mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva és elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet a következő differenciálegyenletrendszeret kapjuk

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n] \quad (n = 0, \dots, N_C).$$

Ebből a W_n függvények megkaphatók.

W_n függvények meghatározása

Képezzük a W_n függvények Laplace-transzformáltjait.



$$V_n(s) := \int_0^{\infty} e^{-s t} W_n(t) dt$$

W_n függvények meghatározása

Képezzük a W_n függvények Laplace-transzformáltjait.



$$V_n(s) := \int_0^\infty e^{-s t} W_n(t) dt$$

■ és a differenciálegyenletet átrendezve

$$W_n(t) = \frac{\dot{W}_n(t) - \lambda W_{n-1}(t) h_{n-1}}{\lambda h_n} \quad (n = 0, \dots, N_C).$$

W_n függvények meghatározása

Képezzük a W_n függvények Laplace-transzformáltjait.



$$V_n(s) := \int_0^\infty e^{-s t} W_n(t) dt$$

■ és a differenciálegyenletet átrendezve

$$W_n(t) = \frac{\dot{W}_n(t) - \lambda W_{n-1}(t) h_{n-1}}{\lambda h_n} \quad (n = 0, \dots, N_C).$$

■ Így $V_n(s)$ -re a következő rekurziós képletet kapjuk

$$V_n(s) = \frac{\lambda V_{n-1}(s) h_{n-1}}{s + \lambda h_n} \quad (n = 1, \dots, N_C).$$

W_n függvények meghatározása

- Mivel $\dot{W}_0(t) = -\lambda W_0(t) N_A N_B$ és $W_0(0) = 1$,

W_n függvények meghatározása

- Mivel $\dot{W}_0(t) = -\lambda W_0(t) N_A N_B$ és $W_0(0) = 1$,
- tehát $W_0(t) = e^{-\lambda N_A N_B t}$

W_n függvények meghatározása

- Mivel $\dot{W}_0(t) = -\lambda W_0(t) N_A N_B$ és $W_0(0) = 1$,
- tehát $W_0(t) = e^{-\lambda N_A N_B t}$
- és így $V_0(s) = \frac{1}{s + \lambda N_A N_B}$.

W_n függvények meghatározása

- Mivel $\dot{W}_0(t) = -\lambda W_0(t) N_A N_B$ és $W_0(0) = 1$,
- tehát $W_0(t) = e^{-\lambda N_A N_B t}$
- és így $V_0(s) = \frac{1}{s + \lambda N_A N_B}$.
- Tehát a $V_n(s)$ -re vonatkozó rekurziós képlet alapján

$$V_n(s) = \frac{\lambda^n \prod_{k=1}^n h_{k-1}}{\prod_{k=0}^n (s + \lambda h_k)}, \quad n = 0, \dots, N_C.$$

W_n függvények meghatározása

■ Parciális törtek:

$$V_n(s) = \sum_{k=0}^n \frac{C_{n\ k}}{(s + \lambda h_k)}, \text{ ahol}$$

$$C_{n\ k} = \frac{h_0 h_1 \dots h_{n-1}}{(h_0 - h_k)(h_1 - h_k) \dots (h_{k-1} - h_k)(h_{k+1} - h_k) \dots (h_n - h_k)}.$$

W_n függvények meghatározása

■ Parciális törtek:

$$V_n(s) = \sum_{k=0}^n \frac{C_{n\ k}}{(s + \lambda h_k)}, \text{ ahol}$$

$$C_{n\ k} = \frac{h_0 h_1 \dots h_{n-1}}{(h_0 - h_k)(h_1 - h_k) \dots (h_{k-1} - h_k)(h_{k+1} - h_k) \dots (h_n - h_k)}.$$

■ Tehát

$$V_n(s) = \left(\prod_{j=0}^{n-1} h_j \right) \sum_{k=0}^n \frac{1}{(s + \lambda h_k) \prod_{\substack{j \neq k \\ 0 \leq j \leq n}} (h_j - h_k)}.$$

W_n függvények meghatározása

Elvégezve a visszatranszformálást, a következőt kapjuk

$$W_n(t) = \sum_{k=0}^n e^{-\lambda_{h_k} t} \left(\prod_{j=0}^{n-1} h_j \right) \left(\prod_{\substack{j \neq k \\ 0 \leq j \leq n}} \frac{1}{h_j - h_k} \right), \quad n = 0, \dots, N_C.$$

Közelítő képlet W_n -re

Nyerhetünk egy közelítő képletet $W_n(t)$ -re, ha

- n és t értékét rögzített
- $N_A \rightarrow \infty$ és $N_B \rightarrow \infty$
- $\lambda \rightarrow 0$ úgy, hogy $N_A N_B \lambda \rightarrow \mu$.

Közelítő képlet W_n -re

Nyerhetünk egy közelítő képletet $W_n(t)$ -re, ha

- n és t értékét rögzített
- $N_A \rightarrow \infty$ és $N_B \rightarrow \infty$
- $\lambda \rightarrow 0$ úgy, hogy $N_A N_B \lambda \rightarrow \mu$.

$$W_n(t) \longrightarrow W_n^*(t) = \frac{(\mu t)^n e^{-\mu t}}{n!}$$

Közelítő képlet W_n -re

Így kicsi λ , n és t esetén W_n jól közelíthető W_n^* -al, ha abba μ helyett $N_A N_B \lambda$ -t helyettesítünk

$$W_n(t) \approx \frac{(N_A N_B \lambda t)^n e^{-\lambda N_A N_B t}}{n!}.$$

Közelítő képlet W_n -re

Így kicsi λ , n és t esetén W_n jól közelíthető W_n^* -al, ha abba μ helyett $N_A N_B \lambda$ -t helyettesítünk

$$W_n(t) \approx \frac{(N_A N_B \lambda t)^n e^{-\lambda N_A N_B t}}{n!}.$$

Tehát kicsi n , λ és t és nagy N_A és N_B értékekre a $\{W_n\}$ eloszlás $\mu = N_A N_B \lambda$ paraméterű Poisson-eloszlással közelíthető.

$$\mathbb{E}(W_n(t)) = C(t)$$

Gyakorlati szempontból W_n várható értékének ismeretére van szükség, vagyis a

$$C(t) = \sum_{n=0}^{N_C} n W_n(t)$$

függvény meghatározására.

$\mathbb{E}(W_n)$

A $\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n]$ egyenletet n -nel beszorozva és n szerint összegezve kapjuk, hogy

$$\dot{C}(t) = \sum_{n=0}^{N_C} n \dot{W}_n(t) = \lambda \sum_{n=0}^{N_C} n [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n].$$

$\mathbb{E}(W_n)$

A $\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n]$ egyenletet n -nel beszorozva és n szerint összegezve kapjuk, hogy

$$\dot{C}(t) = \sum_{n=0}^{N_C} n \dot{W}_n(t) = \lambda \sum_{n=0}^{N_C} n [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n].$$

Ebből, figyelembe véve, hogy $h_{N_C} = 0$

$$\dot{C}(t) = \lambda \sum_{n=0}^{N_C} W_n(t) h_n.$$

$\mathbb{E}(W_n)$

Emlék: $h_n = (N_A - n)(N_B - n)$, így

$$\begin{aligned}\dot{C}(t) &= \lambda \sum_{n=0}^{N_C} W_n(t) [N_A N_B - (N_A + N_B)n + n^2] \\ &= \lambda \left[N_A N_B - (N_A + N_B)C(t) + \sum_{n=0}^{N_C} n^2 W_n(t) \right]\end{aligned}$$

$\mathbb{E}(W_n)$

Emlék: $h_n = (N_A - n)(N_B - n)$, így

$$\begin{aligned}\dot{C}(t) &= \lambda \sum_{n=0}^{N_C} W_n(t) [N_A N_B - (N_A + N_B)n + n^2] \\ &= \lambda \left[N_A N_B - (N_A + N_B)C(t) + \sum_{n=0}^{N_C} n^2 W_n(t) \right]\end{aligned}$$

és fennáll a következő összefüggés

$$\sum_{n=0}^{N_C} n^2 W_n(t) = \left(\sum_{n=0}^{N_C} n W_n(t) \right)^2 + \sum_{n=0}^{N_C} [n - C(t)]^2 W_n(t),$$

$$\mathbb{E}(W_n)$$

Emlék: $h_n = (N_A - n)(N_B - n)$, így

$$\begin{aligned}\dot{C}(t) &= \lambda \sum_{n=0}^{N_C} W_n(t) [N_A N_B - (N_A + N_B)n + n^2] \\ &= \lambda \left[N_A N_B - (N_A + N_B)C(t) + \sum_{n=0}^{N_C} n^2 W_n(t) \right]\end{aligned}$$

és fennáll a következő összefüggés

$$\sum_{n=0}^{N_C} n^2 W_n(t) = \left(\sum_{n=0}^{N_C} n W_n(t) \right)^2 + \sum_{n=0}^{N_C} [n - C(t)]^2 W_n(t),$$

tehát következik, hogy

$$\dot{C}(t) = \lambda [N_A - C(t)] [N_B - C(t)] + \lambda S^2(t),$$

$$\text{ahol } S^2(t) = \sum_{k=0}^{N_C} [k - C(t)]^2 W_k(t).$$

$E(W_n)$

Tehát $C(t)$ a következő differenciálegyenletnek tesz eleget:

$$\dot{C}(t) = \lambda [N_A - C(t)] [N_B - C(t)] + \lambda S^2(t).$$

$E(W_n)$

Tehát $C(t)$ a következő differenciálegyenletnek tesz eleget:

$$\dot{C}(t) = \lambda [N_A - C(t)] [N_B - C(t)] + \lambda S^2(t).$$

Emlék: $\alpha_t = N_A - \gamma_t$.

$E(W_n)$

Tehát $C(t)$ a következő differenciálegyenletnek tesz eleget:

$$\dot{C}(t) = \lambda [N_A - C(t)] [N_B - C(t)] + \lambda S^2(t).$$

Emlék: $\alpha_t = N_A - \gamma_t$.

Legyen $M(\alpha_t)$ ill. $M(\beta_t)$ az **A** ill. **B** anyagból t időpontban még meglévő molekulák várható száma,

$D^2(\gamma_t) = S^2(t)$ a t időpontig létrejött **C** molekulák számának szórásnégyzete.

$E(W_n)$

Tehát $C(t)$ a következő differenciálegyenletnek tesz eleget:

$$\dot{C}(t) = \lambda [N_A - C(t)] [N_B - C(t)] + \lambda S^2(t).$$

Emlék: $\alpha_t = N_A - \gamma_t$.

Legyen $M(\alpha_t)$ ill. $M(\beta_t)$ az **A** ill. **B** anyagból t időpontban még meglévő molekulák várható száma,

$D^2(\gamma_t) = S^2(t)$ a t időpontig létrejött **C** molekulák számának szórásnégyzete.

Így

$$\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)].$$

$$\mathbb{E}(W_n)$$

A $\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)]$ egyenlet a következő, egyszerűbb alakra hozható:

$$\dot{C}(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t),$$

ahol $M(\alpha_t \beta_t)$ az $\alpha_t \beta_t$ szorzat várható értéke.

$\mathbb{E}(W_n)$

A $\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)]$ egyenlet a következő, egyszerűbb alakra hozható:

$$\dot{C}(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t),$$

ahol $M(\alpha_t \beta_t)$ az $\alpha_t \beta_t$ szorzat várható értéke.

Ugyanis

$$\begin{aligned} M(\alpha_t \beta_t) &= M((N_A - \gamma_t)(N_B - \gamma_t)) \\ &= N_A N_B - (N_A + N_B) M(\gamma_t) + M(\gamma_t^2) \end{aligned}$$

$$\text{és } M(\gamma_t^2) = M^2(\gamma_t) + D^2(\gamma_t).$$

$\mathbb{E}(W_n)$

A $\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)]$ egyenlet a következő, egyszerűbb alakra hozható:

$$\dot{C}(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t),$$

ahol $M(\alpha_t \beta_t)$ az $\alpha_t \beta_t$ szorzat várható értéke.

Ugyanis

$$\begin{aligned} M(\alpha_t \beta_t) &= M((N_A - \gamma_t)(N_B - \gamma_t)) \\ &= N_A N_B - (N_A + N_B) M(\gamma_t) + M(\gamma_t^2) \end{aligned}$$

$$\text{és } M(\gamma_t^2) = M^2(\gamma_t) + D^2(\gamma_t).$$

Tehát

$$\begin{aligned} M(\alpha_t \beta_t) &= N_A N_B - (N_A + N_B) M(\gamma_t) + M^2(\gamma_t) + D^2(\gamma_t) \\ &= M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t). \end{aligned}$$

Kinetikus tömeghatás-törvény

$D^2(\gamma_t)$ -t első közelítésben elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$$

egyenletet kapjuk. Ez az ún, kinetikus tömeghatás-törvény.

Kinetikus tömeghatás-törvény

$D^2(\gamma_t)$ -t első közelítésben elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$$

egyenletet kapjuk. Ez az ún, kinetikus tömeghatás-törvény.

A kinetikus tömeghatás-törvény tehát csak közelítőleg érvényes.

Kinetikus tömeghatás-törvény

$D^2(\gamma_t)$ -t első közelítésben elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$$

egyenletet kapjuk. Ez az ún, kinetikus tömeghatás-törvény.

A kinetikus tömeghatás-törvény tehát csak közelítőleg érvényes.

Ugyanis a kinetikus tömeghatás-törvény szerint

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) = \lambda M(\alpha_t) M(\beta_t)$$

kellene legyen.

Kinetikus tömeghatás-törvény

$D^2(\gamma_t)$ -t első közelítésben elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$$

egyenletet kapjuk. Ez az ún, kinetikus tömeghatás-törvény.

A kinetikus tömeghatás-törvény tehát csak közelítőleg érvényes.

Ugyanis a kinetikus tömeghatás-törvény szerint

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) = \lambda M(\alpha_t) M(\beta_t)$$

kellene legyen.

Azonban valójában

$$\dot{C}(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t).$$

Kinetikus tömeghatás-törvény

$D^2(\gamma_t)$ -t első közelítésben elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$$

egyenletet kapjuk. Ez az ún, kinetikus tömeghatás-törvény.

A kinetikus tömeghatás-törvény tehát csak közelítőleg érvényes.

Ugyanis a kinetikus tömeghatás-törvény szerint

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) = \lambda M(\alpha_t) M(\beta_t)$$

kellene legyen.

Azonban valójában

$$\dot{C}(t) = \lambda M(\alpha_t \beta_t).$$

És mivel α_t és β_t nem függetlenek,

$$M(\alpha_t \beta_t) \neq M(\alpha_t) M(\beta_t).$$

A $\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$ egyenlet megoldása:

$$C(t) = \frac{e^{-N_A \lambda t} e^{-N_B \lambda t}}{\frac{1}{N_A} e^{-N_A \lambda t} - \frac{1}{N_B} e^{-N_B \lambda t}}.$$

C

A $\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t))$ egyenlet megoldása:

$$C(t) = \frac{e^{-N_A \lambda t} e^{-N_B \lambda t}}{\frac{1}{N_A} e^{-N_A \lambda t} - \frac{1}{N_B} e^{-N_B \lambda t}}.$$

Ha $t \rightarrow \infty$, akkor $C(t) \rightarrow N_C = \min(N_A, N_B)$,
 ha t kicsi, akkor $C(t) \approx N_A N_B \lambda t$.

$$D^2(\gamma_t)$$

A $D^2(\gamma_t)$ korrekciós tag nagyságrendje

- γ_t közelítőleg Poisson-eloszlású, ha N_A , N_B nagy

$D^2(\gamma_t)$

A $D^2(\gamma_t)$ korrekciós tag nagyságrendje

- γ_t közelítőleg Poisson-eloszlású, ha N_A , N_B nagy
- $D^2(\gamma_t)$ és $M(\gamma_t)$ nagyságrendje megegyezik

$$D^2(\gamma_t)$$

A $D^2(\gamma_t)$ korrekciós tag nagyságrendje

- γ_t közelítőleg Poisson-eloszlású, ha N_A , N_B nagy
- $D^2(\gamma_t)$ és $M(\gamma_t)$ nagyságrendje megegyezik

Nyilván $D^2(\gamma_t)$ elhanyagolható a

$$\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)]$$

egyenlet jobboldalának első tagjához képest.

$D^2(\gamma_t)$

A $D^2(\gamma_t)$ korrekciós tag nagyságrendje

- γ_t közelítőleg Poisson-eloszlású, ha N_A , N_B nagy
- $D^2(\gamma_t)$ és $M(\gamma_t)$ nagyságrendje megegyezik

Nyilván $D^2(\gamma_t)$ elhanyagolható a

$$\dot{C}(t) = \lambda [M(\alpha_t) M(\beta_t) + D^2(\gamma_t)]$$

egyenlet jobboldalának első tagjához képest.

Kivéve, amikor a folyamat már a befejezéshez közeledik.

$$N_A \ll N_B$$

A **B** anyag mennyisége a másikhöz képest igen nagy.

$$N_A \ll N_B$$

A **B** anyag mennyisége a másikhöz képest igen nagy.

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n]$$

$$\begin{array}{rcl} & N_B & \rightarrow \infty \\ & \lambda & \rightarrow 0 \\ \downarrow & N_B \lambda & = \Lambda \end{array}$$

$$N_A \ll N_B$$

A **B** anyag mennyisége a másikhöz képest igen nagy.

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n]$$

$$\begin{array}{rcl} & N_B & \rightarrow \infty \\ & \lambda & \rightarrow 0 \\ \downarrow & N_B \lambda & = \Lambda \end{array}$$

$$\dot{W}_n(t) = \Lambda [W_{n-1}(t)(N_A - n + 1) - W_n(t)(N_A - n)], \quad n = 0, \dots, N_A$$

$$N_A \ll N_B$$

A **B** anyag mennyisége a másikhöz képest igen nagy.

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [W_{n-1}(t) h_{n-1} - W_n(t) h_n]$$

$$\begin{array}{rcl} & N_B & \rightarrow \infty \\ \downarrow & \lambda & \rightarrow 0 \\ & N_B \lambda & = \Lambda \end{array}$$

$$\dot{W}_n(t) = \Lambda [W_{n-1}(t)(N_A - n + 1) - W_n(t)(N_A - n)], \quad n = 0, \dots, N_A$$

Megoldása

$$W_n(t) = \binom{N_A}{n} e^{-\Lambda(N_A - n)t} (1 - e^{-\Lambda t})^n,$$

vagyis $N_A(1 - e^{-\Lambda t})$ várható értékű N_A -adrendű binomiális eloszlás.

$$N_A \ll N_B$$

Ebben a speciális esetben

$$C(t) = N_A(1 - e^{-\Lambda t})$$

$$N_A \ll N_B$$

Ebben a speciális esetben

$$C(t) = N_A(1 - e^{-\Lambda t})$$

és így C eleget tesz a

$$\dot{C}(t) = \Lambda(N_A - C(t))$$

differentiálegyenletnek.

$$N_A \ll N_B$$

Ebben a speciális esetben

$$C(t) = N_A(1 - e^{-\Lambda t})$$

és így C eleget tesz a

$$\dot{C}(t) = \Lambda(N_A - C(t))$$

differentiálegyenletnek.

A korrekciós tag ebben az esetben nem lép fel, a folyamat az exponenciális törvény szerint megy végbe.

- 1 Bimolekuláris reakciók
- 2 Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók
- 3 Ionizáció és rekombináció
- 4 Stacionárius eloszlás meghatározása bimolekuláris reakcióknál



$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$$

$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$$



$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$$

$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$$

Az ilyen reakcióknál nem fogy el sem az **A** sem a **B** anyag, hanem egyensúlyi állapot alakul ki.



$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$$

$$\mathbb{P}(\Delta t \text{ idő alatt } \mathbf{C} \rightarrow \mathbf{A} + \mathbf{B}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$$

Az ilyen reakcióknál nem fogy el sem az **A** sem a **B** anyag, hanem egyensúlyi állapot alakul ki.

Ebben az esetben

$$\begin{aligned} W_n(t + \Delta t) = & W_n(t)(1 - \lambda h_n \Delta t)(1 - n \mu \Delta t) \\ & + W_{n-1}(t) \lambda h_{n-1} \Delta t \\ & + W_{n+1}(t) \mu (N + 1) \Delta t + o(\Delta t). \end{aligned}$$



Az egyenlet mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva, majd elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet:



Az egyenlet mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva, majd elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [h_{n-1}W_{n-1}(t) - h_n W_n(t)] + \mu [h_{n+1}W_{n+1}(t) - h_n W_n(t)]$$

differentiálegyenletrendszert kapjuk.



Az egyenlet mindkét oldalából $W_n(t)$ -t kivonva, Δt -vel osztva, majd elvégezve a $\Delta t \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [h_{n-1}W_{n-1}(t) - h_nW_n(t)] + \mu [h_{n+1}W_{n+1}(t) - h_nW_n(t)]$$

differenciálegyenletrendszert kapjuk.

Ez az $\mathbf{A} + \mathbf{B} \rightarrow \mathbf{C}$ esetbeli egyenletrendszerhez hasonló módon oldható meg.

W_n függvények meghatározása

A

$$V_n(s) = \int_0^\infty e^{-s t} W_n(t) dt$$

Laplace-transzformáltakra a

$$V_{n+1}(s) = V_n(s) \frac{s + (\lambda h_n + \mu n)}{\mu(n+1)} - V_{n-1}(s) \frac{\lambda h_{n-1}}{\mu(n+1)}$$

$$(n = 0, \dots, N_C - 1)$$

rekurziós formulát nyerjük.

W_n függvények meghatározása

A

$$V_n(s) = \int_0^\infty e^{-s t} W_n(t) dt$$

Laplace-transzformáltakra a

$$V_{n+1}(s) = V_n(s) \frac{s + (\lambda h_n + \mu n)}{\mu(n+1)} - V_{n-1}(s) \frac{\lambda h_{n-1}}{\mu(n+1)}$$

$$(n = 0, \dots, N_C - 1)$$

rekurziós formulát nyerjük.

Ebből a $V_n(s)$ függvények kifejezhetők $V_0(s)$ -sel, és mivel

$$\sum_{n=0}^{N_C} W_n(t) = 1 \quad \text{tehát} \quad \sum_{n=0}^{N_C} V_n(s) = \frac{1}{s}.$$

Így a $V_n(s)$ függvények meghatározhatók.

C

A $C(t) = M(\gamma_t)$ várható értékre a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t) + \lambda S^2(t)$$

differenciálegyenlet áll fenn.

C

A $C(t) = M(\gamma_t)$ várható értékre a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t) + \lambda S^2(t)$$

differenciálegyenlet áll fenn.

$S^2(t)$ -t elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletre jutunk.

C

A $C(t) = M(\gamma_t)$ várható értékre a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t) + \lambda S^2(t)$$

differentiálegyenlet áll fenn.

$S^2(t)$ -t elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletre jutunk.

Ennek megoldása

$$C(t) = \frac{e^{-N_A^* \lambda t} e^{-N_B^* \lambda t}}{\frac{1}{N_A^*} e^{-N_A^* \lambda t} - \frac{1}{N_B^*} e^{-N_B^* \lambda t}},$$

ahol N_A^* és N_B^* az $(N_A - X)(N_B - X) - \frac{\mu}{\lambda} X = 0$ egyenlet gyökei ($N_A^* < N_B^*$).

C

A $C(t) = M(\gamma_t)$ várható értékre a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t) + \lambda S^2(t)$$

differentiálegyenlet áll fenn.

$S^2(t)$ -t elhanyagolva a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletre jutunk.

Ennek megoldása

$$C(t) = \frac{e^{-N_A^* \lambda t} e^{-N_B^* \lambda t}}{\frac{1}{N_A^*} e^{-N_A^* \lambda t} - \frac{1}{N_B^*} e^{-N_B^* \lambda t}},$$

ahol N_A^* és N_B^* az $(N_A - X)(N_B - X) - \frac{\mu}{\lambda} X = 0$ egyenlet gyökei ($N_A^* < N_B^*$).

Nyilván $\lim_{t \rightarrow \infty} C(t) = N_A^*$.

Tömeghatás-törvény

Legyenek N_A^∞ , N_B^∞ és N_C^∞ az egyensúlyi állapotban az **A**, **B** és **C** anyagokból jelenlévő mennyiségek.

Tömeghatás-törvény

Legyenek N_A^∞ , N_B^∞ és N_C^∞ az egyensúlyi állapotban az **A**, **B** és **C** anyagokból jelenlévő mennyiségek.

Ekkor

$$N_A^\infty = N_A - N_A^*, \quad N_B^\infty = N_B - N_B^*, \quad \text{és} \quad N_C^\infty = N_A^*.$$

Tömeghatás-törvény

Legyenek N_A^∞ , N_B^∞ és N_C^∞ az egyensúlyi állapotban az **A**, **B** és **C** anyagokból jelenlévő mennyiségek.

Ekkor

$$N_A^\infty = N_A - N_A^*, \quad N_B^\infty = N_B - N_B^*, \quad \text{és} \quad N_C^\infty = N_A^*.$$

Így az $(N_A - X)(N_B - X) - \frac{\mu}{\lambda}X = 0$ szerint

$$\frac{N_A^\infty N_B^\infty}{N_C^\infty} = \frac{(N_A - N_A^*)(N_B - N_B^*)}{N_A^*} = \frac{\mu}{\lambda}$$

független a kezdeti koncentrációktól (N_A -tól és N_B -től).

Tömeghatás-törvény

Legyenek N_A^∞ , N_B^∞ és N_C^∞ az egyensúlyi állapotban az **A**, **B** és **C** anyagokból jelenlévő mennyiségek.

Ekkor

$$N_A^\infty = N_A - N_A^*, \quad N_B^\infty = N_B - N_B^*, \quad \text{és} \quad N_C^\infty = N_A^*.$$

Így az $(N_A - X)(N_B - X) - \frac{\mu}{\lambda}X = 0$ szerint

$$\frac{N_A^\infty N_B^\infty}{N_C^\infty} = \frac{(N_A - N_A^*)(N_B - N_B^*)}{N_A^*} = \frac{\mu}{\lambda}$$

független a kezdeti koncentrációktól (N_A -tól és N_B -től).

Ez az ún. tömeghatás-törvény.

$$N_A \ll N_B$$

$$\text{Ha } N_B \gg N_A,$$

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\begin{aligned} \dot{W}_n(t) = & \Lambda((N_A - n + 1)W_{n-1}(t) - (N_A - n)W_n(t)) \\ & + \mu((n + 1)W_{n+1}(t) - n W_n(t)) \end{aligned}$$

differentiálegyenletre jutunk.

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\begin{aligned} \dot{W}_n(t) = & \Lambda((N_A - n + 1)W_{n-1}(t) - (N_A - n)W_n(t)) \\ & + \mu((n + 1)W_{n+1}(t) - n W_n(t)) \end{aligned}$$

differenciálegyenletre jutunk.

Ebből

$$\dot{C}(t) = \sum_{n=0}^{N_A} n \dot{W}_n(t) = \Lambda \sum_{n=0}^{N_A} (N_A - n)W_n(t) - \mu \sum_{n=0}^{N_A} n W_n(t)$$

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\begin{aligned} \dot{W}_n(t) = & \Lambda((N_A - n + 1)W_{n-1}(t) - (N_A - n)W_n(t)) \\ & + \mu((n + 1)W_{n+1}(t) - n W_n(t)) \end{aligned}$$

differenciálegyenletre jutunk.

Ebből

$$\dot{C}(t) = \sum_{n=0}^{N_A} n \dot{W}_n(t) = \Lambda \sum_{n=0}^{N_A} (N_A - n)W_n(t) - \mu \sum_{n=0}^{N_A} n W_n(t)$$

és így kapjuk a

$$\dot{C}(t) = \Lambda(N_A - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletet.

$$N_A \ll N_B$$

Ha $N_B \gg N_A$,

úgy $N_B \lambda = \Lambda$ (konstans) mellett

elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet:

$$\begin{aligned} \dot{W}_n(t) = & \Lambda((N_A - n + 1)W_{n-1}(t) - (N_A - n)W_n(t)) \\ & + \mu((n + 1)W_{n+1}(t) - n W_n(t)) \end{aligned}$$

differenciálegyenletre jutunk.

Ebből

$$\dot{C}(t) = \sum_{n=0}^{N_A} n \dot{W}_n(t) = \Lambda \sum_{n=0}^{N_A} (N_A - n)W_n(t) - \mu \sum_{n=0}^{N_A} n W_n(t)$$

és így kapjuk a

$$\dot{C}(t) = \Lambda(N_A - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenletet.

Az $S^2(t)$ korrekciós tag tehát ebben az esetben sem lép fel.

Tömeghatás-törvény

Később látni fogjuk, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$$

létezik és pozitív.

Tömeghatás-törvény

Később látni fogjuk, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$$

létezik és pozitív.

Ezért N_C^∞ valójában a

$$\lambda(N_A - N_C^\infty)(N_B - N_C^\infty) - \mu N_C^\infty + \lambda D_\infty^2 = 0$$

egyenletnek tesz eleget.

Tömeghatás-törvény

Később látni fogjuk, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$$

létezik és pozitív.

Ezért N_C^∞ valójában a

$$\lambda(N_A - N_C^\infty)(N_B - N_C^\infty) - \mu N_C^\infty + \lambda D_\infty^2 = 0$$

egyenletnek tesz eleget.

Így

$$\frac{N_A^\infty N_B^\infty}{N_C^\infty} = \frac{\mu}{\lambda} - \frac{D_\infty^2}{N_C^\infty}.$$

Tömeghatás-törvény

Később látni fogjuk, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$$

létezik és pozitív.

Ezért N_C^∞ valójában a

$$\lambda(N_A - N_C^\infty)(N_B - N_C^\infty) - \mu N_C^\infty + \lambda D_\infty^2 = 0$$

egyenletnek tesz eleget.

Így

$$\frac{N_A^\infty N_B^\infty}{N_C^\infty} = \frac{\mu}{\lambda} - \frac{D_\infty^2}{N_C^\infty}.$$

Tehát a tömeghatás-törvény is csak közelítőleg érvényes.

Tömeghatás-törvény

Később látni fogjuk, hogy

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S^2(t) = D^2$$

létezik és pozitív.

Ezért N_C^∞ valójában a

$$\lambda(N_A - N_C^\infty)(N_B - N_C^\infty) - \mu N_C^\infty + \lambda D_\infty^2 = 0$$

egyenletnek tesz eleget.

Így

$$\frac{N_A^\infty N_B^\infty}{N_C^\infty} = \frac{\mu}{\lambda} - \frac{D_\infty^2}{N_C^\infty}.$$

Tehát a tömeghatás-törvény is csak közelítőleg érvényes.

A $\frac{D_\infty^2}{N_C^\infty}$ tag általában azonban elhanyagolható.

- 1 Bimolekuláris reakciók
- 2 Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók
- 3 Ionizáció és rekombináció
- 4 Stacionárius eloszlás meghatározása bimolekuláris reakcióknál

Az előző probléma $N_A = N_B$ speciális estével matematikailag megegyező módon tárgyalható egy másik kémiai probléma: az ionizáció és rekombináció problémája.





Δt idő alatt

- $\mathbb{P}(\text{bomlás}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$
- $\mathbb{P}(\text{rekombináció}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$



Δt idő alatt

- $\mathbb{P}(\text{bomlás}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$
- $\mathbb{P}(\text{rekombináció}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$

$W_n(t) := \mathbb{P}(t \text{ időpontban } n \text{ számú } \mathbf{C} \text{ molekula van jelen})$

C = AB

C=AB

Δt idő alatt

- $\mathbb{P}(\text{bomlás}) = \mu \Delta t + o(\Delta t)$
- $\mathbb{P}(\text{rekombináció}) = \lambda \Delta t + o(\Delta t)$

$W_n(t) := \mathbb{P}(t \text{ időpontban } n \text{ számú } \mathbf{C} \text{ molekula van jelen})$

Így $N_A = N_C$ és $N_B = N_C$ mellett, ahol N_C a kezdetben jelenlévő $\mathbf{C}$ molekulák száma,

$$\dot{W}_n(t) = \lambda [h_{n-1} W_{n-1}(t) - h_n W_n(t)] + \mu [h_{n+1} W_{n+1}(t) - h_n W_n(t)]$$

egyenlet áll fenn.

$E(W_n)$

$C(t)$ -vel jelölve a t időpontban jelenlevő C molekulák várható számát, $C(t)$ -re közelítőleg a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenlet érvényes.

$E(W_n)$

$C(t)$ -vel jelölve a t időpontban jelenlevő C molekulák várható számát, $C(t)$ -re közelítőleg a

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_A - C(t))(N_B - C(t)) - \mu C(t)$$

egyenlet érvényes.

Spec.: $N_A = N_B = N_C$

$$\dot{C}(t) = \lambda(N_C - C(t))^2 - \mu C(t).$$

Célszerűbb a t időpontban jelenlévő pozitív (ill. negatív) ionok számát vizsgálni.

$\mathbb{P}_n$

Célszerűbb a t időpontban jelenlévő pozitív (ill. negatív) ionok számát vizsgálni.

Ha $\mathbb{P}_n(t) = \mathbb{P}(t\text{-ben } n \text{ pozitív (ill. } n \text{ negatív) ion van jelen})$
és feltesszük, hogy $t = 0$ -ban egyetlen ion sem volt

$\mathbb{P}_n$

Célszerűbb a t időpontban jelenlévő pozitív (ill. negatív) ionok számát vizsgálni.

Ha $\mathbb{P}_n(t) = \mathbb{P}(t\text{-ben } n \text{ pozitív (ill. } n \text{ negatív) ion van jelen})$
és feltesszük, hogy $t = 0$ -ban egyetlen ion sem volt

$$\mathbb{P}_n(t) = W_{N_C - n}(t)$$

$\mathbb{P}_n$

Célszerűbb a t időpontban jelenlévő pozitív (ill. negatív) ionok számát vizsgálni.

Ha $\mathbb{P}_n(t) = \mathbb{P}(t\text{-ben } n \text{ pozitív (ill. } n \text{ negatív) ion van jelen})$
és feltesszük, hogy $t = 0$ -ban egyetlen ion sem volt

$$\mathbb{P}_n(t) = W_{N_C - n}(t)$$

és így $\dot{W}_n(t) = \lambda [\dots] + \mu [\dots]$ -ből

$$\begin{aligned} \dot{\mathbb{P}}_n(t) = & \mu [(N_C - n + 1)\mathbb{P}_{n-1}(t) - (N_C - n)\mathbb{P}_n(t)] \\ & + \lambda [(n + 1)^2\mathbb{P}_{n+1}(t) - n^2\mathbb{P}_n(t)] \end{aligned}$$

$$(n = 0, \dots, N_C)$$

$E(\mathbb{P}_n)$

$A(t)$: pozitív ionok számának várható értéke t -ben,

$A(t) = N_C - C(t)$, így

$$\dot{A}(t) = \mu(N_C - A(t)) - \lambda A^2(t) - \lambda S^2(t).$$

Π_n

Ki lehet mutatni, hogy a

$$\begin{aligned}\dot{\mathbb{P}}_n(t) = & \mu [(N_C - n + 1)\mathbb{P}_{n-1}(t) - (N_C - n)\mathbb{P}_n(t)] \\ & + \lambda [(n + 1)^2\mathbb{P}_{n+1}(t) - n^2\mathbb{P}_n(t)]\end{aligned}$$

differentiálegyenlet-rendszernek eleget tevő $\{\mathbb{P}_n(t)\}$ valószínűségeloszlás konvergens

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbb{P}_n(t) = \Pi_n \quad (n = 0, \dots, N_A)$$

$$\text{és } \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{\mathbb{P}}_n(t) = 0.$$

Π_n

Ki lehet mutatni, hogy a

$$\begin{aligned}\dot{\mathbb{P}}_n(t) = & \mu [(N_C - n + 1)\mathbb{P}_{n-1}(t) - (N_C - n)\mathbb{P}_n(t)] \\ & + \lambda [(n + 1)^2\mathbb{P}_{n+1}(t) - n^2\mathbb{P}_n(t)]\end{aligned}$$

differentiálegyenlet-rendszernek eleget tevő $\{\mathbb{P}_n(t)\}$ valószínűségeloszlás konvergens

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \mathbb{P}_n(t) = \Pi_n \quad (n = 0, \dots, N_A)$$

$$\text{és } \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{\mathbb{P}}_n(t) = 0.$$

A $\{\Pi_n\}$ határeloszlás tehát meghatározható a fenti egyenletrendszerből.

Π_n

A $\dot{\mathbb{P}}_n(t)$ -re vonatkozó egyenletrendszerben elvégezve a

$$\mathbb{P}_n(t) \longmapsto \Pi_n,$$

$$\dot{\mathbb{P}}_n(t) \longmapsto 0 \text{ helyettesítéseket}$$

Π_n

A $\dot{\mathbb{P}}_n(t)$ -re vonatkozó egyenletrendszerben elvégezve a

$$\mathbb{P}_n(t) \mapsto \Pi_n,$$

$$\dot{\mathbb{P}}_n(t) \mapsto 0 \text{ helyettesítéseket}$$

$$\mu [(N_C - n + 1)\Pi_{n-1} - (N_C - n)\Pi_n] + \lambda [(n + 1)^2\Pi_{n+1} - n^2\Pi_n] = 0$$

egyenletrendszert kapjuk.

Π_n

A $\dot{\mathbb{P}}_n(t)$ -re vonatkozó egyenletrendszerben elvégezve a

$$\mathbb{P}_n(t) \mapsto \Pi_n,$$

$$\dot{\mathbb{P}}_n(t) \mapsto 0 \text{ helyettesítéseket}$$

$$\mu [(N_C - n + 1)\Pi_{n-1} - (N_C - n)\Pi_n] + \lambda [(n + 1)^2\Pi_{n+1} - n^2\Pi_n] = 0$$

egyenletrendszert kapjuk.

Összegezve $n = 0, \dots, k - 1$ -re:

$$\lambda k^2\Pi_k = \mu(N_A - k + 1)\Pi_{k-1}.$$

Π_n

A $\dot{\Pi}_n(t)$ -re vonatkozó egyenletrendszerben elvégezve a

$$\dot{\Pi}_n(t) \mapsto \Pi_n,$$

$$\dot{\Pi}_n(t) \mapsto 0 \text{ helyettesítéseket}$$

$$\mu [(N_C - n + 1)\Pi_{n-1} - (N_C - n)\Pi_n] + \lambda [(n + 1)^2\Pi_{n+1} - n^2\Pi_n] = 0$$

egyenletrendszert kapjuk.

Összegezve $n = 0, \dots, k - 1$ -re:

$$\lambda k^2 \Pi_k = \mu (N_A - k + 1) \Pi_{k-1}.$$

Így

$$\Pi_k = \binom{N_C}{k} \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^k \frac{\Pi_0}{k!},$$

$$\text{ahol } \Pi_0 = \frac{1}{\sum_{k=0}^{N_C} \left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^k \binom{N_C}{k} \frac{1}{k!}}.$$

Π

Így

$$\Pi(z) = \sum_{k=0}^{N_C} \Pi_k z^k = \frac{L_{N_C} \left(-\frac{\mu z}{\lambda} \right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda} \right)},$$

ahol $L_{N_C}(x)$ az N_C -edik Laguerre-polinom.

Π

Így

$$\Pi(z) = \sum_{k=0}^{N_C} \Pi_k z^k = \frac{L_{N_C} \left(-\frac{\mu z}{\lambda} \right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda} \right)},$$

ahol $L_{N_C}(x)$ az N_C -edik Laguerre-polinom.

$$L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}), \quad n = 0, 1, \dots$$

Π

Így

$$\Pi(z) = \sum_{k=0}^{N_C} \Pi_k z^k = \frac{L_{N_C} \left(-\frac{\mu z}{\lambda} \right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda} \right)},$$

ahol $L_{N_C}(x)$ az N_C -edik Laguerre-polinom.

$$L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}), \quad n = 0, 1, \dots$$

A Leibniz-szabály szerint

$$L_n(x) = \frac{1}{n!} e^x \frac{d^n}{dx^n} (x^n e^{-x}) = \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^k x^k}{k!} \binom{n}{k}.$$

A^*

Nézzük az $A(t)$ függvény határértékét.

A^*

Nézzük az $A(t)$ függvény határértékét.

Mivel

$$A^* = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \sum_{k=0}^{N_C} k \mathbb{P}_k = \dot{\mathbb{P}}(1)$$

A^*

Nézzük az $A(t)$ függvény határértékét.

Mivel

$$A^* = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \sum_{k=0}^{N_C} k \mathbb{P}_k = \dot{\mathbb{P}}(1)$$

tehát

$$A^* = \frac{-\frac{\mu}{\lambda} \dot{L}_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}.$$

A^*

Nézzük az $A(t)$ függvény határértékét.

Mivel

$$A^* = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \sum_{k=0}^{N_C} k \mathbb{P}_k = \dot{\mathbb{P}}(1)$$

tehát

$$A^* = \frac{-\frac{\mu}{\lambda} \dot{L}_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}.$$

Mivel a Laguerre-polinomokra fennáll a következő rekurzív összefüggés:

$$x \dot{L}_n(x) = n(L_n(x) - L_{n-1}(x))$$

A^*

Nézzük az $A(t)$ függvény határértékét.

Mivel

$$A^* = \lim_{t \rightarrow \infty} A(t) = \sum_{k=0}^{N_C} k \mathbb{P}_k = \dot{\mathbb{P}}(1)$$

tehát

$$A^* = \frac{-\frac{\mu}{\lambda} \dot{L}_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}.$$

Mivel a Laguerre-polinomokra fennáll a következő rekurzív összefüggés:

$$x \dot{L}_n(x) = n(L_n(x) - L_{n-1}(x))$$

tehát

$$A^* = N_C \left(1 - \frac{L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} \right).$$

A^*

O. Perron kimutatta, hogy

$$L_n(-x) = \frac{e^{-\frac{x}{2} + 2\sqrt{n}x}}{\sqrt{\pi}(n x)^{\frac{1}{4}}} \left(1 + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) \right)$$

A^*

O. Perron kimutatta, hogy

$$L_n(-x) = \frac{e^{-\frac{x}{2} + 2\sqrt{n}x}}{\sqrt{\pi}(nx)^{\frac{1}{4}}} \left(1 + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) \right)$$

tehát

$$A^* = \sqrt{\frac{\mu N_C}{\lambda}} + O(1)$$

A^*

O. Perron kimutatta, hogy

$$L_n(-x) = \frac{e^{-\frac{x}{2} + 2\sqrt{n}x}}{\sqrt{\pi}(nx)^{\frac{1}{4}}} \left(1 + O\left(\frac{1}{\sqrt{n}}\right) \right)$$

tehát

$$A^* = \sqrt{\frac{\mu N_C}{\lambda}} + O(1)$$

vagyis az elhanyagolható tagtól eltekintve ugyanarra az eredményre jutunk, mintha az

$$\dot{A}(t) = \mu N_C - \lambda A^2(t)$$

egyenlet megoldásának határértékét vizsgáljuk $t \rightarrow \infty$ esetén.

D

Az eljárás megadja a határérték körüli ingadozás nagyságrendjét is.

D

Az eljárás megadja a határérték körüli ingadozás nagyságrendjét is. Ugyanis a $\{\Pi_n\}$ eloszlás szórásnégyzete:

$$\begin{aligned}
 D^2 &= \sum_{n=0}^{N_C} (n - N_A)^2 \Pi_n \\
 &= \frac{N_C \mu L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)^2}{\mu L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} - N_C^2 \left(1 - \frac{L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}\right)^2
 \end{aligned}$$

D

Az eljárás megadja a határérték körüli ingadozás nagyságrendjét is. Ugyanis a $\{\Pi_n\}$ eloszlás szórásnégyzete:

$$\begin{aligned}
 D^2 &= \sum_{n=0}^{N_C} (n - N_A)^2 \Pi_n \\
 &= \frac{N_C \mu L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)^2}{\mu L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} - N_C^2 \left(1 - \frac{L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}\right)^2
 \end{aligned}$$

és így

$$D \approx \sqrt[4]{\frac{N_C \mu}{\lambda}} = \sqrt{A^*}$$

D

Az eljárás megadja a határérték körüli ingadozás nagyságrendjét is. Ugyanis a $\{\Pi_n\}$ eloszlás szórásnégyzete:

$$D^2 = \sum_{n=0}^{N_C} (n - N_A)^2 \Pi_n$$

$$= \frac{N_C \mu L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)^2}{\mu L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)} - N_C^2 \left(1 - \frac{L_{N_C-1} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}{L_{N_C} \left(-\frac{\mu}{\lambda}\right)}\right)^2$$

és így

$$D \approx \sqrt[4]{\frac{N_C \mu}{\lambda}} = \sqrt{A^*}$$

Tehát D a gyakorlatban valóban elhanyagolhatóan kicsi A^* -hoz képest.

- 1 Bimolekuláris reakciók
- 2 Egyensúlyi állapotra vezető bimolekuláris reakciók
- 3 Ionizáció és rekombináció
- 4 Stacionárius eloszlás meghatározása bimolekuláris reakcióknál

W_n^*

Az előző problémára alkalmazott tárgyalásmód általános esetben is keresztülvihető.

Belátható, hogy létezik stacionárius eloszlás, tehát

$$\lim_{t \rightarrow \infty} W_n(t) = W_n^* \quad (n = 0, 1, \dots, N_C)$$

és

$$\begin{aligned} \lim_{t \rightarrow \infty} \dot{W}_n(t) &= \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} \lambda (h_{n-1} W_{n-1}(t) - h_n W_n(t)) \\ &+ \mu ((n+1) W_{n+1}(t) - n W_n(t)) \\ &= 0 \end{aligned}$$

W_n^* A $\{W_n^*\}$ határeloszlásra

$$\mu \left((n+1) W_{n+1}^* - n W_n^* \right) = \lambda \left(h_n W_n^* - h_{n-1} W_{n-1}^* \right)$$

W_n^* A $\{W_n^*\}$ határeloszlásra

$$\mu \left((n+1) W_{n+1}^* - n W_n^* \right) = \lambda \left(h_n W_n^* - h_{n-1} W_{n-1}^* \right)$$

Összegezve az egyenletet $n = 0, 1, \dots, k-1$ -re:

$$W_k^* = \frac{\lambda h_{k-1} W_{k-1}^*}{\mu k}$$

W_n^* A $\{W_n^*\}$ határeloszlásra

$$\mu ((n+1) W_{n+1}^* - n W_n^*) = \lambda (h_n W_n^* - h_{n-1} W_{n-1}^*)$$

Összegezve az egyenletet $n = 0, 1, \dots, k-1$ -re:

$$W_k^* = \frac{\lambda h_{k-1} W_{k-1}^*}{\mu k}$$

és így

$$W_k^* = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! W_0^*$$

W_n^* A $\{W_n^*\}$ határeloszlásra

$$\mu \left((n+1) W_{n+1}^* - n W_n^* \right) = \lambda \left(h_n W_n^* - h_{n-1} W_{n-1}^* \right)$$

Összegezve az egyenletet $n = 0, 1, \dots, k-1$ -re:

$$W_k^* = \frac{\lambda h_{k-1} W_{k-1}^*}{\mu k}$$

és így

$$W_k^* = \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! W_0^*$$

ahol

$$W_0^* = \frac{1}{\sum_{k=0}^{N_C} \left(\frac{\lambda}{\mu} \right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k!}.$$

W^*

Bevezetve az

$$L_{N_A, N_B}(x) = \frac{1}{N_A! N_B!} \sum_{k=0}^{N_C} x^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! (-1)^k$$

jelölést,

W^*

Bevezetve az

$$L_{N_A, N_B}(x) = \frac{1}{N_A! N_B!} \sum_{k=0}^{N_C} x^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! (-1)^k$$

jelölést,

$$W^*(z) = \sum_{k=0}^{N_C} W_k^* z^k = \frac{L_{N_A, N_B}\left(-\frac{z\lambda}{u}\right)}{L_{N_A, N_B}\left(-\frac{\lambda}{u}\right)}.$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok generátorfüggvénye

$$F(x, y, z) = e^{y+z-xyz} = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} L_{N_A, N_B}(x) y^{N_A} z^{N_B}.$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok generátorfüggvénye

$$F(x, y, z) = e^{y+z-xyz} = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} L_{N_A, N_B}(x) y^{N_A} z^{N_B}.$$

Az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok az általánosított Laguerre-féle polinomokkal állnak kapcsolatban.

L_{N_A, N_B} polinomok

Az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok generátorfüggvénye

$$F(x, y, z) = e^{y+z-xyz} = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} L_{N_A, N_B}(x) y^{N_A} z^{N_B}.$$

Az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok az általánosított Laguerre-féle polinomokkal állnak kapcsolatban.

Ha $\alpha > -1$, akkor az

$$L_n^{(\alpha)}(x) = \frac{1}{n!} \frac{e^x}{x^\alpha} \frac{d^n}{dx^n} (e^{-x} x^{n+\alpha})$$

α -adrendű Laguerre-polinomok a $(0, \infty)$ intervallumban az $x^\alpha e^{-x}$ súlyfüggvényre nézve teljes ortogonális rendszert alkotnak.

L_{N_A, N_B} polinomok

Az imént bevezetett $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok és a Laguerre-polinomok közötti kapcsolat:

L_{N_A, N_B} polinomok

Az imént bevezetett $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok és a Laguerre-polinomok közötti kapcsolat:

ha $N_A > N_B$, akkor

$$L_{N_A, N_B}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_B! x^{N_A}} L_{N_A}^{(N_B - N_A)}(x).$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Az imént bevezetett $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok és a Laguerre-polinomok közötti kapcsolat:

ha $N_A > N_B$, akkor

$$L_{N_A, N_B}\left(\frac{1}{x}\right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_B! x^{N_A}} L_{N_A}^{(N_B - N_A)}(x).$$

Mivel $L_{N_A, N_B}(x) = L_{N_B, N_A}(x)$, így az összes $L_{N_A, N_B}(x)$ függvény kifejezhető Laguerre-polinomok segítségével.

L_{N_A, N_B} polinomok

Az imént bevezetett $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok és a Laguerre-polinomok közötti kapcsolat:

ha $N_A > N_B$, akkor

$$L_{N_A, N_B} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_B! x^{N_A}} L_{N_A}^{(N_B - N_A)}(x).$$

Mivel $L_{N_A, N_B}(x) = L_{N_B, N_A}(x)$, így az összes $L_{N_A, N_B}(x)$ függvény kifejezhető Laguerre-polinomok segítségével.

Speciálisan, ha $k = 0$, akkor

$$x^{N_A} L_{N_A, N_A} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_A!} L_{N_A}(x).$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Az imént bevezetett $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok és a Laguerre-polinomok közötti kapcsolat:

ha $N_A > N_B$, akkor

$$L_{N_A, N_B} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_B! x^{N_A}} L_{N_A}^{(N_B - N_A)}(x).$$

Mivel $L_{N_A, N_B}(x) = L_{N_B, N_A}(x)$, így az összes $L_{N_A, N_B}(x)$ függvény kifejezhető Laguerre-polinomok segítségével.

Speciálisan, ha $k = 0$, akkor

$$x^{N_A} L_{N_A, N_A} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^{N_A}}{N_A!} L_{N_A}(x).$$

Tehát $L_{N_A, N_A}(x)$ egy konstans faktortól eltekintve az N_A -adik Laguerre-polinom.

L_{N_A, N_B} polinomok

Az $L_n^{(k)}(x)$ polinomok, ha k nemnegatív egész, az $L_n^{(0)}(x) = L_n(x)$ Laguerre-polinomokkal kifejezhető:

$$L_n^{(k)}(x) = (-1)^k \frac{d^k L_{n+k}(x)}{dx^k}.$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Az $L_n^{(k)}(x)$ polinomok, ha k nemnegatív egész, az $L_n^{(0)}(x) = L_n(x)$ Laguerre-polinomokkal kifejezhető:

$$L_n^{(k)}(x) = (-1)^k \frac{d^k L_{n+k}(x)}{dx^k}.$$

Így

$$L_{N_A, N_B} \left(\frac{1}{x} \right) = \frac{(-1)^{N_B}}{N_B! x^{N_A}} \frac{d^{(N_B - N_A)} L_{N_B}(x)}{dx^{(N_B - N_A)}}.$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Megjegyzés: az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok, ugyanúgy, mint a Laguerre-polinomok, speciális konfluens hipergeometriai függvények.

L_{N_A, N_B} polinomok

Megjegyzés: az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok, ugyanúgy, mint a Laguerre-polinomok, speciális konfluens hipergeometriai függvények.
 $N_A < N_B$ esetén

$$x^{N_A} L_{N_A, N_B} \left(\frac{1}{x} \right) = N_A! (N_B - N_A)! G(-N_A, N_B - N_A + 1, -x)$$

L_{N_A, N_B} polinomok

Megjegyzés: az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok, ugyanúgy, mint a Laguerre-polinomok, speciális konfluens hipergeometriai függvények.
 $N_A < N_B$ esetén

$$x^{N_A} L_{N_A, N_B} \left(\frac{1}{x} \right) = N_A! (N_B - N_A)! G(-N_A, N_B - N_A + 1, -x)$$

ahol a konfluens hipergeometria sor definíciója szerint

$$G(\alpha, \beta, u) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\alpha(\alpha+1) \dots (\alpha+n-1)}{\beta(\beta+1) \dots (\beta+n-1)} \frac{u^n}{n!}.$$

W_n^*

A $\{W_n^*\}$ határeloszlás vizsgálatához szükséges volna az $L_{N_A, N_B}(x)$ polinomok aszimptotikus viselkedésének vizsgálata.

$$N_A \ll N_B$$

Abban az esetben, ha $N_A \ll N_B$, a

$$W_k = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! W_0$$

$$N_A \ll N_B$$

Abban az esetben, ha $N_A \ll N_B$, a

$$W_k = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! W_0$$

Elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet $N_B \lambda = \Lambda$ mellett:

$$W_k^* = \left(\frac{\Lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} W_0^* \quad (k = 1, 2, \dots, N_A)$$

$$N_A \ll N_B$$

Abban az esetben, ha $N_A \ll N_B$, a

$$W_k = \left(\frac{\lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} \binom{N_B}{k} k! W_0$$

Elvégezve az $N_B \rightarrow \infty$ és $\lambda \rightarrow 0$ határátmenetet $N_B \lambda = \Lambda$ mellett:

$$W_k^* = \left(\frac{\Lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k} W_0^* \quad (k = 1, 2, \dots, N_A)$$

és

$$W_0^* = \frac{1}{\sum_{k=0}^{N_A} \left(\frac{\Lambda}{\mu}\right)^k \binom{N_A}{k}}.$$

$$W_k^*$$

$$W_k^* = \binom{N_A}{k} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda + \mu} \right)^k \left(\frac{\mu}{\Lambda + \mu} \right)^{N_A - k}$$

$$W_k^*$$

$$W_k^* = \binom{N_A}{k} \left(\frac{\Lambda}{\Lambda + \mu} \right)^k \left(\frac{\mu}{\Lambda + \mu} \right)^{N_A - k} \sim B \left(\frac{N_A \Lambda}{\Lambda + \mu}, \frac{\sqrt{N_A \Lambda \mu}}{\Lambda + \mu} \right)$$

Köszönöm a figyelmet!