match no. 11 pp. 23-32 1981

AUSWEICHSPIELE UND CHEMISCHES VERHALTEN - EINE ANREGUNG

H.-G. Bartel - Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin, DDR, 108 Berlin, Bunsenstr. 1

(Received July 1980)

Es kann vermutet werden, daß die Spieltheorie Möglichkeiten bietet, chemisches Geschehen bzw. Verhalten mathematisch zu durchdringen [1]. Die vorliegende Arbeit möchte einen Beitrag in dieser Richtung leisten, auch wenn dazu nur ein schematisches chemisches Beispiel herangezogen werden wird.

1. Ausweichspiele und deren Modifizierung

Für den mathematischen Hintergrund werden spezielle Typen der sogenannten antagonistischen Spiele herangezogen. Es handelt sich um die Ausweichspiele und eine modifizierte Abart dieses Spieltyps. Allgemein läßt sich ein antagonistisches Spiel durch

$$\Gamma = \langle \{A,B\}\ ,\ \{S_A,S_B\}\ ,\ \{H_A,H_B\colon H_A+H_B = 0 \quad \text{für alle Paare} \quad (X_i \in S_A, Y_j \in S_B)\}\rangle$$

charakterisieren. A und B sind die an dem durch das Spiel beschriebenen Konflikt teilnehmenden Handlungskoalitionen, die identisch mit den Interessenkoalitionen sind und als Spieler bezeichnet werden. S_A und S_B stellen die Mengen der (reinen) Strategien von A bzw. B dar. Zu jedem Strategienpaar $(X_i \in S_A, Y_j \in S_B)$ läßt sich die Gewinnfunktion $H_A(i,j)$ angeben, der Gewinn also, den A aus der durch X_i, Y_j hervorgerufenen Situation zieht. Der entsprechende Gewinn von B ist dann $H_B(i,j) = -H_A(i,j)$. Γ wird mit Rücksicht auf das folgende dahingehend spezialisiert, daß $\mathrm{card}(S_A) = \mathrm{card}(S_B) = n > 1$ ist, so daß die hier zu untersuchenden Spiele sich durch die quadratische Matrix $\mathfrak{A} = (a_{ij}) = (H_A(i,j))$ ausdrücken lassen.

Bei den Ausweichspielen erhält A aus der Situation (X_i, Y_j) den Gewinn i, wenn $i \neq j$ ist, andernfalls $(i = j)$ ist der Gewinn $-i$, d. h., es gilt

$$a_{ij} = (-2i)\,\delta_{ij} + i \qquad \text{für } i,j = 1,2, \ldots, n,$$

wenn δ_{ij} das Kronecker-Symbol ist. Die genannte Modifizierung besteht darin, daß A in den Situationen (X_i, Y_j) stets den konstanten Gewinn $-m$ hat, wobei m nicht negativ ist. Die Elemente der Spielmatrix berechnen sich dann zu

$$a_{ij} = -(m+i)\,\delta_{ij} + i \qquad \text{für } i,j = 1,2, \ldots, n.$$

Es läßt sich allgemein zeigen, daß derartige Spiele, die sich durch eine Matrix darstellen lassen, immer eine Lösung besitzen [2]. Diese Lösung besteht aus dem Gewinn v, den A aus dem Spiel bzw. Konflikt erhalten kann, wenn sich A und B optimal verhalten. Dieses Optimum wird dann erreicht, wenn A die Strategie X_i mit einer Gewichtung x_i und B die Strategie Y_j mit einer Gewichtung y_j anwenden. Die Einheitsvektoren $\varrho = (x_1, \ldots, x_n)$ und $\eta = (y_1, \ldots, y_n)$ werden ebenfalls ermittelt. Als Lösungsmethode kann die lineare Programmierung benutzt werden [3].

Da diese Spiele auf ein schematisches chemisches Geschehen angewendet werden sollten, war eine allgemeine Lösung vorteilhaft. Ohne den Rechenweg wiederzugeben, seien die erhaltenen Resultate, die mit der in [3] aufgeführten Methode erzielt wurden, genannt.

In den Rechenschemata tritt die Summe

$$D_{mnl} = \sum_{j=0}^{l} \frac{1}{m+n-j} = \sum_{j=n-1}^{n} \frac{1}{m+j}$$

auf. So ist bei den Ausweichspielen mit $n > 1$ eine ganze Zahl l $(0 < l < n)$ zu bestimmen, die entweder der Ungleichung

$$n-l-1 < (l-1)D_{0nl}^{-1} \tag{1}$$

genügt oder für welche $l = n-1$ gilt. Mit der so ermittelten Zahl l ergibt sich:

$$v = (l-1)D^{-1}_{0nl}$$

$$\left.\begin{aligned} x_i &= (iD_{0nl})^{-1} = \frac{v}{i(l-1)} \\ y_i &= \frac{1}{2}\,(1-(l-1)x_i) = \frac{1}{2}\,(1-\frac{v}{i}) \end{aligned}\right\} \text{für } i = n-l, \ldots, n$$

$$x_i = y_i = 0 \qquad \text{für } i = 1, \ldots, n-l-1. \tag{2}$$

Für die modifizierten Ausweichspiele mit $n > 1$ und $m \geqslant 0$ muß die Zahl l $(0 < l < n)$ die Ungleichung

$$m+n-l-1 < l\,D^{-1}_{mnl} \tag{3}$$

erfüllen. Andernfalls gilt wieder $l = n-1$. Der Gewinn v und die Vektoren $\mathfrak{x}$ und $\mathfrak{y}$ berechnen sich dann zu:

$$v = l\,D^{-1}_{mnl} - m \tag{4}$$

$$\left.\begin{aligned} x_i &= ((m+i)D_{mnl})^{-1} = \frac{v+m}{(m+i)l} \\ y_i &= 1-lx_i = \frac{i-v}{i+m} \end{aligned}\right\} \text{für } i = n-l, \ldots, n$$

$$x_i = y_i = 0 \qquad \text{für } i = 1, \ldots, n-l-1 \tag{5}$$

Bei Ausweichspielen kann offensichtlich der Gewinn v nur für $n=2$ Null werden, da nur in diesem Fall $l=1$ werden kann. Für $n > 2$ ist stets $v > 0$. Der Gewinn v bei der modifizierten Form ist dann negativ, wenn $m > l\,D^{-1}_{mnl}$ ist. Wegen der Ungleichung (3) muß dann $l = n-1$ sein, d. h. $m > (n-1)D^{-1}_{m,n,n-1}$. Für $m = 0$ ist trivialerweise immer $v > 0$.

2. Anwendung der modifizierten Ausweichspiele auf ein schematisches chemisches Geschehen

Nach der Darstellung dieser mathematischen Grundlagen wird nun ein Schema eines chemischen Geschehens konstruiert, auf das sich die modifizierten Ausweichspiele anwenden lassen.

Zu diesem Ende seien die Systeme A und B gegeben, wobei Moleküle der Gestalt X_i aus A mit Molekülen Y_j aus B reagieren können. X und Y stellen jeweils ein Atom oder eine Atomgruppe dar. Die Anzahl i bzw. j dieser vereinigten Molekülbruchstücke durchlaufe die ganzen Zahlen von 1 bis $n > 1$. Die Moleküle X_i und Y_j reagieren zuerst nach dem Schema

$$X_i + Y_j \longrightarrow \begin{cases} (XY)_i & \text{, wenn } i = j \\ (XY)_j X_{i-j} & \text{, wenn } i > j \\ (XY)_i Y_{j-i} & \text{, wenn } i < j \end{cases}$$

Während die Moleküle $(XY)_i$ instabil sind und wieder in die Ausgangsprodukte zerfallen, können die Moleküle $(XY)_i Y_{j-i}$ und $(XY)_j X_{i-j}$ sich durch Anlagern weiterer Moleküle X_{j-i} bzw. Y_{i-j} stabilisieren:

$$\begin{array}{rcll} (XY)_i & \longrightarrow & X_i + Y_i & (i = j) \\ (XY)_j X_{i-j} + Y_{i-j} & \longrightarrow & (XY)_j X_{i-j} Y_{i-j} & (i > j) \\ (XY)_i Y_{i-j} + X_{j-i} & \longrightarrow & (XY)_i Y_{j-i} X_{j-i} & (i < j) \end{array}$$

Es sei schließlich angenommen, daß der Gewinn des Systems A gleich der Anzahl der insgesamt gebundenen Molekülbruchstücke Y aus B sei. Dabei stellt ein Entzug von Molekülen X_q im zweiten Reaktionsschritt für A einen Verlust (negativen Gewinn) von q dar, da diese keine weiteren Moleküle aus B binden können. Für das System B bedeutet jede gebundene Y-Einheit einen Verlust, während im zweiten Reaktionsschritt gebundene X-Bruchstücke aus dem Grunde als Gewinn zu rechnen sind, nach welchem sie für A als Verlust dargestellt wurden. Damit berechnen sich die Gewinnfunktionen zu:

<table>
<tr><th></th><th></th><th>gebundene Y-Einh. insgesamt</th><th>gebundene X-Einh. zusätzlich</th><th>H_A</th><th>H_B</th></tr>
<tr><td>$i = j$</td><td></td><td>0</td><td>0</td><td>0</td><td>0</td></tr>
<tr><td rowspan="2">$i \neq j$</td><td>$i > j$</td><td>$j+i-j=i$</td><td>0</td><td rowspan="2">i</td><td rowspan="2">-i</td></tr>
<tr><td>$i < j$</td><td>j</td><td>j-i</td></tr>
</table>

Somit liegt ein antagonistisches Spiel vor, dessen Spielmatrix

die Elemente $a_{ij} = (-i)\delta_{ij} + i \quad (i,j = 1,\ldots,n \geqslant 2)$ hat, d.h. ein modifiziertes Ausweichspiel mit $m = 0$.
Da der gesamte Gewinn v des Systems A für beliebige n stets positiv ist, werden im Durchschnitt immer mehr Y-Einheiten gebunden als zusätzlich X-Bruchstücke blockiert werden. Die Vektoren ϱ und η geben an, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Moleküle X_i bzw. Y_j eingesetzt werden, d.h. zur Reaktion gebracht werden. Die Produkte $x_i y_j$ geben die Wahrscheinlichkeit an, mit welcher die Moleküle des Endproduktes auftreten, die aus einer Reaktion von X_i mit Y_j entstehen.
Im vorliegenden Schema bilden sich aus X_i und Y_j und aus X_j und Y_i für $i \neq j$ stets dieselben Moleküle $(XY)_p X_{q-p} Y_{q-p}$ mit $p = \min(i,j)$ und $q = \max(i,j)$, so daß die Ausbeute an diesen Molekülen $100(x_i y_j + x_j y_i)\%$ beträgt. Der Prozentsatz an unumgesetzten Ausgangsstoffen X_i und Y_i ist demnach $100\, x_i y_i\,\%$. Wie aus dem ersten Abschnitt zu ersehen ist, sind die Werte x_i und y_i für $i < n-1$ gleich Null. In diesen Fällen treten dann die Produkte $(XY)_p X_r Y_r$ ($p = \min(i,j)$, $i \neq j$, $i,j < n-1$) überhaupt nicht auf, und die Moleküle X_i und Y_i können als 100%ig unumgesetzt angesehen werden.
Es läßt sich leicht zeigen, daß es für $m = 0$ nur im Fall von $n = 2$ keine 100%ig unumgesetzten Moleküle gibt, d.h., nur für $n = 2$ ist $i = 1,\ldots,n$ bzw. $l = n-1$. Für $l = n-1$ muß wegen Gl. (5) $1 > v = (n-1)D^{-1}_{0,n,n-1}$ bzw. $n-1 > D_{0,n,n-1} = \sum_{j=1}^{n} \frac{1}{j}$ sein. Diese Ungleichung ist für $n = 2$ erfüllt $(1 < \frac{3}{2})$, jedoch nicht mehr für $n = 3$ $(2 > D_{032} = \frac{11}{6})$. Es sei angenommen, die (umgekehrte) Ungleichung $D_{0,n,n-1} < n-1$ gelte für ein $n \geqslant 3$. Geht man von n zu n+1 über, so gilt ebenfalls $D_{0,n+1,n} = D_{0,n,n-1} + (n+1)^{-1} < (n+1)-1$ wegen $(n+1)^{-1} < 1$.
Da die Ungleichung für $n = 3$ richtig war, ist sie nun für alle $n > 2$ richtig, und die obige Behauptung ist bewiesen.
Die nachstehende Übersicht soll die bisherigen Darlegungen am Beispiel $n = 4$ illustrieren:

Endprodukte für $n = 4$ ($Q = (XY)$, $N = 13$)

Nx_i	i \ j (Ny_j)	1 (0)	2 (1)	3 (5)	4 (7)
0	1	$X+Y$	QXY	QX_2X_2	QX_3Y_3
6	2	QXY	X_2+Y_2	Q_2XY	$Q_2X_2Y_2$
4	3	QX_2Y_2	Q_2XY	X_3+Y_3	Q_3XY
3	4	QX_3Y_3	$Q_2X_2Y_2$	Q_3XY	X_4+Y_4

Stoff	X,Y	X_2,Y_2	X_3,Y_3	X_4,Y_4	QX_rY_r	Q_2XY	$Q_2X_2Y_2$	Q_3XY
$\frac{169}{100\%}$ Ausbeute	169	6	20	21	0	34	45	43

Die Werte v, x_i und y_i für $m = 0$ und $n = 2,\ldots,11$ sind in Tabelle 1 aufgeführt.

3. Anwendung der Ausweichspiele auf ein schematisches chemisches Geschehen

Um auch die eigentlichen Ausweichspiele auf ein schematisches chemisches Geschehen anwenden zu können, braucht das jenige im zweiten Abschnitt nur etwas abgeändert zu werden. Es sei dazu angenommen, daß die instabilen Moleküle $(XY)_i$ und nur diese durch irgendwelche Moleküle Z etwa nach dem Schema

$$iZ + (XY)_i \longrightarrow iXZ + Y_i$$

zersetzt werden, wobei XZ ein stabiles Produkt darstellt. Somit bedeutet nach der obigen Gewinnberechnung die Bildung von iXZ für das System A einen Verlust von i X-Einheiten bzw. einen ebenso großen Gewinn für B. Die Elemente der Spielmatrix sind also jetzt $a_{ij} = (-2i)\delta_{ij} + i$, d.h., es liegt ein Ausweichspiel vor.

Der gesamte Gewinn für A bleibt weiterhin positiv bis auf den Fall $n = 2$, wo $v = 0$ ist, d.h., nur dann werden die Anzahl der gebundenen Y-Einheiten und die zusätzlich blockierten X-Bruchstücke im Mittel gleich sein.

Während l = n-1 bei den Spielen im Abschnitt 2 nur für n = 2 galt, läßt sich jetzt zeigen, daß l diese Werte bei n = 2,3,4 annehmen kann und für $n > 4$ immer $l < n-1$ sein muß. Auf Grund von Gl. (2) ist nämlich $l > v$ zu fordern, d.h. $D_{0,n,n-1} > n-2$. Für n = 2,3,4 ist das erfüllt. Die Annahme, daß die Umkehrung $D_{0,n,n-1} < n-2$ für ein $n > 4$ gilt, bleibt für n+1 erhalten, da $D_{0,n+1,n} = D_{0,n,n-1} + \frac{1}{n+1} < (n+1)-2$ wegen $(n+1)^{-1} < 1$ dann auch richtig ist. Für n = 5 ist $D_{054} = \frac{137}{60} < 3$, so daß $l < n-1$ für alle $n > 4$ sein muß.
Es ist nun möglich, die Veränderungen in den Ausbeuten zu zeigen, die bei gleichen n durch das Vorhandensein von Molekülen Z mit den genannten Eigenschaften hervorgerufen werden. Die folgende Gegenüberstellung für n = 3 soll diesen Sachverhalt illustrieren.

Stoff	$(XY)XY$	$(XY)X_2Y_2$	$(XY)_2XY$
Ausbeute in % bei Abwesenheit von Z	0	0	52,0
Ausbeute in % bei Anwesenheit von Z	26,0	26,4	7,8

Beim Vergleich der Tabelle 2, in der die Werte v, x_i und y_i für Ausweichspiele mit n = 2,...,11 zusammengestellt sind, mit der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß die Zahlen l für die modifizierten Ausweichspiele außer für n = 2 kleiner sind als diejenigen der eigentlichen. Das gilt allgemein, denn die Ungleichung (1) für m = 0 lautet $n-l-1 < lD_{0nl}^{-1}$ und der Vergleich mit (3) rechtfertigt wegen $l-1 < l$ diese Behauptung. Im Zusammenhang mit dem besprochenen chemischen Geschehen kann daher festgestellt werden, daß das Vorhandensein von Molekülen Z für $n > 2$ das Auftreten einer größeren Vielzahl von verschiedenen Endprodukten und selbstverständlich eine Änderung der Ausbeuten hervorruft.

4. Schlußbemerkung

Läßt sich das chemische Geschehen auf das mathematische Modell eines antagonistischen Spieles zurückführen, so sind aus dessen Lösung qualitative und quantitative Aussagen über dieses Geschehen leicht ableitbar, die zu einem besseren Verstehen führen können. Das wurde am Beispiel der Ausweichspiele und ihrer modifizierten Form mit Hilfe eines schematischen chemischen Geschehens illustriert. Es wäre wünschenswert, wenn reale chemische Systeme gefunden würden, an denen dieses Vorgehen demonstriert werden kann, wobei eine Beschränkung auf die hier herangezogenen Spieltypen bzw. auf antagonistische Spiele überhaupt keineswegs erforderlich ist. Wenn der praktisch arbeitende Chemiker oder auch der Theoretiker auf Grund dieser Anregungen eventuell einen Anstoß zum Nachdenken über dieses Problem findet, so ist das Ziel dieses Aufsatzes weitgehend erfüllt.

5. Literatur

1. H,-G. Bartel: match (im Druck)
2. J.v.Neumann, O. Morgenstern: "Spieltheorie und wirtschaftliches Verhalten", Physica-Verl., Würzburg 1961
3. B. Krekó: "Lehrbuch der linearen Optimierung", Dt. Verl. d. Wiss., Berlin 1964

Tabelle 1

Lösungen für modifizierte Ausweichspiele mit m = 0

i \ n	2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
	Nx_i , Ny_i																			
1	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	1	2	3	2	6	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3			2	3	4	5	20	7	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
4					3	7	15	17	15	7	105	4	0	0	0	0	0	0	0	0
5							12	23	12	13	84	67	168	29	0	0	0	0	0	0
6									10	17	70	109	140	113	84	23	0	0	0	0
7											60	139	120	173	72	59	360	127	0	0
8													105	218	63	86	315	262	495	206
9															56	107	280	367	440	371
10																	252	451	396	503
11																			360	611
Nv	2		6		24		120		120		1260		2520		1512		7560		11880	
N	3		5		13		47		37		319		533		275		1207		1691	

Tabelle 2

Lösungen für Ausweichspiele

i \ n	2		3		4		5		6		7		8		9		10		11	
	Nx_i , Ny_i																			
1	4	3	12	5	24	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2	3	6	8	12	13	60	17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3			4	9	8	17	40	37	40	17	280	39	0	0	0	0	0	0	0	0
4					6	19	30	47	30	27	210	144	420	113	0	0	0	0	0	0
5							24	53	24	33	168	207	336	239	1008	367	1008	115	0	0
6									20	37	140	249	280	323	840	619	840	441	9240	1937
7											120	279	240	383	720	799	720	691	7920	4577
8													210	428	630	934	630	881	6930	6557
9															560	1039	560	1011	6160	8097
10																	504	1123	5544	9329
11																			5040	10337
Nv	0		12		48		240		240		2520		5040		15120		20160		221760	
N	6		22		50		154		114		918		1486		3758		4262		40834	