

STOCHASTISCHES MODELL FÜR NICHT-GLEICHGEWICHTS-
-KOEXISTENZ DREIER PHASEN*A STOCHASTIC MODEL FOR NON-EQUILIBRIUM COEXISTENCE
OF THREE PHASES

VON G. CZAJKOWSKI

Institut für Physik, Nicolaus Copernicus Universität, Toruń**

(Eingegangen am 13. Mai 1975)

A stochastic description of a chemical reaction system, showing three competing steady states, is given. A master equation is assumed for the probability P_n , n being the number of molecules of the only one variable component X. The assumption that n varies in one-step nonlinear stochastic birth-and-death process allows us to find the stationary solution P_n^0 of the master equation. The properties of P_n^0 are discussed in the case of large systems. It is basically a WKB-like asymptotic evaluation in the inverse of the size of the macrosystem. For the system considered the deterministic theory predicts five stationary states, three of them, x_i ($i = 1, 2, 3$) are stable and the x_4, x_5 (x is the concentration of the species X) lying between x_1, x_2 and x_2, x_3 , respectively, are unstable. In this case the stochastic theory gives three peaks of P_n^0 at the corresponding numbers n_i and relative minima between n_1, n_2 and n_2, n_3 at n_4 and n_5 . Quasi-stationary solutions of the master equation are discussed. The time constant of the transition between quasi-stationary peaks is calculated and compared with that for 2-phases systems. Finally, more general stochastic birth-and-death process is considered in which rates of creation and annihilation are polynomials of the order $2s$ and $2s+1$, respectively.

1. Einleitung

Die klassische Thermodynamik des neunzehnten Jahrhunderts beschäftigt sich hauptsächlich mit einer bestimmten Klasse von Zuständen physikalischer Systeme, nämlich mit thermischen Gleichgewichtszuständen. Die weitere Entwicklung führte zu einer Theorie, in der die zeitliche Entwicklung von Nichtgleichgewichtsprozessen einbezogen war. Diese Theorie, vor allem mit dem Namen L. Onsager verbunden, ist dadurch gekennzeichnet, dass die dynamischen Gleichungen linear in den Abweichungen vom Gleichgewicht bleiben. Deswegen wird die Onsagersche Theorie auch als die lineare Thermodynamik bezeichnet.

* Die Arbeit wurde mit Mitteln des Mathematischen Institutes der Polnischen Akad. d. Wissenschaften, Projekt 06.1.1, gefördert.

** Anschrift d. Verf.: Instytut Matematyki i Fizyki, Akademia Techniczno-Rolnicza, Hanka Sawickiej 28, 85-084 Bydgoszcz, Polen.

In den letzten Jahren wächst das Interesse an Systemen, die so weit von jedem thermischen Gleichgewicht entfernt sind, dass die Bewegungsgleichungen wesentlich nichtlinear (in den Abweichungen von Gleichgewicht) sind. Behandelbare Beispiele dafür sind sowohl Systeme wie Laser, parametrischer und harmonischer Oszillator, die Tunnel-Diode, als auch chemische, biologische und gesellschaftlich-ökonomische Modelle. Ein Überblick über diesen Bereich der sogenannten nichtlinearen Thermodynamik kann man im Buch vom Haken [1] finden, vgl. hierzu auch [2]. Eines der interessantesten zugehörigen Phänomene ist das Auftreten von räumlichen und/oder zeitlichen Strukturen, die man dissipative Strukturen nennt. Insbesondere beobachtet man dissipative Strukturen in offenen chemischen Systemen mit auto- oder crosskatalytischen Reaktionen. Meistens liegt hier eine Umwandlung von Anfangsreaktanten $\{A\}$ in Endprodukte $\{F\}$ durch intermediäre Substanzen $\{X\}$ zugrunde, vgl. z. B. [3-7].

Eine oft diskutierte Situation ist die, dass die Konzentrationen von $\{A\}$ und $\{F\}$ durch Nachlieferung und Rühren zeitlich und räumlich konstant gehalten werden und Diffusion der Zwischenprodukte $\{X\}$ zugelassen ist. Dann wird das System durch folgende kinetische Gleichungen beschrieben

$$\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial t} = M_i(x_1, \dots, x_n; v_1, \dots, v_m) + \nabla(D_i \nabla x_i), \quad i = 1, \dots, n. \quad (1)$$

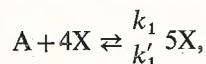
x_i bezeichnet die Konzentrationen der variablen Zwischenprodukte X_i , v_j sind die Konzentrationen der Anfangs- und Endprodukte und D_i die Diffusionskonstanten der X_i , ∇ ist der Nabla-Operator. Je nach Reaktionsmechanismus werden die Reaktionsraten M_i andere Gestalt haben; oft kann man die jedoch als Polynome in den x_j ansetzen. Unterhalb bestimmter Werte der Parameter v_1, \dots, v_m kann das System einen Zustand erreichen, in dem mehrere stationäre und stabile Lösungen der Gleichung (1) auftreten. Das ursprünglich homogene System kann in Bereiche zerfallen, in denen die Konzentrationen x_i verschiedene Werte annehmen. Das Auftreten bestimmter kritischer Werte und die Möglichkeit einer Koexistenz von räumlich getrennten stationären Zuständen erinnert an die Phasenübergänge im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Analogien zwischen offenen nicht-linearen chemischen Systemen und klassischen Phasenübergängen sind von F. Schlögl [8] ausführlich diskutiert.

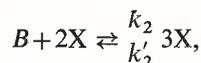
Er betrachtete u. a. ein System mit einer variablen Konzentration x . Wenn \dot{x} ein Polynom dritten Grades in x ist, hat man drei stationäre Zustände, von denen zwei stabil sind. Wenn Diffusion des Spezies mit variabler Konzentration auftritt, koexistieren die stabilen Zustände wie Phasen.

Wenn die Kinetik eines Systems durch folgende Gleichung beschrieben wird (im homogenen Fall)

$$\dot{x} = -c_0 x^5 + c_1 x^4 - \dots + c_5 = -\psi(x) + c_5, \quad (2)$$

was z. B. dem Reaktionssystem





entspricht, wird eine Koexistenz dreier Phasen möglich [9]. Die Koeffizienten c_j in (2) sind von den Konzentrationen der A, B, C, D abhängig, x sei die Konzentration des Spezies X (angenommen, dass nur x mit der Zeit variiert). Für einen bestimmten Bereich im Parameter-Raum (c_0, \dots, c_5) gibt es fünf stationäre Zustände $\dot{x} = 0$, von denen drei, (x_1, x_2, x_3) stabil und zwei, (x_4, x_5) instabil sind. Das System verhält sich analog zu einem thermostatischen System mit 3 Phasen. Die stabilen Zustände können räumlich getrennte Strukturen bilden, wenn Diffusion auftritt. Die Koexistenzwerte von c_4, c_5 (bei gegebenen

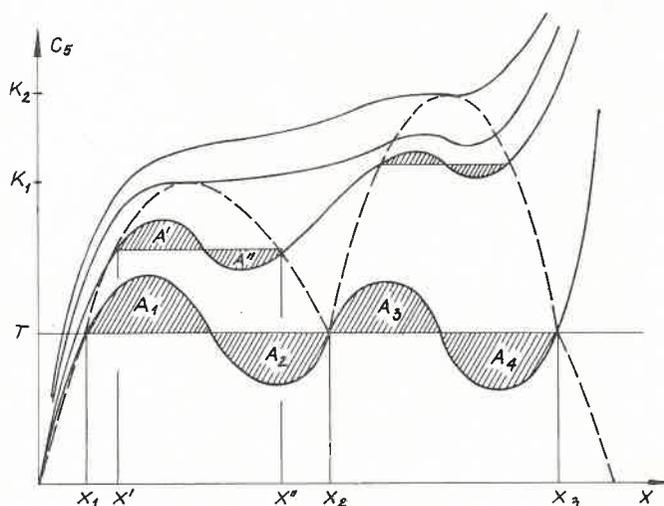


Abb. 1. Stationäre Zustände der Gleichung (2) für 4 Werte c_4/c_0 (c_1, c_2, c_3 fixiert). $A' = A''$ bedeutet die Koexistenz der Phasen x' und x'' . Für den Tripelpunkt T , $A_1 = A_2$ und $A_3 = A_4$. K_1 und K_2 sind kritische Punkte. Die unstetigen Kurven begrenzen Koexistenzbereiche der Phasen (vgl. [9])

c_1, c_2, c_3) erhält man durch eine Maxwell-Konstruktion. Vgl. Abb. 1. Auf einer (c_4, c_5) -Ebene bilden die Koexistenzwerte ein Phasendiagramm, das einem thermostatischen Phasendiagramm in der $(T-p)$ (Temperatur-Druck)-Ebene entspricht [9].

Man möchte jetzt für die in dem System (2-3) auftretenden Nichtgleichgewichtsphasenübergänge eine entsprechende mikroskopische Theorie finden. Für das Zwei-Phasen-System ist eine mikroskopisch-stochastische Theorie in der Arbeit von Janssen angegeben [10]. Wir benutzen hier ähnliche Methoden, vgl. auch [11] und betrachten das System (3). Wie in der stochastischen Behandlung der chemischen Kinetik üblich (vgl. z. B. [12-14]) wird eine stochastische Variable anstelle der Konzentration x eingeführt. Für die Mastergleichung dieser Variable wird die stationäre Lösung gesucht. Bei bestimmten Werten der äusseren Parameter (Konzentrationen der A, B, C, D) ist hier die Koexistenz von 3 Phasen

möglich. Sie bedeutet hier die Gleichwahrscheinlichkeit der Maxima der stationären Lösung. Man kann auch die Abschätzung für die Relaxationszeit von der weniger stabilen zur stabileren Phasen geben. Es zeigt sich dabei eine Quasientartung des Eigenwertes Null der Matrix der Übergangsraten der Mastergleichung für grosse Systeme. In dem quasistationären Verhalten eines 3-Phasen Systems treten neue Phänomene im Vergleich zum 2-Phasen System [10] auf.

2. Stochastisches Modell

Wir wollen jetzt eine stochastische Theorie der Reaktionen (3) durchführen. Die Reaktionen sind dabei als Zufallsereignisse anzusehen, die die Molekülzahl n der Substanz X verändern. Im folgenden werden wir mit A, B, C, D die Anzahl der Moleküle und mit a, b, c, d die Konzentrationen der Spezies A, B, C, D im Volumen V bezeichnen. Nach Standardannahmen (vgl., z. B. [12]) wird die Molekülzahl zu einer stochastischen markovschen Variable. Die Übergangswahrscheinlichkeiten für ein kleines Zeitintervall Δt werden dann unter Annahme der idealen Reaktionskinetik

$$P(n+1, t+\Delta t|n, t) = V \left(k_1 a \frac{n^{[4]}}{V^4} + k_2 b \frac{n^{[2]}}{V^2} + k_3 d \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (4)$$

$$P(n-1, t+\Delta t|n, t) = V \left(k_1 \frac{n^{[5]}}{V^5} + k_2 \frac{n^{[3]}}{V^3} + k_3 c \frac{n}{V} \right) \Delta t + O(\Delta t^2), \quad (5)$$

$$P(n+m, t+\Delta t|n, t) = O(\Delta t^2) \quad \text{für} \quad |m| > 1, \quad (6)$$

wobei

$$n^{[m]} = n(n-1) \dots (n-m+1) = \binom{n}{m} m!$$

V bedeutet das Volumen des Systems. Wir normieren die Zeit und das Volumen auf folgende Weise

$$\begin{aligned} k'_1 &= 1, & (k_1 a \cdot k'_1)/(k_3 c \cdot k'_3 d) &= 1, \\ (k_1 a \cdot k_3 c)/(k'_1 \cdot k'_3 d) &= \alpha^2, & (k_2 b)/(k'_3 d) &= \beta, \\ (k_1 a \cdot k'_2)/(k'_1 \cdot k'_3 d \cdot k_3 c) &= \gamma^2, & (k_1 a \cdot k'_3 d)/(k'_1 \cdot k_3 c) &= \exp 2\mu. \end{aligned} \quad (7)$$

Die ersten beiden Bedingungen normieren die Zeit und das Volumen (dimensionslos im weiteren Ω geschrieben). Die Parameter α, β, γ charakterisieren den von aussen vorgebaren Einfluss auf die Schnelligkeit der Gesamtreaktion $A+B+C \rightleftharpoons D$, während in entsprechender Weise der Parameter μ den äusseren Einfluss auf die Produktion von X misst. Für den Geburts- und Todesprozess, der durch die Annahmen (4)–(6) charakterisiert ist, erhalten wir die folgende stochastische Bewegungsgleichung („Mastergleichung“)

$$\frac{dP_n(t)}{dt} = W_{n-1}^{+1} P_{n-1}(t) + W_{n+1}^{-1} P_{n+1}(t) - (W_n^{+1} + W_n^{-1}) P_n(t), \quad (8)$$

$P_n(t)$ is die Wahrscheinlichkeit, dass zur Zeit t , n Moleküle X vorliegen, und die Übergangsraten W_n^{+1} , W_n^{-1} sind gegeben durch

$$W_n^{+1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} P(n+1, t+\Delta t | n, t) = \Omega e^\mu \left(\alpha \frac{n^{[4]}}{\Omega^4} + \beta \frac{n^{[2]}}{\Omega^2} + 1 \right) \quad (9)$$

$$W_n^{-1} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta t} P(n-1, t+\Delta t | n, t) = \Omega \frac{n}{\Omega} \left(\frac{(n-1)^{[4]}}{\Omega^4} + \gamma \frac{(n-1)^{[2]}}{\Omega^2} + \alpha \right). \quad (10)$$

3. Die stationäre Verteilung

Für das betrachtete Modell lässt sich die Mastergleichung (8) im stationären Fall

$$\begin{aligned} P_n(t) &= P_n^0, \\ W_{n-1}^{+1} P_{n-1}^0 + W_{n+1}^{-1} P_{n+1}^0 - (W_n^{+1} + W_n^{-1}) P_n^0 &= 0, \quad n = 1, 2, \dots \\ -W_0^{+1} P_0^0 + W_1^{-1} P_1^0 &= 0, \end{aligned} \quad (11)$$

einfach rekursiv lösen (vgl. hierzu z. B. [15], § VII. 4)

$$P_n^0 = \frac{W_0^{+1} W_1^{+1} \dots W_{n-1}^{+1}}{W_1^{-1} W_2^{-1} \dots W_n^{-1}} \quad P_0^0 = \frac{(\Omega e^\mu)^n}{n!} P_0^0 \exp F(n), \quad (12)$$

wobei

$$F(n) = \sum_0^{n-1} \ln \frac{\alpha \frac{v^{[4]}}{\Omega^4} + \beta \frac{v^{[2]}}{\Omega^2} + 1}{\frac{v^{[4]}}{\Omega^4} + \gamma \frac{v^{[2]}}{\Omega^2} + \alpha}. \quad (13)$$

Dies zeigt: die stationäre Verteilung P_n^0 ist im stochastischen detaillierten Gleichgewicht

$$W_n^{+1} P_n^0 = W_{n+1}^{-1} P_{n+1}^0. \quad (14)$$

Wir betrachten jetzt den Fall $\Omega \gg 1$, was ein makroskopisches System im Sinne grosser Teilchenzahlen bedeutet [10]. Für die stationäre Verteilung erhält man in diesem Fall aus Gl. (12)

$$P_n^0 = (2\pi\Omega)^{-1/2} g(x) e^{\Omega f(x)} (1 + O(\Omega^{-1})), \quad (15)$$

mit

$$x = n/\Omega,$$

$$f(x) = \mu x - x(\ln x - 1) + \int_0^x dy \ln \frac{\alpha y^4 + \beta y^2 + 1}{y^4 + \gamma y^2 + \alpha},$$

$$g(x) = \frac{\alpha^{-2}}{\sqrt{x}} \left(\frac{x^4 + \gamma x^2 + \alpha}{\alpha x^2 + \beta x^2 + 1} \right)^2 g_0. \quad (16)$$

Ausschlaggebend für den Verlauf von P_n^0 ist das Verhalten der Funktion $f(x)$. Die wahrscheinlichsten Werte von n sind durch die Maxima von $f(x)$ gegeben. Die Fluktuationen von n sind durch die Breite der Maxima von $f(x)$ bestimmt. Die Funktion $g(x)$ liefert Korrekturen höherer Ordnung.

Die Bedingung für die Extrema von $f(x)$ liefert

$$\mu = h(x) = \ln [x(x^4 + \gamma x^2 + \alpha)/(ax^4 + \beta x^2 + 1)]. \quad (17)$$

Daraus ergibt sich die Gleichung

$$x^5 - \alpha e^\mu x^4 + \gamma x^3 - \beta e^\mu x^2 + \alpha x - e^\mu = 0. \quad (18)$$

Unter Berücksichtigung der Definitionen (7) erkennt man in (18) die Gleichung (2) für die stationären Zustände der deterministischen Theorie (vgl. hierzu auch [9]). Im Grenzfall $\Omega \rightarrow \infty$ stimmen also diese Aussagen der deterministischen und der stochastischen Theorie überein. Aus $h'(x) = 0$ ergibt sich die Gleichung

$$\alpha z^4 - (\alpha\gamma - 3\beta)z^3 + (5 + \gamma\beta - 3\alpha^2)z^2 - (\alpha\beta - 3\gamma)z + \alpha = 0, \quad (19)$$

deren Lösungen die Extrema von $h(x)$ sind ($z = x^2$). Daraus sieht man, dass die Ungleichungen

$$\left. \begin{array}{l} \alpha^2\gamma - 3\beta \\ 5 + \gamma\beta - 3\alpha^2 \\ \alpha\beta - 3\gamma \end{array} \right\} > 0, \quad (20)$$

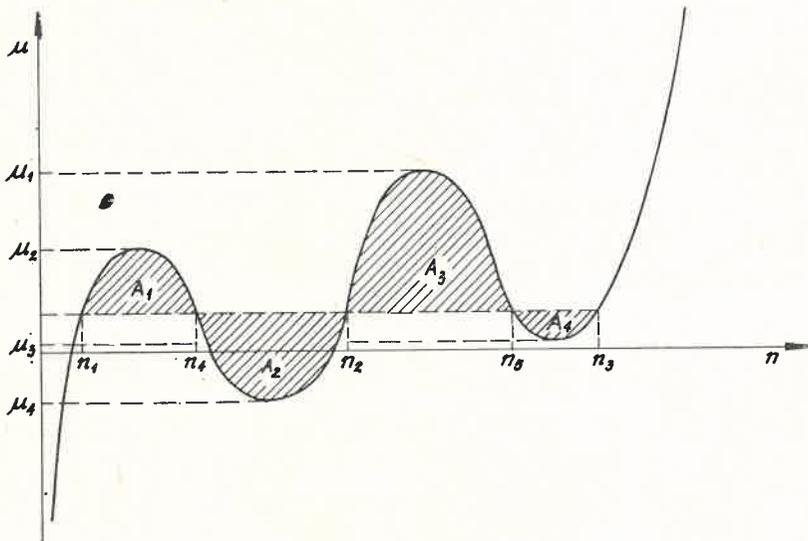


Abb. 2. Zustandgleichung $\mu = h(n/\Omega)$

die notwendigen (aber nicht hinreichenden) Bedingungen für das Auftreten von 4 Lösungen der Gleichung (19) sind. In Abbildung 2 ist $h(x)$ über x aufgetragen für den Fall, dass 4 Lösungen von (19) existieren.

In dem Fall erreichen $f(x)$, und damit auch $P_{n=\Omega x}^0$ ihre maximalen Werte für $x = x_1, x_2, x_3$. Es ist auch möglich, dass $f(x)$ zwei bzw. ein Maximum hat.

Die relativen Höhen der Maxima von P_n^0 sind durch die Differenzen der Maxima von $f(x)$ bestimmt

$$P_{n_2}^0/P_{n_1}^0 = g(x_2)/g(x_1) \exp \Omega[f(x_2)-f(x_1)] \sim \Delta_{21}f \quad \text{für} \quad \mu_4 < \mu < \mu_2 \quad (21)$$

und analog $P_{n_3}^0/P_{n_1}^0 \sim \Delta_{31}f (\mu_3 < \mu < \mu_2)$, wobei

$$\Delta_{21}f := f(x_2) - f(x_1) = \mu(x_2 - x_1) - \int_{x_1}^{x_2} dy h(y) = A_2 - A_1. \quad (22)$$

A_1, A_2 sind die schraffierten Flächen, die durch Abschnitte der Kurve $h(x)$ mit der Horizontalen μ gebildet werden. Analog haben wir

$$\Delta_{32}f = A_4 - A_3; \quad \Delta_{31}f = A_2 + A_4 - (A_1 + A_3). \quad (23)$$

Aus der Gleichung (21) sieht man, dass z. B. für $A_2 > A_1$ die Wahrscheinlichkeit $P_{n_1}^0$ exponentiell in Ω kleiner als $P_{n_2}^0$ ist. Analog wird im Falle $A_4 > A_3$ $P_{n_2}^0$ exponentiell kleiner als $P_{n_3}^0$. Nur für $A_2 - A_1 = 0(1/\Omega)$ sind die Wahrscheinlichkeiten von gleicher Grössenordnung. Die Bedingung $A_1 = A_2$ bestimmt einen Wert $\mu' = \mu'(\alpha, \beta, \gamma)$ derart, dass für $\mu < \mu'$ P_n^0 nur um $n_1 = \Omega x_1$ und für $\mu > \mu'$ nur um $n_2 = \Omega x_2$ ungleich Null ist. Parallel wird durch $A_3 = A_4$ ein Wert $\mu'' = \mu''(\alpha, \beta, \gamma)$ gegeben so dass $P_{n_2}^0 = P_{n_3}^0$. Im Spezialfall wird $\mu' = \mu''$.

Das Verhalten der stationären Verteilung kann man mit einem des Dreiphasensystems vergleichen, wie auch im deterministischen Modell [9]. Die wahrscheinlichsten Werte von x kann man als Phasen x_1, x_2, x_3 bzw. x', x'' bezeichnen. Die Bedingung $P_{n_i}^0 = P_{n_j}^0$ bedeutet die Koexistenz der Phasen x_i, x_j .

Für einen bestimmten Satz der Parameter $\alpha, \beta, \gamma, \mu$ erhalten wir $P_{n_1}^0 = P_{n_2}^0 = P_{n_3}^0$. Der Fall bedeutet Koexistenz der 3 Phasen $x_i = n_i/\Omega, i = 1, 2, 3$. Die x_i sind hier die Koexistenzwerte in einem Tripelpunkt T .

4. Zeitabhängiges Verhalten, quasistationäre Verteilungen

Die Mastergleichung (8) lässt sich in eine Matrixform umschreiben

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P} = \mathbf{A} \mathbf{P}, \quad (24)$$

wobei $A = \{a_{nm}\}, n, m = 0, 1, 2, \dots$, und

$$a_{nm} = \begin{cases} W_{n-1}^{+1} & \text{für } m = n-1 \\ -(W_n^{+1} + W_n^{-1}) & \text{für } m = n \\ W_{n+1}^{-1} & \text{für } m = n+1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (25)$$

P ist der Wahrscheinlichkeitsvektor (P_0, P_1, \dots) , $W_n^{\pm 1}$ sind durch (9)–(10) gegeben. Analog zu [10] werden wir „quasistationäre“ Verteilungen betrachten, dh. solche, deren Zeitänderung $d/dt P$ sehr gering ist. Die Existenz quasistationärer Verteilungen drückt sich durch Quasientartung des Eigenwertes Null der Übergangsmatrix A aus. Die Zerlegung der Übergangsmatrix nach linken und rechten Eigenvektoren ξ^k und η^k zum Eigenwert $-\lambda_k$ lautet

$$a_{nm} = - \sum_k \lambda_k \eta_n^k \xi_m^k \quad (26)$$

mit

$$(\xi^i, \eta^j) := \sum_n \xi_n^i \eta_n^j = \delta_{ij}, \quad (27)$$

$$\xi^k A = -\lambda_k \xi^k, \quad A \eta^k = -\lambda_k \eta^k. \quad (28)$$

Zum Eigenwert $\lambda_0 = 0$ gehört die stationäre Verteilung $\eta_n^0 = P_n^0$, $\xi_n^0 = 1$. Für den Fall des detaillierten Gleichgewichts (14) lässt sich die Matrix A leicht symmetrisieren. Wir definieren eine neue Matrix $B = \{b_{nm}\}$ mit

$$b_{nm} = (P_n^0)^{-1/2} a_{nm} (P_m^0)^{1/2} = b_{nm}. \quad (29)$$

Für die Matrix B fällt der Unterschied zwischen linken und rechten Eigenvektoren fort. Aus (26) und (29) haben wir

$$b_{nm} = - \sum_k \lambda_k (P_n^0)^{-1/2} \eta_n^k (P_m^0)^{1/2} \xi_m^k, \quad (30)$$

sodass sich für das ursprüngliche Problem ergibt

$$\eta_n^k = \xi_n^k P_n^0. \quad (31)$$

Nach wohlbekanntem Verfahren kann das Eigenwertproblem in ein Variationsproblem umgewandelt werden

$$-\lambda = \text{Extr} \frac{(\xi, A \eta)}{(\xi, \eta)} = \text{Extr} \frac{\langle (A^T \xi) \cdot \xi \rangle^0}{\langle \xi \cdot \xi \rangle^0}, \quad (32)$$

wobei $\langle \ \rangle^0$ den Mittelwert mit der stationären Verteilung P^0 bedeutet, und A^T die transponierte Matrix bezeichnet. Mit (25)–(28), (31) und der Berücksichtigung des detaillierten Gleichgewichts (14) erhalten wir aus (32)

$$\lambda = \text{Min} \frac{\sum_{n=0}^{\infty} (\xi_{n+1} - \xi_n)^2 W_n^{+1} P_n^0}{\sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^2 P_n^0}, \quad (33)$$

vgl. hierzu [10], Gl. (22). Für $\xi_n = 1$ und $\lambda_0 = 0$ erhält man die stationäre Lösung. Sucht man die nächstgrösseren Eigenwerte λ_k , so müssen die ξ^k orthogonal zu P^0 sein

$$0 = (\xi^k, P^0) = \sum_{n=0}^{\infty} \xi_n^k P_n^0. \quad (34)$$

Aus (33) folgt, dass die Änderungen von ξ_n in den Abschnitten der n -Achse liegen, wo P_n^0 sein Minimum annimmt. Wegen der Orthogonalität (34) muss ξ_n sowohl positive als auch negative Werte annehmen. Das führt zur Konstruktion auf der Abb. 3.

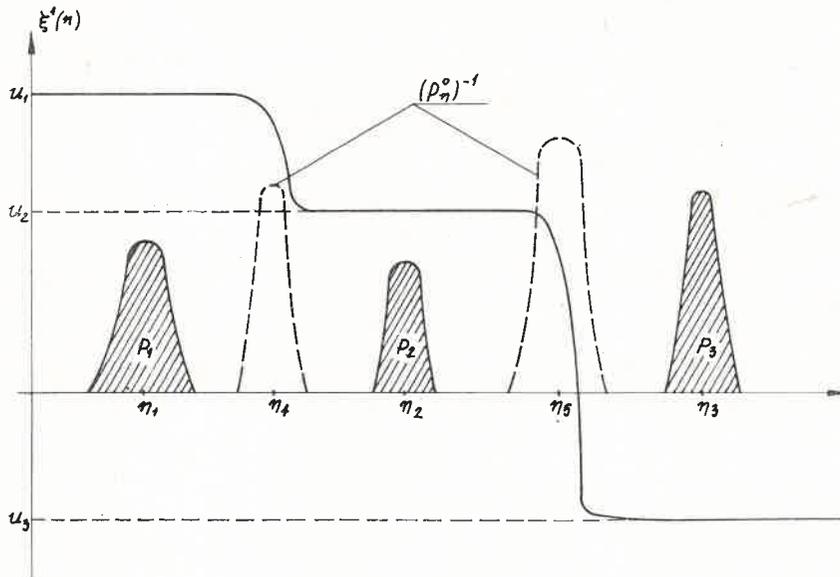


Abb. 3. Eigenfunktion $\xi^1(n)$ zum ersten positiven Eigenwert der Übergangsmatrix. (Schraffiert: stationäre Verteilung P_n^0)

Der Ausdruck (33) wird kleiner, wenn ξ_n nur schwach variiert. Deshalb kann zum Kontinuum übergegangen werden und man erhält das folgende Variationsproblem ($\xi_n \rightarrow \xi(n)$, $P_n^0 \rightarrow P^0(n)$ u. s. w.)

$$\delta \left[\frac{1}{2} \int_0^{\infty} dn \left(\frac{\partial \xi}{\partial n} \right)^2 (W^{+1}(n) + W^{-1}(n)) P^0(n) \right] = 0 \quad (35)$$

mit

$$\int_0^{\infty} dn \xi^2(n) P^0(n) = 1, \quad \int_0^{\infty} dn \xi(n) P^0(n) = 0. \quad (36)$$

Mit Lagrange-Multiplikatoren ϱ_1, ϱ_2 erhalten wir daraus die Differentialgleichung

$$\frac{\partial}{\partial n} \left((W^{+1} + W^{-1}) P^0 \frac{\partial \xi}{\partial n} \right) + (2\varrho_1 + \varrho_2) P^0 = 0. \quad (37)$$

Integration dieser Gleichung liefert

$$(W^{+1} + W^{-1}) P^0 \frac{\partial \xi}{\partial n} = \begin{cases} C_1 & \text{für } n_2 \ll n \ll n_3 \\ C_1 + C_2 & \text{für } n_1 \ll n \ll n_2 \end{cases}, \quad (38)$$

$C_1, C_2 = \text{const.}$ Daraus folgt

$$\xi(n) = \begin{cases} C_1 \int_{n_5}^n \frac{(P^0(m))^{-1}}{W^{+1}(m) + W^{-1}(m)} dm + \xi(n_5), & n_2 \ll n \ll n_3, \\ (C_1 + C_2) \int_{n_4}^n \frac{(P^0(m))^{-1}}{W^{+1}(m) + W^{-1}(m)} dm + \xi(n_4), & n_1 \ll n \ll n_2 \end{cases} \quad (39)$$

mit der Annahme, dass 3 Maxima der Verteilung P_n^0 existieren. Bezeichnen wir jetzt

$$\xi(n \ll n_4) = u_1, \quad \xi(n_4 \ll n \ll n_5) = u_2, \quad \xi(n \gg n_5) = u_3,$$

$$p_1 = \sum_{n=0}^{n_4} P_n^0, \quad p_2 = \sum_{n_4}^{n_5} P_n^0, \quad p_3 = \sum_{n=n_5}^{\infty} P_n^0. \quad (40)$$

Mit diesen Bezeichnungen kann man die Nebenbedingungen (36) umschreiben

$$\sum_{i=1}^3 p_i u_i = 0, \quad \sum_{i=1}^3 p_i u_i^2 = 1. \quad (41)$$

Die wesentlichen Beiträge der Integrale (39) kommen aus einer Umgebung der Maxima von $(P'(n))^{-1}$ und dort gilt approximativ

$$(P^0(n))^{-1} \cong \begin{cases} (P_{n_4}^0)^{-1} \exp - \frac{(n-n_4)^2}{2\Omega\sigma_{(4)}^2}, & n_1 \ll n \ll n_2 \\ (P_{n_5}^0)^{-1} \exp - \frac{(n-n_5)^2}{2\Omega\sigma_{(5)}^2}, & n_2 \ll n \ll n_3, \end{cases} \quad (42)$$

wobei

$$\sigma_{(m)}^{-2} = f''(n_m), \quad m = 4, 5. \quad (43)$$

f'' bedeutet die zweite Ableitung der Funktion $f(x)$ (16). Aus (39) und (42), unter Berücksichtigung der Bedingungen (41), folgt

$$\xi(n) = \frac{1}{2} \left[(u_1 + u_3) - (u_1 - u_2) \Phi \left(\frac{n-n_4}{\sqrt{\Omega\sigma_{(4)}^2}} \right) - (u_2 - u_3) \Phi \left(\frac{n-n_5}{\sqrt{\Omega\sigma_{(5)}^2}} \right) \right], \quad (44)$$

mit

$$\Phi(x) = (2/\pi)^{1/2} \int_0^x dy \exp(-1/2y^2).$$

Aus (33) erhalten wir jetzt für den Eigenwert λ_1 den Ausdruck

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{\Omega}{4\pi}} ((u_1 - u_2)^2 \zeta(x_4) + (u_2 - u_3)^2 \zeta(x_5)), \quad (45)$$

wo

$$\zeta(x) = \sigma^{-1} \frac{1}{2} (w^{+1}(x) + w^{-1}(x)) P_n^0 = \Omega x. \quad (46)$$

Die Raten $w^{\pm 1}(x)$ erhalten wir aus (9) und (10):

$$W_n^{\pm 1} =: \Omega w^{\pm 1}(x) + O(1). \quad (47)$$

Mit der Gl. (45) ist der Extremalisierungprozess nicht beendet, weil dort unbekannte Grössen, u_i ($i = 1, 2, 3$) auftreten. Die finden wir durch Extremalisierung von (45) unter den Nebenbedingungen (41). Geometrisch gesehen stellen die Gleichungen (41) eine Ellipse E in (u_1, u_2, u_3) -Raum dar. Die Extremalisierung auf der Ellipse E ergibt eine eindeutige Lösung, wobei

$$\lambda_1 = O(\exp(-d_1 \Omega) + \exp(-d_2 \Omega)), \quad (48)$$

d_1, d_2 seien positive Konstanten.

Der erste positive Eigenwert geht also exponentiell mit Ω gegen Null. Das Verhalten des ersten Eigenwertes bezeichnen wir als Quasientartung des Eigenwertes Null. Die nächsten Eigenwerte sind zumindest von der Grössenordnung 1.

Mit (26), (31) und (48) kann man die bedingte Wahrscheinlichkeit $P_{nm}(t)$ auswerten, dass zur Zeit t die Teilchenzahl n vorliegt, wenn zur Zeit $t = 0$, m vorlag

$$P_{nm}(t) = (\exp At)_{nm} = P_n^0 \sum_{k=0}^{\infty} e^{-\lambda_k t} \zeta_n^k \zeta_m^k. \quad (49)$$

Wenn wir uns auf die Zeiten t , $1 \ll t \ll \exp d_1 \Omega + \exp d_2 \Omega$ beschränken, dann erhalten wir

$$P_{nm}(t) \cong P_n^0 (1 + \zeta_n^1 \zeta_m^1). \quad (50)$$

Approximativ lässt sich $\zeta(n) = \zeta_n^1$ aus der Gl. (44) folgendermassen darstellen

$$\zeta(n) \cong u_1 H(x_4 - x) + u_2 H(x_5 - x) H(x - x_4) + u_3 H(x - x_5) \quad (51)$$

mit

$$H(x) = \begin{cases} 1 & \text{für } x > 0 \\ 0 & \text{für } x < 0. \end{cases}$$

Aus (50) und (51) folgt

$$\begin{aligned} P_{nm}(t) = P_n^0 [& (1 + u_1^2) H(x_4 - x) H(x_4 - y) \\ & + (1 + u_2^2) H(x_5 - x) H(x - x_4) H(x_5 - y) H(y - x_4) + (1 - u_3^2) H(x - x_5) H(y - x_5) \\ & + (1 + u_1 u_2) (H(x_4 - x) H(x_5 - y) H(y - x_4) + H(x_5 - x) H(x - x_4) H(x_4 - y)) \\ & + (1 + u_1 u_3) (H(x_4 - x) H(y - x_5) + H(x - x_5) H(x_4 - y)) \\ & + (1 + u_2 u_3) (H(x_5 - x) H(x - x_4) H(y - x_5) + H(x - x_5) H(x_5 - y) H(y - x_4))], \quad (52) \end{aligned}$$

mit $y = m/\Omega$. Nehmen wir an, dass z. B. $y < x_4$ für $t = 0$. Dann wird

$$\begin{aligned} P(n < n_4, t|m) &= p_1(1+u_1^2) =: q_1, \\ P(n_4 < n < n_5, t|m) &= p_2(1+u_1u_2) =: q_2, \\ P(n_5 < n, t|m) &= p_3(1+u_1u_3) =: q_3. \end{aligned} \quad (53)$$

Hier deutet sich der Unterschied zu Systemen mit 2 Phasen an. Für diese Systeme hat die bedingte Wahrscheinlichkeit $P(n, t|m) = P_{nm}(t)$ die folgende Gestalt

$$P_{nm}(t) = P_n^0((1+u_1^2)H(x_3-x)H(x_3-y) + (1+u_2^2)H(x-x_3)H(y-x_3)), \quad (54)$$

wobei n_1, n_2 die Maxima und n_3 das Minimum der stationären Verteilung P_n^0 sind, vgl. Abb. 4 und [10].

Man hat hier zwei quasistationäre Verteilungen, die auch stabil für Zeiten $1 \ll t \ll \lambda_1^{-1} = 0$ ($\exp \Omega$) sind. Die Übergangswahrscheinlichkeit vom Zustand $m < n_3$ für $t = 0$ zu einem Zustand $n > n_3$ ist für diese Zeiten Null. Anders in 3 Phasen-Systemen: auch für

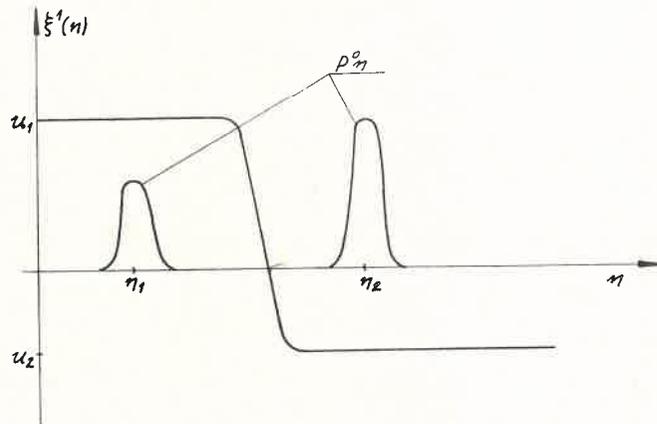


Abb. 4. Eigenfunktion $\xi^1(n)$ für das 2-Phasen System (vgl. [10], Fig. 2)

mikroskopische Zeiten kann eine Phase in die andere übergehen. Erst wenn eine der drei Phasen verschwindet, verhält sich das System entsprechend der Gl. (54). Man kann sagen, dass die nichtstationäre Koexistenz der 3 Phasen in unserem Modell ein „kurzlebiges“ Phänomen ist. Schon für mikroskopische Zeiten verschwinden eine oder zwei der 3 Phasen. Die restlichen sind dann stabil.

5. Schlussbemerkungen

Die oben angegebene Methode lässt sich auf eine breite Klasse von nichtlinearen Geburts- und Todesprozesse verallgemeinern. Wenn wir eine makroskopische Variable x betrachten, deren zeitliche Entwicklung durch die Gleichung

$$\dot{x} = w^{(+1)}(x) - w^{(-1)}(x) = \varphi(x), \quad (x \geq 0) \quad (55)$$

gegeben ist, dann stellt ein stochastischer Prozess mit Übergangswahrscheinlichkeiten

$$P(n \pm 1, t + \Delta t | n, t) = W_n^{\pm 1} \Delta t + O(\Delta t^2),$$

$$P(n + m, t + \Delta t | n, t) = O(\Delta t^2) \quad \text{für } |m| > 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (56)$$

ein stochastisches Bild für den makroskopischen Prozess (55) dar, wenn

$$x = n/\Omega, \quad W_n^{\pm 1} = \Omega w^{(\pm 1)}(x) + O(1). \quad (57)$$

Die Zuordnung zwischen beiden Bildern gilt für den Grenzfall $\Omega \rightarrow \infty, n \rightarrow \infty, n/\Omega < \infty$. Die zeitliche Entwicklung im stochastischen Bild ist unter der Voraussetzung (56) durch die folgende Mastergleichung gegeben

$$\dot{P}_n(t) = \sum (a_{nm} P_m(t) - a_{mn} P_n(t)), \quad (58)$$

mit

$$a_{nm} = W_m^{+1} \delta_{m, n-1} + W_m^{-1} \delta_{m, n+1} - (W_m^{+1} + W_m^{-1}) \delta_{mn}. \quad (59)$$

Die stationäre Verteilung

$$P_n^0 = \left(\prod_{k=0}^{n-1} W_k^{+1} / W_{k+1}^{-1} \right) P_0^0 \quad (60)$$

hat die Eigenschaft des detaillierten Gleichgewichts

$$a_{nm} P_m^0 = a_{mn} P_n^0. \quad (61)$$

Mit $\Omega \rightarrow \infty$ lässt sich die stationäre Verteilung in die Form

$$P_n^0 = \frac{P^0(x)}{\Omega} \sim \exp \Omega \int_0^x dy \ln [w^{(+1)}(y) / w^{(-1)}(y)] \quad (62)$$

bringen. Die Extrema x^e der Verteilung (62) sind für $\Omega \rightarrow \infty$ durch die Gleichung

$$w^{(+1)}(x^e) - w^{(-1)}(x^e) = \varphi(x^e) = 0 \quad (63)$$

gegeben. Sie fallen also mit den stationären Zuständen der makroskopischen Gleichung (55) zusammen. Die Maxima der Verteilung sind mit den stationären und stabilen Zuständen identisch. Wenn wir die Übergangsraten $W_2^{\pm 1}$ als Pylonome in n annehmen;

$$W_n^{+1} = \Omega e^\mu \left(1 + \alpha_1 \frac{n^{[2]}}{\Omega^2} + \alpha_2 \frac{n^{[4]}}{\Omega^4} + \dots + \alpha_s \frac{n^{[2s]}}{\Omega^{2s}} \right) \quad (64)$$

$$W_n^{-1} = \Omega \frac{n}{\Omega} \left(\beta_1 + \beta_2 \frac{(n-1)^{[2]}}{\Omega^2} + \dots + \frac{(n-1)^{[2s]}}{\Omega^{2s}} \right)$$

kann die stationäre Verteilung $(s+1)$ Maxima und s Minima haben, in Abhängigkeit von den Werten den äusseren Parameter $\mu, \alpha_1, \dots, \alpha_s, \beta_1, \dots, \beta_s$.

Im Hauptteil der vorliegenden Arbeit betrachteten wir ein stochastisches Modell wo die Lösungen der Mastergleichung das Auftreten dreier Phasen ($s = 2$) widerspiegeln. Die Schärfe aller Aussagen ist von der „Makroskopizität“ des Systems abhängig, die durch ein Parameter Ω charakterisiert ist. Die Phasen bedeuten die Maxima der stationären Verteilung und fallen mit den stationären und stabilen Zuständen der deterministischen (phänomenologischen) Theorie zusammen. Für grosse Systeme (dh. für $\Omega \gg 1$) stimmen die Aussagen der stochastischen Theorie mit der deterministischen Theorie für homogene Systeme überein. Das Auftreten mehrerer Phasen wird durch eine Maxwell Konstruktion bestimmt. Es zeigt sich weiterhin eine Quasienartung des Eigenwertes Null der Matrix der Übergangsraten der Mastergleichung. Dies scheint eine allgemeine Eigenschaft makroskopischer Systeme, zu sein, deren zeitliche Entwicklung durch den Markowscher Prozess beschrieben ist (vgl. hierzu [11]).

Herrn Professor F. Schlögl von der Rhein.-Westf. Technischen Hochschule Aachen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit. Herrn Professor W. Ebeling von der Universität Rostock danke ich für zahlreiche Unterstützungen bei der Anfertigung dieser Arbeit.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Haken (editor), *Synergetics, Cooperative Phenomena in Multicomponent Systems*, Teubner, Stuttgart 1973.
- [2] H. Haken, *Rev. Mod. Phys.* **47**, 67 (1975).
- [3] P. Glansdorff, I. Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley Intersc., London-New York-Sydney-Toronto 1971.
- [4] I. Prigogine, G. Nicolis, *Quart. Rev. Biophys.* **4**, 107 (1971).
- [5] G. Nicolis, *Adv. Chem. Phys.* **19**, 209 (1971).
- [6] M. P. Hanson, *J. Chem. Phys.* **60**, 3210 (1974).
- [7] A. Nitzan, P. Ortoleva, J. Deutch, J. Ross, *J. Chem. Phys.* **61**, 1056 (1974).
- [8] F. Schlögl, *Z. Phys.* **253**, 147 (1972).
- [9] G. Czajkowski, *Z. Phys.* **270**, 25 (1974).
- [10] H. K. Janssen, *Z. Phys.* **270**, 67 (1974).
- [11] R. Kubo, K. Matsuo, K. Kitahara, *J. Stat. Phys.* **9**, 51 (1973).
- [12] D. A. McQuarrie, *Stochastic Approach to Chemical Kinetics*, Suppl. Rev. Series in Appl. Prob., Vol. 8, Methuen, London 1967.
- [13] D. A. McQuarrie, *Adv. Chem. Phys.* **15**, 149 (1970).
- [14] G. Nicolis, *J. Stat. Phys.* **6**, 195 (1972).
- [15] I. I. Gikhman, A. V. Skorokhod, *Vvedeniye v teoriyu sluchainykh protsessov*, Izd. Nauka, Moskva 1965.