

Werner Ebeling

Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversiblen Prozesse : ausgewählte Vorträge der Tagung "Nichtlineare irreversible Prozesse und spontane Strukturbildung", 2. Rostocker Universitätstage vom 18.5. - 22.5.1977

Rostock: Wilhelm-Pieck-Universität, 1977

<https://purl.uni-rostock.de/rosdok/ppn1870168658>

Druck Freier  Zugang  All Rights Reserved OCR-Volltext

Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversiblen Prozesse



**ROSTOCKER
PHYSIKALISCHE
MANUSKRIPTE**

Heft 2

STOCHASTISCHE THEORIE DER
NICHTLINEAREN IRREVERSIBLEN PROZESSE

Ausgewählte Vorträge der Tagung "Nichtlineare
irreversible Prozesse und spontane Strukturbildung"
II. Rostocker Universitätstage vom 18.5. - 22.5.1977

Bearbeiter: Prof.Dr. W. Ebeling

Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
1977

Rostocker Physikalische Manuskripte

Heft 1: Physik und Gesellschaftswissenschaften (dieses Heft
der Reihe ist unnummeriert erschienen) 1977

Redaktion: Abt. Wissenschaftspublizistik der Wilhelm-Pieck-
Universität Rostock

DDR - 25 Rostock, Vogelsang 13/14, Fernruf 369 577

Verantwortlicher Redakteur: Dipl.-Ges.-Wiss. Bruno Schrage

Herausgegeben von der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock unter

Genehmigungs-Nr. C 841/77

Druck: Ostsee-Druck Rostock, Werk II

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Vorwort	5
G. KELBG, P. JAKUBOWSKI	7
100 Jahre statistische Entropie.	
W. EBELING, H. ENGEL-HERBERT	23
Strukturelle Instabilitäten nichtlinearer irreversibler Prozesse.	
A. UHLMANN	45
Markov Master Equation and the Behaviour of some Entropy-like Quantities.	
R. FEISTEL, W. EBELING	55
Stochastic Investigation of a Limit Cycle System: Generalized Lotka-Selkov Reaction.	
R.S. INGARDEN	71
Information Thermodynamics of Biopolymer Systems.	
G. CZAJKOWSKI	81
Information Thermodynamics and Phase-Transition- like Phenomena in Nonlinear Chemical Systems.	
W. EBELING, CHR. IVANOV, L. SCHIMANSKY-GEIER	93
Stochastic Theory of Nucleation in Bistable Reaction Systems.	
W. EBELING, R. FEISTEL, M.A. JIMENEZ MONTANO	105
On the Theory of Stochastic Replication and Evolution of Molecular Sequences.	

Vorwort

Im Rahmen der II. Rostocker Universitätstage fand vom 18. - 21. Mai 1977 an der Wilhelm-Pieck-Universität Rostock eine Arbeitstagung mit internationaler Beteiligung zum Thema " Nichtlineare irreversible Prozesse und spontane Strukturbildung " statt. Es wurden insgesamt 28 Vorträge zu den Schwerpunkten

- Thermodynamik irreversibler Prozesse
- Theorie nichtlinearer physikalischer Prozesse
- Theorie nichtlinearer chemischer Reaktionen
- Spezielle Modelle der biologischen Selbstorganisation

gehalten.

Aus dem breiten Spektrum der auf der Tagung behandelten Problematik wird in diesem Heft ein bestimmter Ausschnitt vorgelegt, der der stochastischen Theorie gewidmet ist. Bekanntlich ist in den letzten Jahren das Studium stochastischer Modelle zu einem der Schwerpunkte der Theorie nichtlinearer irreversibler Prozesse geworden. Im vorliegenden Heft werden einige aktuelle Fragen der stochastischen Theorie behandelt. Die letzten beiden Beiträge haben der Tagung nur in schriftlicher Form vorgelegen, sie konnten aus Zeitgründen nicht mehr gehalten werden.

Frau M. Thämlitz sei herzlich gedankt für das sorgfältige Schreiben des Manuskriptes und Herrn Dipl. Phys. H. Engel-Herbert für die Unterstützung bei der Redaktion dieses Heftes.

Prof. Dr. W. Ebeling

G. Kelbg u. P. Jakubowski
100 Jahre statische Entropie.

1. Einleitung. *1877*

Vor 100 Jahren veröffentlichte Ludwig Eduard Boltzmann (1844-1906) zwei Arbeiten, in denen er auf enge Beziehung des II. Hauptsatzes der Wärmelehre mit Aussagen der Wahrscheinlichkeitstheorie hinwies. Sie bildeten einen gewissen Abschluß seiner seit 1866 durchgeführten Untersuchungen zur mechanischen Wärmetheorie und leiteten gleichzeitig eine Zeit der ständigen Entwicklung und Präzisierung seines 1877 ausgeführten Grundgedankens der statistischen Begründung des zweiten Hauptsatzes ein. Große Bedeutung, wenn auch nicht gleich in den Jahren nach seinem Erscheinen, erlangte das vor 75 Jahren 1902 erschienene Werk von Josiah Willard Gibbs, (1839-1903), "Elementary Principles of statistical Mechanics" für die Verbreitung der Gedanken der statistischen Mechanik. Dieser Wissenschaftszweig erhielt nach dem großen Gelehrten seinen Namen und wird als Gibbssche Statistik bezeichnet.

Zur Erarbeitung der Prinzipien der statistischen Mechanik trugen viele Wissenschaftler bei. Durch das Wirken einzelner konnten tiefe Einsichten in wichtige Zusammenhänge gewonnen werden. Im Sinne dieses Bezuges würdigen wir unsere Jahrestage gewichtiger historischer Ereignisse und das Werk großer Wissenschaftler. Es sei in diesem Zusammenhang auf den 250. Todestag Isaac Newton's verwiesen. Wichtig für das Verständnis der um 1877 einsetzenden Entwicklung der statistischen Mechanik ist die Kenntnis der klassischen Wärmetheorie, der Newtonschen Mechanik und der kinetischen Theorie bis zu diesem Zeitpunkt.

2. Kinetische Gastheorie und phänomenologische Thermodynamik.

Die kinetische Gastheorie ist eng verbunden mit der Vorstellung einer wie auch immer gearteten atomistischen Struktur der Materie. Die stete Bewegung der Teilchen in einem Viel-

teilchensystem und nur diese findet in der Wärme ihren Niederschlag. Diese Auffassung findet sich schon unter anderem in den Vorstellungen des mittelalterlichen Naturphilosophen Roger Bacon (1214-1294) oder in den Ideen des Pierre Gassendi (1592-1655). Doch konnte sich diese Vorstellung gegenüber der Wärmestofftheorie bis in das frühe 19. Jahrhundert nicht durchsetzen. Die Theorie des Wärmestoffes wurde besonders in Frankreich von Laplace (1749-1827) und Poisson (1781-1840) gepflegt und begründete eine gewisse Vormachtstellung in der Theorie der Wärme. Diese ging in den 30-iger Jahren des 19. Jahrhunderts bald zu Ende. Sadi Carnot (1796-1832) versuchte schon als letzter bedeutender Vertreter dieser Theorie die Berechnung der Äquivalenz von Wärme und mechanischer Energie. Doch der Hauptgrund war die Wiederbelebung der Gedanken der kinetischen Energie.

Die ersten Ansätze einer mathematisch-kinetischen Theorie stammen von Daniel Bernoulli (1700-1782), einem Vertreter dieser berühmten Gelehrtenfamilie. Es handelt sich um das Billard-Kugel-Modell (1738). Weitere Impulse erhielt die kinetische Theorie durch John Herapath (1790-1868) und John James Waterstone (1811-1883), wobei ihren Arbeiten die öffentliche Anerkennung versagt blieb. Erst die Schriften von James Prescott Joule (1818-1889), aber insbesondere die 1856 erschienene Schrift²⁾ des Berliner Realschulprofessors August Karl Krönig (1822-1879) öffneten den schwierigen Weg der Anerkennung der kinetischen Theorie.

Einen wesentlichen Fortschritt erbrachten die Arbeiten von Rudolf Emanuel Clausius (1822-1888) und James Clerk Maxwell (1831-1879). Die Einführung der "mittleren freien Weglänge" durch Clausius im Jahre 1857³⁾ und der "Stosszahl" bildeten den Abschluß der elementaren kinetischen Theorie, wobei der von Maxwell auf der Grundlage dieses Apparates getroffenen Aussage von der Unabhängigkeit der Viskosität verdünnter Gase von der Dichte entscheidende Bedeutung zukommt.

Die elementare kinetische Theorie mit der mittleren freien Weglänge war in der Lage, die Größenordnung der Transportkoeffizienten und deren Abhängigkeit von der Dichte vorauszusagen,

jedoch gab es Probleme bei der Thermodiffusion und der spezifischen Wärme. Maxwell ließ diese Zweifel in seiner 1860^{4,5)} erschienenen Arbeit anklingen und ging in die Kritik des Konzepts der mittleren freien Weglänge, dem wesentlich immanent vor, daß sich alle Teilchen mit gleicher Geschwindigkeit bewegen. Seine 1860 veröffentlichte Idee von der Geschwindigkeitsverteilung $f(\vec{v}) d\vec{v}$ stellte seine produktive Alternative dar, die einen zentralen Begriff der strengen kinetischen Theorie schuf und eine Grundlage der statistischen Mechanik legte.

Maxwells Herleitung seines Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes war kein strenger Beweis, weil sie die Unabhängigkeit der Wahrscheinlichkeitsverteilung einer jeden Geschwindigkeitskomponente implizierte

$$f(\vec{v}) d\vec{v} = f(v_x) f(v_y) f(v_z) dv_x dv_y dv_z \quad (1)$$

Maxwell selbst hat die Schwäche seines Beweises erkannt und später 1868 eine zweite Ableitung gegeben, die von Boltzmann 1872 aufgegriffen wurde. Wesentlich zur Begründung trugen dann die Arbeiten Boltzmann's (1844-1906) bei.

Die Thermodynamik ist ein Beispiel einer Überwiegend empirischen Theorie, in deren Entwicklung und Systematisierung einige grundlegende Ausgangssätze und Grundbegriffe gewonnen werden, die der Erklärung der Tatsachen dienen.

In der Newton'schen Mechanik vollzog sich zu Beginn des 19. Jahrhunderts die begriffliche Klärung von Kraft und Energie und die Tendenz einer einheitlichen Fachsprache verstärkte sich. 1807 verwandte Th. Young (1773-1829) das Wort "energy", jedoch nur für die kinetische Energie an. W.J.M. Rankine (1820-1872) unterschied als erster zwischen potentieller und kinetischer Energie und zusammen mit W. Thomson (Lord Kelvin 1824-1907) wurden diese Begriffe auf die Wärmelehre angewandt. Die große Bedeutung der einheitlichen Auffassung von physikalischem Inhalt und Bezeichnung demonstrierte die 1865 eingeführte, bewußt von Clausius an dem Begriff der Energie orientierte Entropie als ein Maß für die Nichtumkehrbarkeit irreversibler Prozesse. Nachdem um 1848 das allgemeine Ener-

The name "entropy" is due to Clausius, (1865) and means transformation (τ going). The prefix "en" was chosen to have a resemblance to the word "energy". (Ähnlichkeit)

gieprinzip anerkannt war, das mit den Namen R. Mayer (1814-1879) H.v. Helmholtz (1821-1854), J.P. Joule (1818-1889), L.A. Colding (1815-1888), K.H. Holtzmann (1811-1865) u.a. verknüpft ist, erkannten unter anderem W. Thomson, jedoch insbesondere R. Clausius bei der Untersuchung Carnot'scher Kreisprozesse (1824), daß dieser spätere I. Hauptsatz der Wärmelehre nicht zur Erklärung aller Vorgänge ausreicht, die in der Wärmelehre betrachtet werden. Die irreversiblen Vorgänge konnten nur mittels geeigneter Hilfsvorstellungen in die Theorie des Kreisprozesses eingebaut werden, um deren Nichtumkehrbarkeit wiederzugeben, als deren Maß ja die Entropie eingeführt wurde. Der II. Hauptsatz wurde formuliert, und nach Clausius lautet er: Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt." Eine weitere Formulierung beinhaltet die Bedingung des Anwachsens der Entropie in abgeschlossenen Systemen.

3. Boltzmann und die statistische Mechanik.

Die statistische Mechanik erfüllt als Theorie sowohl eine explikative als auch eine prognostische Funktion. Sie muß in der Lage sein, sowohl die Sachverhalte der phänomenologischen Thermodynamik zu erschließen als auch neue, bis dahin unbekannte Sachverhalte ihres Objektbereiches zu erklären. Einen wichtigen Beitrag bei der Profilierung der statistischen Mechanik zu einer physikalischen Theorie stellen die über 130 Arbeiten Boltzmanns zur Wärmelehre dar, anhand derer der Verlauf der Diskussionen und der jeweilige Erkenntnisstand in diesem Beitrag verfolgt werden soll, wobei auf die Einflüsse und die Beiträge anderer Gelehrter eingegangen wird. Übrigens wies Boltzmann des öfteren auf die genannten Funktionen dieser Theorie hin. Der 1844 als Sohn eines kaiserlichen Steuerbeamten geborene Boltzmann trat 1866 mit seiner Veröffentlichung "Über die mechanische Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre" (W I) in die Diskussion über die Wärmelehre ein. Welche Ausgangspunkte boten sich zu dieser Zeit für eine erfolgreiche Lösung der Probleme der Wärmelehre an und welche

waren notwendig?

1. Der mechanischen Wärmetheorie gelang es, ihre Grundaussagen und Grundbegriffe zu formulieren.
2. Die kinetische Theorie hatte einen Aufschwung genommen.
3. Die klassische Mechanik erreichte ihre Vollendung durch die Arbeiten von L. Euler, W.R. Hamilton, M.H. v. Jacobi u.a..
4. Es existierten mathematische Theorien, wie Wahrscheinlichkeits- und Variationsrechnung, die Theorie der Integrodifferentialgleichungen usw.. (Boltzmann hatte unter anderem zwei Lehrstühle für Mathematik inne).
5. Eng verbunden mit der Kenntnis der Mechanik waren bestimmte erkenntnistheoretische und naturphilosophische Positionen.

Schon früh erkannte Boltzmann die Bedeutung der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung. 1868 verallgemeinerte Boltzmann die Maxwell'sche Verteilungsfunktion unter Einbeziehung äußerer Kräfte und wandte als erster die von J. Liouville (1838) aufgestellte Gleichung seines Namens auf die Statistik an. Diese Gleichung spielte eine bedeutende Rolle bei der Aufstellung der Boltzmann'schen Gleichung. Nach 1868 beschäftigte sich Boltzmann z.T. mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung und 1871 beginnt eine neue Serie fundamentaler Arbeiten. Er begründet die Theorie des Zeitensembles und stellt die Ergodentheorie auf, in dem er das Zeitmittel gleich dem Phasenmittel setzt. Er geht folgendermaßen vor:

1. Er definiert eine Funktion $f(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_M, \vec{v}_1, \dots, \vec{v}_M) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_M d\vec{v}_1 \dots d\vec{v}_M$, die die Anzahl der Atome zwischen den Ortsintervallen $\vec{r}_1$ und $\vec{r}_1 + d\vec{r}_1, \dots$ und den Geschwindigkeitsintervallen $\vec{v}_1$ und $\vec{v}_1 + d\vec{v}_1, \dots$ angibt.
2. Es erfolgt die Definition des Zeitmittels

$$\hat{X} = \frac{1}{T} \int_{t_0}^{t_0+T} X dt \quad (2)$$

3. Er führt das Phasenmittel ein

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \int X f \, d\bar{r}_1 \dots d\bar{v}_N \quad (3)$$

Die Ergodenhypothese lautet $\bar{X} = \hat{X}$.
In einer weiteren Arbeit^(WII, S. 164), die auch J.W. Gibbs (1839-1903) in seinem 1902 erschienenen Werk zitiert, legt er die Grundlagen der durch P. Ehrenfest (1880-1933) benannten μ -Raum-Statistik und begründet die Theorie der mikrokanonischen Gesamtheit. Es werden alle mit den mikroskopischen Bedingungen verträglichen Mikrozustände, die die gleiche a priori Wahrscheinlichkeit besitzen, abgezählt. Und es wird nicht mehr die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Teilchens verfolgt. Auf diesen neuen Aspekt kommt Boltzmann wiederholt zu sprechen. Außerdem weist Boltzmann auf die Berechnung einer Größe hin - Disgregation -, die auf der Grundlage der Maxwell'schen Verteilungsfunktion berechnet wurde und bis auf einen konstanten Faktor und eine Additionskonstante mit der Entropie übereinstimmt und die Aussagen des II. Hauptsatzes zu reproduzieren vermag. Diese Definition ist auch unter der Bezeichnung III. Gibb'sche Entropiedefinition bekannt geworden.

Es deutet sich hier schon das Verständnis Boltzmanns für den Wahrscheinlichkeitscharakter des II. Hauptsatzes an, wobei dies noch durch seine einleitenden Worte zu seiner bedeutenden Arbeit aus dem Jahre 1972 "Weitere Studien über das Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen"^(WI, 316) bestärkt wird. Nachdem er das Anliegen der Gaskinetik formuliert und darauf hinweist, daß die Zustandsgrößen Durchschnittswerte verkörpern, fährt er fort: "Die Bestimmung von Durchschnittswerten ist Aufgabe der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Die Probleme der Wärmetheorie sind daher Probleme der Wahrscheinlichkeitsrechnung. Will man daher nicht bloß beiläufig Werte der in der Gastheorie vorkommenden Größen mitmaßen, sondern eine exakte Theorie derselben in Angriff nehmen, so muß vor allem die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Zustände bestimmt werden". Weiter verfolgt er das Grundkonzept jeder strengen kinetischen

Theorie, indem er als zentrale Begriffe die Verteilungsfunktion und die sie bestimmende Differentialgleichung prägte und seine bedeutende, nach ihm benannte nichtlineare Stoßgleichung entwickelte, dabei wies er auf eine gewisse Analogie zu den von Maxwell aufgestellten Transportgleichungen¹⁰⁾ hin. Auf diese Äquivalenz weisen später unter anderem M. Herzfeld⁶⁾ und S.G.Brush⁵⁾ hin. Deshalb spricht man nach der Lösung der Boltzmann-Gleichung durch D.Enskog (1864-1947)⁵⁾ und der Maxwell'schen Transportgleichung durch S.Chapman (1880-1970) auch von der Maxwell-Boltzmann-Enskog-Chapman -Theorie von Gasen geringer Dichte. Ausführliche Literatur findet man in dem von F.Cohen und W.Thirring herausgegebenen Band "The Boltzmann Equation".⁷⁾ J.Mehra⁸⁾ bemerkt in diesem Zusammenhang, daß zu dem Boltzmann'schen "Stoßzahlansatz" kein Pendant in den Theorien der anderen Begründer der statistischen Mechanik existiert. Als entscheidende Annahme geht beim "Stoßzahlansatz" die Voraussetzung der molekularen Unordnung ein, wie auch Boltzmann in seiner Auseinandersetzung mit Burbury⁹⁾ betont und die Jeans⁹⁾ mathematisch formulierte. Boltzmann beweist mit dieser Gleichung erneut die Gültigkeit der Maxwell-Boltzmann'schen Geschwindigkeitsverteilung, mit der sich auch M.A. Lorentz in vielen Arbeiten auseinandersetzt. Weiterhin ist wesentlich an dieser Arbeit, daß in ihr das H-Theorem aufgestellt wurde. Boltzmann nannte diese Größe hier noch E, wobei es interessant ist zu vermerken, daß er zunächst die Definition

$$E = \int f [\log f - 1] dx \quad (4)$$

angibt, dann zu der bekannten Form

$$H = E = \int [f \log f] dx \quad (5)$$

zurückkehrt.

Es wird das zeitliche Verhalten und die Additivität dieser Funktion untersucht, wobei sich eine offensichtliche Beziehung zur Entropie ergibt, falls bestimmte Wahrscheinlichkeitstheoretische Parameter mit thermodynamischen Zustandsgrößen identifiziert werden.

In all diesen Problemen tauchte die Frage des Gleichgewichtes

$$S(g) = -k_B \int p \ln p \quad \text{von Neumann (1929)}^{13}$$

auf. In der makroskopischen Thermodynamik wird das Gleichgewicht als Endzustand definiert, dem ein sich selbst überlassenes, d.h. abgeschlossenes System zustrebt. Da die atomistische Definition des Gleichgewichtes mit dem makroskopischen Konzept konsistent sein muß, kam er 1868 zu folgender Definition, daß die Gleichgewichtseigenschaften eines Systems die über eine unendlich lange Zeit gebildeten Mittelwerte der betreffenden Eigenschaften darstellen. Diese Definition löst noch lange nicht die Frage, wie diese Mittelwerte statistisch gebildet werden. Boltzmann wandte das Konzept der Ergodenhypothese an und kam 1877 zu der ergänzenden Definition, daß das System dem wahrscheinlichen Zustande zustrebe, was den Gebrauch der Maxwell'schen Verteilungsfunktion implizierte.

In der Arbeit von Boltzmann aus dem Jahre 1872 findet sich noch eine interessante mathematische Ableitung. Er führte, angeregt durch Arbeiten von J.L. Lagrange, I. Stefan, seinem Lehrer, Beez und B. Riemann, diskrete Energien ein, um seine mathematischen Untersuchungen anschaulicher zu gestalten. Bei der Ableitung des Stefan-Boltzmann'schen Gesetzes ging er analog vor. Diese Arbeiten beeinflussten M. Planck, wie viele Autoren (z.B. Hund,¹⁰⁾ Herzfeld⁶⁾) nachwiesen, bei der Aufstellung seiner Strahlungsformel.

Jedoch nicht alle Physiker, insbesondere die kontinentalen, folgten den Boltzmann'schen Auffassungen der mechanischen Begründung der Thermodynamik. Im Gegenteil, eine breite Opposition begann sich herauszubilden. Auch van der Waals Junior wies in späteren Jahren (1903)¹⁰⁾ auf das Mißverständnis und die Ablehnung der Boltzmann'schen Ideen hin. Nicht nur Boltzmann erkannte aus der Diskussion um die mechanische Begründung des II. Hauptsatzes, die bis Mitte der 60-iger Jahre des vorigen Jahrhunderts geführt wurde, daß dieser sich nicht nur auf die dynamischen Prinzipien der Molekularbewegung reduzieren läßt. Auch eine Reihe weiterer Gelehrter erkannte die Notwendigkeit, die Wahrscheinlichkeitsrechnung einzubeziehen. Da wäre der im Jahre 1871⁴⁾ eingeführte und von Maxwell mit Thomson und Tait diskutierte "Maxwell'sche Dämon" zu nennen. Zu erwähnen sind weiterhin eine 1874 erschienene⁵⁾ Arbeit von

Thomson über Energiedissipation und Irreversibilität und die Äußerungen Gibb's aus den 70-iger Jahren: "The impossibility of an uncompensated decrease of entropy seems to be reduced to an improbability" (WIII, S. 574), des weiteren Arbeiten von C. O. Meyer aus Breslau, einem der deutschsprachigen Zentren der kinetischen Theorie und bestimmte Äußerungen Helmholtz's über den Übergang geordneter Bewegung in ungeordnete. Jedoch Boltzmann gelang es, ein quantitatives Maß zu geben, das nicht nur die Tatsache der Thermodynamik erklärte, sondern darüber hinaus Entscheidendes leistete.

Eine relative Geschlossenheit und eindeutige Formulierung des statistischen Charakters der Entropie finden wir in seinen vor 100 Jahren erschienenen Arbeiten. In seiner ersten Arbeit "Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie" (WII, S. 118) diskutiert er Loschmidt's Einwand und bemerkt seine Wichtigkeit "weil er zeigt, wie innig der zweite Hauptsatz mit der Wahrscheinlichkeitsrechnung in Verbindung steht, während der erste von ihr ganz unabhängig ist. In allen Fällen, wo der Ausdruck

$$\oint \frac{dQ}{T}$$

negativ sein kann, sind auch einzelne sehr unwahrscheinliche Anfangsbedingungen möglich, bei denen er später positiv ist, und der Beweis, daß er fast immer negativ sein wird, kann nur durch die Wahrscheinlichkeitsrechnung geführt werden".

In seiner zweiten Arbeit "Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung respektive den Sätzen über das Wärme-gleichgewicht" (WII, S. 164) führt er ein Permutabilitätsmaß

$$\Omega = -H = \int f(x,y,z,u,v,w) \ln f(x,y,z,u,v,w) dx dy dz du dv dw \quad (6)$$

ein und setzt dieses bis auf einen konstanten Faktor und einer Konstante gleich der Entropie. Dieser konstante Faktor, der allgemein als Boltzmannfaktor bekannt geworden ist, wurde zahlenmäßig 1899 von M. Planck¹²⁾ und 1901¹³⁾ von A. Einstein angegeben, wobei M. Planck folgende Formel aufschrieb

$$S = k \ln W \quad (7)$$

die in den Sockel des Boltzmannschen Grabes in Wien eingemeißelt wurde.

In Formel (6) wurde die Einteilchenverteilungsfunktion zur Definition der Entropie verwandt. M. Planck sagt über Boltzmann: " Unter allen Physikern der damaligen Zeit war Ludwig Boltzmann derjenige, der den Sinn der Entropie am tiefsten erfaßt hat " ¹⁹⁾. A. Sommerfeld hebt hervor: " Niemand, auch nicht Maxwell und Gibbs, hat so tief über die Naturvorgänge und ihre Wahrscheinlichkeitstheoretische Begründung nachgedacht wie Boltzmann". M.v.Laue nannte den von Boltzmann herausgearbeiteten Zusammenhang zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit einen " der tiefsten Gedanken der ganzen Physik " ¹⁵⁾.

4. Entwicklung nach 1877

Die durch Boltzmann auch quantitativ dargelegte statistische Interpretation des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik fand nicht bei allen Physikern Anklang, insbesondere gab es in Deutschland verschiedenartige Einwände. Es sei hier nur auf die Kontraverse mit der sich etablierenden Energetik, die erst mit dem Tode ihrer Vertreter ausstarb, hingewiesen. Darum galt es: Den inneren Aufbau der statistischen Mechanik zu vervollkommen, die Analyse ihrer Axiomatik durchzuführen und den Unterschied in der Theorie zwischen ihren Gesetzesaussagen und ihrer Methode zu klären, wobei es Gibbs 1902 gelang, insbesondere die Methoden in seinem schon zitierten Buch prägnant zu formulieren, indem er die Ensembletheorie ausarbeitete. Desweiteren mußte in praktischen Rechnungen für bestimmte physikalische Sachverhalte die der statistischen Mechanik innewohnenden Möglichkeiten aufgezeigt werden.

Im Blickfeld der Arbeit standen das H-Theorem und die Ergodenhypothese. Als wesentlich erwiesen sich der durch Loschmidt formulierte Umkehrreinwand und der Poincaré-Zermelosche Wiederkehrreinwand. Die positiven Behauptungen der beiden Einwände führen, wie Boltzmann schon zeigte und T. und P. Ehrenfest und v. Smoluchowski präzisierten, nicht zu einem Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz, sondern zu einem tieferen Verständnis und zeigen die Grenzen des statistischen Konzeptes auf.

Die Diskussion um die Ergodenhypothese wurde von Ehrenfest durch die Quasiergodenhypothese bereichert. Wichtige Beiträge stellten die Arbeiten von Rosenthal, Flanscherl und Fermis Versuch der sogenannten "kanonisch normalen Systeme" dar. Von Neumann und Bischof bewiesen die Äquivalenz von Zeit und Phasenmittel ohne die Quasiergodenhypothese unter sehr allgemeinen Annahmen. Der dem klassische Neumann-Birkhoff'schen Ergodentheorem entsprechende quantenstatistische Satz wurde zuerst von Neumann abgeleitet. Interesse verdient die Tolman'sche Verallgemeinerung des H-Theorems unter Benutzung der schon von P. Ehrenfest verwandten "großen Dichte".

Des weiteren gewann das Konzept der Information, das auch schon von Boltzmann erkannt wurde, eine große Bedeutung. Boltzmann wies bereits darauf hin, daß Entropie mit Information zusammenhängt, die in den Körpern akkumuliert ist.

Der klare Zusammenhang zwischen Entropie und Information wurde jedoch erst in neuerer Zeit herausgearbeitet insbesondere auch durch die Arbeiten von Shannon im Jahre 1948. In die Physik wurde die Informationstheorie von L. Szillard, C. Brillouin, G.T. Jaques, Wiener, Hartley u.a. eingeführt. Der Begriff der Wahrscheinlichkeit erhielt einen neuen Aspekt und dies führte zu einer neuen Stufe des Verständnisses irreversibler Vorgänge. Die Anwendung des Informationskonzeptes in der Thermodynamik unter Heranziehung von Methoden der modernen abstrakten Mathematik erfolgte insbesondere von Ingarden und Mitarbeitern seit 1961. Man spricht heute von Informations- Thermodynamik.

Ein weiterer neuer Aspekt, der uns zu weiteren tieferen Einsichten in den Mechanismus irreversibler Prozesse führt, liegt im Studium des Mischungscharakters der Zustände.

Die Ordnungsstruktur der Zustände bei der zeitlichen Entwicklung eines physikalischen Systems wurde zuerst von A. Uhlmann und Langer (1971) untersucht. Der halbklassische Fall wurde von anderen Autoren z.B. A. Mead, E. Ruoh, F. Schlögl, A. Wehrl bearbeitet und in Anwendungen weiterentwickelt.

Mit Hilfe des besseren Verständnisses von Thermodynamik und

Atomistik durch die statistische Mechanik konnten die wichtigsten Vorhersagen gemacht werden. Standen in den ersten Jahren die Reproduktion der thermodynamischen Eigenschaften idealer Systeme im Vordergrund, so ging man mehr und mehr zur Berechnung der thermodynamischen Potentiale realer Systeme über. Heftige Diskussionen zwischen Boltzmann und Planck löste die Anwendung des statistischen Konzepts auf Strahlungsvorgänge aus. Zwischen diesen beiden Gelehrten gab es auch Divergenzen in der Stellung zur Atomistik. Und hier lag auch der kritische Punkt in der Auseinandersetzung zwischen den Anhängern der statistischen Mechanik und ihren Gegnern, da die Entwicklung der statischen Anschauung in der Anfangsphase besonders stark an die atomistische Strukturierung der Stoffe gebunden war. Für die Chemie gehörte die Atomistik Ende des 19. Jahrhunderts zu ihren gesicherten theoretischen Voraussetzungen. Doch unter den Physikern, darunter besonders unter den deutschen, galt die Atomhypothese mehr als heuristisches Prinzip denn als reale physikalische Theorie, oder sie wurde rundweg abgelehnt, da auch erkenntnistheoretische Erörterungen die Diskussionen überschatteten. So gab es Ende des 19. Jahrhunderts gewisse krisenhafte Anzeichen in der Entwicklung der statistischen Mechanik.

So kam der Deutung der Brown'schen Bewegung in den Jahren nach 1900 auf der Grundlage der auf den Ideen von Boltzmann und Gibbs basierenden, von J. Perrin empirisch, von A. Einstein und M.v. Smoluchowski theoretisch begründeten Theorie der thermodynamischen Schwankungen entscheidende Bedeutung zu. Das statistische Konzept erlaubte Aussagen, zu denen der II. Hauptsatz der phänomenologischen Thermodynamik nicht Stellung nehmen konnte. Insbesondere galt es, wie auch Boltzmann betonte, die Anwendung des II. Hauptsatzes auf makroskopische und mikroskopische Bereiche im Lichte der statistischen Mechanik neu zu durchdenken. Bekannt ist die Boltzmann'sche kosmische Fluktuationstheorie, der Tolman in seinem Buch¹⁷⁾ Bewunderung zollt und mit der sich auch Treder auseinandersetzt. Interessant wäre eine Diskussion der Boltzmann'schen Gedanken über die Rolle der Entropie für biologische Systeme¹⁴⁾

und der Bedeutung von " Entropiequellen " für das Nichtgleichgewicht.

5. Schlußbemerkungen.

Wir wollen ein Zitat von M. Planck voranstellen:

" Da der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie, ebenso wie der erste, ein Erfahrungssatz ist, so kann man von seinem Beweis nur insofern reden, als sein gesamter Inhalt sich aus einem einzigen einfachen Erfahrungssatz von einleuchtender Gewißheit deduzieren läßt.¹⁸⁾ Es ist ersichtlich, daß die Auseinandersetzung um den II. Hauptsatz nicht nur der physikalischen Theorie, sondern auch der Erkenntnistheorie Fortschritte brachte. So markieren 100 Jahre statische Entropie auch den Beginn der Auseinandersetzung mit dem mechanistischen Weltbild und einer Weiterentwicklung der Naturphilosophie.

Mit erstaunlicher Klarheit erkannte L. Boltzmann den dialektischen Charakter unserer Naturerkenntnis, was in seinem Verständnis des Verhältnisses von absoluter und relativer Wahrheit, von dynamischer und statistischer Gesetzmäßigkeit zum Ausdruck kommt. Wertvolle Gedanken äußerte er zur Kausalproblematik, deren Kenntnis zur Klärung der Streitfragen der Quantenmechanik hätten beitragen können.

Den statistischen Methoden wurde durch ihre eigene Fortentwicklung ihre erfolgreiche Anwendung und die neuere Entwicklung der Physik die ihnen entsprechende Bedeutung zugemessen. Auch durch die Diskussion um die Quantenmechanik gelangte der Streit um die statistischen Gesetzmäßigkeiten in die breitere Öffentlichkeit. Als legitim wurde die Anwendung dieser Methode zur Modellierung und Beschreibung nicht nur naturwissenschaftlicher, sondern auch ökonomischer und gesellschaftlicher Prozesse anerkannt, obwohl die Diskussion hier noch weitergeht.

Unsere Erkenntnis ist historischer Natur und eine ihrer wichtigsten Eigenschaften ist ihre Entwicklung. Dabei kann es vorkommen, wie Boltzmann in seinem Vortrag von St. Louis über die Webersche Theorie der elektrischen Fluida bemerkt,

" daß ein kompliziertes Lehrgebäude zusammenstürzt und durch ein neues ersetzt wird, wobei freilich dann die alte Theorie als Bild für ein beschränktes Erscheinungsgebiet im Rahmen der neuen in der Regel noch Platz findet ". So zeigt auch die Geschichte der Physik, " daß gewisse Errungenschaften doch für alle Zeiten in der Wissenschaft bleiben werden ". 100 Jahre haben erwiesen, daß das statistische Konzept der Entropie sich als so bedeutend erwiesen hat, daß es unbedingt als bleibende Errungenschaften der Naturwissenschaft betrachtet werden muß.

Literatur

- W I, W II, W III, L. Boltzmann, Wissenschaftliche Abhandlungen Bd.I, Bd.II und Bd.III; Hersg.F.Masenöhrl, Leipzig 1909.
- 2) K.König, Ann.Phys.(2),99,315 (1856).
 - 3) R.E.Clausius, Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie, Vieweg, Braunschweig 1864.
 - 4) The Scientific Papers of J.C.Maxwell, Hrsg.W.D.Niven, Cambridge 1890.
 - 5) S.G.Brush, Kinetische Theorie, Berlin 1970, WTB.
 - 6) H. Herzfeld, Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik, Bd.III,2, Braunschweig 1923.
 - 8) J. Mehra, Physica 79 A,447 (1975)
 - 9) L. Boltzmann, J.Nabl.Encykl.math.Wiss., Bd.V,1,Leipzig 1907.
 - 10) T.Hund, Geschichte der physikalischen Begriffe
 - 11) J.P. van der Waals Jr., Phys.Z.2,508 (1902-1903).
 - 12) M. Planck, Sitz-Ber.Preuss.Akad.Wiss.440-480 (1899).
 - 13) M. Einstein, Ann.Phys.14,354-362 (1904).
 - 14) M. Planck, Vorträge und Erinnerungen,Stuttgart 1949, zitiert nach E.Broda,L.Boltzmann, Berlin 1957.
 - 15) M.v.Laue, Geschichte der Physik, Berlin-West,1959.
 - 16) P.u.T.Ehrenfest, Enz.math.Wiss.IV, Leipzig 1907, Phys.Z.8,314(1907).

- 17) R.C. Tolman , The Principles of Statistical Mechanics,
Oxford, 1938.
- 18) M. Planck, Thermodynamik, Berlin 1930,87.
- 19) M.Münster, Handbuch der Physik, Bd.3/2 Springer,
Berlin 1959.

Prof.Dr.sc.nat.G.Kelbg,Dipl.-Phys.P.Jakubowski
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
DDR- 25 Rostock
Universitätsplatz 3

W. Ebeling, H. Engel-Herbert

Strukturelle Instabilitäten nichtlinearer
irreversibler Prozesse.

Abstract.

After a short historical survey the concepts of dynamical systems, dynamical maps, state space and order parameters are introduced. In the case of deterministic models (unique dynamical maps) the system of trajectories is described using the classical concepts of structural instabilities used in bifurcation theory and in Thom's catastrophe theory of gradient systems. In the case of stochastic models (non-unique dynamical maps) a new concept is introduced which is based on the consideration of the stationary probability surface over the state space and over the control space of external parameters. The extrema of the probability surface define the surface of most probable states. Thom's catastrophe theory is applied to the study of the local behaviour of the probability surface. Structural instabilities of a stochastic system with respect to the stationary distribution are defined by the degenerate extrema or inflection points of the probability surface. It is shown that for gradient systems a structural instability of the probability surface corresponds exactly to a structural instability of the system of trajectories in the deterministic picture.

1. Einleitung.

Ende des 19. Jahrhunderts sind neben dem Konzept der statistischen Entropie noch zwei weitere grundlegende Konzepte entstanden, die auf den französischen Mathematiker und Physiker Henri Poincaré und den russischen Mathematiker Alexander Michailowitsch Ljapunov zurückgehen.
Angeregt durch Problemstellungen aus der Himmelsmechanik

entwickelte Poincaré in zwei fundamentalen Arbeiten¹⁾, die 1881 und 1882 erschienen sind, die geometrisch-topologische Methode der Untersuchung von Integralkurven und begründete damit die qualitative Theorie der Differentialgleichungen. Einer der entscheidenden Grundgedanken von Poincaré besteht darin, die Bewegung eines dynamischen Systems mit Hilfe von Trajektorien in einem Zustandsraum geometrisch zu veranschaulichen. Die Gesamtheit der möglichen Bewegungen definiert eine Trajektorienschär, deren topologische Struktur wesentliche Informationen über den Typ der Bewegungen des dynamischen Systems enthält.

Etwa 10 Jahre später erschien in Charkow das grundlegende Werk von Ljapunov über die Stabilität der Bewegungen²⁾.

Das Verdienst, die Bedeutung der Arbeiten von Poincaré und Ljapunov für das Studium nichtlinearer Prozesse erkannt zu haben, gebührt zweifellos A.A. Andronov, der z.B. in einer 1929 veröffentlichten Arbeit³⁾ darlegte, wie die durch van der Pol 1920 entdeckten stationären selbsterregten Schwingungen durch den Poincaréschen Begriff des Grenzzyklus beschrieben werden können.

Im Jahre 1937 erschienen in Moskau bzw. Kiew zwei grundlegende Monographien von Andronov/Witt/Chaikin⁴⁾ und Krylov/Bogoljubov⁵⁾, in denen mit Methoden der qualitativen Theorie der Differentialgleichungen grundlegende Aufgaben aus der Theorie nichtlinearer Schwingungen gelöst werden. Eine einheitliche Darstellung verschiedener Instabilitätserscheinungen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, gegeben von P. Glansdorff und J. Prigogine in ihrem 1971 erschienenen Buch⁶⁾, belegt die Aktualität der von Poincaré und Ljapunov entwickelten Methoden für die Theorie nichtlinearer irreversibler Prozesse. Die Autoren zeigen, daß sich in offenen Systemen weitab vom Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts im Ergebnis der Instabilität eines Prozesses gegenüber spontan auftretenden Fluktuationen eine raum - zeitliche Strukturiertheit herausbilden kann. Derartige, sogenannte dissipative Strukturen sind von großer Bedeutung für das Verständnis vielfältiger Erscheinungen in Physik, Biologie und anderen Naturwissenschaften⁷⁾.

2. Dynamische Modelle und Ordnungsparameter.

Angenommen, ein System kann zum Zeitpunkt t durch die Größe $x(t)$ beschrieben werden. Diese Beschreibung heißt Zustand, wenn die Beschreibung $x(t + \Delta t)$ zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ durch die Beschreibung $x(t)$ und gewisse Parameter $u(t)$ bestimmt ist, d.h., wenn eine dynamische Abbildung T existiert, so, daß

$$x(t + \Delta t) = T(x(t); u(\tau), \Delta t), \quad t \leq \tau \leq t + \Delta t \quad (1)$$

gilt. Die Zustände $x(t) = \{x_1(t), \dots, x_F(t)\}$ können Elemente eines Vektorraumes oder eines metrischen Raumes sein. Die Menge der möglichen Zustände des Systems wird als Zustandsraum X bezeichnet und die Gesamtheit $\{X, T\}$ heißt dynamisches Modell des betrachteten Systems⁸⁾. Die Parameter $u(t) = \{u(t), \dots, u_K(t)\}$ erfassen den Einfluß der Umgebung auf das System im Sinne von äußeren Einwirkungen oder einer Steuerung. Die Menge aller $u(t)$ bildet den Kontrollraum C . Die Existenz einer dynamischen Abbildung T mit den genannten Eigenschaften und die Möglichkeit der dynamischen Modellierung sind letztendlich eine Widerspiegelung der Kausalität im realen Geschehen. Wenn die Abbildung T eindeutig ist, spricht man von deterministischen Modellen (Systemen) und im Fall nichteindeutiger Abbildungen von stochastischen Modellen (Systemen). Betrachten wir zunächst den Fall deterministischer Modelle etwas näher.

Ein Beispiel: Der Zustand eines Systems von N Massenpunkten wird durch die Angabe der N verallgemeinerten Koordinaten q_i und der entsprechenden Impulse p_i ($i = 1, \dots, N$) bestimmt. Der Zustandsraum des Systems ist der Phasenraum der klassischen Mechanik und der Operator T wird für unendlich kleine Δt durch die Hamiltongleichungen

$$\dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i} \quad \dot{p}_i = - \frac{\partial H}{\partial q_i}$$

bestimmt.

Die Gesamtheit der während der zeitlichen Änderung des

Zustandes durchlaufenen Punkte des Zustandsraumes bilden eine Trajektorie in X . Auf Grund der vorausgesetzten Eindeutigkeit von T kann von jedem Punkt des Zustandsraumes nur eine Trajektorie ausgehen; dagegen können beliebig viele Trajektorien in einem Punkt enden. Die geometrische Veranschaulichung aller möglichen Bewegungen zerlegt den gesamten Zustandsraum in Trajektorien.

Von besonderer Bedeutung bei der Untersuchung der topologischen Struktur der Zerlegung des Zustandsraumes in Trajektorien sind ihre geometrischen Grundelemente, bestimmte Trajektorien speziellen Charakters:

- (i) singuläre Punkte (stationäre Zustände)
- (ii) Grenzzyklen (periodische Bewegungen)
- (iii) Integralmannigfaltigkeiten

Genügt das dynamische Modell den Bedingungen von Smale⁹⁾, so ist die Zahl solcher geometrischer Grundelemente endlich und fast der gesamte Zustandsraum kann in die Einzugsgebiete von Attraktoren (stabile stationäre Zustände, stabile Grenzzyklen, ...) eingeteilt werden. Jedes Einzugsgebiet besteht aus der Menge der Trajektorien, die sich den Attraktoren für $t \rightarrow \infty$ asymptotisch nähern. Die Geometrie dieser Einzugsgebiete charakterisiert vollständig das qualitative Verhalten des Systems.

Ob man im Rahmen der analytischen Untersuchung des dynamischen Modells die Gleichung

$$x(t + \Delta t) = T(x(t); u(\tau), \Delta t)$$

lösen und die Trajektorien berechnen kann, hängt entscheidend von der Zahl der Freiheitsgrade f des betrachteten Systems, also von der Dimensionalität des Zustandsraumes ab. Da in realen Systemen der Physik und der Biologie die Zahl der Freiheitsgrade von der Größenordnung $f \sim 10^{23}$ ist, wäre es vollkommen hoffnungslos, die Bewegung dieser Vielzahl einzelner untereinander wechselwirkender Systemelemente oder Untersysteme exakt bestimmen zu wollen. Es erhebt sich die Frage, ob eine kausale Beschreibung solcher Systeme durch ein dynamisches Modell mit $f \leq 10$ überhaupt möglich ist.

In diesem Zusammenhang ist das Konzept der Ordnungsparameter von Landau und Haken von großer Bedeutung. Für die meisten Systeme ist nämlich charakteristisch, daß sie sich infolge des abgestimmten kollektiven Verhaltens der großen Zahl ihrer Elemente in einem geordneten Zustand befinden. Dieser Ordnungszustand wird durch die Ordnungsparameter beschrieben, deren Wert im ungeordneten Zustand Null ist und seine maximale Größe im Zustand größtmöglicher Ordnung erreicht. Die Ordnungsparameter haben zwei wesentliche Eigenschaften:

- (i) Sie lenken die Bewegung der Untersysteme über eine mittlere Wechselwirkung mit ihnen und bewirken ihr kollektives Verhalten.
- (ii) Ihre charakteristischen Zeitkonstanten sind viel größer als die der Untersysteme, weshalb die Untersysteme den Änderungen der Ordnungsparameter "träghheitslos" folgen können.

Die Ordnungsparameter werden entweder aus der mikroskopischen Theorie abgeleitet, wie z.B. in der Hydromechanik, der Theorie des Ferromagnetismus und der nichtlinearen Optik¹⁰⁾, oder unter Ausnutzung von Symmetrieüberlegungen ermittelt, wie z.B. in der phänomenologischen Theorie der Phasenübergänge¹¹⁾. Läßt sich das Verhalten der Subsysteme durch Differentialgleichungen beschreiben, so können die Variablen mit den größten Zeitkonstanten auf der Grundlage des Theorems von Tichonov bestimmt werden.

3. Strukturelle Instabilitäten dynamischer Modelle.

Ein dynamisches Modell $\{X, T\}$ heißt strukturell stabil, wenn nach einer hinreichend kleinen Störung δT die Struktur der Zerlegung des Zustandsraumes in Trajektorien für beide Modelle $\{X, T\}$ und $\{X, T + \delta T\}$ topologisch äquivalent ist¹²⁾.

Besitzt T die hinreichenden Eigenschaften, damit die rechte Seite von (1) gemäß

$$x(t + \Delta t) = x(t) + F(x(t); u(t)) \Delta t + O(\Delta t^2)$$

nach Potenzen von Δt entwickelbar ist, so erhält man durch

Grenzübergang zu $\Delta t \rightarrow 0$ aus (1) das System von Differentialgleichungen

$$\frac{dx}{dt} = \dot{x} = F(x(t); u(t)) \quad (2)$$

Das System (2) definiert in X ein Vektorfeld und besitzt unter gewissen Voraussetzungen (z.B. wenn alle $\partial F_i / \partial x_j$ begrenzt sind) genau eine Lösung $x = f(x_0; u, t)$. Das dynamische Modell in der Darstellung (2) ist strukturell stabil, wenn (2) und

$$\dot{x} = F(x(t); u(t)) + \delta F \quad (3)$$

wobei die Störterme δF den Bedingungen

$$\sum_{i=1}^n \left\{ |\delta F_i| + \sum_{j=1}^n \left| \frac{\partial \delta F_i}{\partial x_j} \right| \right\} < \varepsilon \quad (4)$$

genügen sollen, zu topologisch äquivalenten Zerlegungen des Zustandsraumes X führen. Das bedeutet, es existiert eine eindeutige, stetige Abbildung der Trajektorien des ungestörten Modells (2) in die des gestörten Modells und daher bleibt insbesondere die Zahl und die Art der geometrischen Grundelemente in der Zerlegung des Zustandsraumes in Trajektorien sowie die Aufteilung des Zustandsraumes in Einzugsgebiete von Attraktoren erhalten. Verursacht beispielsweise eine hinreichend kleine Störung der rechten Seiten von (2) lediglich eine leichte Verschiebung der Lage eines Attraktors in X bzw. eine gewisse Deformierung seiner Form und seines Einzugsgebietes, ohne dabei den Attraktor zu zerstören, so ist dieser Attraktor strukturell stabil.

Jedem Punkt im Kontrollraum C entspricht ein bestimmtes dynamisches Modell mit seiner speziellen Zerlegungsstruktur des Zustandsraumes.

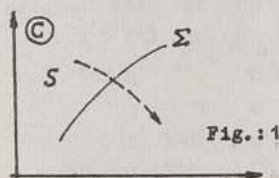


Fig.:1

Werden kleine Änderungen in u als Störung δF

$$\delta F = \frac{\partial F}{\partial u} \delta u \quad (5)$$

interpretiert, so läßt sich in C eine offene Menge strukturell

stabiler Modelle S und die komplementäre Menge $\Sigma = C - S$ strukturell instabiler Modelle definieren. Wird nun bei einer stetigen Änderung der äußeren Parameter u , in Fig. 1 symbolisch als Pfeil dargestellt, diese Menge Σ "geschnitten", so treten in der Zerlegungsstruktur des Zustandsraumes der dynamischen Modelle qualitative Änderungen, sogenannte Bifurkationen auf, denn die Menge Σ trennt im Kontrollraum C die Bereiche topologisch unterschiedlicher Zerlegungen des Zustandsraumes.

Instabilität im Verhalten eines Systems wird in seinem deterministischen dynamischen Modell als Bifurkation abgebildet. Von besonderem Interesse sind Bifurkationen, die die Zerstörung eines strukturell stabilen Attraktors verursachen. Sie sind Ausdruck abrupter Änderungen im Verhalten des betrachteten Systems. In den Figuren 2 und 3 werden einige Beispiele für Übergänge durch strukturell instabile Situationen gegeben.

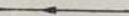
Bezeichnung der Bifurkation	Strukturell stabile Situation	Strukturelle Instabilität	Strukturell stabile Situation
Ende			
Spitze			
Schwalbenschwanz			
Schmetterling			

Fig. 2: Übergänge eines deterministischen dynamischen Systems durch strukturell instabile Situationen im Fall $\dim X = f = 1$

Fig. 3: (s.S. 30) Übergänge eines deterministischen dynamischen Systems durch strukturell instabile Situationen im Fall $\dim X = f = 2$

Bezeichnung der Bifurkation	Strukturell stabile Situation	Strukturelle Instabilität	Strukturell stabile Situation
Sattel-Knoten-Bifurkation			
hyperbolischer Nabel			
Entarteter Wirbel			
Einseitig stabiler Grenzzyklus			
Separatrix-Grenzzyklus			
Separatrix-bifurkation			

Eine systematische topologische Klassifizierung der Instabilitätserscheinungen für beliebige Dimensionalität des Zustandsraumes ist bisher nur für Gradientensysteme gelungen. In diesem Fall existiert ein Potential V , als dessen Gradient F darstellbar ist

$$F(x; u) = -\nabla_x V(x; u); \quad \nabla_x = \left(\frac{\partial}{\partial x_1}, \dots, \frac{\partial}{\partial x_l} \right) \quad (6)$$

Die stationären Zustände x^0 des Gradientensystems

$$\dot{x} = -\nabla_x V(x; u) \quad (7)$$

sind die lokalen Extremwerte des Potentials V . Sie liegen auf einer Hyperfläche M im Raum $R = C^k X$, deren Gleichung $\nabla_x V(x^0; u) = 0$ lautet.

Ein stationärer Zustand ist strukturell stabil, wenn x^0 ein nichtdegenerierter quadratischer Punkt des Potentials V ist, d.h. wenn die Hess'sche Determinante

$$\mathcal{H} = \left| \frac{\partial^2 V(x; u)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x^0} \neq 0 \quad (8)$$

von Null verschieden ist. In den strukturell instabilen stationären Zuständen verschwindet die Hess'sche Determinante, $\mathcal{H} = 0$. x^0 ist dann ein degenerierter Extremwert oder Wendepunkt von V und kleine Störungen von δV erzeugen eine bestimmte (endliche) Anzahl topologisch und physikalisch unterschiedlicher lokaler Potentialformen $V + \delta V$, die von R.Thom¹³⁾ universelle Entfaltungen von V genannt werden.

Repräsentativ für alle möglichen Störungen von V ist die k -parametrische Potentialschar der universellen Entfaltungen insofern, als jede denkbare kleine Deformation von V topologisch zu einer in den universellen Entfaltungen enthaltenen Deformation äquivalent ist.

Durch die Abbildung $\chi: M \rightarrow C$ entsteht in C das für die Potentiale $V + \delta V$ charakteristische Bifurkationsnetz, dessen Singularitäten nach Thom Katastrophen heißen, weil die Zustandsvariablen x an diesen Stellen katastrophenartige

Änderungen durchlaufen.

Von besonderer Bedeutung ist der Fall $k = \dim C \leq 4$, da dann die Zahl der Katastrophen unabhängig von der Dimensionalität des Zustandsraumes auf 7 begrenzt ist. Außerdem kann die Geometrie des Bifurkationsnetzes anhand einfacher Potentiale in Polynomform untersucht werden. Diese sind in Tabelle 1 zusammengestellt¹³⁾, Z ist die Anzahl der in Abhängigkeit von k maximal auftretenden Katastrophen.

Tab. 1:

$f =$ $\dim X$	V $x_1 = x, x_2 = y$	k = $\dim C$	Z	V + δV	Bezeichnung Katastrophe
1	x^3	1	1	$x^3 + u_1 x$	Ende
1	x^4	2	2	$x^4 + u_1 x^2 + u_2 x$	Spitze
1	x^5	3	5	$x^5 + u_1 x^3 + u_2 x^2 + u_3 x$	Schwalbenschwanz
2	$x^3 + y^3$	3		$x^3 + y^3 + u_1 xy - u_2 x - u_3 y$	hyperbolischer Nabel
2	$x^3 - 3xy^2$	3		$x^3 - 3xy^2 + u_1(x^2 + y^2) - u_2 x - u_3 y$	elliptischer Nabel
1	x^6	4	7	$x^6 + u_1 x^4 + u_2 x^3 + u_3 x^2 + u_4 x$	Schmetterling
2	$x^2 y + y^4$	4		$x^2 y + y^4 + u_1 x^2 + u_2 y^2 - u_3 x - u_4 y$	Parabolischer Nabel
.					

Wird also ein Gradientensystem von höchstens 4 äußeren Parametern kontrolliert, dann kann sein lokales Verhalten durch eines der 7 universellen Thom'schen Potentiale beschrieben werden. Diese Beschreibung enthält all das, was aus der Topologie des Systems ableitbar ist, u.a. auch alle denkbaren strukturellen Instabilitäten, die als elementare Katastrophen an den degenerierten Extremwerten dieser Potentiale auftreten.

4. Stochastische Modelle

Die Berücksichtigung von Fluktuationen der Zustandsvariablen x bei der dynamischen Modellierung eines Systems vervollständigt die deterministische Beschreibung und führt zu einer adäquateren Widerspiegelung realer Systeme. Unter diesen Bedingungen wird x zu einer stochastischen Variablen und aus der Kenntnis ihres Wertes $x(t)$ zum Zeitpunkt t kann nur mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit ein Wert $x(t + \Delta t)$ zu einem späteren Zeitpunkt $t + \Delta t$ vorausgesagt werden. Der dynamische Operator T ist im Zustandsraum X nicht mehr eindeutig, vgl. Fig.4, d.h. von einem Punkt des Zustandsraumes gehen jetzt mehrere Trajektorien aus.

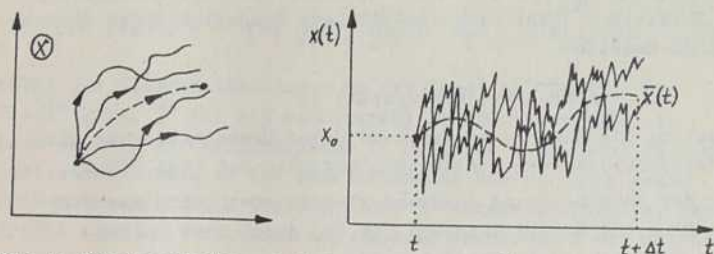


Fig.4: Stochastische und deterministische (gestrichelt) Trajektorien.

Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang aus dem Zustand $x_0 = x(t)$ in einen Zustand $x = x(t + \Delta t)$

$$p = p(x, t + \Delta t | x_0, t; u(\tau)) \quad t \leq \tau \leq t + \Delta t$$

ist im allgemeinen in der Form

$$p = \delta(x - x_0) + W(x | x_0; u(t)) \Delta t + o(\Delta t^2) \quad (9)$$

darstellbar. Die Wahrscheinlichkeit P , das System zum Zeitpunkt $t + \Delta t$ im Zustand x zu finden, entwickelt sich gemäß

$$P(x, t + \Delta t; u) = \int dx_0 p(x, t + \Delta t | x_0, t; u(t)) P(x_0, t; u) \quad (10)$$

Aus (10) geht unter Berücksichtigung der Annahme (9) die

Gleichung

$$\frac{\partial P(x,t;u)}{\partial t} = \int dx_0 W(x|x_0; u(t)) P(x_0,t; u) \quad (11)$$

hervor, deren Operatorform

$$\frac{\partial P(x,t;u)}{\partial t} = \hat{W} P(x,t; u) \quad (12)$$

die Analogie zu ihrem deterministischen Gegenstück (2) deutlich hervorhebt. (12) ist die Grundgleichung der Dynamik stochastischer Modelle und wird wie in der Physik die Mastergleichung des Systems genannt. Mit Hilfe der Verteilungsfunktion $P(x,t;u)$ läßt sich die mittlere Trajektorie des stochastischen Modells

$$\overline{x(t;u)} = \int x P(x,t;u) dx \quad (13)$$

berechnen, die sich in hinreichend guter Übereinstimmung mit der deterministischen Trajektorie befinden muß (vgl. Fig. 4).

Unter der Voraussetzung genügend kleiner stochastischer Übergänge kann die Mastergleichung (11,12) durch eine Fokker-Planck-Gleichung approximiert werden

$$\frac{\partial P(x,t;u)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial x} \left[F(x;u) P(x,t;u) \right] + \frac{D}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} P(x,t;u) \quad (14)$$

Der konstante Parameter D hängt mit der Intensität der Fluktuationen zusammen.

Da der Wahrscheinlichkeitsfluß einer normierbaren Verteilung im Unendlichen verschwindet, genügt die stationäre Lösung der Fokker-Planck-Gleichung der Bedingung¹³⁾

$$- F(x;u) P^0(x;u) + \frac{D}{2} \frac{\partial P^0(x;u)}{\partial x} = 0 \quad (15)$$

und hat die Form

$$P^0(x;u) = N^{-1} \exp \left\{ \frac{2}{D} \int^x F(x';u) dx' \right\} \quad (16)$$

mit N als Normierungskonstanten. Wir bemerken, daß das Integral in Gl.(16) nur für Gradientensysteme einen eindeutigen Wert besitzt.

Jede zeitabhängige Wahrscheinlichkeitsverteilung P nähert sich für unbegrenzt anwachsende t asymptotisch P^0 . Um sich davon zu überzeugen, wird die nichtnegative Funktion

$$K(P, P^0) = \int dx P \ln \frac{P}{P^0} \geq 0 \quad (17)$$

betrachtet und ihre Ableitung nach der Zeit bestimmt¹⁴⁾. Unter Berücksichtigung von (14) und (15) folgt in der Fokker-Planck-Näherung

$$\dot{K}(P, P^0) = - \int dx \frac{D}{2P} \left[\frac{\partial P}{\partial x} - \frac{2}{D} F \cdot P \right]^2 \leq 0 \quad (18)$$

wobei das Gleichheitszeichen in (17) und (18) jeweils für $P = P^0$ gilt. P^0 ist ein strukturell stabiler Attraktor im Raum der Verteilungsfunktionen P . Folglich kann jedem deterministischen Modell in der stochastischen Beschreibung genau eine Wahrscheinlichkeitsverteilung P^0 zugeordnet werden, deren Profil sich bei Variation der äußeren Parameter u auf charakteristische Art und Weise ändert.

Den stabilen stationären Zuständen des deterministischen Modells ($F(x^0; u) = 0, \partial F(x; u) / \partial x|_{x_0}$) entspricht im stochastischen Modell ein lokales Maximum von $P^0(x; u)$, während die instabilen stationären Zustände zu lokalen Minima korrespondieren¹⁵⁾. Die "Kämme" und "Täler" des dem deterministischen Modell zugeordneten "Wahrscheinlichkeitsgebirges" verschieben sich bei einer Änderung der Kontrollparameter u in Übereinstimmung mit dem deterministischen Bild.

In der unmittelbaren Umgebung einer strukturellen Instabilität weist die kontinuierliche Deformation des Wahrscheinlichkeitsprofils P^0 qualitativ neue Merkmale auf, z.B. bilden sich lokale Extrema heraus. Derartige Änderungen in der Modalität von P^0 sind die charakteristische Folge einer strukturellen Instabilität des Systems im stochastischen Modell.

Da die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung $P^0(x;u)$ eine Fläche über dem Zustandsraum und dem Kontrollraum bildet, liegt es nahe, die Thomsche Katastrophentheorie zur Klassifikation des lokalen Verhaltens der Wahrscheinlichkeitsfläche heranzuziehen. Wir führen dazu die Fläche der wahrscheinlichsten Zustände M' ein. Sie besteht aus den Extremwerten der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung und ist durch die Gleichung

$$\frac{\partial P^0(x;u)}{\partial x_i} = 0 \quad (19)$$

bestimmt. Im folgenden wollen wir ein stochastisches System als strukturell stabil bezeichnen, wenn seine Wahrscheinlichkeitsfläche degenerierte Extrema bzw. Wendepunkte aufweist, d.h. es existiert mindestens ein Punkt x^0 mit

$$\left. \frac{\partial P^0(x;u)}{\partial x_i} \right|_{x^0} = 0 \quad ; \quad \left. \frac{\partial^2 P^0(x;u)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x^0} = 0 \quad (20)$$

In der Umgebung eines solchen Punktes kann man das totale Verhalten von P^0 in der Form

$$P^0(x;u) = A + BV(x-x^0) \quad (21)$$

darstellen, wobei $V(\xi) = \xi^3; \xi^4; \xi^5; \xi^3 + \eta^3$ usw. eines der in Tab.1 angegebenen Thomschen Potentiale ist. Die Mannigfaltigkeit der verschiedenen Möglichkeiten des lokalen Verhaltens an der Stelle x^0 resultiert durch Einsetzen der Thomschen universellen Entfaltungen (vgl. Tab.1)

$$P^0(x;u) = A + B \left\{ V(x-x^0) + \delta V(x-x^0;u) \right\} \quad (22)$$

Ist die Anzahl der Kontrollparameter kleiner als 4, so ergibt die Anwendung des Thomschen Satzes, daß das lokale Verhalten der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung durch eines der 7 universellen Thomschen Potentiale beschrieben werden kann, unabhängig von der Dimension des Zustandsraumes. Weiterhin ist 7 auch die Zahl der möglichen elementaren Katastrophen der Wahrscheinlichkeitsverteilungen falls weniger als 4 Kontroll-

parameter vorliegen.

Wir möchten an dieser Stelle auf folgenden Aspekt der von uns vorgeschlagenen Anwendung der Katastrophentheorie auf die Klassifikation des lokalen Verhaltens der Wahrscheinlichkeitsfläche hinweisen. Ein Grundgedanke der Thom'schen Theorie besteht darin, die Dynamik des betrachteten Systems mit Hilfe einer Fläche V über $R = X \times C$ zu charakterisieren. Abgeleitet von V wird die Fläche M aller Extrema der Fläche V . Diese Beziehung zwischen V und M ist die Grundlage der Anwendung der Katastrophentheorie, die sich mit einem Spezialfall des Problems der Stabilität differenzierbarer Abbildungen befaßt, dem Fall der isolierten Singularität einer Potentialfunktion V . Um die Verbindung zum betrachteten System herzustellen, wird M gewöhnlich als Fläche der stationären Zustände des dynamischen Systems interpretiert. Doch dazu ist notwendig, daß das dynamische System ein Gradientensystem ist.

Für $\dim X = f \geq 2$ stellt diese Forderung eine wesentliche Einschränkung der Anwendbarkeit des Thom'schen Konzepts dar, denn es ist gut bekannt, daß die überwiegende Zahl der in den Naturwissenschaften untersuchten dynamischen Systeme nicht vom Gradiententyp ist.

Die Anwendung der Katastrophentheorie auf die topologische Klassifikation der Wahrscheinlichkeitsfläche P^0 anstelle von V und die Einführung der Fläche der wahrscheinlichsten Zustände M' anstelle M hat den Vorteil, daß die Existenz eines P^0 für faktisch alle zur Diskussion stehenden dynamischen Systeme gewährleistet ist (vgl. H-Theorem¹⁴⁾, (18)). P^0 und M' , die Fläche der wahrscheinlichsten Zustände, stehen zueinander im gleichen Wechselverhältnis, wie V und M . Das Thom'sche Konzept ist also anwendbar, doch im Unterschied zum deterministischen Modell erfolgt die Verknüpfung mit dem dynamischen System über P^0 .

Wir kommen zu der Schlußfolgerung, daß in jedem System, dessen Wahrscheinlichkeitsverteilung für große t gegen P^0 strebt, und welches von nicht mehr als 4 äußeren Parametern kontrolliert wird, nur 7 Katastrophen in der Struktur der Wahrscheinlichkeitsverteilung P^0 auftreten können, unabhängig von der

Dimension des Zustandsraumes und unabhängig davon, ob das System vom Gradiententyp ist oder nicht.

Daher scheint die topologische Klassifizierung der strukturellen Instabilitäten im stochastischen Modell anhand der Fläche der Wahrscheinlichkeitsverteilung P^0 und der von ihr abgeleiteten Fläche der wahrscheinlichsten Zustände M' allgemeiner als die gewöhnlich auf Gradientensysteme beschränkten entsprechenden Untersuchungen im deterministischen Modell.

Die Thom'schen Potentiale bestimmen auch das lokale Verhalten der Fluktuationen in der Umgebung eines Katastrophenpunktes. Wegen Gl. (20) besitzt das Wahrscheinlichkeitsgebirge in der Nähe eines Katastrophenpunktes x^0 ein sehr flaches Plateau. Die Fluktuationen $\xi = x - x^0$ sind folglich in einer gewissen Umgebung gleichwahrscheinlich, d.h. es können große Fluktuationen auftreten. In dieser Hinsicht besteht eine gewisse Analogie zu den thermodynamischen Phasenübergängen¹⁰⁾. Schließlich sei noch auf ein offenes Problem hingewiesen, das bei der Klassifizierung stochastischer Prozesse mit Hilfe der Thom'schen Katastrophen auftritt. Es besteht darin, daß ganz verschiedenartige stochastische Prozesse u.U. durch die gleichen stationären Wahrscheinlichkeitsverteilungen beschrieben werden. Betrachten wir als Beispiel einen Wahrscheinlichkeitskrater in einem zweidimensionalen Problem

$$P^0(x_1, x_2; u) = A \exp \left\{ -B (r_0 - (x_1^2 + x_2^2)^{1/2})^2 \right\} \quad (23)$$

Die Maxima des Wahrscheinlichkeitsgebirges liegen in diesem Falle

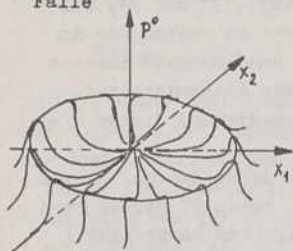


Fig.: 5

auf einem Kreis mit dem Radius r_0 (Fig.5). Eine solche Verteilung kann durch rechts- oder links-umlaufende Grenzzyklen mit dem Radius r_0 erzeugt werden. Die Verteilung (23) ergibt sich jedoch auch für Gradientensysteme, wenn deren Potential dem Exponenten von Gl. (23) proportional ist. Die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung enthält

folglich keine Informationen über den Richtungssinn der Trajektorien. Um solche Informationen zu erhalten, muß man z.B. den Wahrscheinlichkeitsfluß studieren.

Eindeutige Beziehungen zwischen dem Katastrophenverhalten im deterministischen Bild und im stochastischen Bild bestehen nur für Gradientensysteme. Entsprechend (6,16) hat die stationäre Wahrscheinlichkeitsverteilung dann die Form

$$P^0(x;u) = N^{-1} \exp \left\{ - \frac{2}{D} V(x;u) \right\} \quad (24)$$

Daraus ist ersichtlich, daß den strukturellen Instabilitäten eines Gradientensystems im deterministischen Modell die degenerierten Extremwerte von P^0 im stochastischen Modell entsprechen, d.h. ein strukturell instabiles Wahrscheinlichkeitsprofil. Die beim Überschreiten eines kritischen Wertes von u auftretenden Deformationen des Wahrscheinlichkeitsprofils müssen topologisch äquivalent zu einer durch die universellen Entfaltungen erzeugten Struktur sein. Des weiteren folgt aus (24), daß die Fläche der stationären Zustände eines Gradientensystems M mit der Fläche seiner wahrscheinlichsten Zustände M' zusammenfällt. Die Klassifikation der Wahrscheinlichkeitsfläche mit Hilfe des Thom'schen Konzepts geht in die Katastrophentheorie für Gradientensysteme über.

Die Thom'schen universellen Entfaltungen fungieren also auch hier als Erzeugende der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilungen. Im Fall $\dim C = k \leq 4$ entstehen in der Nähe struktureller Instabilitäten höchstens 7 verschiedene lokale "Wahrscheinlichkeitsgebirge". Für $\dim X = f = 1$ sind sie in Fig.6 zusammengestellt. Deutlich ist in allen Fällen das Anwachsen der Fluktuation der Zustandsvariablen x bei Annäherung an den Instabilitätspunkt zu erkennen. Anormal große, aber endliche Fluktuationen sind das entscheidende Kriterium für eine strukturelle Instabilität im stochastischen Bild.

Weiterhin ist charakteristisch, daß die Fluktuationen stets entweder symmetrisch bezüglich des degenerierten Extremwertes von $P^0(x;u)$ auftreten (vgl. Spitze und Schmetterling in Fig.6), oder mit einer starken Asymmetrie behaftet sind (z.B. Ende und

strukturell
stabile Situation

strukturell
instabile
Situation

strukturell
stabile Situation

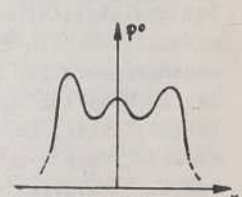
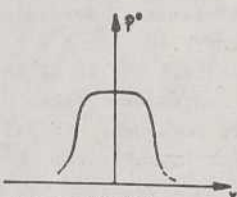
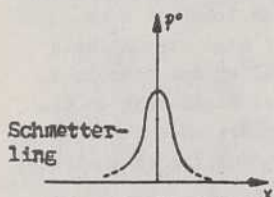
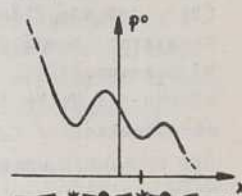
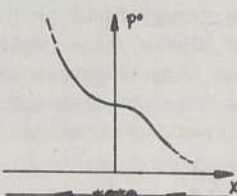
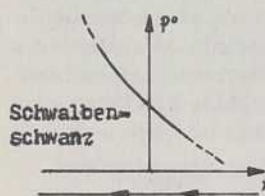
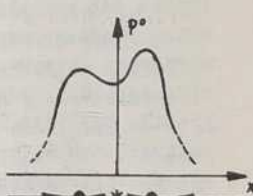
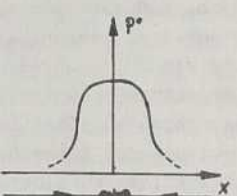
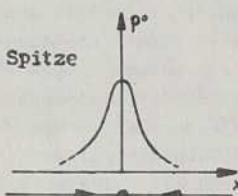
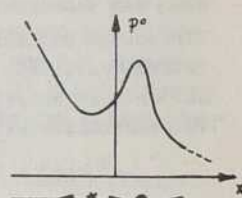
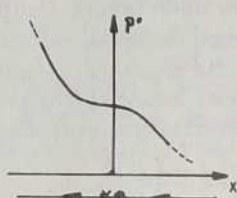
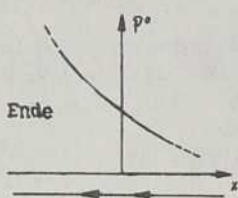


Fig.6:Gegenüberstellung einer strukturellen Instabilität der Wahrscheinlichkeitsfläche für eindimensionale Systeme und der dazu korrespondierenden Instabilität des Trajektorien-systems im deterministischen Modell.

Schwalbenschwanz in Fig.6). Diese Tatsache wird dadurch hervorgerufen, daß die strukturell instabile Situation entweder einem breiten symmetrischen Plateau im Wahrscheinlichkeitsprofil entspricht, so daß jede Fluktuation bis zu einer bestimmten Amplitude gleichwahrscheinlich ist, oder einem Wendepunkt mit starker Begünstigung der Fluktuationen in einer Richtung. Das stochastische Modell gestattet, weitergehende Aussagen über die Eigenschaften und das Verhalten des Systems zu machen als das deterministische Modell. Diese Aussagen beziehen sich auf die Struktur der Fluktuationen. Die Grundlage dafür ist dadurch gegeben, daß die Potentiale auch die Topologie des stationären Wahrscheinlichkeitsprofils bestimmen.

4. Zusammenfassung.

Fassen wir nun die wichtigsten Resultate dieser Untersuchung zusammen. Ausgehend von dem klassischen Konzept der strukturellen Instabilitäten eines Trajektoriensystems für deterministische Modelle wird hier eine Verallgemeinerung für stochastische Modelle vorgeschlagen. Diese Verallgemeinerung beruht auf der Untersuchung des lokalen Verhaltens der stationären Wahrscheinlichkeitsverteilung, die vom System für große Zeiten angestrebt wird. Die stationäre Verteilung wird als eine Wahrscheinlichkeitsfläche über dem Zustandsraum und dem Kontrollraum der Parameter aufgefaßt und mit den Methoden der Thom'schen Katastrophentheorie untersucht. Strukturelle Instabilitäten der Wahrscheinlichkeitsfläche korrespondieren zu lokalen entarteten Extrema bzw. Wendepunkten der stationären Verteilung und führen bei entsprechenden Änderungen der Kontrollparameter zu drastischen Änderungen im lokalen Verhalten der Fläche der wahrscheinlichsten Zustände. Eine drastische Änderung der Form der Fläche der wahrscheinlichsten Zustände entspricht aber einer drastischen Änderung des qualitativen Verhaltens des betrachteten dynamischen Systems, einer Katastrophe im Sinne von Thom. Für den Spezialfall von Gradientensystemen besteht eine unmittelbare Korrespondenz zwischen einer strukturellen Instabilität des Trajektoriensystems im deterministischen Bild und einer strukturellen Instabilität der statio -

nären Wahrscheinlichkeitsfläche im stochastischen Bild.

Literatur

- 1) H. Poincaré, Sur les propriétés des fonctions définies par les équations aux différences partielles (Thèse, 1879); Russ. Übers.: Serie "Klassiker der Naturwissenschaften", Moskau-Leningrad, 1947; Les méthodes nouvelles de la mécanique céleste, I, II, III, Paris, 1892, 1893, 1899.
- 2) A.M. Ljapunov, Das allgemeine Problem der Stabilität der Bewegung (russ.), Moskau-Leningrad, 1950.
- 3) A.A. Adronov, Die Poincareschen Grenzzyklen und die Theorie der Schwingungen, Gesammelte Werke, Moskau, 1956.
- 4) A.A. Andronov, A.A. Witt, S.E. Chaikin, Theorie der Schwingungen, I, II, Berlin, 1965, 1969.
- 5) N.M. Krylov, N.N. Bogoljubov, Einführung in die nichtlineare Mechanik (russ.), Kiew, 1937.
- 6) P. Glansdorff, J. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, New York, 1971.
- 7) W. Ebeling, Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen, Leipzig, 1976.
- 8) J.I. Nejmarm, Die Methode der punktweisen Abbildungen in der Theorie der nichtlinearen Schwingungen (russ.), Moskau, 1972.
- 9) S. Smale, On dynamical systems. Symposium International on ordinary differential equations, La Univers. Nac. di Mexico, 1961.
- 10) H. Haken, Rev. Mod. Phys., 47, 67 (1975).
- 11) L.D. Landau, E.M. Lifschitz, Lehrbuch der theoretischen Physik, V: Statistische Physik, Berlin, 1971.
- 12) A.A. Andronov, L.S. Pontrjagin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 14, N°5 (1937).

- 13) R.Thom, Topology,8,313 (1969).
- 14) A. Uhlmann, Beitrag in diesem Heft.
- 15) A.Nitzan, P.Ortoleva,J.Deutsch, J.Ross, J.Chem.Phys.61,
1056 (1974).

Prof. Dr. W. Ebeling und Dipl.Phys.H.Engel-Herbert
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
DDR - 25 Rostock
Universitätsplatz 3

A. Uhlmann

Markov Master Equation and the Behaviour of some Entropy-like Quantities.

1. The Markov Master Equation.

Let us denote by Ω the set of all (mixed) states of a physical system or a sufficient large set of probability distributions or density matrices which describe the (makros-copic) behaviour of our system. We will consider here, however, only the simplest classical and the simplest quantum case: In the first case, we assume Ω to be the set of all probability distribution

$$\omega = \{\omega^1, \omega^2, \dots, \omega^N\}, \quad \omega^i \geq 0, \quad \sum \omega^i = 1 \quad (1)$$

on a fixed finite index set $i = 1, \dots, N$.

In the second case we assume Ω to be the set of all normed density matrices of order N , i.e.

$$\text{all } \omega : \quad \omega \geq 0, \quad \text{Tr. } \omega = 1 \quad (2)$$

The most general case in which Ω is the set of states of a *- algebra, restricted by some linear conditions, is not only much more involved but also by far not sufficiently well known. Already the case $N = \infty$, which we do not consider here, will bring in some highly non-trivial problems. Hence, we restrict ourselves to the strictly finite systems (1) and (2).

Ω is naturally imbedded in a linear space L . L is the N -dimensional real vector space in case (1) and the linear space of hermitian matrices of order N in case (2).

Ω is a convex set in this linear space L . Indeed, Ω is a simplex in case (1) and a more complicated convex set of matrices in case (2).

Let us now consider a linear differential equation

$$\mathcal{L}\omega = \frac{d}{dt}\omega \quad (3)$$

in L , where $\mathcal{L}$ denotes a linear operator acting on the elements of L . Setting

$$M(t) = \exp \mathcal{L}t \quad (4)$$

we have

$$M(t_1 + t_2) = M(t_1) M(t_2), \quad M(0) = 1 \quad (5)$$

and for arbitrary element ξ

$$t \rightarrow M(t)\xi$$

is a solution of (3).

The crucial point is now the following: The linear differential equation (3) is called a master equation if and only if the following is true: For every solution ω_t of (3) from $\omega_{t_0} \in \Omega$ it follows $\omega_t \in \Omega$ for all $t \geq t_0$. This is equivalent with

$$M(t)\Omega \subseteq \Omega \quad \text{for } t \geq 0. \quad (6)$$

A semigroup (5), i.e. (5) restricted to values $t \geq 0$, which satisfies (6) is called a dynamical semigroup (with respect to Ω).

An operator $M: L \rightarrow L$ is called stochastic (with respect to Ω), if $M\Omega \subseteq \Omega$. Hence, a linear differential equation (3) in our space L is a master equation, iff (4) is Ω -stochastic for $t \geq 0$ or, what is the same, iff it determines a dynamical semigroup.

Remark: The formulation of problems with the help of dynamical semigroups is sometimes easier than considering master equations, especially in the quantum case. This point of view has been advocated by the Torun school (Ingarden, Kossakowski) and is now widely used.

Remark: The explicit structure of the master equation in case (1) is known (see below). In case (2) its general form is unknown! Using complete positivity, Kossakowski, Lindblad, Gorini, Sudarshan were able to find the most general master equation which has completely positive $M(t)$ for $t \geq 0$.

2. The Classical Case.

Here we assume Ω to be defined by (1) !

Then $\mathcal{L}$ is given by a matrix $\mathcal{L}_k^i$:

$$\sum_i \mathcal{L}_k^i = 0, \quad \mathcal{L}_s^j \leq 0 \text{ for } j \neq s \quad (7)$$

2.1 Entropy. Define

$$S(\omega) = - \sum \omega^j \ln \omega^j \quad (8)$$

Lemma 1 : If $t \rightarrow S(\omega_t)$ increases for all solutions of the master equation, then the equipartition

$$g_\infty = \{1/N, 1/N, \dots, 1/N\}$$

fullfills

$$\mathcal{L} g_\infty = 0 \quad \text{and} \quad M(t) g_\infty = g_\infty \quad (9)$$

Indeed, $S(g_\infty) > S(\omega)$ for $g_\infty \neq \omega$. Because the entropy of $M(t) g_\infty$ cannot decrease by assumption, the lemma is proved. Now, from (9) it follows that $M(t)$ for $t \geq 0$ is not only stochastic, but bistochastic as a matrix:

$$M_j^1 \geq 0, \quad \sum_1 M_j^1 = 1, \quad \sum_j M_j^1 = 1 \quad (10)$$

Let us now consider the state functional

$$F(\omega) = \sum_j f(\omega^j) \quad (11)$$

and let us choose for f an arbitrary concave function, i. e. a function satisfying $f'' \leq 0$. By Jensen's inequality one easily gets

Lemma 2: If g_∞ is stationary for the master equation (i.e. equ.9), then for every functional (11) with concave f

$$F(\omega_{t_2}) \geq F(\omega_{t_1}) \quad \text{if} \quad t_2 \geq t_1 \quad (12)$$

for all solutions of the master equation inside Ω .

Inserting $f = -x \ln x$ we see: The entropy is not decreasing for all solution of a master equation iff the same is true for all concave functionals (11) !

Therefore, from this point of view (and so for many others), it makes sense to define:

If for two states ω' and ω we have $F(\omega') \geq F(\omega)$ for all concave functionals (11), we write

$$\omega' \succeq \omega \quad (13)$$

and call ω' more mixed or more chaotic than ω .

This notation was introduced in the quantum case by Uhlmann, rediscovered and for the classical case examined by Ruch. The relation $\succeq$ induces in Ω an order structure (at first, to be more precise, a pre-semi-order). Lemma 2 means that the solutions of a master equation with $\mathcal{G}_\infty$ as stationary solution are directed with respect to this order structure.

Let us denote by $e_m(\omega)$ the sum of the m largest numbers occurring in the distribution $\omega = \{\omega^1, \omega^2, \dots\}$ counted with the correct multiplicity. Denote further by ω^π the distribution $\{\omega^{\pi_1}, \omega^{\pi_2}, \dots\}$ where π is a permutation.

Lemma 3: The following three assertions are equivalent:

- (a) $\omega' \succeq \omega$
- (b) $e_m(\omega') \leq e_m(\omega)$ for all $m = 1, 2, \dots$ (14)
- (c) There are permutations π_i and numbers $p_i \geq 0$ with

$$\sum p_i = 1 \text{ such that} \quad \omega' = \sum p_i \omega^{\pi_i} \quad (15)$$

3. The Classical Case - General Situation.

Here we replace the assumption by

$$\mathcal{L}\sigma = 0 \text{ or } M(t)\sigma = \sigma, \quad \sigma \in \Omega \quad (16)$$

In the finite-dimensional case such a stationary state σ always exists. With a concave function f let us consider the functionals

$$F(\omega, \sigma) = \sum \sigma^j f(\omega^j / \sigma^j) \quad (17)$$

Such functionals have been considered by Felderhof (1961), van Kampen (1965), Csizsar (1967) and others. For $f = -x \ln x$ we get the so-called relative entropy resp. information gain (up to sign). (Kullback 1951, Umegaki 1962, Rényi 1966, ...) Our lemmas 1 and 2 are now to be replaced by

Lemma 4: The following assertions are equivalent

- (a) Equation (16) is valid.
- (b) For every solution ω_t in Ω of the master equation and for every concave functional (17)

$$t \longrightarrow F(\omega_t, \bar{\sigma})$$
 is non-decreasing.
- (c) The relative entropy (relative with respect to $\bar{\sigma}$) is non-decreasing for every solution of the master equation inside Ω .

To our knowledge, this lemma is due to Felderhof and van Kampen. One can prove even more: $F(\omega_t, \bar{\sigma}_t)$ is non-decreasing for any two solutions of a master equation.

Now Ruch and Mead used the content of lemma 4 to justify the following definition. (They use another terminology!)

Let us write

$$\omega' \prec_{\bar{\sigma}} \omega \quad (18)$$

and let us call ω' more $\bar{\sigma}$ -mixed or more $\bar{\sigma}$ -chaotic than ω iff for all concave functionals (17) we have

$$F(\omega', \bar{\sigma}) \geq F(\omega, \bar{\sigma}) \quad (19)$$

Thus we get what may be called $\bar{\sigma}$ -order structure of the state space Ω . Lemma 4 tells us that the solutions of a master equation are directed with respect to this order structure (" $\bar{\sigma}$ -directed") if (16) is valid.

The question for an adequate to lemma 3 statement is not easily answered. A straightforward generalization of assertion (c) of lemma 3 does not exist. However, statement (c) can be generalized.

To this end one considers the set T_N of N-tupels

$$\underline{t} = \{t_1, \dots, t_N\} \quad (\text{here } t \text{ is not time!})$$

which satisfy

$$0 \leq t_j \leq 1 \quad \text{and} \quad \sum_j \delta^j t_j \leq s \quad (20)$$

In the next step one defines

$$e_s(\omega, \delta) = \sup_{\underline{t}} \sum_j \omega^j t_j, \quad \underline{t} \in T_s. \quad (21)$$

Lemma 5: $\omega' \leq \omega$ if and only if for all $s \geq 0$

$$e_s(\omega', \delta) \leq e_s(\omega, \delta) \quad (22)$$

The numbers (21) may be calculated explicitly as follows:
Assume (perhaps after a suitable permutation)

$$\frac{\omega^1}{\delta_1} \geq \frac{\omega^2}{\delta_2} \geq \frac{\omega^3}{\delta_3} \geq \dots \quad (23)$$

Then

$$e_{s_k}(\omega, \delta) = \omega^1 + \omega^2 + \dots + \omega^k \quad (23b)$$

with $s_k = \delta^1 + \delta^2 + \dots + \delta^k$

For arbitrary s the number e_s is obtained by linear interpolation between the e -values for $s_j \leq s \leq s_{j+1}$.

The connection between the numbers of lemma 3 is given by

$$e_m(\omega) = e_{s_N}(\omega, \delta_{\infty}) \quad (24)$$

4. The Quantum Case .

From here, Ω is the set of all density matrices of order N . Without further assumptions, the general form of the master equation is unknown. However, all what has been said in § 2 can be transformed to the quantum case.

For a density matrix $\mathcal{G}$ and with a concave function f we define the number

$$F(\mathcal{G}) = \text{Tr. } f(\mathcal{G}) \quad (25)$$

With $f = -x \ln x$ inserted in (25) one gets the entropy $S(\mathcal{G})$ of $\mathcal{G}$. In the quantum case lemmata 1 and 2 reads

Lemma 6: For a quantum master equation the following conditions are equivalent one to another:

- (a) $\rho_\infty = (1/N) \mathbb{1}$ is stationary, i.e. $\mathcal{L}\rho_\infty = 0$
- (b) The entropy of every solution is never decreasing inside Ω .
- (c) Inside Ω for every solution ω_t the function

$$t \rightarrow F(\omega_t)$$

never decreases for all concave functionals (25).

(Gorini, Kossakowski, Sudarshan, Uhlmann). As in the classical case we define $\omega' \prec \omega$ and call ω' more mixed or more chaotic than ω , iff $F(\omega') \geq F(\omega)$ for all concave functionals (25). (Uhlmann 1971).

Next we define $e_m(\omega)$ to be the sum of the m largest eigenvalues of ω . These are the so-called Ky Fan functionals.

Lemma 7: The following three assertions are equivalent:

- (a) $\omega' \prec \omega$
- (b) $e_m(\omega') \leq e_m(\omega)$ for all $m = 1, 2, 3, \dots$
- (c) There are unitary matrices U_j and numbers $p_j \geq 0$ with $\sum p_j = 1$ such that

$$\omega' = \sum p_j U_j \omega U_j^{-1} \quad (26)$$

These and some similar theorems can be widely generalised. After the finite case (Uhlmann) infinite density matrices could be handled (Wehrl, Alberti, Thirring). The state spaces of type I and type II von Neumann algebras have been considered by Alberti and Uhlmann, of type II algebras by Wehrl. At last Alberti could generalize the main theorems to all von Neumann algebras. The mathematics of the finite dimensional case, which we consider here only, has its roots in the work of Schur, Birkhoff, Ky Fan, Osgood, Polya, Littlewood and others, Ky Fan not to forget.

5. The Quantum Case - General situation.

Besides other things, the main difference and main source of troubles is the lost of commutativity if we replace ϱ_∞ by another density matrix. We come into the difficult domain where three and more non-commuting matrices are involved. However, we can use a counterpart of lemma 5 as a definition. Define

$$e_s(\omega, \sigma) = \sup_T \text{Tr.} (T \omega) \quad (27a)$$

where the supremum is taken all matrices T with

$$0 \leq T \leq 1 \quad \text{and} \quad \text{Tr.} (T \sigma) \leq s \quad (27b)$$

Lemma 8: Let be $\mathcal{L}\sigma = 0$ for a quantum master equation. Then for all of its solutions inside Ω

$$t \rightarrow e_s(\omega_t, \sigma) \quad , \quad s \geq 0 \quad (28)$$

never decreases.

Therefore, we can use the functionals (27) to define ξ^{σ} also in the quantum case. It is easily to be seen that this can be extended also to the infinite dimensional situation and to the state space of von Neumann algebras. Because of the missing commutativity it makes little sense to look for a definition of $F(\omega, \sigma)$ with a general f . Furthermore, without certain assumptions, the quantum master equation is a too shy person. The circumstances are much better, if we assume $M(t)$ not only to be stochastic but also 2-positive or even completely positive (Stinespring and Umegaki 1955). Assuming complete positivity, which is indeed a consequence of the superposition principle of quantum theory for composed systems, Kossakowski, Lindblad and others could derive explicit expressions for the most general form of $\mathcal{L}$.

Let us now define the relative entropy

$$S(\omega, \sigma) = \text{Tr.} \{ \omega \ln \sigma - \omega \ln \omega \} \quad (29)$$

and the functionals

$$Y_s(\omega, \sigma) = \text{Tr.} \{ \omega^{1-s} \sigma^s \} \quad (30)$$

which are related to the skew entropy of Wigner, Yanase and Dyson. Lieb was the first who proved concavity properties of (29) and (30), Lindblad examined the behaviour of the relative entropy under completely positive maps. With a variant of interpolation theory one can show the same with 2-positivity (Uhlmann).

Lemma 9: Assume $\mathcal{L}\mathcal{G} = 0$ for a master equation. Assume furthermore 2-positivity for $M(t)$, $t \geq 0$. Then

$$t \longrightarrow S(\omega_t, \mathcal{G}) \quad \text{and}$$

$$t \longrightarrow Y_S(\omega_t, \mathcal{G})$$

never decrease, for all solutions ω_t inside Ω .

References.

- P.M. Alberti, Thesis, Leipzig (1973); Wiss.Z. KMU, 2, 123 (1977); 2, 131 (1977); Math.Nachr., to appear.
- I.Csiszar, Stud.Sci.Math.Hung. 2, 299 (1967).
- V.Gorini, A. Kossakowski, E.C.D.Sudarshan, ORO-3992-200, CPT 244, and with A.Frigerio, ORO 287 (1976).
- N.Van Kampen, Lecture Notes, Utrecht (1970).
- A.Kossakowski, Rep.Math.Phys. 3, 247 (1973).
- G.Lassner, Gi.Lassner, E 2 - 7537, Dubna (1973).
- E.H. Lieb, J. Math. Phys. 14, 1938, (1973).
- G. Lindblad, Comm.Math.Phys. 39, 111 (1974); TRISTA TFY-75-1; Lett.Math.Phys. 1, 219 (1976).
- A.Mead, J.Chem.Phys. 66, 459 (1977).
- E.Ruch, Theor.Chim.Acta 38, 167 (1975), Berlin.
- E.Ruch, A.Mead, Theor.Chim.Acta 41, 95 (1976), Berlin.

- A. Rényi, Wahrscheinlichkeitsrechnung, Berlin, VEB Verl. Wiss.
(1966).
- W.F. Stinespring, Proc. Am. Math. Soc. 6, 211 (1955).
- W. Thirring, Vorlesungen über Mathematische Physik, Wien, (1975).
- A. Uhlmann, Rep. Math. Phys. 1, 147 (1970); Wiss. Z. KMU Leipzig,
20, 633 (1971); 21, 427 (1972); 22, 139 (1973);
Rep. Math. Phys. 7, 449 (1975); Sitzungsber. AdW DDR
14 B (1976); KMU-QFT-7608.
- A. Wehrl, Rep. Math. Phys. 6, 15 (1974); Acta Phys. Austria 41, 197,
(1975), C.I.M.-E. Summer School, Bressanow/Brizen
(1976).

Prof. Dr. A. Uhlmann
Karl-Marx-Universität Leipzig
DDR - 70 Leipzig
Linné-Straße

R. Feistel, W. Ebeling

Stochastic Investigations of a Limit Cycle System:
Generalized Lotka - Selkov Reaction.

Abstract

For a special reaction schema ($\longrightarrow Y, Y \longrightarrow X$ (autocatalytic) $X \longrightarrow$) which is a generalization of the well-known schemas of Lotka and Selkov the transition to a limit cycle regime is investigated. Analogies to phase transitions of first and second kind are studied. Analytical approximations for the solutions of the master equations are given and especially the phase fluctuations in the case of limit cycles are discussed.

1. Introduction

Mainly due to the fundamental work of the Brussels'school¹⁾ nonlinear processes in open reaction systems came into the center of interest. To investigate the fascinating phenomena appearing in such systems a number of models have been used. We want to contribute to this series with the investigation of a generalized Lotka-Selkov reaction schema under deterministic and mainly stochastic viewpoints. A detailed study of this model is given in a recent paper²⁾. In the following we shall restrict us to the discussion of some qualitative aspects of our reaction model. Special topics of our consideration will be: phase transitions of first and second kind, the influence of finite system size, and the consistency of the stochastic and the deterministic description.

2. Deterministic Treatment

A set of chemical reactions $1 = 1, 2, \dots, m$ is described by its stoichiometric coefficients ν_i^j and its reaction rates

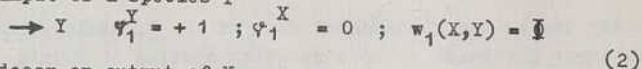
$w_i(c_1, \dots, c_n)$. $c = \{c_j\}$ is the set of concentrations of the species $j = 1, \dots, n$. ν_i^j is the number of particles of the species j gained if one reaction of the type 1 takes place. The system of kinetic equations is given by

$$\dot{c}_j = \sum_{i=1}^m \nu_i^j w_i(c_1, \dots, c_n) \quad j = 1, \dots, n \quad (1)$$

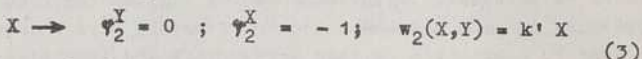
These equations do not depend on the system size (volume) V explicitly; this property is of interest in the stochastic description. We notice that the knowledge of all ν_i^j and w_i is more than the knowledge of the equations (1) only, because in (1) an inner product is executed. Knowing only the equations (1) we are not able to give a unique division into the elementary reaction steps.

The set of reaction channels in our model is given by

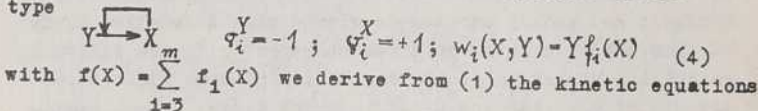
(i) input of a species Y



(ii) decay or output of X



(iii) a set of reaction mechanisms $1 = 3, \dots, m$ of the type



$$\begin{aligned} \dot{Y} &= \Phi - Y f(X) \\ \dot{X} &= Y \cdot f(X) - k' X \end{aligned} \quad (5)$$

where f has to fulfil the conditions

$$\begin{aligned} (1) \quad & f(X) \geq 0 \quad \forall X \\ (ii) \quad & f(\Phi/k') \neq 0 \\ (iii) \quad & f(0) \neq 0 \quad \text{or} \quad f'(0) = \frac{d}{dX} f(0) \neq 0 \end{aligned} \quad (6)$$

The last condition is a necessary one for structural stability^{2,3)}. The system (5) has only one steady state

$$\begin{aligned} X_0 &= \bar{\Phi}/k' \\ Y_0 &= \bar{\Phi}/f(\bar{\Phi}/k') \end{aligned} \quad (7)$$

which is stable if

$$\bar{\Phi} \cdot f' < f \cdot (k' + f) \quad \text{at } X = X_0 \quad (8)$$

Due to

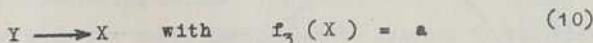
$$\det(J) = \det \left(\frac{\partial \dot{c}}{\partial c} \Big|_{C_0} \right) = \bar{\Phi} k' / X_0 \neq 0 \quad (9)$$

the stability region can be left only by a stable focus - unstable focus transition (Hopf-bifurcation).

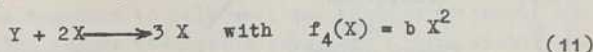
After the Poincaré - Bendixson theorem we can find in the unstable region with respect to (X_0, Y_0) at least one stable limit cycle²⁾.

3. Phase transition of first kind.

We choose the reaction (4) to consist of two parts, a non-catalytic one



and a strong autocatalytic one



We fix $k'=1$ and $\bar{\Phi} = 1$ and use a and b as order parameters in the sense of Landau^{4,5)}. Two phases of the system can be defined:

- (i) the noncatalytic phase with the reaction (10) dominating, and
- (ii) the autocatalytic phase with the reaction (11) dominating.

Mathematically these phases are characterized by

$$f_3(X_0) = a \gg f_4(X_0) = b \frac{\bar{\Phi}^2}{k'^2} \quad (\text{noncatalytic}) \quad (12)$$

and

$$a \ll b \cdot \frac{\Phi^2}{K^{1/2}} \quad (\text{autocatalytic}) \quad (13)$$

The stability condition (8) in terms of the order parameters is given by

$$a > \left(\frac{k'^2}{4} + 2b \frac{\Phi^2}{K} \right)^{1/2} - \frac{k'}{2} - b \frac{\Phi^2}{K^{1/2}} \quad (14)$$

The corresponding stability curve $a(b)$ has zeros at $b = 0$ and $b = k'^3/\Phi^2$ and a maximum of $a_0 = k'/8$ at $b_0 = 3k'^3/8 \Phi^2$ ("critical point").

Fig.1 demonstrates the analogy of our reaction to the liquid-gas-transition (suggest a : pressure, b : volume)

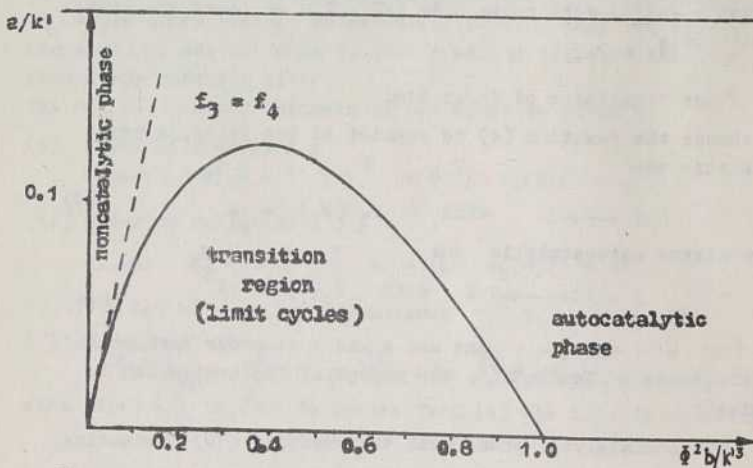


Fig.1: The phase plane of the reaction

It is evident that Φ instead of b can be used as an order parameter of course.

Phase transition of first kind are characterized by two essential properties⁴⁾:

- (i) They are not necessarily connected with a symmetry change, hence the transition region can be bypassed.
- (ii) In the transition region both phases divide and can be distinguished.

The last point has to be explained. Usually phase transitions of first kind have been considered in gradient systems. Catastrophe theory can be applied (cusp catastrophe) and the transition region is a bistable region. Taking such boundary conditions that a homogeneous stable state is impossible, the phases separate in space, because oscillations cannot occur. Not so in our case; the system is restricted to be homogeneous and hence both phases separate in time periodically. We propose to denote this phenomenon as an "oscillating phase transition".

4. Phase transition of second kind.

Let us now define two phases in another way:

- (i) a stationary phase
- (ii) an oscillating phase.

We continue with the model introduced in chapter 3, but change our interpretation. We put the noncatalytic and the autocatalytic phase together to only one, the stationary phase, and introduce the former transition behaviour (limit cycle) as a new phase itself, called oscillating phase.

Because we need only one order parameter we cut the phase diagram (fig.1) at $b = 0.1$. Then the stability condition (14) reads

$$a > 0.0708 \quad (17)$$

The two essential properties of a phase transition of second kind are⁴⁾

- (i) Both phases have different symmetries (18)
- (ii) At the transition point both phases coincide. (19)

The breaking of symmetry against time translation is immediately given by the definition of our phases. On the other hand we find at the critical point a limit cycle with zero amplitude at the equilibrium point⁶⁾, hence (11) is fulfilled.

Thus a phase transition of first kind may be splitted into two phase transitions of second kind. This is no contradiction—in the opposite, the property (15) can be taken as a consequence of the property (18) from this point of view.

Averaging over one period at the final state we get from eq.(5)

$$\begin{aligned} \langle X \rangle &= \bar{\Phi}/k' = X_0 \\ \langle \frac{1}{Y} \rangle &= \langle f(X) \rangle \begin{cases} = 1/Y_0 \text{ at the steady state} \\ > 1/Y_0 \text{ for convex } f(X) \text{ and limit cycle} \end{cases} \end{aligned} \quad (20)$$

Hence the reciprocal of the raw material concentration is a measure of the effectivity of the reaction mechanism, as found also for competitive reaction schemes⁷⁾.

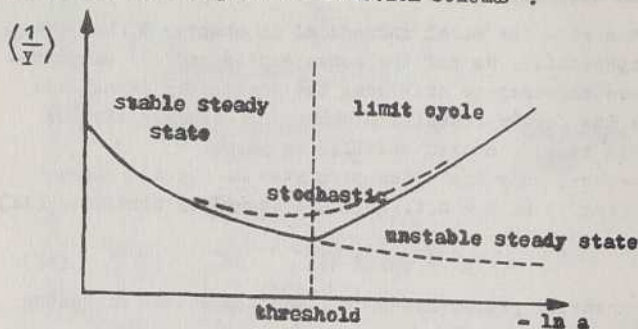


Fig.2 Reaction effectivity in the incoherent and the coherent regime.

For large a values the noncatalytic mechanism dominates, production and decay of X occurs spontaneously. However in the limit cycle regime we find cooperativity, production and

decay are synchronized (coherent). In these terms the analogy to the laser behaviour is obviously⁵⁾.

5. Master equation treatment.

To construct the master equation, which is a balance equation with respect to the probability $P(\underline{x};t)$ of finding a particle number vector $\underline{x}$ at the time t , we need the stoichiometric coefficients $\Delta \underline{x}_1 = (\nu_1^1, \dots, \nu_1^n)^T$ and the transition probability densities $W_1(\underline{x}) = V \cdot w_1(\underline{x}/V)$ in the given volume V . Note that powers in w have to be replaced by factorial products in W . In these terms the master equation reads

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\underline{x};t) = \sum_i \{ W_i(\underline{x} - \Delta \underline{x}_i) P(\underline{x} - \Delta \underline{x}_i; t) - W_i(\underline{x}) P(\underline{x}; t) \} \quad (21)$$

In the opposite to the deterministic equations all information about the elementary reaction steps is conserved here. As for linear functions W as in the thermodynamic limit we get an identity between equations for the mean values $\langle \underline{x} \rangle = \sum_{\underline{x}} \underline{x} P(\underline{x};t)$ and the deterministic equations (1)

$$\frac{d}{dt} \langle \underline{x} \rangle = \sum_i \Delta \underline{x}_i W_i(\langle \underline{x} \rangle) \quad (22)$$

For our reaction model the master equation has the form

$$\begin{aligned} \frac{\partial P(N,M;t)}{\partial t} = & \Phi \cdot V \cdot P(N,M-1;t) + k'(N+1)P(N+1,M;t) + \\ & + (M+1) f\left(\frac{N-1}{V}\right) P(N-1,M+1;t) - \\ & - [\Phi V + k'N + M f(N)] P(N,M;t) \end{aligned} \quad (23)$$

In the noncatalytic phase the nonlinearities of f can be neglected and the master equation can be solved analytically by standard methods. Under the initial condition

$$P(N,M;0) = P_0(N,M) \quad (24)$$

we get for the generating function

$$G(r, s, t) = \sum_{N, M} r^M s^N P(N, M; t)$$

the time dependent solution

$$G = \sum_{N, M} \left[1 + (s-1)e^{-k't} \right]^N \left[1 + \frac{a}{a-k'}(s-1) \left(e^{-k't} - e^{-at} \right) + (r-1)e^{-at} \right]^M *$$

$$P_0(N, M) \exp \left\{ -\frac{1}{V} \left[\frac{r-1}{a} \left(e^{-at} - 1 \right) + \frac{s-1}{k'(a-k')} \left(a e^{-k't} - k' e^{-at} - a + k' \right) \right] \right\} \quad (25)$$

For infinite time G tends to the Poissonian form

$$G(r, s, \infty) = \exp \left\{ \frac{\Phi V}{a} (r-1) + \frac{\Phi V}{k'} (s-1) \right\} \quad (26)$$

The small influence of the autocatalysis can be taken into account by replacing N in f by its mean value after (26), i.e.

$$a := a + b \cdot \frac{\Phi}{k'} \left(\frac{\Phi}{k'} - \frac{1}{V} \right) \quad (27)$$

Then the mean values of (26) coincide with the solution (7). In the autocatalytic branch $f(X)$ can be considered no more as a constant and the analytical methods to solve the master equation break down. However a helpful argument is that the mean particle numbers are not very small in the latter case and the system size expansion due to van Kampen can be applied⁸⁾. Before doing that we shall derive an exact relation as a stochastic counterpart to the statements (20). Multiplying the master equation (23) with N/V and summing up we get at infinite time

$$\frac{\langle N \rangle}{V} = \frac{\Phi}{k'} = X_0 \quad (28)$$

multiplying with the harmonic sum

$$H(M) = - \sum_{i=1}^M \frac{1}{i} \quad (29)$$

we get in the same manner

$$\left\langle \frac{V}{M+1} \right\rangle = \left\langle f(N/V) \right\rangle > \frac{1}{Y_0} \quad (30)$$

if f is convex and fluctuations appear. This inequality expresses the softening of a phase transition of second kind if the system size is finite (see Fig.2).

6. Fokker - Planck treatment.

In the case of small fluctuations around the deterministic behaviour a system size expansion due to van Kampen⁸⁾ can be executed in the following way. Denote the fluctuations by ξ and put^{8,9)}

$$\underline{x}(t) = V \cdot \underline{c}(t) + V^{1/2} \xi \quad (31)$$

where $\underline{c}(t)$ is governed by the equations (1). Expanding the master equation (21) with respect to $V^{1/2}$ we get a linear Fokker-Planck equation for the fluctuation probability density $p(\xi; t) = V^{1/2} P(V\underline{c} + V^{1/2} \xi; t)$ ¹⁰⁾

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left[-J \cdot \xi p(\xi; t) + \frac{1}{2} D \frac{\partial}{\partial \xi} p(\xi; t) \right] \quad (32)$$

J is the Jacobian of the system (1)

$$J = \frac{\partial \dot{\underline{c}}}{\partial \underline{c}} = \sum_i \Delta \underline{r}_i \circ \frac{\partial w_i}{\partial \underline{c}} \quad (33)$$

and D the diffusion matrix

$$D = \sum_i (\Delta \underline{r}_i \circ \Delta \underline{r}_i) w_i(\underline{c}) \quad (34)$$

Note that for steady state problems $D(\underline{c}_0)$ can be replaced by a constant always: After the definition (34) D is symmetric

and positiv definite. After turning the $\underline{c}$ -coordinate system into eigenvectors of D and scaling the concentration units D becomes a unity matrix.

For our reaction scheme we find

$$J = \begin{pmatrix} Yf'(X) - k' & f(X) \\ -Yf'(X) & -f(X) \end{pmatrix} \quad (35)$$

$$D = \begin{pmatrix} Yf(X) + k'X & -Yf(X) \\ -Yf(X) & \bar{\Phi} + Yf(X) \end{pmatrix} \quad (36)$$

The variance matrix

$$\sigma = \int \underline{\xi} \circ \underline{\xi} p(\underline{\xi}; t) d\underline{\xi} ; \sigma = \sigma^T \quad (37)$$

can be calculated with eq. (32)¹⁰⁾ :

$$\frac{d\sigma}{dt} = J\sigma + \sigma J^T + D \quad (38)$$

The stationary solution of (38) at (X_0, Y_0) is

$$\sigma_{11} = - \frac{\bar{\Phi} f(k' + f)}{\text{Det}(J) \cdot \text{Tr}(J)}$$

$$\sigma_{22} = - \frac{\bar{\Phi}}{\text{Det}(J) \cdot \text{Tr}(J)} \left\{ \left(\frac{\bar{\Phi} f'}{f} \right)^2 + k' \left(f + k' - \frac{\bar{\Phi} f'}{f} \right) \right\} \quad (39)$$

$$\sigma_{12} = \frac{\bar{\Phi}^2 f'}{\text{Det}(J) \cdot \text{Tr}(J)}$$

and diverges at the oscillation threshold, which is a consequence of the linearization in $\underline{\xi}$. This linearization leads to unphysical results at phase transition borders. The probability distribution is given by

$$p(\xi; t) = [\det(2\pi\sigma)]^{-\frac{1}{2}} \exp\left\{-\frac{1}{2}\xi\sigma\xi\right\} \quad (40)$$

as a stationary solution of eq.(32).

This holds also for limit cycles, but only far from the threshold. In this case one has to calculate the stationary solution of σ after (38), which depends on time via $X(t)$ and $Y(t)$. The qualitative different type of fluctuations in the noncatalytic branch (Poissonian after eq.26) and in the autocatalytic branch (Gaussian after eq.40) is an additional justification of the interpretation as a phase transition of first kind given in the third chapter. In this context we mention the similar treatment of a one dimensional problem by the New Zealand group¹¹⁾ and by Czajkowski¹²⁾.

Now we can summarize our results.

- (i) In the noncatalytic branch (small particle numbers) we know the time dependent solution (25) with Poissonian form
- (ii) In the autocatalytic branch (large particle numbers) we know the time dependent solution (40)
- (iii) In the case of limit cycles the cases (i) and (ii) alternate, so we can construct the probability distribution far the threshold (for a numerical solution see ²⁾) as shown in Fig.3

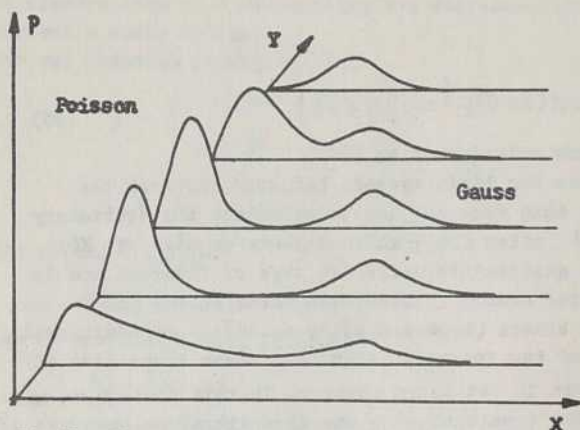


Fig.3: The probability crater of a limit cycle

- (1v) In the immediate neighbourhood of the threshold we are not able to find a satisfying analytical result. The numerical investigation exhibits a softening of the phase transition. Typical elements as of the steady state as of the limit cycle behaviour can be found above and below the threshold, the probability distributions are not qualitatively different.

7. Phase fluctuations.

In the limit cycle case the solution of the deterministic equations do not converge to a constant value:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \underline{q}(t) \neq \text{const} \quad \text{for limit cycles} \quad (41)$$

On the other hand it is well known that the solution of the master equation tends always to an equilibrium distribution i.e.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle \underline{x} \rangle(t) = \text{const} \quad (42)$$

This apparent contradiction is caused by the marginal instability of the rotation phase in the deterministic picture and the stochastic phase fluctuations, which are consequently undamped. We want to show that these phase fluctuations vanish in the thermodynamic limit. Since the physical background is given by the autonomy of the governing equations we study the time behaviour of a stochastic system in detail.

A system with the actual particle number $\underline{n}$ remains at $\underline{n}$ for a short random time interval Δt . In order to calculate the probability density $p(\Delta t)$ we have to solve the master equation with the initial condition

$$P(\underline{n}'; 0) = \delta_{\underline{n}' \underline{n}} \quad (43)$$

and the boundary condition ¹⁴⁾

$$P(\underline{n}'; t) = 0 \quad \forall \underline{n}' \neq \underline{n} \quad (44)$$

The master equation (21) reads after using (44)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -P \sum_i w_i(\tau) \quad (45)$$

and can be solved trivially. So we find (see also ¹⁴⁾)

$$\begin{aligned}
 p(\Delta t)d(\Delta t) &= \frac{J}{J(\Delta t)} [1 - P(r; \Delta t)] d(\Delta t) \\
 &= \sum_i w_i(r) \exp\left\{-\Delta t \sum_i w_i(r)\right\} d(\Delta t)
 \end{aligned} \quad (46)$$

This result can also be obtained more intuitively¹⁵⁾.
The mean time is

$$\overline{\Delta t}(r) = \int_0^\infty \Delta t p(\Delta t) d(\Delta t) = 1 / \sum_i w_i(r) \quad (47)$$

and the variance

$$\sigma(\Delta t) = \left\{ \int_0^\infty [(\Delta t)^2 - \overline{\Delta t}^2] p(\Delta t) d(\Delta t) \right\}^{\frac{1}{2}} = \overline{\Delta t} \quad (48)$$

Consider an ensemble of systems starting at the same point and passing the same periodic sequence of points

$$T_1, T_2, \dots, T_\ell, T_1, T_2, \dots$$

a few times. The mean period is

$$T = \sum_{i=1}^{\ell} \overline{\Delta t}(T_i) \quad (49)$$

and the variance after n rotations

$$\Delta T_n = \left\{ n \sum_{i=1}^{\ell} [\overline{\Delta t}(T_i)]^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

The number n of rotations until the initial phase position is forgotten is defined by

$$\Delta T_n = T$$

hence

$$n = (\sum \overline{\Delta t})^2 / \sum \overline{\Delta t}^2 \approx \ell \quad (51)$$

if all $\overline{\Delta t}$ along the cycle have the same magnitude. The number

of rotations up to the phase relaxation is therefore approximately equal the number of elementary reaction steps along one limit cycle if the radius is not too large. ℓ can be estimated by the rotation period and the steady state reaction velocities after (49):

$$T = \sum_{i=1}^{\ell} \Delta t(\tau_i) \approx \ell \cdot \Delta t(\tau^0)$$

$$\ell \approx T \cdot \sum_i w_i(\tau^0) = V \cdot T \cdot \sum_i w_i(\zeta_0) \quad (52)$$

In the thermodynamic limit $n \approx \ell$ diverges as $\sim V$, because w_1 and T do not depend on V in this limit, and the relative phase dispersion vanishes.

Applied to our reaction scheme we get

$$n \approx \ell \approx V \cdot T \cdot 3 \bar{\Phi} \quad (53)$$

and for $\bar{\Phi} = 1$, a small volume $V = 100$, and numerical calculated $T \approx 20$, n becomes remarkably large

$$n \approx 6000$$

corresponding to a long range order phase correlation.

8. Conclusion.

The generalized Lotka-Selkov scheme including a noncatalytic and an autocatalytic reaction channel exhibits a phase transition of first kind with respect to both reaction mechanisms.

Moreover both phases can be distinguished by the different type of fluctuations (Poissonian and Gaussian respectively). The phases are connected continuously or by a transition region in analogy to the liquid-gas transition. In the transition region limit cycles appear as an expression for phase reparation in time (called "oscillating phase transition"). Interpreting the nonstationary behaviour as a phase itself

the properties of a phase transition of second kind can be found. Analytical approximations of the probability distribution are given for the noncatalytic phase and the autocatalytic phase respectively. In the case of limit cycles the phase relaxation can be estimated.

References.

- 1) P.Glansdorff, I.Prigogine, *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*, Wiley (1972),
G.Nicolis, I.Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*, New York (1977).
- 2) R.Feistel, W.Ebeling, submitted to *Physica*.
- 3) W.Ebeling, H.Engel-Herbert, contribution to this volume.
- 4) L.D.Landau, Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd.V, Statistische Physik, Berlin (1971).
- 5) H.Haken, *Introduction to Synergetics*, Springer (1976).
- 6) W.Ebeling, R.Feistel, J.Schmelzer, *Wiss.Z.W.P.-Univ. Rostock*, in press.
- 7) W.Ebeling, R.Feistel, *Z.phys.Chem.(Leipzig)* 257,705(1976).
- 8) N.G.van Kampen, *Stochastic processes in physics*, Lecture Notes, Utrecht (1972).
- 9) R.Kubo et.al., *J.stat.Phys.* 9,51 (1973).
- 10) K.Tomita, H.Tomita, *Progr.Theor.Phys.* 51,1731 (1974),
K.Tomita, T.Ohta, H.Tomita, *Progr.Theor.Phys.* 52,1744 (1974).
- 11) K.I.McNeil, D.F.Walls, *J.Stat.Phys.* 10,439(1974).
C.W.Gardiner et.al., *J.Stat.Phys.* 14,307 (1976).
- 12) Czajkowski, contribution to this volume.
- 13) A.Uhlmann, contribution to this volume.
- 14) W.Ebeling, C.Ivanov, L.Schimansky-Geier, contribution to this volume.
- 15) R.Feistel, *Wiss.Z.W.P.-Univ.Rostock* in press.

Dr. R. Feistel and Prof.Dr.W.Ebeling
 Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
 Sektion Physik
 DDR - 25 Rostock
 Universitätsplatz 3

Information Thermodynamics of Biopolymer Systems

Abstract

A short account of information thermodynamics of n -level systems is given (n finite) and it is shown how polymers can be treated by this method. In the case of biopolymers the helix and globular phases can be described by higher order temperatures in such a model.

Information thermodynamics¹⁻⁵⁾ is especially simple when we consider an n -level system ($n < \infty$), i.e., a so-called energetic spin, and assume that the (generalized) equilibrium state (i.e., a stationary and stable state) ζ_0 commutes with the energy operator (Hamiltonian) H of the system,

$$[H, \zeta_0] = 0. \quad (1)$$

The system is considered as open and described by a completely positive dynamical semigroup $\Lambda_t \zeta(0) = \zeta(t)$ ($t \geq 0$ is time) with the generator

$$L\zeta = \frac{d\Lambda_t \zeta(0)}{dt} = \dot{\zeta} = -i[H, \zeta] + \sum_{i,j=1}^{n^2-1} c_{ij} \{ [F_i, \zeta F_j^*] + [F_i \zeta, F_j^*] \} = -i[H, \zeta] + D\zeta, \quad (2)$$

where the linear operator H (describing the "inner" dynamics of the system) is uniquely determined by the conditions

$$H = H^*, \quad \text{tr}(H) = 0, \quad (3)$$

while the complex positive matrix $\{c_{ij}\}$ (describing the influence of the environment) is uniquely determined by the choice of n^2-1 linear operators F_i such that

$$\text{tr}(F_i) = 0, \quad \text{tr}(F_i^* F_j) = \delta_{ij} \quad (i, j=1, 2, \dots, n^2-1), \quad (4)$$

cf. 6,7). Then

$$\xi_0 = \lim_{t \rightarrow \infty} \Lambda_t \xi(0) = \lim_{t \rightarrow \infty} e^{Lt} \xi(0) \quad (5)$$

is independent of $\xi(0)$ (the system is relaxing or ergodic) if $\{c_{ij}\}$ has a p -fold degenerate eigenvalue 0 with $p < \frac{n}{2}$ (in particular, $D\xi$ is relaxing if $p=0$, i.e., if $\{c_{ij}\}$ is strictly positive)⁸⁾. Denoting by E_i the eigenvalues of H and by P_i the projectors on the eigenstates ($i=1, \dots, n$), we can write in view of (1)

$$H = \sum_{i=1}^n E_i P_i, \quad \sum_{i=1}^n E_i = 0, \quad \xi_0 = \sum_{i=1}^n p_i P_i, \quad p_i \geq 0, \quad \sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (6)$$

$$p_i = Z^{-1} \exp \left(- \sum_{s=1}^r \beta_s E_i^s \right) \quad (i=1, \dots, n, \quad r=0, 1, 2, \dots, n-1), \quad (7)$$

$$Z = Z(\beta_1, \dots, \beta_r) = \sum_{i=1}^n \exp \left(- \sum_{s=1}^r \beta_s E_i^s \right), \quad (8)$$

where $\beta_1, \dots, \beta_r$ are real constants, $\beta_r \neq 0$. We write (k =Boltzmann's constant)

$$\beta_s = \frac{1}{k T_s} \quad (s=1, \dots, r) \quad (9)$$

and call T_s a (generalized) temperature of order s (positive, negative or ∞). We see that by (1) the problem is reduced to that of classical probability theory. It is easy to see (for general discussion cf.⁴⁾) that ξ_0 maximizes entropy (information)

$$S(\xi) = -ktr(\xi \ln \xi) = -k \sum_{i=1}^n p_i \ln p_i \quad (10)$$

by the additional conditions

$$\langle H^0 \rangle = \langle I \rangle = \text{tr}(\xi) = \sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (11)$$

$$\langle H^s \rangle = \text{tr}(H^s \xi) = \sum_{i=1}^n E_i^s p_i = U_s \quad (s=1, \dots, r), \quad (12)$$

where

$$U_s = - \frac{\partial}{\partial \beta_s} \ln Z(\beta_1, \dots, \beta_r). \quad (13)$$

Of course, U_s should be such that $p_i \gg 0$ or that

$$\beta_s = \frac{S_{\max}(U_1, \dots, U_r)}{\partial U_s} \quad \text{are real } (s=1, \dots, r). \quad (14)$$

In the conventional thermodynamics only the cases

1) $r=0$ (0 order coherence), no temperature at all (or $T = \infty$), equal "a priori" probabilities and the Planck formula

$$S_{\max} = k \ln n, \quad (15)$$

2) $r=1$ (1 order coherence), thermal reservoir with $T < \infty$ and the Boltzmann-Gibbs state defined by $\beta = (kT)^{-1}$, have been considered. In the photon statistics of laser light we obtain ^{9,10)} at least

3) $r=2$ (2 order coherence), optical pumping and the Risken formula

$$\xi = Z^{-1} \exp(\alpha N - \beta N^2) = Z^{-1} \exp(-\beta_1 H - \beta_2 H^2), \quad (16)$$

where N is the number of photons and $H = \hbar \omega N$ the energy of the field (in one mode).

In the case of biopolymers we have a sort of "informational pumping" going out from the DNA or protein chain primary structure (the primary structure is not in a thermal equilibrium with the environment ¹¹⁾, similarly as the pumping arrangement of a laser is not in equilibrium). Therefore it is natural to expect the higher order temperatures by biopolymers.

We remark that each equilibrium state is connected with a class of "dissipators", cf. (2) and ⁴⁾, since a particular dissipator defines not only type of equilibrium (asymptotic) state, but also some properties of the process of going to equilibrium. Thus we obtain in the whole class $\mathcal{D}_n$ of n -dimensional dissipators (2) the subclass $\mathcal{D}_n(H)$ of "weak" dissipators fulfilling (2) and then in the subclasses $\mathcal{D}_{n,0}(H)$, $\mathcal{D}_{n,1}(H)$, ..., $\mathcal{D}_{n,n-1}(H)$ of dissipators corresponding to the order of coherence $r(\mathcal{D}_{n,r}(H))$. It is obvious that the coherence order r depends critically on the way in which we divide the "world" into a "system" and an "environment" in some given physical situation (we obtain in each case different H and D). This explains the question if we can "reduce" the higher order temperatures to the lower ones (e.g., to one or none temperature). The answer is that this is always possible, but only by changing the system to a larger one. Going over to biopolymers let us consider a protein (polypeptid, polyaminoacid) chain, cf. Fig. ^{12,13,14}.

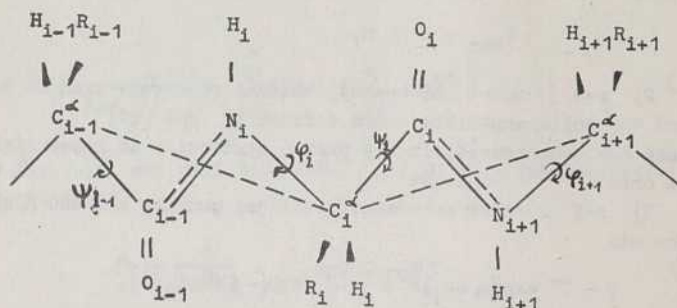


Fig. 1. A fragment of a protein chain in a trans-position (C^{α} -asymmetric carbon atom, C -symmetric carbon atom, H -hydrogen atom, O -oxygen atom, N -nitrogen atom, R -rest group, — saturated (single) bond, $\equiv$ half-saturated (partially double, π) bond, --- virtual bond, φ , ψ - rotation angles, indices refer to the particular monomer units.

The chain is characterized by the sequence of its rest groups R_i

(primary structure) and is considered as freely moving in a water solution of a given composition, acidity, etc. In these conditions one can assume with a very good approximation that all bond lengths and angles, between nearest bonds are fixed. Only rotations around some bonds are possible, cf. Fig. 2^{12,13,14}). But

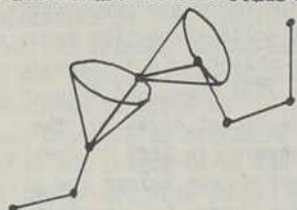


Fig. 2. Configuration of a chain with fixed bond angles.

the rotations are not always free. E.g., rotation around $C \equiv N$ (partially π bond) is impossible, this part of the chain is stiff (therefore we may consider "virtual bonds" and double as big units, cf. Fig. 1¹⁴). Thus in a protein chain only rotations φ_i, ψ_i are possible, but also they are restraint by the interactions between nearest neighbours.

Volkenstein¹²) proposed to consider only discrete angles of rotation corresponding to the minima of of the interaction potentials, and this also gives the very good approximation (Volkenstein's rotameric model), cf. ^{12,13,14}). Taking this model as a basic one, it is possible to apply the ¹⁴) well-known methods of the Ising model in ferromagnetism^{15,16,13}, for obtaining all thermodynamic properties. In this case, however, we can use as "statistical weights" not the expressions

$$u_i = \exp(-\beta E_i) \quad (17)$$

cf. ¹⁴) from (3.3), but

$$u_i = \exp\left(-\sum_{s=1}^r \beta_s E_i^s\right) \quad (18)$$

with higher order temperatures (in the latter case we cannot automatically go over to the form $\exp(-\sum \beta_s (E_i - E_1)^s)$ since change in the gauge of energy, previously fixed by our second condition (3), requires a nonlinear change of U_s , etc.).

There are at least two systems of discrete values ("stable" values) of angles φ_i and ψ_i , cf. Fig. 3, a so-called "steric chart"¹⁴). The first system (x) is caused by the interactions of the nearest units, while the other (o) originates from the much further interaction (through 5 units) of hydrogen bridges

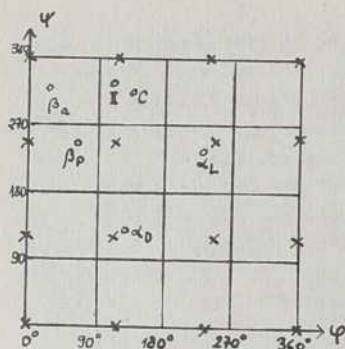


Fig. 3. Approximate values of stable angles φ and ψ (minima of potential)

(between O and H atoms belonging to C and N atoms, respectively, cf.¹⁴ and Fig. 4). The first system causes the gas-like behaviour of the chain ("coil phase"), while the other are responsible for the solid-state-like behaviour ("helix phase" as a 1-dimensional "pleated sheet phase" as a 2-dim. crystal, and "hexagonal phase" as a 3-dimensional crystal). The helix phases (as left α_L -helix and right α_D -helix) and the pleated sheet phases (as parallel β_p and antiparallel β_a) occur in most proteins, while the hexagonal

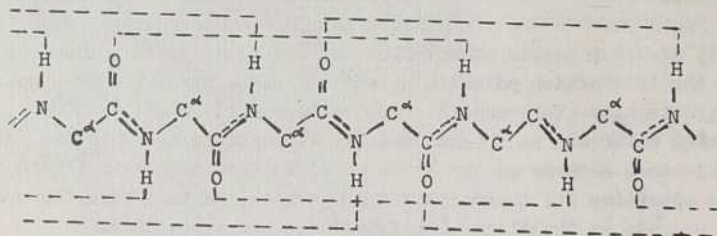


Fig. 4. Hydrogen bond --- in a protein chain

structure (II) and the fibrillar structure (C) occur only in special proteins, as polyglycin and collagen, respectively^{14,17}.

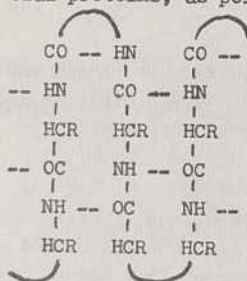


Fig. 5. The cross β -form of a protein chain (-- H-bond)

All these crystal-like structures connected by H-bonds are usually considered as the secondary structure of proteins. The simplest example of it is the so-called cross β -form shown at Fig. 5. We see that the systematic treatment of the crystal phases by means of the Ising method would be extremely difficult because of the

long-range interactions connected with H-bonds.

Yet more difficult, and practically impossible, is to consider by the Ising method the very rare, but extremely important, di-sulphid bond (S-bond or S-bridge) $S = S$ occurring between the cystein aminoacid monomers (where R is $CH_2.SH$). The S-bond is responsible for the tertiary (and quaternary) structure of proteins and forming the so-called "globular phase" being the proper and only "living" phase of proteins.

Cystein units occur in a strictly defined places of a protein chain (usually in distances of some tens or hundreds of chain units) and influence in the decisive way the form of a globules. The latter are very closed packed balls of folded helixes, cf. Fig. 6. The solvent is squeezed out from the inside of a globule (in contrast to a coil) since the hydrophob groups of aminacides go inside and the hydrophil group outside of the globule. Thus a globule forms as if a "microcell" with a sort of membrane around it. (Many such 3-order units can be connected together, also by di-sulphid bridges, forming quaternary etc. structure. E.g., hemoglobine has $2+2=4$ 3-order units, pyruvatdehydrogenase-complex $24+24+24=72$ 3-order units, both forming quaternary structures.) In such a "native" state protein solution is much less viscous and much more transparent than in the "denaturated" state of the coil phase.

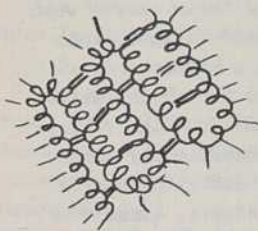


Fig. 6. Scheme of the ternary structure of a protein chain (= S-bond, - hydrophil groups)

Because of the difficulty to take into account the H-bond and S-bond interactions in the Hamiltonian of the system, the only way is to consider these interactions as a sort of "selfenvironment", i.e., to take them into account in the dissipator part of the equation of evolution. For this purpose, however, we have to generalize the Von Neuman-Kossakowski equation (2) by a nonlinear phenomenological term

$$\dot{\rho} = -i [H, \rho] + D\rho + D'(\rho)\rho . \quad (19)$$

The form of this term is as yet unknown, anyhow it depends on the primary structure, i.e., the order of aminoacids in the chain. Thus the biopolymers can be called "essentially informative systems" (EIS) according to terminology of Azbel¹⁸⁾. As far, we may omit the exact discussion of (19) (the details of evolution are important only for kinetics), and use the above remark that any equilibrium state can be presented in the form (8), i.e., in general with higher order temperatures. That the globular state has to be connected the coherence order $r > 1$ it is seen from the following simple consideration. Presenting the discrete $n < \infty$ energy levels of the system on the schematic Fig. 7, we see that the lowest state has to correspond to the trans-state (straight line chain), the highest energy level to the coil state of highest energy, while in the middle are the crystalline state, e.g., the helix state, and the globular state both considered first as pure states. The H-bond and S-bond^{*)} interactions are considered

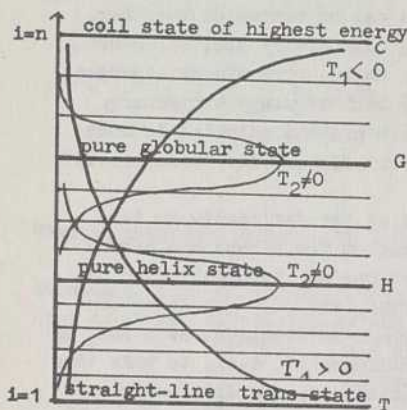


Fig. 7. Scheme of energy levels of pure states and probability distributions of mixed states

not as energy-diminishing factors, but only as entropy-diminishing (information) factors of the type of "Maxwell demon": the corresponding molecule groups as if observe the other ones and "catch" the molecules of their choice when they come near to them, thus introducing a higher-order structure to the chain (self-organization). On Fig. 7 there are also schematically shown probability distributions of some mixed states. Since $n < \infty$, we have no sharp phase transitions, but we see that mixed states "near" to G and H have to have $r > 1$, otherwise they are "centered" at T or C.

*) only the S-bonds are connected with the primary structure of a biopolymer.

References

1. R.S. Ingarden, Bull. Acad. Sci. Polon. Ser. Mat. 11, 541 (1963).
2. R.S. Ingarden, Fortschr. d. Phys. 13, 755 (1965).
3. R.S. Ingarden, Acta Phys. Polon. A 43, 3 (1973).
4. R.S. Ingarden, A. Kossakowski, Ann. Phys. (New York) 84, 451 (1975).
5. R.S. Ingarden, Int. Symp. on Stat. Mech. Dubna 1977, Abstracts, p. 26.
6. A. Kossakowski, Rep. Math. Phys. 3, 247 (1972).
7. V. Gorini, A. Kossakowski, E. C. G. Sudarshan, J. Math. Phys. 17, 821 (1976).
8. H. Spohn, Rep. Math. Phys. 10, 283 (1976).
9. H. Risken, Fortschr. d. Phys. 16, 261 (1968).
10. R. Antoniewicz, Rep. Math. Phys. 7, 289 (1975).
11. I. M. Lifshitz, Zh. e. th. Phys. 55, 2408 (1968).
12. M. V. Volkenstein, Configuration statistics of polymer chains, Publ. Acad. Sci. USSR, Moscow, 1959 (in Russian).
13. T. M. Birnstein, O. B. Ptitzyn, Conformations of macromolecules, Ogiz, Moscow, 1964 (in Russian).
14. P. J. Flory, Statistical mechanics of chain molecules, Wiley, New York, 1969.
15. H. A. Kramers, G. H. Wannier, Phys. Rev. 60, 252 (1941).
16. G. H. Newell, E. W. Montroll, Rev. Mod. Phys. 25, 353 (1953).
17. M. V. Volkenstein, Molecular biophysics, Nauka, Moscow, 1975 (in Russian).
18. M. Ya. Azbel, IV Int. IUPAB Biophysics Congress, Moscow, 1972, p. 3.

Prof. Dr. R.S. Ingarden
Institute of Physics
Nicholas Copernicus University
Grudziądzka 5
87-100 Toruń, Poland

G. Czajkowski

Information Thermodynamics and Phase-Transition-like
Phenomena in Nonlinear Chemical Systems

Abstract

We show that methods of information thermodynamics can be used in a stochastic description of phase-transition-like phenomena occurring in certain nonlinear chemical systems. In particular, a stationary distribution obtained by a master equation approach can be replaced by a distribution obtained by maximizing the information with respect to a suitable set of constraints. We show also that critical points are related to certain characteristic values of statistical averages.

1. Introduction

It has been shown in the last years that physically very different systems in steady nonequilibrium states show common and very close analogies to equilibrium phase transitions¹⁻⁶⁾.

In particular, chemical reaction models exhibit a similar phase-transition-like behaviour⁷⁻¹⁵⁾. Several models were discussed either from a macroscopic (phenomenological)⁷⁻¹¹⁾ or a microscopic (stochastic)⁹⁻¹⁵⁾ point of view.

The usual stochastic approach to nonequilibrium chemical systems is based on methods developed in the so-called stochastic chemical kinetics¹⁶⁻¹⁸⁾. One assumes that a chemical reaction is described by a Markov birth- and death process. Time evolution of the system is given by an appropriate Markovian master equation. The steady state is given by its stationary solution.

In the following we discuss phase-transition-like phenomena by means of the so-called information thermodynamics. We start from a model showing a nonequilibrium phase transition of second order. We show that the stationary solution of an appropriate master equation is equivalent to a representative dist-

tribution obtained by the information-theoretical method.

The information-theoretical approach shows some new aspects of the behaviour of the system considered. On the other hand, generalized temperatures which were introduced in the information thermodynamics get a new interpretation.

Finally, some remarks are given on chemical systems showing a generalized phase transition of first order.

2. A stochastic model of a second order phase transition

Consider a chemical system in which a species X undergoes to a homogeneous autocatalytic reaction at the following reaction rate :

$$dx/dt = (u - 1)x - v x^2, \quad (1)$$

x is the concentration of X, $u, v \geq 0$ are parameters depending on other chemical concentrations and reaction constants ⁷⁾. For the steady state we get

$$x^s = \begin{cases} 0, & u \leq 1 \\ (u-1)/v, & u > 1. \end{cases} \quad (2)$$

Here $x^s = x^s(u)$ is continuous at the transition point $u = 1$, but its derivative x_u is not. No hysteresis appears. This is the behaviour of a phase transition of second order (soft transition). We can compare it with a laser transition.

In a stochastic model we consider a probability $P(n, t)$ that there are n molecules of the species X at time t . The following master equation for $P(n, t)$ is required :¹³⁾

$$\begin{aligned} \partial P(n, t) / \partial t = & u(nP(n-1, t) - (n+1)P(n, t)) + \\ & (n+1)P(n+1, t) - nP(n, t) + \\ & + v((n+1)nP(n+1, t) - n(n-1)P(n, t)) \end{aligned} \quad (3)$$

Its stationary solution has the form

$$P(n) = N^{-1} \exp \left(n \ln u - \sum_{k=1}^n \ln (1+vk) \right), \quad (4)$$

where $N(u,v)$ is determined by the normalization condition. The distribution $P(n)$ shows a threshold behaviour which is typical for phase transitions of second order, namely

$$P(n) = \begin{cases} (1-u) u^n, & \text{for } u < u_c = 1 + v, v \ll 1, \\ \exp(-n_0) \frac{(n_0)^n}{n!}, & \text{for } u > u_c, \end{cases} \quad (5)$$

where $n_0 = u/v$. Note that this is the behaviour of photon distribution in a laser^{4,19}). For further discussion we note that the relative fluctuation

$$q = D^2 / m_1^2 \quad (6)$$

where

$$m_1 = \sum_n n P(n), \quad m_2 = \sum_n n^2 P(n), \quad (7)$$

$$D^2 = m_2 - m_1^2,$$

satisfies the inequality

$$1/m_1 \leq q \leq 1 + 1/m_1. \quad (8)$$

Since the macroscopic concentration x is given by m_1/V , V is the volume of the system, we may assume that $m_1 \gg 1$ in all practical situations. Thus the inequality (8) takes the form

$$0 < q \leq 1. \quad (9)$$

3. An information-theoretical approach

From the point of view of information thermodynamics the macroscopic situation of a system is characterized by a set of mean values of certain macroscopic observables²⁰⁻²²). In the case considered this are first two statistical moments of the variable n . Following the scheme of information thermodynamics we consider a set of probability distributions $P = (P_1, \dots, P_n, \dots)$ which realize a given macroscopic situation, namely have the same first two moments. The set is called a macrostate and its elements are microstates. For the system under consideration a macrostate M is defined as

$$M = \left\{ P : P_n \geq 0, n = 0, 1, 2, \dots, \sum_r n^r P_n = m_r, \right. \\ \left. r = 0, 1, 2, m_0 = 1 \right\} \quad (10)$$

If the mean values m_r fulfil some conditions then there exists a unique representative microstate $P^0 \in M$ (representative distribution) which maximizes the information (entropy), i.e. such that

$$S(M) = \sup_{P \in M} s(P) = s(P^0) \quad (11)$$

where

$$s(P) = - \sum_n P_n \log P_n. \quad (12)$$

The representative distribution has the form

$$P_n^0 = Z(a_1, a_2)^{-1} \exp(-a_1 n - a_2 n^2), \quad (13)$$

where

$$Z(a_1, a_2) = \sum_n \exp(-a_1 n - a_2 n^2) \quad (14)$$

and the equations

$$m_i = - \partial \ln Z(a_1, a_2) / \partial a_i, \quad i = 1, 2 \quad (15)$$

have unique solutions for a_1, a_2 . We show that the representative distribution (13) has the same properties as the stationary distribution (4). The threshold condition reads now $a_1 = 0$.

- a) Below the threshold $a_1 \gg a_2 > 0$. Then the representative distribution is approximately a geometric distribution

$$P_n^0 = \frac{1}{m_1 + 1} \left(\frac{m_1}{m_1 + 1} \right)^n \quad (16)$$

with a relative fluctuation

$$q = 1 + m_1^{-1}$$

which corresponds to the situation described by (5) for $u < u_0$.

- b) Above the threshold $a_1 < 0$ and the representative distribution may be approximated by a Gaussian distribution^{23,24)} and thus, to a certain extent, by a Poisson distribution

$$P_n^0 = Z_1^{-1} \exp(-a_2(n - n_0)^2), \quad n_0 = -a_1/2a_2. \quad (17)$$

For $n_0 \gg 1$ we have $n_0 = m_1$ and

$$a_2 = (2D^2)^{-1}, \quad a_1 = -m_1/D^2, \quad Z_1 = (2\pi D^2)^{1/2}. \quad (18)$$

Since $D^2 > 0$, we obtain the inequality (9) for the relative fluctuation²⁴⁾. The threshold condition $a_1 = 0$ gives the critical value of q :

$$q_0 \approx (\pi/2) - 1. \quad (19)$$

Numerical calculation shows that the relative fluctuation of the stationary distribution (4) at the threshold is also near to the value 0.57²⁵.

The Lagrange multipliers a_1, a_2 are related to generalized temperatures (in this case generalized chemical potentials)^{21,22}. Comparing (4) and (13) we get

a) below the threshold

$$a_1 = -\ln u, \quad a_2 = v/2, \quad (20)$$

b) at the threshold

$$a_1 = 0, \quad a_2 = v/2, \quad (21)$$

c) above the threshold

$$a_1 = -1, \quad a_2 = v/2u. \quad (22)$$

4. The entropy

With respect to the relations (11)-(15) the entropy $S(M)$ of the macrostate (10) is given by

$$S = f(a_1, a_2) = \ln Z(a_1, a_2) + a_1 m_1 + a_2 m_2. \quad (23)$$

Since $a_1 = a_1(m_1, m_2)$ by the relations (15), the entropy is a function of the moments :

$$S = F(m_1, m_2) = F_1(m_1, q). \quad (24)$$

The above relation defines a certain surface (the entropy surface) in a 3-dimensional Euclidean space (m_1, q, S) .

a) in a plane $m_1 = \text{const}$ the entropy is a monotonic increasing function of q . It increases from the value

$$S_{\min} = \ln m_1 + (1/4) \ln q + c_1, \quad (25)$$

$$c_1 = (1/2) \ln 2\pi e$$

for $q \rightarrow 0$ (far above the threshold) to the maximal value

$$S_{\max} = \ln m_1 + 1 \quad (26)$$

for $q = 1$. The critical value of the entropy is given by

$$S_0 = \ln m_1 + \ln (\sqrt{e} \pi / 2) < S_{\max} \quad (27)$$

This value was obtained from the relation

$$S_0 = - \int_0^{\infty} p(x) \ln p(x) dx, \quad p(x) = \frac{1}{D\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{x^2}{2D^2}\right) \quad (28)$$

b) In a plane $q = \text{const}$ the entropy is an increasing function of m_1 since $S \propto \ln m_1$. Thus the system may evolve from a less ordered (chaotic) state characterized by $q > q_0$ to an ordered state with $q < q_0$ by different ways on the entropy surface.

5. First order phase transition

A first order phase transition (hard transition) is defined as a transition which involves a discontinuity in the state of the system. As a simple example consider the differential equation

$$dx/dt = F(x, \beta) \quad (29)$$

with

$$F(x, \beta) = -(x^3 - \alpha x + \beta)$$

where α is a positive constant and β is an external parameter, and let $x \in R^1$ (the real axis). The steady states of eq. (29) are determined by the solution of the equation

$$F(x^s(\beta), \beta) = 0. \quad (30)$$

For the case (29) there will be one or three physical (real) roots depending on the value of $\beta^{7,9}$. Now, we can take a stochastic approach corresponding to the equation (29) and consider a complementary information theoretic approach. Since the problem is under active study we make here only few remarks.

1. The corresponding representative distribution will have the form

$$p^0(x) = Z^{-1}(\lambda, \mu) \exp(-\lambda x^2 - \mu x^4) \quad (31)$$

which is obtained by maximizing the information over the macrostate

$$M = \left\{ p(x) : p(x) \geq 0, \int_{-\infty}^{+\infty} x^{2k} p(x) dx = m_{2k}, k = 0, 1, 2, \right. \\ \left. m_0 = 1 \right\} \quad (32)$$

2. The transition point is given by $\lambda = 0$. The distribution will be Gaussian for $\lambda > 0$ and a bimodal distribution for $\lambda < 0$.
3. The quantity $Q = m_4 / m_2^2$ behaves like q in the considered model of second order phase transition. Below the threshold we have ²⁶⁾

$$Q_0 < Q \leq 3 \quad (33)$$

where

$$Q_0 = (9/4) (\Gamma(5/4)/\Gamma(7/4))^2 \approx 2.25 \quad (34)$$

and $\Gamma(x)$ is the gamma function. Above the threshold we have $\lambda < 0$ and

$$Q_0 \geq Q > 1. \quad (35)$$

4. A more interesting situation will be described by an asymmetric distribution

$$p(x) = Z^{-1}(a_1, \dots, a_4) \exp\left(- \sum_{k=1}^4 a_k x^k\right) \quad (36)$$

where

$$Z(a_1, \dots, a_4) = \int_0^{\infty} \exp\left(- \sum_{k=1}^4 a_k x^k\right) dx. \quad (37)$$

6. Conclusions

1. For the models considered the stationary distribution of an appropriate Markov equation coincides with a representative distribution obtained by maximizing the information.
2. Comparing both distributions one obtains a new interpretation of generalized temperatures. They occur as functions of external control parameters.
3. There are certain dimensionless combinations of statistical averages, e.g. D^2/m_1^2 , m_4/m_2^2 which behave like the thermodynamical temperature for a ferromagnet, or the Reynolds or Rayleigh numbers for hydrodynamical instabilities. For example, in the considered model of second order phase transition the order-disorder transition occurs at the critical value of $q = D^2/m_1^2$. The system achieves a more ordered state for $q < q_0$ and a less ordered for $q > q_0$.

The investigation was financially supported by the Polish Ministry of Science, Higher Education and Technology, Project MR I.2.III-2.

References

- 1) P. Glansdorff, I. Prigogine, Structure, Stability and Fluctuations, London 1971.
- 2) H. Haken, edit., Synergetics, Cooperative Phenomena in Multicomponent Systems, Stuttgart 1973.
- 3) H. Haken, edit., Cooperative Effects, Progress in Synergetics, Amsterdam 1974.
- 4) H. Haken, Rev. Mod. Phys. 47, 67 (1975).
- 5) W. Ebeling, Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen, Leipzig 1975.
- 6) G. Nicolis, I. Prigogine, Self-Organization in Nonequilibrium Systems, New York 1977.
- 7) F. Schlögl, Z. Physik 253, 147 (1972).
- 8) G. Czajkowski, Z. Physik 270, 25 (1974).
- 9) A. Nitzan, P. Ortoleva, J. Deutch and J. Ross, J. Chem. Phys. 61, 1056 (1974).
- 10) G. Czajkowski, Kinetic Phase Transitions in Nonlinear Thermodynamics, Toruń 1975.
- 11) G. Czajkowski, W. Ebeling, J. Noneq. Therm. 2, 1 (1977).
- 12) H.-K. Janssen, Z. Physik 270, 67 (1974).
- 13) K.J. McNeil, D. F. Walls, J. Stat. Phys. 10, 439 (1974).
- 14) I. Matheson, D. F. Walls, C.W. Gardiner, J. Stat. Phys. 12, 21 (1975).
- 15) G. Czajkowski, Acta Phys. Polon. A 51, 11 (1977).
- 16) A. T. Bharucha-Reid, Elements of the Theory of Markov Processes and Their Application, New York 1960.
- 17) D. A. Mc Quarrie, Stochastic Approach to Chemical Kinetics, London 1967.
- 18) G. Nicolis, J. Stat. Phys. 6, 195 (1972).
- 19) M. O. Soullly, W. E. Lamb, Jr, Phys. Rev. 159, 108 (1967).
- 20) E. T. Jaynes, Phys. Rev. 106, 620 (1957), 108, 171 (1957).

- 21) R. S. Ingarden, Fortschr. Phys. 12, 567 (1964), 13, 755 (1965).
- 22) R. S. Ingarden, A. Kossakowski, Ann.of Physics 89, 451 (1975).
- 23) R. Antoniewicz, Rep. Math.Phys. 7, 289 (1975).
- 24) G. Czajkowski, Acta Phys. Polon. A44, 747 (1973).
- 25) G. Czajkowski, in : H. Haken, edit., Proc.Intern.Workshop on Synergetics, Schloss Elmau 1977, to be published.
- 26) J. G. Powles, B. Carazza, Proc. Int. Symp. on Electron and Nuclear Magnetic Resonance, Melbourne 1969, pp.133-161, New York 1970.

Doc. Dr. G. Czajkowski
Institute of Mathematics and Physics
Technical and Agricultural Academy
Hanki Sawickiej 28
85- 084 Bydgoszcz, Poland

W. Ebeling, Chr. Ivanov, L. Schimansky-Geier

Stochastic Theory of Nucleation in Bistable
Reactions Systems.

Abstract

Considering a bistable chemical reaction system first the deterministic theory of the kinetics of nucleation near the critical radius is developed. The Fokker-Planck-equation for stochastic changes of the droplet radius is formulated. From this the transitions between two stable stationary states is calculated by solving an absorption problem following a method given by Stratonovich.

1. Introduction

First Nitzan and coworkers¹⁾ developed the analogy between a chemical bistable system and the phase transition of first order in equilibrium thermodynamics. In a stochastic approach Metiu, Kitahara, and Ross²⁾ have shown, that the equation for the most probable evolution of bistable systems is of the Landau-Ginzburg type used in the theory of superconductivity. Schlögl³⁾ has pointed out that the formation of a new phase in bistable reactions is in many respects similar to the classical nucleation phenomena in thermodynamic phase equilibria⁴⁾. Considering a radial symmetrical system with two stable concentrations S_1, S_2 ($S_1 < S_2$) Schlögl proved the existence of a critical droplet size. The existence of such a critical radius was also derived by Nitzan, Ortoleva and Ross⁵⁾. In a numerical simulation they have shown, that for radii smaller the critical R_K the droplet will disappear and in the alternatively case the droplet will grow (see Fig.1).

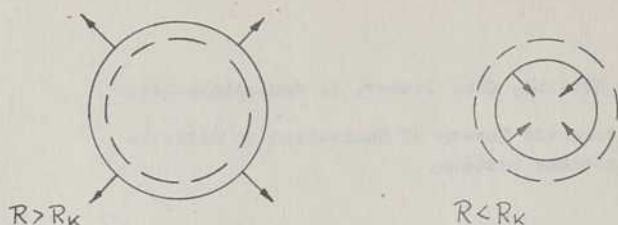


Fig.1: Behaviour of droplets below and above the critical droplet radius R_K .

After the stochastic investigations of Janssen and Czajkowski⁶⁾ it became clear that nucleation is the only possible mechanism for the transition $S_1 \rightarrow S_2$. Janssen and Czajkowski have shown that the transition of uniform systems $S_1 \rightarrow S_2$ has a probability $O(1/N)$.

In this paper a special method for the treatment of nuclei is proposed which is analytically simple.

2. Droplet solutions of the deterministic reaction diffusion equation.

Consider a nonlinear reaction diffusion process governed by

$$\frac{\partial C}{\partial t} = f(C) + D \Delta C(\vec{r}, t) \quad (1)$$

where $C = C(r, t)$ is the concentration of the investigated substance and let have the source term $f(C)$ two stable branches and a metastable branch. Assuming a radial symmetrical problem we get in dimless units $S = C/C_0$, $g = r/r_0$, $\tau = t/t_0$

$$\frac{\partial S}{\partial \tau} = \varphi(S) + \frac{2D}{g} \frac{\partial S}{\partial g} + D \frac{\partial^2 S}{\partial g^2} \quad (2)$$

with $\varphi(0) > 0$, $\varphi(\infty) < 0$.

Defining S_1, S_2, S_3 as solutions of the homogeneous stationary rate equation $\varphi(S) = 0$ (see Fig.2) we look for droplet solutions with boundary conditions $S(0) = S_2$, $S(\infty) = S_1$ (see Fig.3).

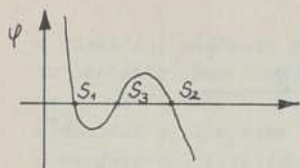


Fig.2: The homogeneous stationary solutions

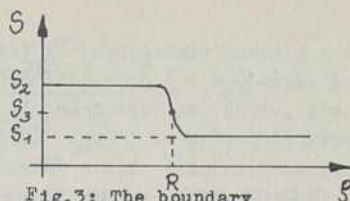


Fig.3: The boundary conditions

There are many possibilities for defining the radius of the droplet, we shall use here (see Fig.3)

$$S(R, \tau) = S_3. \quad (3)$$

This equation defines $R = R(\tau)$ as a function of time. Following Schlögl we derive a kind of energy integral

$$\int_{S_2}^{S_1} \varphi(S) dS + \int_0^\infty \frac{2D}{\rho} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)^2 d\rho = \int_0^\infty \left(\frac{\partial S}{\partial \tau} \right) \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right) d\rho \quad (4)$$

and get

$$\int_0^\infty \left[-\frac{\partial S / \partial \tau}{\partial S / \partial \rho} + \frac{2}{\rho} \right] \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)^2 D d\rho = \int_{S_1}^{S_2} \varphi(S) dS. \quad (5)$$

Time independent solutions exist only if

$$\int_0^\infty \frac{2D}{\rho} \left(\frac{\partial S}{\partial \rho} \right)^2 d\rho = \int_{S_1}^{S_2} \varphi(S) dS. \quad (6)$$

Since $(\partial S / \partial \rho)^2$ is very large near $\rho \approx R$ and disappears elsewhere we find the radius of the stationary droplet

$$R_k = \frac{2D \int_0^\infty (\partial S / \partial g)^2 dg}{\int_{S_1}^{S_2} \varphi(S) dS} \quad (7)$$

If l is the width of the interface region this solution agrees in a first approximation with the critical radius given by Nitzan, Ortoleva and Ross⁵⁾

$$R_k = \frac{2D (S_2 - S_1)^2}{l \int_{S_1}^{S_2} \varphi(S) dS} \quad (8)$$

Now we look at the time behaviour. Since the factor $(\partial S / \partial \tau) / (\partial S / \partial g)$ is a slowly varying function of g in comparison with $(\partial S / \partial g)^2$ assumed a solitary front near the critical radius we find from equation (5)

$$-\frac{\partial S(R, \tau) / \partial \tau}{\partial S(R, \tau) / \partial R} + \frac{2}{R} = \frac{2}{R_k} \quad (9)$$

What is the meaning of the first term in equation (9)? Derivating equation (3) with respect to time we find

$$\frac{\partial S(R, \tau)}{\partial R} \dot{R} + \frac{\partial S(R, \tau)}{\partial \tau} = 0 \quad (10)$$

and it follows

$$\dot{R} = - \frac{\partial S(R, \tau)}{\partial \tau} / \frac{\partial S(R, \tau)}{\partial R} \quad (11)$$

Introducing this into equation (9) we get finally the following equation for the time evolution of the droplet radius in homogeneous nucleation

$$\dot{R} = \frac{2}{R_k} - \frac{2}{R} \quad (12)$$

From the above equation it is apparent, that droplets with radii smaller than the critical disappear and such with radii larger than the critical will increase. (Compare Ref. 5)

A stability analysis shows that the stationary state $R = R_K$ is unstable. For very small droplets with $R < R_K$, where R is of the order of the width of the interface region, the treatment of the term containing $(2/\varrho)$ is evidently wrong. Therefore one will find in general a more general evolution law, concluding equation (12) in the neighbourhood of the critical radius.

$$\dot{R} = f(R) = -U'(R) \quad (13)$$

$$\text{with } f(R) = 2 \left(\frac{1}{R_K} - \frac{1}{R} \right) \text{ if } R \approx R_K. \quad (14)$$

Since R is a positive definite quantity $f(0)$ must have a non-negative sign.

$$f(0) \geq 0 \quad (15)$$

For radii much larger than the critical $f(R)$ converges to a constant value in agreement with a numerical solution⁵⁾.

We assume that the rate function of the droplet-growth has a potential $U(R)$ which will have at $R = R_K$ a maximum. We shall assume that R_0 corresponds to the minimum of the potential i.e. $f(R_0) = 0$. Physically R_0 corresponds to the mean radius of microscopic droplets which are spontaneously formed in the system. We mention that R_0 can be zero.

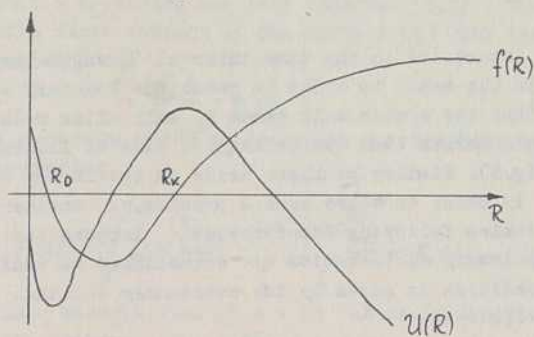


Fig.4:

The rate function of the droplet-growth and its potential.

3. Stochastic theory of droplet - growth.

The problem we want to consider now is the determination of probability that a droplet reaches by chance the supercritical radius $R > R_K$. Taking into account stochastic fluctuations of the radius which are Gaussian - δ - correlated

$$\dot{R} = -U'(R) + F(t) \quad (16)$$

$$\overline{F(t)} = 0 \quad (17)$$

$$F(t) F(t') = K \delta(t-t') \quad (18)$$

we try ^{to} solve the time dependent Fokker-Planck-equation corresponding to equations (16-18)

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} P(R, t) \right] + \frac{K}{2} \frac{\partial^2 P}{\partial R^2} \quad (19)$$

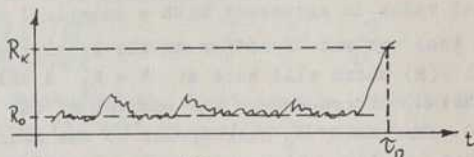


Fig.5: The mean free passage time.

We are interested in the time interval T_0 which the system needs in the mean, in order to reach the boundary R_K . It is clear that the system will reach R_K only after relative long time much larger than the relaxation time of fluctuations (see Fig.5). Similar problems arise in the theory of random noise. In order to solve such a problem we consider an absorption problem following Stratonovich⁷⁾. Suppose that at $t = 0$ the stationary distribution has established so that our initial condition is given by the stationary solution of equation (19).

$$P(R, 0) = P^0(R) = C^{-1} \exp \left[-\frac{2}{\kappa} U(R) \right] \quad (20)$$

$$C = \int_0^{R_K} \exp \left[-\frac{2}{\kappa} U(R) \right] dR \quad (21)$$

For times $t > 0$ we will introduce at the value $R = R_K$ an absorption boundary condition which will exclude from our consideration all realizations $R(t)$ which have been reached the value $R = R_K$. Then the normalization of $P(R, t)$ is satisfied only at $t = 0$ since there is a positive flux of the probability through the boundary $R = R_K$. At subsequent times $t > 0$ the quantity

$$W(t) = \int_0^{R_K} P(R, t) dR < 1 \quad (22)$$

is just this fraction of realizations which have not yet managed to reach the boundary $R = R_K$ during the time interval $[0, t]$, i.e. $W(t)$ describes the probability that the curve $R(t)$ fails to reach $R = R_K$ during the time interval $[0, t]$. The probability of a first contact of the curve $R(t)$ with the boundary in $[t, t+dt]$ is

$$-dW = -\dot{W} dt \quad (23)$$

Therefore the mean time which is necessary for reaching R_K is found by averaging

$$\tau_0 = -\int_0^\infty t \dot{W} dt = \int_0^\infty W(t) dt = \int_0^\infty dt \int_0^{R_K} dR P(R, t). \quad (24)$$

Here we took into account that at $t = \infty$ all realizations have been reached the boundary, i.e. $W(\infty) = 0$.

We find that the calculation of the mean free passage time involves the solution of the Fokker-Planck-equation (19) in

the interval $[0, R_K]$ subject to the absorption boundary condition⁸⁾

$$P(R_K, t) = 0 \quad t > 0 \quad (25)$$

and to the initial condition given above (20).

We seek the solution in form of a series with respect to the eigenfunctions

$$P(R, t) = \sum_{m=0}^{\infty} T_m e^{-\lambda_m t} X_m(R) \quad (26)$$

where $X_m(R)$ is the solution of

$$\frac{K}{2} \frac{\partial^2 X_m}{\partial R^2} + \frac{\partial}{\partial R} \left[\frac{\partial U}{\partial R} X_m \right] + \lambda_m X_m = 0 \quad (27)$$

subject to the boundary condition

$$X_m(R_K) = 0 \quad ; \quad G(0, t) = 0 \quad (28)$$

where

$$G(R, t) = - \frac{\partial U}{\partial R} P(R, t) - \frac{K}{2} \frac{\partial P}{\partial R} \quad (29)$$

is the probability current.

For long times we find approximatively

$$P(R, t) = P^0(R) e^{-\lambda_0 t} \quad (30)$$

with $P^0(R)$ given by equation (20) and therefore

$$W(t) = e^{-\lambda_0 t} \quad (31)$$

For the mean free passage time we find

$$\bar{t}_0 = \frac{1}{\lambda_0} \quad (32)$$

The problem reduces therefore to calculate the smallest eigenvalue λ_0 .

4. The eigenvalue problem.

An approximation for τ_0 can be easily found following the method developed by Stratonovich. By integrating the equation for the eigenfunction with $m = 0$ and using the boundary conditions we find

$$\frac{\kappa}{2} \frac{\partial X_0}{\partial R} + \frac{\partial U}{\partial R} X_0 = -\lambda_0 \int_0^R X(R'') dR'' = -\lambda_0 g(R) \quad (33)$$

$$X_0(R) = \frac{2\lambda_0}{\kappa} \int_R^{R_\kappa} \exp\left[-\frac{2}{\kappa}(U(R) - U(R'))\right] g(R') dR'. \quad (34)$$

We consider now droplet radii near R_0 . Here one has

$$X_0(R_0) \approx C^{-1} \exp\left[-\frac{2U(R_0)}{\kappa}\right]. \quad (35)$$

The main contribution to the integral in equation (34) comes from rather steep maximum near $R' \approx R_0$ since

$$g(R') \approx 1 \quad (36)$$

due to the normalization condition given by equation (21).

Introducing equations (35) and (36) into equation (34) we get

$$C^{-1} = \frac{2\lambda_0}{\kappa} \int_{R_0}^{R_\kappa} \exp\left[\frac{2}{\kappa} U(R')\right] dR' \quad (37)$$

Therefore the smallest eigenvalue and the corresponding nucleation time are approximatively given by

$$\lambda_0^{-1} = \tau_0 = \frac{2C}{\kappa} \int_{R_0}^{R_\kappa} \exp\left[\frac{2}{\kappa} U(R')\right] dR'. \quad (38)$$

We note that the value of the integral is practically independent of R_0 and of the exact shape of $U(R')$ near R_0 . Therefore we may introduce here the approximation

$$U(R) = - \frac{2R}{R_K} + 2 \ln \frac{R}{R_K} \quad (39)$$

which is valid for $R \gg R_0$. Using this potential for the integral in equation (38) we get finally for the nucleation time

$$\tau_0 = \frac{R_K C(R_K)}{2} e^{-4/K} \left\{ {}_1F_1 \left(1, 1 + 4/K; 4/K \right) - 1 \right\} \quad (40)$$

At last we prove which function of R_K the normalization constant $C = C(R_K)$ is. Integrating equation (21) using the approximation (39) for $R \geq R_0$ assuming $4/K \neq \text{integer}$ we find

$$C = R_0 \left\{ \frac{R_K}{R_0} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(4/K)^n}{n!(n+1-4/K)} - \left(\frac{R_K}{R_0} \right)^{\frac{4}{K}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(4/K)^n}{n!(n+1-4/K)} \left(\frac{R_0}{R_K} \right)^n \right\} \quad (41)$$

Taking into account that R_0/R_K is a small value we easily see that $C(R_K)$ with increasing R_K will grow. From the derivative with respect to R_K we get the relation

$$C = \left(\frac{4}{K} \right)^{\frac{4}{K}-1} R_K \int_{\frac{4}{K} \frac{R_0}{R_K}}^{4/K} \frac{e^x}{x^{4/K}} dx \geq \frac{4}{K} e^{\frac{4}{K} \frac{R_0}{R_K}} \left(\frac{R_K}{R_0} \right)^{4/K} R_K^2 \quad (42)$$

since the derivative must be nonnegative.

Discussing the results we see that the value of the nucleation time is in many respects dependent on the size of the critical radius which involves all information on the chemical system. Using equation (8) we find that the nucleation time increases with the diffusion constant and with the difference of the stationary values, but decreases with the

chemical rate of the reaction φ (S). We mention that in our theory the factor of correlation k must be given by molecular considerations.

References

- 1) A. Nitzan, P. Ortoleva, J. Deutsch and J. Ross, J. chem. Phys. 61, 1056, (1974).
- 2) H. Metiu, K. Kitahara and J. Ross, J. chem. Phys. 64, 292 (1976); J. Ross, Ber. Bunsenges. 80, 1111 (1976).
- 3) F. Schlögl, Z. Physik, 253, 147 (1972).
- 4) A. C. Zettlemoyer "Nucleation", Marcel Dekker, New York (1969).
- 5) A. Nitzan, P. Ortoleva and J. Ross, Faraday Symposium 9-R. I. London Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena (1974).
- 6) G. Czajkowski, Acta Phys. Pol. A 51, 11, (1977); H. K. Janssen, Z. Phys. 270, 67, (1974).
- 7) R. L. Stratonovich "Topics in the Theory of Random Noise"; Gordon and Breach, New York, (1967).
- 8) S. Chandrasekhar, Rev. Mod. Phys., 15, 1, (1943); M. v. Smoluchowski, Ann. d. Physik, 48, 1103 (1915).

Prof. Dr. W. Ebeling and Dipl.-Phys. L. Schimansky-Geier
Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
Sektion Physik
DDR - 25 Rostock
Universitätsplatz 3

Dipl.-Phys. Chr. Ivanov
Sofia
Al. Stambolijski 45
V. R. Bulgarien

W. Ebeling, R. Feistel, M.A. Jimenez Montano

On the Theory of Stochastic Replication and
Evolution of Molecular Sequences.

Abstract

Following the hypothesis of M. Eigen the stochastic replication of molecular sequences is one of the basic processes in molecular biology. This paper is devoted to the formal analysis of the stochastic kinetics of replicating sequences and their evolutionary trees. For the microscopic description of systems consisting of sequences of molecules the metric space of sequences, the occupation number space and probability distributions in the latter are introduced. The complexity of a sequence is described by Kolmogorov's algorithmic entropy which is considered as a measure of the quantity of information contained in the sequence. The time evolution of sequence systems in the occupation number space is described by a dynamical semigroup corresponding to a master equation. The realizations of the stochastic process form an evolution tree which is analyzed by automata-theoretical methods. As an example a certain model of replicating sequences with 4 units is studied. As a criterion for evolutionary processes in sequence systems the increase of the mean Kolmogorov-complexity in the system is proposed.

1. Introduction

In the last twenty years we learned from molecular biology that the nucleic acid molecules in a living cell and especially the DNA molecules are the stable source of all the information which is necessary in order to guarantee the structure and function of living organism and especially for the synthesis of proteins. Using a physical analogy the living organism is so to say a laser pumped by the injection of a coded nucleic acid molecule (introduced into the egg at the beginning of its ontogenesis) and the steady input of energy-rich

molecules (the building stones of the organism). The DNA is a double stranded biopolymer consisting of 4 types of monomers say A, C, G, T.

The protein biopolymer consists of twenty units say $A_1, \dots, A_{20}$. Since the length of biopolymers is in the range of a few hundreds to a few billions the information content of biopolymer sequences is enormous since there are

$$N_{\lambda v} = \lambda^v$$

different possibilities. For example there are about 10^{600} possibilities for the sequences in a DNA molecule of length 1000. This is much more than the total number of molecules on earth which is much smaller than 10^{100} . Therefore it arises the question how coded sequences which represent the necessary information could arise spontaneously on the earth.

The hypothesis of Eigen is that this at least in principle could be explained by the stochastic kinetics of replicating sequences under certain selection strains which favour the formation of coded sequences¹⁾. Since the problem of the formation of sequences which are carriers of information is of fundamental importance for biology the theoretical analysis of stochastic sequence processes seems to be of interest. We want to study here only the quantitative aspects of the formation of coded sequences; as a measure of the quantity of information contained in a sequence we consider Kolmogorov's algorithmic entropy.

2. The microscopic description of sequence systems.

2.1 The metric space of sequences.

We are interested in physical systems which contain sequences as the molecular species.

Let be $\{A_1, \dots, A_\lambda\}$ the set of molecular or atomic units then a polymer molecule is a sequence of v units e.g.

$$A_2 - A_\lambda - A_3 - A_1 - \dots - A_7.$$

The molecular units are connected by valence bonds.

If we consider DNA i.e. $\lambda = 4$ the units are A (Adenin),

C (Cytosin), G (Guanin), T (Thymin) and some examples are

A - C - G, T - C - A - G, G - T - C - G - T - A - T.

Let $M_{\lambda \nu}$ be the set of all different sequences of length ν

$$M_{\lambda \nu} = \{z_1 z_2 \dots z_\nu \mid z_k \in \{A_1 A_2 \dots A_\lambda\}\}$$

and let

$$M_\lambda^m = M_{\lambda 1} \oplus M_{\lambda 2} \oplus \dots \oplus M_{\lambda m}$$

be the set of all different sequences of length $\nu \leq m$. The number of elements in the set M_λ^m is

$$S = N_\lambda^m = \sum_{\nu=0}^m \lambda^\nu = \frac{\lambda^{m+1} - 1}{\lambda - 1} \quad (1)$$

In general this is an enormous but finite number.

Evidently the set of all sequences of arbitrary length M_λ^∞ is infinite. The sequences can be counted in an arbitrary way e.g. if the units are A,B,C,D, we can choose the numbers using the following schema

1 = 0	:	Λ	(empty sequence)
1 = 1 - 4	:	A, B, C, D	
1 = 5 - 20	:	AA, AB, AC, AD, BA, BB, BC, BD	
	:	CA, CB, CC, CD, DA, DB, DC, DD	
1 = 21 - 44	:	AAA, AAB, AAC, AAD, ABA, ABB, ABC, ABD	
	:	ACA, ACB, ACC, ACD, ADA, ADB, ADC, ADD	
	:	BAA, BAB, BAC, BAD, BBA, BBB, BBC, BBD	

etc. This enumeration of sequences may be considered as a bijective map between sequences of λ molecular units and the nonnegative integers (which may be considered itself as sequences in a decimal code). The study of sequences of molecules can be closely related to the problems of coding in information theory^{2,3}). The molecular units $A_1 \dots A_\lambda$ correspond in the coding theory to the letters of a λ - alphabet. Any finite sequence of letters is called a word. Therefore a sequence of molecules may be called a molecular word (or simply a word). Due to the formal analogy between macromolecules and words in information channels many notations and

theorems from coding theory can be used here e.g. a sequence of $\mathcal{V}$ molecules will be called in the following a $\mathcal{V}$ -sequence ($\mathcal{V}$ -word). Further, the number of the elements A_α in the $\mathcal{V}$ -sequence i will be denoted by $N(A_\alpha | i_\mathcal{V})$ and an unit vector with nonnegative components $\Pi = (\Pi_1, \dots, \Pi_\lambda)$ will be called Π -sequence or a probability λ -vector if the following condition is satisfied²⁾

$$|q_\alpha(i_\mathcal{V}) - \Pi_\alpha| \leq 2 \left[\lambda (1 - \Pi_\alpha) \Pi_\alpha \mathcal{V}^{-1} \right]^{1/2}$$

$$q_\alpha(i_\mathcal{V}) = \frac{1}{\mathcal{V}} N(A_\alpha | i_\mathcal{V}); \quad \alpha = 1, 2, \dots, \lambda$$

This means that in the limit of long sequences the relative frequencies q_α of the units A_α converge to the elementary probabilities Π_α . For Π -sequences the Shannon-function

$$H(i) = - \sum_{\alpha=1}^{\lambda} q_\alpha \log q_\alpha \quad (2)$$

converges in the limit $\mathcal{V} \rightarrow \infty$ to the Shannon-entropy

$$H = - \sum_{\alpha=1}^{\lambda} \Pi_\alpha \log \Pi_\alpha.$$

A more general Shannon-function can be defined for sequences i with the length $\mathcal{V} = nr$ for a given $r = 1, 2, 3, \dots$, i.e. the considered sequence is composed of n words of length r ³⁾. Let the γ -th possible r -word ($\gamma = 1, \dots, \lambda^r$) occur in i N_γ^r times, so that

$$q_\gamma^r = \frac{N_\gamma^r}{n}; \quad \sum N_\gamma^r = n \quad \gamma = 1, \dots, \lambda^r$$

then we define

$$H_r(i) := - \sum_{\gamma=1}^{\lambda^r} q_\gamma^r \log q_\gamma^r \quad (2a)$$

In the case $r = 1$, $n = \mathcal{V}$ we come back to the Shannon-function considered above. The sequences we want to consider here are not necessarily of Π -type (or Π_r -type respectively). Therefore we need a more general entropy concept. In 1965 Kolmogorov⁴⁾ introduced a new entropy concept the so-called algorithmic entropy³⁻⁵⁾. The concept of algorithmic entropy

is of great importance for our investigation because it is connected with the possibility of a rigorous distinction between a sequence which is random and a sequence which is regular³⁻⁵). The general idea of Kolmogorov to define random sequences is that a sequence $i \in M_\lambda^m$ is random if there exists no shorter programme $j \in M_\lambda^m$ on any algorithm (machine) F representing i , i.e. $F(j) = i$. On the other hand any regular sequence has a shorter representation than itself, i.e. $F(j) = i, \ell(j) < \ell(i)$ the shortening being just responsible for the existing regularities. Instead of the concept of algorithms Kolmogorov uses the concept of partial recursive functions assuming that the class of all algorithmically computable functions is identical with the class $\mathcal{R}$ of all partial recursive functions. Remembering the existence of a bijective map between a word i and a nonnegative integer i , the algorithm F corresponds to a function $F(j) = i$ which is a map of the integers j to the integers i . Following Kolmogorov the complexity of a word $i \in M_\lambda^m$ with respect to the partial recursive function $F(j)$, $j \in M_\lambda^m$ is

$$K_F(i) = \begin{cases} \min \ell(j) : F(j) = i \\ \infty & \text{if } \forall j \in M_\lambda^m \quad F(j) \neq i \end{cases} \quad (3)$$

The theorem of Kolmogorov-Solomonov states that there exist (partial recursive) functions $F_0(i)$ called optimum, such that

$$\forall F \in \mathcal{R}, \forall i \in M_\lambda^m : K_{F_0}(i) \leq K_F(i) + C$$

where the constant C depends on F_0 and F but is independent of i . The complexity of a word with respect to that fixed optimum is called the complexity of i and is denoted by $K(i)$. According to a theorem of Kolmogorov an upper bound of the complexity of a sequence i is given by its length i.e.

$$K(i) \leq (\ell(i) + C) \quad (4)$$

where C is a constant independent of i and a lower bound is given by

$$m(i) = \min_{j \geq i} K(j) \leq K(i) \quad (5)$$

The relation between the Kolmogorov-entropy $K(i)$ and the Shannon-entropies $H_T(i)$ defined by eqs.(2a) for special sequences of length $\varphi = n\tau$ described above is given by the theorem⁵⁾

$$K(i) \leq (n H_T(i) + C_T \ln n + C) \quad (6)$$

Therefore the Shannon-entropies appear as coefficients in the linear part of $K(i)$ with respect to n . We note that the concepts and theorems of Kolmogorov are originally proved only for the case of binary alphabets⁵⁾, here we have generalized them to any λ - alphabet assuming that the main lines of the proofs remain valid.

The concept of algorithmic entropy is an essential generalization of the Shannon-entropy. Intuitively it is clear that $K(i)$ may be considered as a measure of the quantity of information contained in the sequence i . Since $K(i)$ is given only up to a constant its absolute value is without significance but it enables us to introduce an order between sequences. Therefore we can decide now the question whether a transition from one sequence to another (e.g. by mutation) increases or decreases the quantity of information. This is of great importance for the investigation of the evolution of sequences.

Another concept coming from a coding theory which is very useful for the study of molecular sequences is the concept of metric spaces. The general problem of metrics on sets, patterns and coded sequences in the natural sciences was first investigated by Beyer, Stein, Smith and Ulam⁶⁾ and then by many authors⁷⁾. It was pointed out that the problem is to find an appropriate defined distance between sequences. Of course there is no unique mathematically defined metric. A useful metric for φ - sequences i.e. for the set $M_{\lambda\varphi}$ was suggested in 1950 by Hamming for coding problems⁸⁾. The Hamming distance is defined by

$$d(i, j) = \sum_{k=1}^{\varphi} (1 - \delta_{z_k^i z_k^j}) \quad (7)$$

where the index k denotes the position of the element.

The Hamming distance between two molecular sequences is the number of events required to convert one sequence into the other e.g. for

$$i = \underline{A} \underline{D} \underline{C} \underline{A} \underline{B} \underline{C} \quad , \quad j = \underline{A} \underline{B} \underline{C} \underline{B} \underline{B} \underline{C}$$

we find the distance $d(i,j) = 2$.

The Hamming distance defines a proper metric. Now we shall generalize the Hamming metric to the set M_λ^m . We propose the distance

$$d(i,j) = \text{Min}_\ell \left\{ \sum_{k=-\infty}^{+\infty} (1 - \delta_{z^i_k, z^j_{k+\ell}}) \right\} \quad (8)$$

It can be shown that this distance possesses the necessary properties

$$\begin{aligned} d(i,j) &> 0 && \text{for } i \neq j \\ d(i,j) &= 0 && \text{only for } i = j \\ d(i,j) &= d(j,i) && \text{for all } i \text{ and } j \end{aligned} \quad (9)$$

$$d(i,j) \leq [d(i,k) + d(j,k)] \text{ for all } i, j \text{ and } k$$

The procedure is in fact to add zeros to the shorter sequence up to the length of j , apply the Hamming procedure and ask for the minimum with respect to all possibilities, e.g. for

$$i = \underline{D} \underline{A} \underline{C} \underline{B} \quad , \quad j = \underline{B} \underline{D} \underline{A} \underline{D} \underline{B} \underline{B}$$

we have to count the minimal number of noncoincidences

$$\begin{array}{lll} \underline{D} \underline{A} \underline{C} \underline{B} \underline{O} \underline{O} & \underline{O} \underline{D} \underline{A} \underline{C} \underline{B} \underline{O} & \underline{O} \underline{O} \underline{D} \underline{A} \underline{C} \underline{B} \\ \underline{B} \underline{D} \underline{A} \underline{D} \underline{B} \underline{B} & \underline{B} \underline{D} \underline{A} \underline{D} \underline{B} \underline{B} & \underline{B} \underline{D} \underline{A} \underline{D} \underline{B} \underline{B} \end{array}$$

For our example we find therefore

$$d(i,j) = 3.$$

We note that an equivalent metric was proposed by Sellers ⁷⁾ and Sankoff ⁷⁾.

2.2 The occupation number space and the state space.

Now we consider a physical system of sequences in a volume V with uniform spatial distribution. We assume that the possible outcome of an microscopic observation is a set of integers

$$N_1, N_2, \dots, N_S$$

where N_1 denotes the number of sequences of the kind 1 in the system. Evidently

$$N = N_1 + N_2 + \dots + N_S$$

is the total number of particles in the system. Since in physical systems

$$N \approx 10^{23}; \quad S \approx \lambda^m = 10^m \log \lambda$$

We have in general $S \gg N$. This is a peculiarity of our system which is the reason for some rather unusual properties. We note that in statistical mechanics usually is assumed that the number of species S is very small in comparison with the number of particles. Here we are in a quite another situation. From the condition $N \ll S$ follows that most of the particle numbers N_i will be zero.

Now we introduce the sample space of our problem as the set of occupation numbers (nonnegative integers)

$$\Omega := \{N_1, N_2, \dots, N_S \mid N_i = 0, 1, 2, \dots\}$$

A graphical representation of the occupation number space is given in Fig.1. The possible microscopic states correspond to a lattice of points. Each point represents the possible result of a hypothetical observation.

Now we define as the state of our system at the time t a probability distribution in the occupation number space

$$P(N_1, N_2, \dots, N_S, t) \quad (10)$$

A rigorous formulation can be given in the framework of the Banach space formalism. Following e.g. Jimenez Montano⁹⁾ we define the real Banach space $X = \ell^1(\Omega)$ of summable sequences of functions on Ω

$$f := \{ f(\{N_1\}), \{N_1\} \in \Omega \}$$

$$\|f\| = \sum_{\{N\}} |f(\{N\})| < \infty \quad (11)$$

The positive cone X_+ of X is the set of all semi-positive definite elements of $\ell'(\Omega)$

$$X_+ := \{ f \in X \mid f(\{N_1\}) \geq 0, \{N_1\} \in \Omega \} \quad (12)$$

Now we introduce the weight of f by the map

$$\text{Tr } f : \ell'(\Omega) \rightarrow \mathbb{R}$$

which is defined by

$$\text{Tr } f := \sum_{\{N_1\} \in \Omega} f(\{N_1\}) \quad (13)$$

We remark that the weight introduced here is not a proper trace. Now we come to the following

Definition: The state of a molecular sequence system is any vector $P(\{N_1\}) \in X_+$ such that $\text{Tr } P = 1$

The set of all states

$$\{ P \in X_+ \mid \text{Tr } P = 1 \}$$

is our state space.

3. Stochastic processes and Master equations.

3.1 General master equations.

Now we consider the dynamics of our system. Since the occupation number space is a discrete space, the dynamics will be necessarily stochastic. Therefore we start from the assumption that there exist a closed and causal description in the stochastic picture, that means for given $P(\{N_1\}, 0)$ the probability distribution $P(\{N_1\}, t)$ can be calculated for any $t > 0$ in a unique way.

$$P(\{N_1\}, 0) \longrightarrow P(\{N_1\}, t).$$

It will be assumed that the time evolution represents a stationary Markov process which is generated by the Master equation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{N_i\}, t) = \sum_{\{N_i'\}} \left[W(\{N_i\} | \{N_i'\}) P(\{N_i'\}, t) - W(\{N_i'\} | \{N_i\}) P(\{N_i\}, t) \right] \quad (14)$$

where $W(\{N_i\} | \{N_i'\})$ denotes the probability for the transition $\{N_i'\} \rightarrow \{N_i\}$ per unit time. Defining diagonal matrix elements by

$$W(\{N_i\} | \{N_i\}) = - \sum_{\{N_i'\}} W(\{N_i\} | \{N_i'\})$$

one finds the equivalent representation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\{N_i\}, t) = \sum_{\{N_i'\}} W(\{N_i\} | \{N_i'\}) P(\{N_i'\}, t) \quad (15)$$

or in matrix notation

$$\frac{\partial}{\partial t} P = W P \quad (16)$$

A more rigorous formulation in terms of the semigroup formalism ¹⁰⁾ can be given in the following way which is the analogue of the formalism for usual chemical systems ⁹⁾.

We define a dynamical semigroup of the sequence system

$$T := \{T_t; t \geq 0\}$$

by the conditions

- | | | |
|---|------------------------------------|------|
| 1) $T_t(X_+) \subseteq X_+$ | for each $t \geq 0$ | |
| 2) $\ T_t f\ = \ f\ $ | for all $f \in X_+$ and $t \geq 0$ | |
| 3) $T_t T_s = T_{t+s}$ | for all $t, s \geq 0$ | |
| 4) $s\text{-}\lim_{t \downarrow 0} T_t f = f$ | for all $f \in X$ | (18) |

The four conditions can be formulated with a few modifications also in the whole space X and it can be shown that the dynamical semigroup is a strongly continuous one-parameter contracting semigroup of weight preserving bounded linear operators on X .

Applying now the Hille-Yosida theorem to T we infer that there exists a linear operator W on X called the generator of T , whose domain $D(W)$ is dense in X such that

$$\frac{d}{dt}(T_t f) = W(T_t f) \quad (19)$$

where

$$Wf = s\text{-}\lim_{\tau \downarrow 0} \frac{1}{\tau} (T_\tau - \mathbb{1}) f$$

If the initial vector is one state $f = P_0$ and moreover writing $P(t) := T_t P$ we get the Master equation

$$\frac{d}{dt} P(t) = WP(t) \quad ; \quad t \geq 0 \quad (20)$$

with the initial condition $P(0) = P_0$.

Therefore we arrive to the conclusion that the time evolution of our sequence system which was described by a probability vector in the positive cone of a Banach space $P(t) \in X_+$ is given by a dynamical semigroup.

3.2 Stochastic one-step processes with constant overall number.

As an application of the general formalism we want to discuss a model which is a stochastic counterpart of Eigens famous model for the prebiotic evolution of biopolymers. According to Eigen we restrict ourselves to a surface in the occupation number space

$$N_1 + N_2 + \dots + N_s = N = \text{const} \quad (21)$$

This condition plays the role of a selection strain since under the condition of constant overall number any competition process will give final states with only one or a few

dominating species (sequences). We consider now a stochastic one-step process with the following transition probabilities¹¹⁾

$$W(N_1 \dots N_i + 1 \dots N_l - 1 \dots N_s \mid N_1 \dots N_i \dots N_l \dots N_s) \\ = A_{il} N_i + B_{il} N_i N_l \quad (22)$$

where i and l are arbitrary

$$1 \leq i \leq S; \quad 1 \leq l \leq S; \quad i \neq l$$

All other transition probabilities are assumed to be zero. The first contribution to the transition probability (22) which is of first order with respect to the particle number describes "mutation" effects i.e. one sequence is changed into another. We shall assume that per elementary "mutation" only one molecular unit may be either changed or added at the left hand side or at the right hand side of the sequence. This assumption can be expressed e.g. by the "ansatz"

$$A_{il} = C \delta_{il} + A_1 \delta_{1d(il)} \quad (23)$$

Here the first term describes an unspecific destruction of sequences proportional to their length. The second term in eq.(23) describes mutations where $\delta_{\alpha\beta}$ is the Kronecker symbol and $d(il)$ is the metric distance of the sequences i and l , i.e. transitions by mutations are possible only between sequences with the metric distance equal to one.

The second contribution to the transition probability (22) which is of second order with respect to particle numbers describes a kind of autocatalytic effect since the transition depends on the starting and on the final state. We consider two limiting cases

$$B_{il} = \frac{1}{N} E_i; \quad \text{i.e.} \quad \sum_i B_{il} N_i N_l = E_i N_l; \quad \sum_l B_{il} N_i N_l = \langle E \rangle N_i \quad (24)$$

and the opposite case

$$B_{il} = \frac{1}{N} R_l; \quad \text{i.e.} \quad \sum_l B_{il} N_i N_l = \langle R \rangle N_i; \quad \sum_i B_{il} N_i N_l = R_l N_l \quad (25)$$

where

$$\langle E \rangle = \frac{1}{N} \sum_i E_i N_i ; \quad \langle R \rangle = \frac{1}{N} \sum_i R_i N_i \quad (26)$$

The first case describes a specific autocatalytic growth and an unspecific first order decay and the second one an unspecific growth and a specific decay. Therefore in both cases we have the competition of one pumping process and one loss process. Here we shall concentrate our efforts to the study of competition processes of the Eigen type given by eq.(24). The second case defined by eq.(25) which is in some sense complementary to the first may be of interest for the study of economic processes as was shown elsewhere ^{12,13}). Introducing the transition probabilities (22) into the general master equation (14) one finds the following Master equation for Eigen processes

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} P(N_1 \dots N_S t) \\ &= \sum_{i,l} \left\{ B_{il}(N_i-1)(N_l+1) P(\dots N_i-1 \dots N_l+1 \dots) - B_{il} N_i N_l P(\dots N_i \dots N_l \dots) \right\} \\ &+ \sum_{i,l} \left\{ A_{il}(N_l+1) P(\dots N_l-1 \dots N_i+1 \dots) - A_{il} N_l P(\dots N_l \dots N_i \dots) \right\} \end{aligned} \quad (27)$$

Evidently this is a very complicated stochastic process and it cannot be expected to find rigorous solutions. Nevertheless in the case $B_{il} = 0$; $i, l = 1, 2, \dots, S$ i.e. there is no pumping at all, an exact solution can be derived using the method of generating functions developed by Saito ¹⁴). In order to sketch the method we define the matrix

$$A = \begin{cases} A_{ij} & \text{if } i \neq j \\ A_{ii} = - \sum_{j \neq i} A_{ij} & \end{cases} \quad (28)$$

Assume that the matrix A has nondegenerate eigenvalues $a_i (i=1, \dots, S)$ and the corresponding eigenvectors are T_{ki} . By virtue of (28) one eigenvalue (say a_1) is zero and T_{k1} is the

corresponding eigenvector. Using the a_1 and T_{k1} the generating function can be found following Saito¹⁴. From this all moments can be calculated and one finds also for the limit of infinite time the unique stationary distribution

Unfortunately in our case of evolving sequences the matrix A is very complicated and is of a very high rank that an explicit calculation of the eigenvalues and eigenvectors seems to be an hopeless problem which can be solved at best approximately.

4. Analysis of Evolution Processes

4.1 Automata-theoretical formulation.

The real process of sequence evolution is characterized by an alternative action of mutation and selection. First the effect of mutations will be investigated. We consider the elements of the set of sequences M_λ^m as states which may be represented by points in the metric space of sequences

$$S = \{S_1, S_2, \dots, S_S\}; S_1 = \{1 \mid 1 \in M_\lambda^m\}$$

The set of mutations will be denoted by

$$\Sigma = \{\sigma_{kl} \mid k = 1, \dots, m; l = 0, 1, \dots, \lambda\}$$

and the corresponding set of mappings of S into itself by M . A mutation σ_{kl} of a given sequence $1 = \{z_1 \dots z_q\}$ is given by the following prescription:

- (i) Add $(m - q)$ zero elements to the right in order to get an m - sequence

$$\{z_1 z_2 \dots z_q z_{q+1} \dots z_m\}$$

where

$$z_{q+1} = A_0, \dots, z_m = A_0$$

- (ii) Replace in position k the element z_k by A_1 and get

$$\begin{array}{ccccccc} \{ & z_1 & \dots & A_1 & \dots & z_m & \} \\ & \uparrow & & \uparrow & & \uparrow & \\ & 1 & & k & & m & \end{array}$$

(iii) Construct the sequence

$$\left\{ \underset{\substack{\uparrow \\ 1}}{z_m} \underset{\substack{\uparrow \\ 2}}{z_1} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ k+1}}{A_1} \dots \underset{\substack{\uparrow \\ m}}{z_{m-1}} \right\}$$

(iv) Omit all the zero elements A_0 and all elements A which stand right from a gap which created by the omitting of A_0 somewhere in the middle of a sequence.

A few examples are

$$\tilde{G}_{31} \{B A B D A\} = \{B A A_1 D A\}$$

$$\tilde{G}_{61} \{B A B D A\} = \{B A B D A A_1\}$$

$$\tilde{G}_{m1} \{B A B D A\} = \{A_1 B A B D A\}$$

$$\tilde{G}_{40} \{B A B D A\} = \{B A B\}$$

Another representation of the mapping is given by the following table

$\tilde{G}_{kl} \{1\}$	$i = \{z_1 \dots z_k \dots z_q\}$
$1 \neq 0; \quad k = 1, \dots, q$	$\{z_1 \dots A_1 \dots z_q\}$
$1 \neq 0; \quad k = q + 1$	$\{z_1 \dots z_k \dots z_q A_1\}$
$1 \neq 0; \quad k = m$	$\{A_1 z_1 \dots z_k \dots z_q\}$
$1 \neq 0; \quad k = q + 2, \dots, m-1$	$\{z_1 \dots z_k \dots z_q\}$
$1 = 0; \quad k = q + 1, \dots, m$	$\{z_1 \dots z_k \dots z_q\}$
$1 = 0; \quad k = 1, \dots, q$	$\{z_1 \dots z_{k-1}\}$

An alternative representation of the mutations is given by a directed graph. The vertices of the graph represent the sequences i and the mutations correspond to the arrows connecting the sequences. (Fig. 2)

From the point of view of automata theory^{15,16)} the triple (S, Σ, M) may be considered as a semi-automaton. Any sequence

of inputs, which may be called a word e.g.

$$\sigma_{ab} \sigma_{cd} \dots \sigma_{rs}$$

defines a mutation pathway. The set of all possible mutation pathways which start from a given initial state i_0 forms a mutation tree.

In many cases it is useful to study only positive mutations which lead to higher values of the selection value. We define the semi-automaton (S, Σ, M^+) by the mappings σ_{kl}^+ with

$$\sigma_{kl}^+ \{i\} = \begin{cases} \{i\} & \text{if } E(\{i\}) > E(\sigma_{kl} \{i\}) \\ \sigma_{kl} \{i\} & \text{elsewhere} \end{cases}$$

This prescription means that the mutation σ_{kl} is not accepted if the selection value of the new sequence is lower than the selection value of the old sequence. The set of all accepted mutation pathways, in the sense defined above, which start from a given initial state i_0 defines an evolution tree. It is easy to see that an evolution tree is a sub-tree of the corresponding mutation tree.

One of the most important problems in sequence kinetics is the question whether a well-defined subset of sequences F (e.g. sequences with high selective values) can be reached from another initial subset S_0 . In the automata-theoretical formulation the problem is whether there exist words connecting S_0 with F . The sets

$$(S, \Sigma, M, S_0, F) \text{ or } (S, \Sigma, M^+, S_0, F)$$

respectively define automata in the sense of automata theory (Rabin-Scott-Automata).

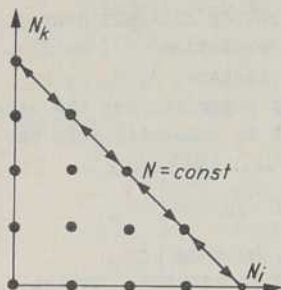


Fig.1 The occupation number spaces of sequences
(Here with $N_k = 5$)

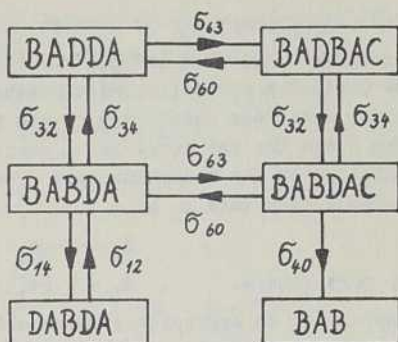


Fig.2 Graph representation of the mutation semi-automaton

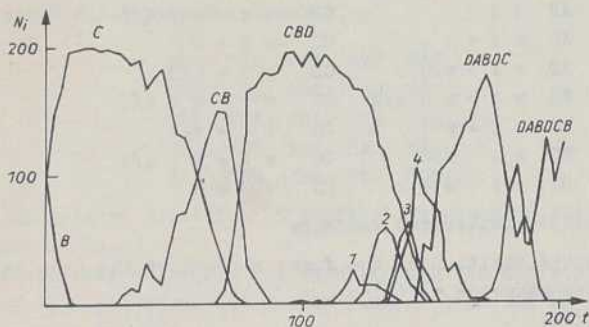


Fig.3: Numerical realization of an stochastic process.

4.2 Examples.

In order to give an example for these rather abstract concepts we discuss a special model of sequence evolution¹⁷⁾¹¹⁾. We consider sequences consisting of the four letters, A, B, C, D. The basis for the model is an arbitrary algorithm for the calculation of the value function w_1 which is connected with the reproduction rate E_1 by

$$E_1 = \ln w_1$$

or more general $E_1 = g(w_1)$

where g is an appropriate monotoneously increasing function. The algorithm works in the following way: The element on position 1 of the sequence gets the value $w = 1, 2, 3, 4$ if there is A, B, C or D. Then all doublets are valued after table 1.

Table 1 Algorithm of the value function

AA	$w := w$	CA	$w := w/3$
AB	$w := w$	CB	$w := w + q/3$
AC	$w := w + 1$	CC	$w := w$
AD	$w := w/q$	CD	$w := w/3$
BA	$w := w + q/2$	DA	$w := w + 4/q$
BB	$w := w$	DB	$w := w/4$
BC	$w := w/2$	DC	$w := w + q/4$
BD	$w := w + 2$	DD	$w := w$

For q we will consider two variants

- (1) q is the position of the first element of the doublet in the sequence 17), 11)

Example:

$$w^I\{\text{DAC}\} = (4 + 4 + 1) = 9$$

$$w^I\{\text{DACBA}\} = (4 + 4 + 1 + 1 + 2) = 12$$

$$w^I\{\text{BDADBBA}\} = (2+2+\frac{4}{2}) \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{4} \cdot 1 + \frac{6}{2} = 3,5$$

(11) $q = p$ where p is the position of the first doublet element if p is a prime number and $q = 2$ elsewhere e.q.

$$p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$$

$$q = 1, 2, 3, 2, 5, 2, 7, 2$$

Example:

$$w^{II} \{DAC\} = 4 + 4 + 1 = 9$$

$$w^{II} \{DACBA\} = 4 + 4 + 1 + 1 + 1 = 11$$

$$w^{II} \{BDADBBA\} = (2 + 2 + \frac{4}{2}) \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{4} \cdot 1 + \frac{1}{2} = 1$$

Combining the algorithm for the value function with the prescription for the mutations discussed above we get a typical selection game in the sense discussed by Eigen and Winkler¹⁸⁾.

We start e.g. with the sequence D and consider the evolution of our system. For the first value concept corresponding to w^I the evolution becomes cyclic for length greater than 9. Typical final structures are e.g.

DAC	BAC	BAC	BAC	BAC	
DAB	DAC	BAC	BAC	BAC	
BDA	CBA	CBA	CBA	CBA	
DAC	BDC	BAC	BAC	BAC	
BDA	CBD	CBA	CBA	CBA	

An example of an evolution process corresponding to w^I is shown in Fig.3

The stochastic process was simulated on the digital computer BESM-6; Fig.3 shows one realization, others may be found elsewhere¹⁷⁾¹¹⁾.

As a third variant for the choice of the value function we propose the Kolmogorov complexity

$$w_1^{III} = K(i)$$

This value function seems to be the most realistic between our examples since $K(i)$ can be considered as a measure of

the quantity of information contained in a sequence. On the other hand it seems to be reasonable to assume that a higher selection value is connected with a higher information constant in the evolution game. Unfortunately the calculation of $K(1)$ is connected with certain difficulties therefore we cannot present here a corresponding evolution tree.

Another more simple computer model for the evolution of sequences was given by Försterling, Kuhn and Tews¹⁹⁾. These authors use a prescribed ideal sequence and calculate a kind of value function by counting the number of noncoincidences of the evolving sequences to the ideal given sequence. In other words they use the concept of the metric distance of sequences for the definition of a value function. In a later paper Kuhn uses the concepts gain of information and complexity for the definition of the selective value of a sequence.²⁰⁾ Furtheron Richter²¹⁾ developed a stochastic selection game using the mutation rates at the source of selective diversity. Furtheron we mention the selection games developed by Schuster²²⁾ who developed further the concepts of Eigen¹⁾.

4.3 Discussion

We shall study first the examples of evolution trees presented above. The consideration of the example represented in Fig.3 shows how the probability distribution is drifting in the course of time through the space of sequences. At a given time we observe a characteristic maximum of the probability distribution for one of the sequences. After a certain time which depends on the mutation rate (here about three mutation per unit time) the maximum of the probability moves to another more favourable sequence. The selection of certain sequences is due to their relative high reproduction rate and to the selection pressure given by the condition of constant overall number eq.(21). Whenever a system with the value functions w^I reaches a sequence with the tail CBA the further evolution is restricted to an addition of more CBA-groups to the right. Another situation is obtained if the

value function w^{II} is used; now no periodicity in the formation of sequences is observed and there appears a practically inexhaustive set of favourable sequences. In our opinion this aspect of qualitative irreducibility or inexhaustibility is very important for any proper evolution process. The only existing well-defined mathematical quantity for the description of this property seems to be the Kolmogorov complexity $K(i)$. Therefore we propose as a necessary condition for processes creating information in molecular sequences the increase of the mean complexity of the system

$$\frac{d}{dt} \bar{K} \geq 0$$

$$\bar{K} = \sum_{\{N_1\}} \left(\sum_i N_1 K(i) \right) P(\{N_1\}, t)$$

Of course this condition is not sufficient since the qualitative aspects of the information contained in the sequences plays an essential role in any real evolution process.

Another point of view is the question whether the value concept can be introduced for single sequences in general¹³⁾²⁴⁾. In biological systems e.g. the existence of certain sequences (say animal DNA) requests the existence of other sequences (say plant DNA) with respect to the food production. Then more complex dynamics have to be coupled with sequence kinetics, e.g. predator-prey relations, and we have to investigate the interaction of groups of coexisting species in a reducible system²⁴⁾²⁵⁾.

A further aspect of sequence evolution is the influence of genetic recombination²⁶⁾²⁷⁾ which enables the system to cross "selective valleys".

Another point which is of importance is the multistability of the evolution process. For many sequences there exist more than one favourable mutations; therefore it results a branching process described by an evolution tree with more and more branches. For the study of the evolution process we need

a detailed knowledge of all the possible pathways, their bifurcation and their corresponding probability densities. In agreement with Landauer²³⁾ we may conclude that in multistable systems of this sort the study of evolution processes must include the detailed kinetics of all the pathways between the states and the fluctuations along these. Clearly we did not attempt here, to describe the evolution of a realistic system of living beings. The main purpose was instead similar as in related work of Försterling, Kuhn and Tews¹⁹⁾, Schuster²²⁾, Richter²¹⁾ and other workers to present mathematical models which are in relation to Eigens theory of selforganization.

References

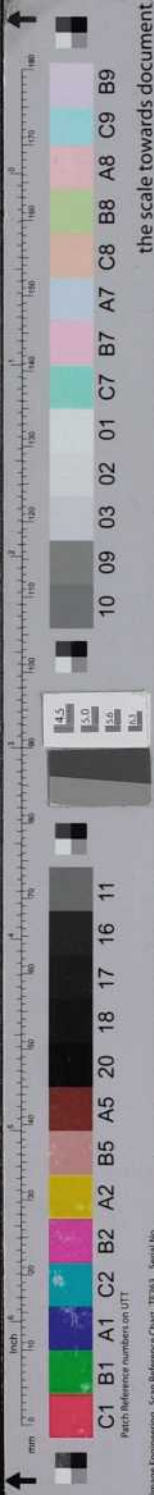
- 1) M. Eigen, Naturwiss. 58, 465 (1971)
- 2) J. Wolfowitz, Coding theorems of information theory, Berlin 1964
- 3) R. Ingarden, Information theory and thermodynamics. Preprint 270. N. Copernicus Univ. Torun 1974
- 4) A.N. Kolmogorov, Probl. Peredachi Inform. 1, 3 (1965);
IEEE Trans. Inform. Theory IT-14, 662 (1968)
- 5) A.K. Zvonkin, L.A. Levin, Usp. Mat. Nauk 25, 85 (1970)
- 6) W.A. Beyer, M.L. Stein, T.F. Smith, S.M. Ulam, Math. Biosci., 19,
9 (1974)
- 7) M.S. Waterman, T.F. Smith, W.A. Beyer, Adv. Math. 20, 367 (1976)
P.H. Sellers, J. Comb. Theory 16, 253 (1974)
D. Sankoff, SIAM J. Appl. Math. 28, 35 (1975)
- 8) R.W. Hamming, Bell System Techn. J. 26, 147 (1950)
- 9) M.A. Jimenez Montano, Thesis N. Copernicus Univ. Torun 1975
- 10) R. Ingarden, A. Kossakowski, Ann. Phys. N.Y. (1975)
- 11) W. Ebeling, R. Feistel, Ann. Phys. (Leipzig) 33 (1976) in press
- 12) W. Ebeling, R. Feistel, Wiss. Z. Humboldt-Univ. Berlin 25, 25
(1976)
- 13) R. Feistel, W. Ebeling, Wiss. Z. W. Pieck-Univ. Rostock, 25, 507,
(1976)
- 14) N. Saito, J. Chem. Phys. 61, 3644 (1974)
- 15) A. Ginzburg, Algebraic Theory of Automata, New York 1968
- 16) F. Geocseg, I. Peak, Algebraic Theory of Automata, Budapest
1972

- 17) W.Ebeling,R.Feistel, studia biophysica (Berlin)46,183
(1974);
Proc.IUPAP Conf.on Stat.Phys.,p.197,Budapest,
(1975)
- 18) M.Eigen,R.Winkler, Das Spiel, München/Zürich 1975
- 19) H.D.Försterling,H.Kuhn,K.H.Tews,Angew.Chem.84,862(1972)
- 20) H.Kuhn, Ber.Bunsenges.physik.Chem.80,1209 (1976)
- 21) P.H.Richter, Bull.Math.Biol.37,193(1975)
- 22) P. Schuster, Chemie i.u.Zeit 6,1 (1972)
- 23) R.Landsauer, Ber.Bunsenges.phys.Chem.80 (1976) in press
- 24) R.Feistel, R.Sändig, Wiss.Z.W.-Pieck-Univ.Rostock in press
- 25) W. Ebeling,R.Feistel, Z.phys.Chem.(Leipzig)257,703(1976)
- 26) I.Rechenberg " Evolutionsstrategie - Optimierung techni-
scher Systeme nach Prinzipien der biologischen Evolu-
tion" Stuttgart 1973
- 27) R. Feistel, Wiss.Z.W.-Pieck-Univ.Rostock in press.

Prof.Dr.W. Ebeling and Dr.R.Feistel
 Wilhelm-Pieck-Universität Rostock
 Sektion Physik
 DDR - 25 Rostock
 Universitätsplatz 3

Dr.M.A.Jimenez-Montano
 University of Veracruz
 Mexico, Veracruz

Anmerkungen



the scale towards document

liegen.

n dieser Stelle auf folgenden Aspekt der von
agenen Anwendung der Katastrophentheorie auf die
n des lokalen Verhaltens der Wahrscheinlichkeits-
sen. Ein Grundgedanke der Thomschen Theorie be-
die Dynamik des betrachteten Systems mit Hilfe
V über $R = X \times C$ zu charakterisieren. Abgeleitet
e Fläche M aller Extrema der Fläche V. Diese
schen V und M ist die Grundlage der Anwendung
henthentheorie, die sich mit einem Spezialfall des
Stabilität differenzierbarer Abbildungen befaßt,
isolierten Singularität einer Potentialfunktion
bindung zum betrachteten System herzustellen,
lich als Fläche der stationären Zustände des
systems interpretiert. Doch dazu ist notwendig,
ische System ein Gradientensystem ist.

≥ 2 stellt diese Forderung eine wesentliche Ein-
r Anwendbarkeit des Thomschen Konzepts dar, denn
kannt, daß die überwiegende Zahl der in den
haften untersuchten dynamischen Systeme nicht
typ ist.

der Katastrophentheorie auf die topologische
a der Wahrscheinlichkeitsfläche P^0 anstelle von V
rung der Fläche der wahrscheinlichsten Zustände
hat den Vorteil, daß die Existenz eines P^0 für
zur Diskussion stehenden dynamischen Systeme
ist (vgl. H-Theorem¹⁴), (18)). P^0 und M' , die
rscheinlichsten Zustände, stehen zueinander im
elverhältnis, wie V und M. Das Thomsche Konzept
dbar, doch im Unterschied zum deterministischen
die Verknüpfung mit dem dynamischen System über

der Schlußfolgerung, daß in jedem System, dessen
keitsverteilung für große t gegen P^0 strebt, und
cht mehr als 4 äußeren Parameters kontrolliert
tastrophen in der Struktur der Wahrscheinlich-
g P^0 auftreten können, unabhängig von der