
Albert–Ludwigs–Universität Freiburg
Fakultät für Physik

**Die Beschreibung von
Reaktions–Diffusions–
Prozessen
durch Mastergleichungen**

Über den Einfluß innerer Fluktuationen auf die
Ausbreitung einer Reaktionsfront

Diplomarbeit, im Februar 1994
vorgelegt von

Wolfgang Huber

aus Bad Säckingen

Im Rahmen dieser Diplomarbeit entstand der Artikel „Fluctuation effects on wave propagation in a reaction–diffusion–process“, H. P. Breuer, W. Huber, F. Petruccione. Er wurde im Februar 1994 von der Zeitschrift *Physica D* zur Publikation akzeptiert.

Inhalt

Einführung	5
Kapitel 1 Reaktionsfronten	11
1.1 Ratengleichungen	11
1.1.1 Die allgemeine Form	13
1.1.2 Die Fishergleichung	13
1.2 Frontlösungen der Fishergleichung	15
1.2.1 Die Frontgeschwindigkeit	15
1.2.2 Zu welchen Geschwindigkeiten gibt es Frontlösungen? . .	17
1.2.3 Der Einfluß der Anfangsbedingungen	18
1.3 Die Stabilität der Reaktionsfrontlösungen	19
1.3.1 Formstabilität	20
1.3.2 Lineare Stabilitätsanalyse für die Reaktionsfront	21
1.4 Beispiele	23
1.4.1 Die Ausbreitung eines vorteilhaften Gens	23
1.4.2 Verdrängung der Jäger und Sammler	23
Kapitel 2 Die chemische Mastergleichung	25
2.1 Erzeugungs- und Vernichtungs-Prozeß	27
2.2 Fundamentale Annahmen	29
2.3 Mittelung über die mikroskopischen Variablen	30
2.3.1 Grundsätzliches zur Mittelung	30
2.3.2 Ein einfaches Reaktionsmodell	31
2.4 Formulierung der chemischen Mastergleichung	35
2.5 Die Teilchen-Diffusion als Random Walk	38
Kapitel 3 Momentengleichungen	42
3.1 Allgemeine Eigenschaften der Mastergleichung	43
3.1.1 Die mathematischen Begriffe	43
3.1.2 Der lineare Mastergleichungsoperator \mathcal{A}	45
3.1.3 Symmetrien und Erhaltungsgrößen	46
3.2 Gleichungen für die Momente	47
3.2.1 Sechs Regeln zum Rechnen mit Momentengleichungen . .	48
3.2.2 Die Gleichungen für die ersten Momente	49
3.2.3 Die diskrete und die kontinuierliche Fishergleichung und die Frontbreite	50

3.2.4	Die Gesamtteilchenzahl und die Frontgeschwindigkeit . . .	51
3.3	Simulationen	52
3.3.1	Der Algorithmus	52
3.3.2	Bemerkungen zu Simulationsprogrammen	54
3.3.3	Simulationsergebnisse: Frontgeschwindigkeit	56
Kapitel 4	Die Ω-Entwicklung	65
4.1	Die Ω -Entwicklung	65
4.1.1	Die Bedeutung des Parameters Ω	66
4.1.2	Durchführung	67
4.1.3	Die makroskopische Gleichung	69
4.1.4	Höhere Ordnungen: Die Fluktuationen	70
4.1.5	Die Konkurrenz von Rauschquelle und Dämpfungsterm	71
4.1.6	Fragestellungen für weitere Simulationen	73
4.2	Weitere Simulationen	75
4.2.1	Die Varianz der Frontposition	75
4.2.2	Ornstein-Uhlenbeck-Prozeß	80
Kapitel 5	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	84

Einführung

Reaktions–Diffusions–Systeme

Reaktions–Diffusions–Systeme sind Beispiele für dissipative, komplexe Systeme. Ihre Dynamik hat viele Freiheitsgrade und entwickelt sich nicht-linear. Beispiele für Reaktions–Diffusions–Prozesse findet man unter anderem in der Chemie, Biologie und Populationsdynamik. Man betrachtet dabei immer eine Anzahl von Molekülen, Lebewesen oder Individuen, die sich innerhalb eines bestimmten Reaktionsgefäßes oder Gebietes bewegen, also diffundieren, und dabei miteinander reagieren können. Um konkret zu sein, orientieren sich viele Begriffsbildungen und die vorgestellte Theorie in dieser Arbeit an chemischen Reaktions–Diffusions–Systemen von Molekülen in wässriger Lösung oder dichter Gasphase. Die Übertragung auf biologische, populationsdynamische oder andere Anwendungen ist in den meisten Fällen aber offensichtlich.

Reaktions–Diffusions–Prozesse charakterisieren sich wie folgt: Die Teilchen lassen sich in Sorten einteilen, und die Teilchen einer Sorte verhalten sich im Rahmen der Beschreibung des Reaktions–Diffusions–Prozesses gleich. Eine Reaktion bedeutet, daß Teilchen verschwinden und entstehen: eine Reaktion $A + B \rightarrow C$ zum Beispiel vernichtet je ein Teilchen der Sorten A und B und erzeugt eines der Sorte C . Die Bewegung der Teilchen im Raum ist durch zufällige Kräfte bestimmt, also diffusionsartig. Im einfachsten Fall bevorzugen die Zufallskräfte keine Raumrichtung und sind völlig unkorreliert, und die Teilchen vollführen eine Brownsche Bewegung.

Es gibt im wesentlichen drei Ansätze zur physikalischen Beschreibung von Reaktions–Diffusions–Systemen:

Die makroskopische Beschreibung mittels deterministischer Systeme partieller Differentialgleichungen. Die betrachteten Variablen sind die lokalen Konzentrationen der beteiligten Substanzen, also die Teilchendichten in einem geeigneten Mittelungsvolumen um den jeweils betrachteten Punkt herum. Parameter der Differentialgleichungen sind bei chemischen Systemen zum Beispiel makroskopische Größen wie Reaktionsraten und Diffusionskoeffizienten.

Die mikroskopische Beschreibung. Sie benötigt die detaillierten Wechselwirkungen und die mikroskopischen Variablen aller Konstituenten des Reaktions–Diffusions–Systems. Klassisch wären das die Orte und Impulse aller Teilchen, quantenmechanisch würde es die Kenntnis der vollständigen Wellenfunktion des Vielteilchensystems bedeuten.

Die mesoskopische Beschreibung. Grundsätzlich geht sie von der mikroskopischen Beschreibung aus, benutzt aber nur eine kleine Teilmenge der Variablen. Die „schnellen“ Variablen, die nur kurzzeitige, kleinräumige Zustandsänderungen hervorrufen, werden eliminiert, und der Zustand des Systems gilt durch die kleine Menge der mesoskopischen „langsamen“ Variablen als ausreichend bestimmt. Konkret betrachtet man bei Reaktions-Diffusions-Systemen nur die Teilchenzahlen im Reaktionsgefäß oder in Partitionen davon. Man fragt nur, wie viele Teilchen jeder Sorte vorhanden sind und interessiert sich nicht für ihre einzelnen Orte und Impulse.

Der Unterschied zur makroskopischen Beschreibung besteht darin, daß sich die Dynamik der mesoskopischen Variablen nicht als Lösung deterministischer Gleichungen ergibt, sondern als Markovscher stochastischer Prozeß verstanden wird. Die Teilchenzahlen zu einem Zeitpunkt charakterisieren den Zustand des Systems, der Zustand zu einem nachfolgenden Zeitpunkt ist aber dadurch nicht eindeutig bestimmt. Vielmehr gibt es eine ganze Reihe möglicher Übergänge. Die Übergangswahrscheinlichkeiten von einem Zustand zum anderen bestimmen die stochastische Dynamik des Systems, die dementsprechend mittels einer Mastergleichung formuliert wird. Die Übergangswahrscheinlichkeiten können parametrisch von makroskopischen Größen wie Temperatur oder Volumen abhängen.

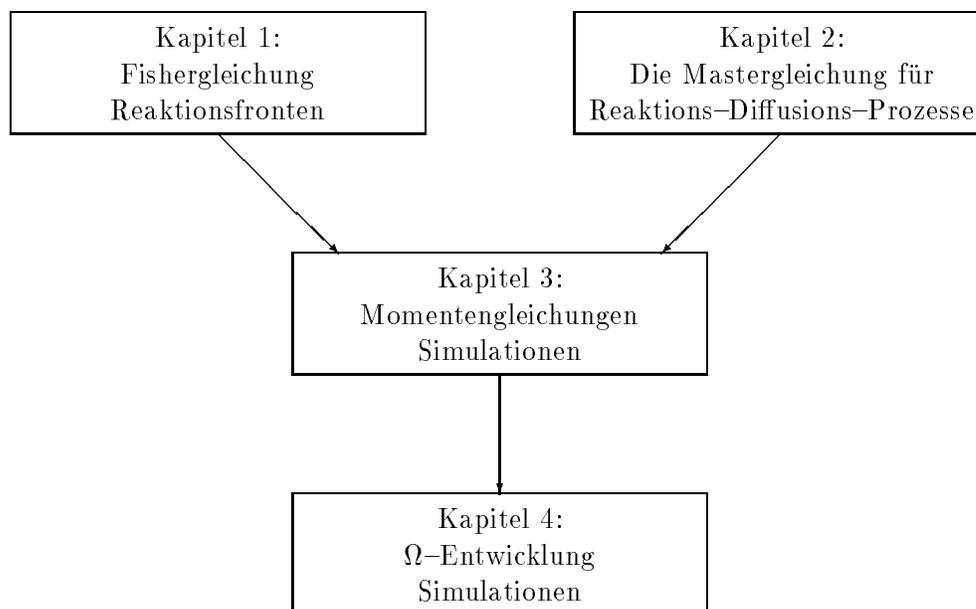
Die mikroskopische Beschreibung benötigt das vollständige Wissen über das System, beruft sich auf fundamentale physikalische Gesetze, ist am aufwendigsten und würde die detaillierte Information über die zeitliche Entwicklung des Reaktions-Diffusions-Prozesses liefern. Praktisch hat man jedoch nie das vollständige Wissen über die exakten mikroskopischen Bewegungsgleichungen und Anfangsbedingungen und interessiert sich eigentlich auch nicht für die ganze Informationsflut der kompletten mikroskopischen Dynamik. Weiterhin: selbst wenn man annimmt, daß der Prozeß gegenüber Unsicherheiten über die Dynamik und die Anfangsbedingungen gutmütig ist und interessierende Observablen nicht im Sinne von „Chaos“ empfindlich davon abhängen, kann man die Bewegungsgleichungen nicht analytisch und meistens nur mit illusorisch großem Rechenaufwand numerisch lösen.

Auf der anderen Seite steht die makroskopische Beschreibung: die Aufstellung der Ratengleichung beruht in der Regel auf heuristisch-phänomenologischen Überlegungen oder Näherungen, und man benötigt dafür verhältnismäßig wenig Wissen über das System. Dafür liefert sie aber auch nur Information über die makroskopische Konzentrationsvariable. Trotzdem sind die auftretenden nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen selten analytisch und numerisch oft nur mit einigem Aufwand zugänglich.

Diese Arbeit propagiert die mesoskopische Ebene: Mit ihr macht man aus der Not der Unkenntnis der mikroskopischen Variablen eine Tugend. Die Elimination der schnellen Variablen beseitigt die unnötige und umständliche Informationsflut, die stochastische Dynamik trägt aber noch mehr Information als die makroskopische, und diese Mehrinformation ist sinnvoll, relevant und interessant. Zudem -und dies ist ein wichtiger Punkt!- läßt sich die entsprechende Mastergleichung auf einfache und geradlinige Weise numerisch behandeln.

Aus diesem Programm resultiert der Aufbau der vorliegenden Arbeit: Als exemplarischer Reaktions–Diffusions–Prozeß wird ein Prozeß vorgeführt, dessen makroskopische Gleichung die Fishergleichung ist. Die makroskopische Gleichung und ihre typischen Lösungen werden in Kapitel 1 untersucht. Im 2. Kapitel wird die mesoskopische Beschreibung allgemeiner Reaktions–Diffusions–Prozesse mit der Mastergleichung vorgeführt, das heißt als Markovscher stochastischer Prozeß mit den Teilchenzahlen als Zustandsvariablen. Die Reaktion wird dabei als *Erzeugungs– und Vernichtungs–Prozeß* und die Diffusion als *Random–Walk* formuliert. Um zu zeigen, daß die Mehrinformation, die diese Beschreibung gegenüber der makroskopischen liefert, sinnvoll ist, müssen wir sie auf der fundamentalen mikroskopischen Beschreibung begründen. Daraus resultieren Kriterien, die besagen, wann ein Reaktions–Diffusion richtig durch die Mastergleichung beschrieben wird. Diese Überlegen gelten allgemein für Reaktions–Diffusions–Prozesse.

Die Kapitel 3 und 4 beschäftigen sich damit, wie die Mehrinformation in unserem Beispiel der Frontausbreitung in dem zur Fishergleichung assoziierten Reaktions–Diffusions–Prozeß aussieht. Wir erhalten die Ergebnisse durch zahlreiche und ausgedehnte Computersimulationen. Dazu wird ein effizienter Algorithmus verwendet, der Realisierungen des durch die Mastergleichung gegebenen stochastischen Prozesses erzeugt. Die interessierenden Größen werden dann aus der simulierten Stichprobe von Realisierungen geschätzt. Um die Ergebnisse in Bezug zu den Eigenschaften der Fishergleichung zu setzen und damit vergleichen zu können, und um sie theoretisch zu verstehen, werden die Momentengleichungen und die Ω –Entwicklung vorgeführt.



Die Fishergleichung

Die Fishergleichung ist wegen ihrer Einfachheit ein in der Literatur häufig verwendetes populationsdynamisches Modell. Die Bevölkerungsdichte c an einem

Ort wächst mit einer Malthus–Verhulst–Dynamik (logistisches Wachstum), und außerdem können sich die Individuen in einer Raumdimension diffusionsartig bewegen:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Ac - Bc^2 \quad .$$

D , A und B sind positive Parameter. Die Fishergleichung besitzt Reaktionsfrontlösungen, das sind wandernde Grenzen zwischen homogenen Bereichen des Systems. Die Skizze einer typischen Front ist auf Seite 16 zu sehen. Sie bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit nach rechts, und ihre Form bleibt dabei konstant. Populationsdynamische Modelle, die die Fishergleichung verwenden, wurden zum Beispiel für die Ausbreitung eines vorteilhaften Gens in einem Gebiet mit etwa homogener Bevölkerungsdichte und für die Verdrängung der mesolithischen Jäger und Sammler in Europa durch neusteinzeitliche Bauern aufgestellt. Diese Beispiele werden in Abschnitt 1.4 vorgestellt. Darüberhinaus hat die Fishergleichung aber auch Bedeutung als Prototyp für das Auftreten großskaliger Strukturen (Fronten) in allgemeineren, komplizierteren Reaktions–Diffusions–Systemen. Man kann sie nämlich als erste Ordnung einer Störungsentwicklung einer solchen großskaligen Struktur erhalten.

Die Fishergleichung ist eine sehr einfache nichtlineare partielle Differentialgleichung, die in der mathematischen Literatur ausführlich untersucht wird. Trotzdem sind nur wenige, spezielle analytische Lösungen bekannt. Wir werden im Kapitel 1 die Eigenschaften ihrer Frontlösungen so weit diskutieren, wie wir sie später für das Verständnis der Eigenschaften der Mastergleichungslösungen und der Ω –Entwicklung benötigen. Die wichtigsten Gesichtspunkte dabei sind: Existenz, Eindeutigkeit und Stabilität der Frontlösungen in Abhängigkeit von der Frontgeschwindigkeit und den Parametern D , A , B sowie die Selektion der Frontgeschwindigkeit und –wenigstens qualitativ– die Frontform.

Die Fishergleichung ist translationsinvariant. Die Invarianz unter Verschiebungen entlang der Ausbreitungsrichtung ist eine allgemeine Eigenschaft aller Gleichungen, die Reaktionsfrontlösungen haben sollen, welche sich mit konstanter Geschwindigkeit und Form fortbewegen. Damit können aber auch Fluktuationen oder kleine Störungen, die die Front nur seitlich versetzen, aber deren Form nicht ändern, nicht gedämpft sein. Nach einer solchen Fluktuation ist die Front versetzt, aber es geht weiter „wie wenn nichts gewesen wäre“: das System ist indifferent gegenüber translativen Fluktuationen, und die Frontposition reagiert empfindlich darauf. Nun ist ausgerechnet die Frontgeschwindigkeit, also die zeitliche Änderung der Frontposition, die interessanteste Größe, die eine Frontlösung charakterisiert.

Um den Einfluß der translativen Fluktuationen zu untersuchen, bietet sich die mesoskopische Beschreibung mit der Mastergleichung an, die durch ihre stochastische Natur Fluktuationen schon implizit mitbringt – im Gegensatz zur makroskopischen Ratengleichung, zu der man eine Rauschquelle höchstens auf eine sehr künstliche Weise hinzufügen könnte.

Momentengleichungen

Um die Simulationsresultate, also die Lösungen der Mastergleichung, mit den Eigenschaften der makroskopischen Rategleichung vergleichen zu können, beschaffen wir uns in Kapitel 3 zunächst die Momentengleichungen. Sie folgen exakt aus der Mastergleichung und haben die Form

$$\frac{d}{dt}\langle X^k \rangle = \langle \dots \text{Ausdruck, der erste bis } (k+1)\text{-te Momente involviert} \dots \rangle ,$$

dabei ist X eine der stochastischen Variablen und k eine kleine ganze Zahl. Da die Mastergleichung nichtlinear ist, stehen auf der rechten Seite höhere als die k -ten Momente: Die Momentengleichungen bilden eine unendliche Hierarchie von Gleichungen, und jedes endliche System ist nicht abgeschlossen. Durch „Abschneiden“ der Gleichungen für die ersten Momente erhalten wir die makroskopische Fishergleichung. Dieses Verfahren ist einfach und anschaulich, aber wie wir an unserem Beispiel sehen werden, irreführend. Die Momentengleichungen reichen weder zur theoretisch befriedigenden Etablierung eines Zusammenhangs zwischen Mastergleichung und makroskopischer Gleichung noch zur Deutung der Simulationen aus. Ein besserer und systematischerer Weg ist die

Ω -Entwicklung

Die Ω -Entwicklung ist die systematische Entwicklung der Mastergleichung nach einem Parameter $\frac{1}{\Omega}$. Dabei ist Ω ein Parameter der Mastergleichung, der die Bedeutung der Systemgröße hat. Die grundsätzliche Idee der Ω -Entwicklung ist es, von dem komplizierten stochastischen Prozeß, der durch die Mastergleichung beschrieben wird, einen deterministischen Anteil abzuspalten und vom verbleibenden stochastischen Anteil nur die signifikanten Terme zu betrachten. Durch diese Entwicklung gewinnt man zweierlei: Im Limes $\Omega \rightarrow \infty$ verschwindet unter gewissen Regularitätsvoraussetzungen der stochastische Anteil. Die Dynamik der Erwartungswerte des stochastischen Prozesses ist dann exakt und deterministisch durch die makroskopische Gleichung beschrieben. Für endliches, aber großes Ω ist der stochastische Anteil – die Fluktuationen – klein und in höchster Ordnung durch eine lineare Fokker-Planck-Gleichung beschrieben. Die „beinahe deterministische“ Dynamik der Erwartungswerte ist durch diese Fluktuationen gestört. Nur wenn die makroskopische Gleichung stabil gegen diese Störungen ist, bleiben die Fluktuationen klein, und nur dann ist es sinnvoll, überhaupt von einer makroskopischen Gleichung zu sprechen.

Auf diese Weise ergibt sich ganz natürlich der Begriff der „internen“ Fluktuationen: dies sind die gerade eben beschriebenen Störungen, die die makroskopische Dynamik der Erwartungswerte spürt, weil das zugrundeliegende mesoskopische System stochastisch ist. Im Unterschied dazu gibt es „externe“ Fluktuationen, die für den Einfluß der komplizierten Umwelt auf das betrachtete System stehen. Die Repräsentation externer Fluktuationen hängt offenbar stark davon ab, in welcher Umwelt sich das System befindet. In dieser Arbeit betrachten wir nur interne Fluktuationen, die in der mesoskopischen Beschreibung durch die Mastergleichung schon *implizit* enthalten sind.

Fluktuationen sind dann gedämpft, wenn die Dynamik des stochastischen Prozesses eine Realisierung, die vom Ensemblemittelwert wegdriftet, wieder zurücktreibt, sodaß die Wahrscheinlichkeitsverteilung des Prozesses immer schmal um den Mittelwert herum zentriert bleibt. Die Ω -Entwicklung bietet ein Verständnis des Wechselspiels zwischen der Größe der Fluktuationen und der Stärke der Dämpfung. Im maximal stabilen Falle sind alle Fluktuationen bereits in linearer Näherung gedämpft: dann bleiben sie minimal klein. Dies ist bei van Kampen der reguläre, gewöhnliche Fall der Ω -Entwicklung [van Kampen, 1992]. Im völlig ungedämpften Fall gibt es überhaupt keine Rückstellkräfte, und das System fluktuiert frei durch den Zustandsraum. Dieser Fall heißt bei van Kampen „The Diffusion Type“. Das in dieser Arbeit untersuchte System ist ein schönes und einfaches Beispiel für ein System, das zwischen den beiden Extremfällen liegt. Wir werden sehen, welche interessanten Phänomene daraus resultieren.



Reaktionsfronten

- 1.1 Ratengleichungen
 - 1.1.1 Die allgemeine Form
 - 1.1.2 Die Fishergleichung
 - 1.2 Frontlösungen der Fishergleichung
 - 1.2.1 Die Frontgeschwindigkeit
 - 1.2.2 Zu welchen Geschwindigkeiten gibt es Frontlösungen?
 - 1.2.3 Der Einfluß der Anfangsbedingungen
 - 1.3 Die Stabilität der Reaktionsfrontlösungen
 - 1.3.1 Formstabilität
 - 1.3.2 Lineare Stabilitätsanalyse für die Reaktionsfront
 - 1.4 Beispiele
 - 1.4.1 Die Ausbreitung eines vorteilhaften Gens
 - 1.4.2 Verdrängung der Jäger und Sammler
-

1.1 Die Beschreibung von Fronten in Reaktions - Diffusions - Systemen mit Ratengleichungen

In vielen Anwendungen hat man es mit Systemen zu tun, in denen eine betrachtete physikalische Observable auf zwei benachbarten Raumgebieten räumlich und zeitlich praktisch konstante Werte annimmt. In einer Grenzzone geht ihr Wert mehr oder weniger kontinuierlich von dem einen in den anderen Wert über. Wenn der Ort dieser Grenzzone mit der Zeit wandert, spricht man von einer Front.

Speziell wollen wir Fronten in Reaktions-Diffusions-Systemen betrachten, bei denen die betrachtete Observable die Konzentration von Teilchen oder Individuen ist. In den homogenen Gebieten weit vor und hinter der Front ist

die Konzentration konstant; dazu müssen die beiden entsprechenden homogenen Zustände Fixpunkte der Reaktionsdynamik sein. Eine Front in einem Reaktions–Diffusions–System ist gerade dann möglich, wenn es mehrere räumlich und zeitlich konstante Lösungen hat, also wenn die Reaktionsdynamik mehrere Fixpunkte besitzt. Eine Front ist der Übergangsbereich, der entsteht, wenn man das System durch Anfangs- oder Randbedingungen dazu zwingt, in zwei voneinander getrennten Gebieten verschiedene homogene Zustände anzunehmen.

Das Konzentrationsgefälle senkrecht zur Front bewirkt, daß die Teilchen sich durch Diffusion von dem Gebiet mit der höheren Konzentration in das Gebiet niedrigerer Konzentration hineinbewegen. Die Diffusion allein würde dieses Gefälle einfach abflachen und die Front immer weiter verschmieren. Nun soll die Reaktionsdynamik so beschaffen sein, daß durch den Teilchenzufluß und -abfluß eine autokatalytische Reaktion einsetzt, die den Teilchenverlust im Gebiet höherer Konzentration ersetzt und die Konzentration im infiltrierten Rand des Gebietes niedrigerer Konzentration auf den höheren, stabileren Wert treibt. Auf diese Weise ist der Mechanismus der Frontbewegung ein Wechselspiel zwischen Reaktion und Diffusion.

Das Charakteristische an Reaktionsfronten ist somit, daß die Diffusion die Aufgabe hat, einzelne Individuen oder „Keime“ der sich ausbreitenden Spezies entlang des Konzentrationsgefälles in das schwächer oder gar nicht besetzte Gebiet zu bringen. Dort vermehren sie sich dann ihrerseits schnell, zum Beispiel mittels einer autokatalytischen Reaktion. Die Diffusion muß nicht alle Teilchen bis zur Sättigung herantransportieren, sondern es genügen wenige Keime. Dementsprechend ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Reaktionsfronten etwa konstant mit der Zeit, während sie bei reinen Diffusionsprozessen mit $1/\sqrt{t}$ fällt.

Eine Fülle von Beispielen findet man in [Murray, 1989], Kapitel 11–13 und 20. Einige Beispiele sind:

- die Ausbreitung eines vorteilhaften Gens
- Flammenfronten in turbulenten Luft–Treibstoff–Gemischen
- chemische Konzentrationsfronten bei der Belousov–Zhabotinskii–Reaktion
- chemische Konzentrationsfronten, die sich über die Oberfläche von sich entwickelnden Wirbeltiereiern ausbreiten
- die Ausbreitung von Epidemien
- die chemotaktisch gesteuerte Bewegung von Mikroorganismen zu einer Nahrungsquelle
- die Ausbreitung der Landwirtschaft im Neolithikum

Zwei dieser Beispiele sollen in Abschnitt 1.4 etwas ausführlicher dargestellt werden.

1.1.1 Die allgemeine Form

Wir betrachten zunächst die allgemeine Form einer Ratengleichung für ein Reaktions–Diffusions–Systemen mit der ein- bis dreidimensionalen Ortsvariablen x , der Zeit t und der geeignet definierten lokalen Konzentration $c_j(x, t)$ der Substanz mit dem Index j [Nicolis/Prigogine, 1977]. Die Zeitentwicklung eines solchen Systems ist dann gegeben durch ein System von partiellen Differentialgleichungen der Form

$$\frac{\partial}{\partial t} c_j = \sum_{k,l} \frac{\partial}{\partial x_k} D_{j,k,l}(c_1, \dots, c_J) \frac{\partial}{\partial x_l} c_j + P_j(c_1, \dots, c_J) \quad . \quad (1.1)$$

J ist die Anzahl der verschiedenen beteiligten Substanzen, und P_j sind Polynome in den c_1, \dots, c_J . Ihre Nullstellen sind gerade die Fixpunkte der Reaktionsdynamik. Das heißt: ist der Vektor (c_1, \dots, c_J) eine Nullstelle aller P_1, \dots, P_J , dann ist der entsprechende räumlich homogene Zustand eine zeitlich konstante Lösung von (1.1).

Eine Reaktionsfrontlösung von (1.1) mit der Geschwindigkeit $v = (v_1, \dots, v_n)$ ist dadurch definiert, daß die c_j in dem mitbewegten Bezugssystem mit $x' = x - vt$ stationär sind. Die Fragen, die es im Zusammenhang mit Reaktionsfrontlösungen zu diskutieren gibt, sind

- Existenz und Eindeutigkeit,
- Selektion der Frontgeschwindigkeit,
- Stabilität gegen Störungen und
- Frontform (wenigstens qualitativ)

in Abhängigkeit von der Frontgeschwindigkeit v und den Parametern in der Gleichung (1.1).

Für allgemeine Systeme von nichtlinearen partiellen Differentialgleichungen der Art (1.1) erhält man analytische Resultate nur spärlich und oft nur mit großem Aufwand, und auch die numerische Behandlung ist eine nicht-triviale Aufgabe. Wir wollen uns auf den einfachsten nichtlinearen Spezialfall von (1.1) beschränken, nämlich die Fishergleichung. Ihre wichtigsten Eigenschaften sind in den Referenzen [Fisher, 1937, Kolmogorov et al., 1937, Aronson/Weinberger, 1975] und in einem Überblick in [Murray, 1989] beschrieben.

1.1.2 Die Fishergleichung

In der Fishergleichung betrachten wir die Konzentration einer Substanz in einer Raumdimension mit linearer Diffusion und einer logistischen („Malthus–Verhulst“) Reaktionsdynamik [Fisher, 1937]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + Ac - Bc^2 \quad . \quad (1.2)$$

Im Hinblick auf die Anwendungen interessieren wir uns nur für die nichtnegativen beschränkten Lösungen. D , A und B sind positive orts- und zeitunabhängige Parameter.

Interpretieren wir (1.2) als Gleichung für einen chemischen Reaktions-Diffusions-Prozeß, dann ist $c(x, t)$ die Konzentration von Molekülen der Sorte X , die mit der Diffusionskonstante D im Reaktionsgefäß diffundieren und gemäß der Gleichung



reagieren, wobei A und B in (1.2) die entsprechenden Ratenkoeffizienten für Hin- und Rückreaktion sind. Die Konzentration der Y -Moleküle wird hierbei als konstant angenommen, d. h. die Y -Moleküle bilden ein Teilchenreservoir.

Die Parameter D , A und B definieren typische Längen-, Zeit- und Konzentrationskalen. B/A hat die Einheit einer Länge, $1/A$ die einer Zeit, und A/B hat die Einheit einer Konzentration, nämlich Teilchen pro Länge. Mit der Einführung der dimensionslosen Größe

$$\gamma := \frac{DA}{B^2}$$

kann man x , t und c durch geeignete Skalierung dimensionslos machen:

$$x \mapsto \frac{A}{B} x, \quad t \mapsto A t, \quad c \mapsto \frac{B}{A} c \quad .$$

Die Fishergleichung (1.2) nimmt dann die Form

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + c - c^2 \quad (1.4)$$

an, was den Vorteil hat, daß in der Gleichung jetzt nur noch ein Parameter steht. Sie hat zwei räumlich homogene, stationäre Lösungen, von denen die eine, $c \equiv 0$, instabil und die andere, $c \equiv 1$, stabil ist.

In [Benilov, 1992] wird gezeigt, daß man die Fishergleichung auch als die niedrigste Ordnung bei der Entwicklung eines allgemeinen Reaktions-Diffusions-Systems der Gestalt (1.1) interpretieren kann. Man betrachte eine stationäre, räumlich homogene Lösung von (1.1), also eine Nullstelle aller Polynome P_j . μ sei ein Kontrollparameter (z. B. Temperatur, äußeres Feld). In der Nähe eines Abzweigungspunktes μ_0 soll eine großskalige nichtstationäre, nichthomogene Lösung abzweigen. Großskalig bedeutet, daß die typische Längenskala L dieser abzweigenden Lösung von der Größenordnung des gesamten Reaktionsgefäßes und die typische Zeitskala von der Ordnung L^2/D ist, wobei D die typische Größenordnung der Diffusionsmatrizen D_j ist. Diese abzweigende Lösung entwickelt man nach dem kleinen Parameter $(\mu - \mu_0)$. In erster Ordnung separiert die Zeitabhängigkeit, und der skalare zeitabhängige Faktor $c(x, t)$ gehorcht der Fishergleichung. Die Details zu dieser Entwicklung sind in [Benilov, 1992] zu finden.

Dieses Ergebnis ist nicht sehr überraschend: wie wir noch sehen werden, ist die Fishergleichung die einfachste Differentialgleichung, die ein Reaktions-Diffusions-System beschreibt und Frontlösungen besitzt. Das Auftreten groß-

kaliger Strukturen geht mit einer Front einher. In diesem Sinne ist die Fisher-Gleichung prototypisch für das Auftreten großskaliger Strukturen in Reaktions-Diffusions-Systemen.

1.2 Frontlösungen der Fisher-Gleichung

1.2.1 Die Frontgeschwindigkeit

Da die homogenen stationären Zustände weit vor und hinter der Reaktionsfront recht strukturlos sind, ist die interessanteste Größe die Geschwindigkeit, mit der sich die Front bewegt.

Unter einer stationären Reaktionsfront wollen wir eine Reaktionsfront verstehen, die im Laufe ihrer Ausbreitung ihre Form nicht ändert, sondern sich nur entlang der Richtung der Frontgeschwindigkeit verschiebt. In dem mitbewegten Bezugssystem ist sie also zeitlich konstant oder stationär.

In einem mit der konstanten Geschwindigkeit v entlang der x -Achse mitbewegten Bezugssystem nimmt (1.4) die Form

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + v \frac{\partial \phi}{\partial z} + \phi - \phi^2 \quad , \quad (1.5)$$

an, wobei $z = x - vt$ und $c(x, t) = \phi(z, t)$ sind. Die Funktion ϕ ist die Konzentrationsvariable im mitbewegten Koordinatensystem. Eine Reaktionsfront der Geschwindigkeit v ist eine stationäre Lösung von (1.5), die die folgenden zwei Bedingungen erfüllt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial t} &= 0 \quad , \\ \lim_{z \rightarrow -\infty} \phi(z) &= 1 \quad \text{und} \quad \lim_{z \rightarrow +\infty} \phi(z) = 0 \quad . \end{aligned} \quad (1.6)$$

Dann gilt $c(x, t) = \phi(x - vt) = \phi(z)$. Weit links der Front ($z \ll 0$) ist das System praktisch im stabilen stationären Zustand $c \equiv 1$, weit rechts ($z \gg 0$) im instabilen Zustand $c \equiv 0$. Dazwischen sind diese beiden Zustände durch die stetige Front verbunden. Die Festlegung der Randbedingungen bestimmt die Bewegungsrichtung der Front: Mit (1.6) bewegt sie sich (im nicht mitbewegten (x, t) -System) von links nach rechts; würde man $+\infty$ und $-\infty$ in (1.6) vertauschen, bewegte sie sich von rechts nach links. Da Gleichung (1.4) invariant unter der Spiegelung $x \mapsto -x$ ist, macht es keinen Unterschied, ob wir die Front von links nach rechts oder umgekehrt laufen lassen.

Als pragmatische Definition der Frontposition zur Zeit t benutzen wir

$$c_{tot}(t) = \int_{x_0}^{+\infty} c(x, t) dx \quad . \quad (1.7)$$

Hierbei ist x_0 ein Punkt, der schon zur Anfangszeit weit genug links der Front lag, und $c_{tot}(t)$ ist die Gesamtmenge der durch c beschriebenen Substanz zur

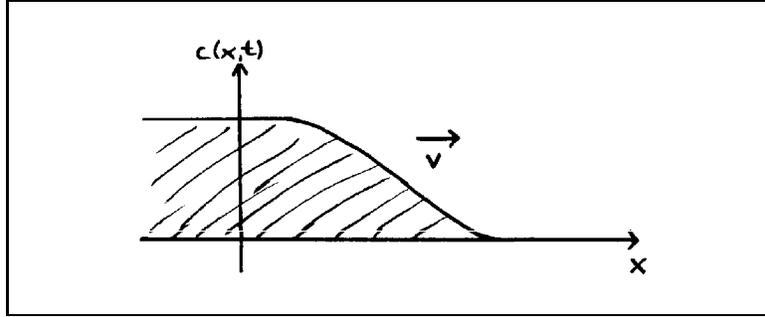


Abbildung 1.1: Eine typische Form der Reaktionsfront.

Zeit t . Dies erlaubt eine alternative Definition der Frontgeschwindigkeit,

$$v = \frac{dc_{tot}(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{x_0}^{+\infty} c(x, t) dx = \int_{x_0}^{+\infty} \left(\gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + c - c^2 \right) dx = \int_{x_0}^{+\infty} (c - c^2) dx \quad . \quad (1.8)$$

Für stationäre Reaktionsfronten ist dies äquivalent zur Definition (1.6) der Frontgeschwindigkeit. Darüberhinaus erlaubt es die naheliegende Verallgemeinerung des Begriffs auf die momentane Geschwindigkeit von Fronten, die in keinem mitbewegten Bezugssystem stationär sind. Diese Idee wird bei der Betrachtung der Frontlösungen der Mastergleichung sehr wichtig sein.

Die Reaktionsfrontlösungen der Fishergleichung wären im Prinzip vollständig behandelt, wenn es gelänge, zu jedem v die entsprechende analytische Lösung von (1.5) unter den Bedingungen (1.6) zu finden. Die Konstruktion analytischer Lösung ist jedoch im allgemeinen nicht systematisierbar und nur für wenige Spezialfälle in der Literatur beschrieben [Ben-yu Guo, Zhi-xiong Chen, 1991]. Für den Fall $v = 5\sqrt{\gamma/6} \approx 2.04\sqrt{\gamma}$ kennt man die analytische Lösung [Murray, 1989]

$$\phi(z) = \frac{1}{(1 + \exp(z/\sqrt{6\gamma}))^2} \quad , \quad (1.9)$$

$$c(x, t) = \phi(x - vt) \quad .$$

Wie wir noch sehen werden, ist diese spezielle analytische Lösung nicht gegen Störungen stabil. Sie ist aber nützlich, um eine Vorstellung davon zu bekommen, wie die uns interessierende stabile Lösung aussieht.

Die Fishergleichung diskutieren wir in diesem Kapitel deshalb so detailliert, weil wir die hierbei erhaltenen Resultate später in den Kapiteln 3 und 4 im Zusammenhang mit dem stochastischen Reaktions-Diffusions-Prozeß, der der Fishergleichung entspricht, benutzen wollen. Dazu brauchen wir gar nicht die (unbekannten) analytischen Ausdrücke für alle möglichen Frontlösungen. Es genügt, über die Existenz, Eindeutigkeit und Stabilität der Reaktionsfronten Bescheid zu wissen. Diese Fragen werden wir im folgenden mit den Methoden der deterministischen dynamischen Systeme behandeln. Weiterhin werden wir

ein Selektionsprinzip kennenlernen, welches besagt, daß für die meisten Anwendungen nur eine bestimmte Frontgeschwindigkeit relevant ist.

1.2.2 Zu welchen Geschwindigkeiten gibt es Frontlösungen?

Im stationären Fall $\partial\phi/\partial t = 0$ ist die mitbewegte Fisher-Gleichung (1.5) eine gewöhnliche Differentialgleichung zweiter Ordnung. Um Existenz und Eigenschaften ihrer Lösungen zu untersuchen, formulieren wir sie um zu einem System von zwei Differentialgleichungen erster Ordnung [Murray, 1989]. Mit $\psi := d\phi/dz$ erhalten wir

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dz} &= \psi & &= f_\phi(\phi, \psi) \\ \frac{d\psi}{dz} &= -\frac{v}{\gamma}\psi - \frac{1}{\gamma}\phi(1-\phi) & &= f_\psi(\phi, \psi) \quad . \end{aligned} \quad (1.10)$$

Die stationären Lösungen $(\phi, \psi) = (0, 0)$ und $(\phi, \psi) = (1, 0)$ von (1.4) sind die (einzigen) Fixpunkte des dynamischen Systems (1.10), also Lösungen von $f_\phi(\phi, \psi) = f_\psi(\phi, \psi) = 0$. Eine stationäre Reaktionsfrontlösung entspricht einer (ϕ, ψ) -Trajektorie des dynamischen Systems (1.10), die diese beiden Fixpunkte verbindet, und umgekehrt. Durch die Untersuchung der Trajektorien im (ϕ, ψ) -Phasenraum erhalten wir also auch die Eigenschaften der stationären Reaktionsfrontlösungen.

Für die lineare Stabilitätsanalyse an den Fixpunkten benötigen wir die Jacobimatrix der Funktion f . Sie ist

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial f_\phi}{\partial \phi} & \frac{\partial f_\phi}{\partial \psi} \\ \frac{\partial f_\psi}{\partial \phi} & \frac{\partial f_\psi}{\partial \psi} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ \frac{2\phi-1}{\gamma} & -\frac{v}{\gamma} \end{pmatrix} \quad .$$

Am Punkt $(\phi, \psi) = (0, 0)$ hat sie die beiden Eigenwerte

$$\lambda_{1,2} = -\frac{v}{2\gamma} \pm \sqrt{\frac{v^2}{4\gamma^2} - \frac{1}{\gamma}} \quad ,$$

Das Vorzeichen der Diskriminante ändert sich, als Funktion von v , an der Stelle

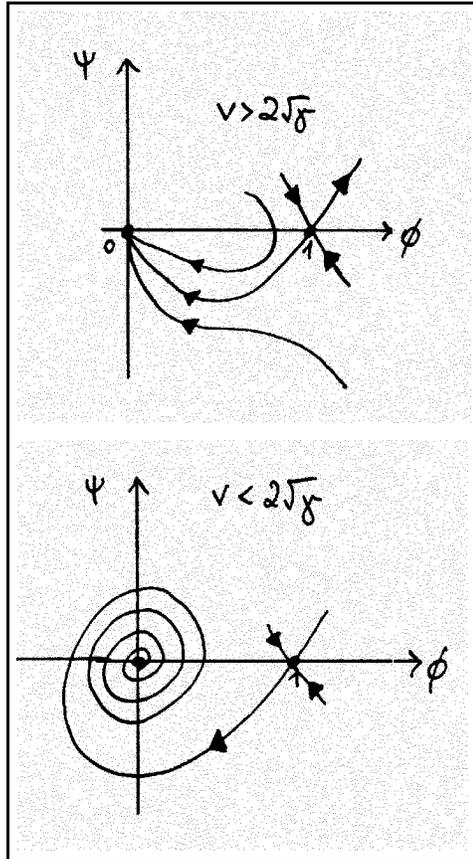
$$v_{min} := 2\sqrt{\gamma} \quad .$$

Wir müssen eine Fallunterscheidung machen: Beide Eigenwerte λ_1 und λ_2 sind reell und negativ für $v > v_{min}$, der Ursprung ist dann ein stabiler Knoten. Wenn $v = v_{min}$, ist ein Eigenwert negativ und der andere gleich 0, und der Ursprung ist ein entarteter Knoten. Wenn schließlich $v < v_{min}$ gilt, haben λ_1 und λ_2 einen Imaginärteil und einen negativen Realteil: $(0, 0)$ ist eine stabile Spirale.

Am Punkt $(\phi, \psi) = (1, 0)$ sind beide Eigenwerte für alle v reell und haben verschiedene Vorzeichen. $(1, 0)$ ist ein Sattelpunkt:

$$\lambda_{1,2} = -\frac{v}{2\gamma} \pm \sqrt{\frac{v^2}{4\gamma^2} + \frac{1}{\gamma}} \quad ,$$

In den folgenden Phasenraumbildern sind typische Trajektorien des dynamischen Systems (1.10) skizziert:



Durch Stetigkeitsargumente sieht man, daß es eine Trajektorie von $(1,0)$ nach $(0,0)$ gibt, die ganz in dem Halbstreifen

$$\begin{aligned} 0 &\leq \phi \leq 1 \\ \psi &= \phi' \leq 0 \end{aligned}$$

liegt, für *alle* Geschwindigkeiten

$$v \geq v_{min} = 2\sqrt{\gamma} .$$

Zu jedem v ist diese Trajektorie eindeutig bestimmt. Sie entspricht einer positiven, beschränkten Reaktionsfrontlösung.

Es gibt auch für $v < v_{min}$ Trajektorien, die $(1,0)$ mit $(0,0)$ verbinden, und dementsprechende Frontlösungen der Fishergleichung. In den meisten Anwendungen ist ϕ bzw. c als Konzentration oder Populationsdichte jedoch nur mit positiven Werten sinnvoll. Für $v < 2\sqrt{\gamma}$ bildet $\phi(z)$ in der Phasenebene jedoch eine Spirale um $(0,0)$, d. h. $\phi(z) < 0$ für manche z . Im

Bild 1.1 würde $\phi(z)$ an der Frontspitze mit gegen Null gehender Einhüllenden um $\phi = 0$ oszillieren.

Man sollte sich nicht dadurch verwirren lassen, daß $(\phi, \psi) = (0,0)$ ein stabiler Fixpunkt des dynamischen Systems (1.10), $c \equiv 0$ aber eine instabile stationäre Lösung der Fishergleichung (1.4) ist, und daß entsprechend $(\phi, \psi) = (1,0)$ ein instabiler Fixpunkt von (1.10), aber $c \equiv 1$ eine stabile stationäre Lösung von (1.4) ist. Dies liegt einfach daran, daß wegen $z = x - vt$ die positive z -Richtung die negative t -Richtung ist. Für (1.10) spielt z die Rolle des Zeitparameters, für (1.4) hingegen t .

Zusammenfassend halten wir fest, daß es zu jedem Wert $v \geq 2\sqrt{\gamma}$ eine eindeutig bestimmte, physikalisch relevante Reaktionsfrontlösung der Fishergleichung gibt. Für $v < 2\sqrt{\gamma}$ werden die Lösungen negativ und sind daher für die üblichen Anwendungen ausgeschlossen.

1.2.3 Der Einfluß der Anfangsbedingungen

Die nächste Frage ist, welche Art von Anfangsbedingungen $c(x, 0) \equiv c(x, t)|_{t=0}$ für die Fishergleichung (1.4) sich zu einer stationären Reaktionsfrontlösung mit welcher Geschwindigkeit v entwickeln. Eng damit verbunden ist die Frage nach der Stabilität einer gegebenen stationären Reaktionsfrontlösung, da man eine

solche, versehen mit einer kleinen Störung, auch als Anfangsbedingung betrachten kann.

Nach einem Satz von Kolmogorov [Kolmogorov et al., 1937] konvergieren stetige, positive Anfangsbedingungen, die einen halbendlichen Träger haben, im Limes $t \rightarrow \infty$ gegen die eindeutig bestimmte Reaktionsfrontlösung mit der Geschwindigkeit $v_{min} = 2\sqrt{\gamma}$. Die Anfangsbedingungen müssen also folgenden Forderungen genügen:

$$c(x, 0) = \begin{cases} 1 & \text{für } x \leq x_1 \\ 0 & \text{für } x \geq x_2 \end{cases} \quad \text{mit } x_1 < x_2 \quad (1.11)$$

$$c(x, 0) \geq 0 \text{ und überall stetig}$$

x_1 und x_2 sind dabei beliebige, endliche Schranken für das Gebiet, in dem $c(x, 0)$ von 0 und 1 abweicht. Man kann die Aussage des Satzes noch erweitern auf Anfangsbedingungen, die für $x \rightarrow \infty$ steiler als $\exp(-x/\sqrt{\gamma})$ gegen 0 gehen [Murray, 1989]. Mit Anfangsbedingungen, die die Forderungen (1.11) nicht erfüllen, hängt das Verhalten der Front und speziell ihre Geschwindigkeit aber in jedem Falle empfindlich von kleinsten Störungen an der Frontspitze (wo $c \ll 1$) ab. Alle physikalisch relevanten Anfangsbedingungen erfüllen die Forderungen (1.11), insbesondere wenn c für eine Konzentration von diskreten Teilchen steht.

Weiterhin ist zu bemerken, daß die asymptotische Front selber die Bedingung (1.11) nicht erfüllt: die ihr entsprechende Trajektorie kann, wie bei allen stationären Reaktionsfrontlösungen von (1.5) und (1.6), die Fixpunkte des dynamischen Systems nicht für endliches z erreichen. Das heißt auch, daß die Fronten, die aus einer Anfangsbedingung entsprechend (1.11) entstehen, zwar gegen die asymptotische Front konvergieren, sie aber nicht nach endlicher Zeit erreichen.

1.3 Die Stabilität der Reaktionsfrontlösungen

Für die physikalisch relevanten Anfangsbedingungen konvergiert die resultierende Front gegen die stationäre Lösung mit der Geschwindigkeit $v_{min} = 2\sqrt{\gamma}$. Betrachten wir nun die Stabilität der Front gegen Störungen.

Die Frage nach der Stabilität der Lösungen der Modellgleichungen gegen Störungen oder Fluktuationen ist natürlich in jedem physikalischen Modell von zentraler Bedeutung. Externe Fluktuationen stehen für Einflüsse der komplizierten Umwelt auf das betrachtete System, die in den Modellgleichungen nicht explizit enthalten sind. Interne Fluktuationen bei Reaktions-Diffusions-Prozessen kommen daher, daß die Konzentrationsvariable für den lokalen Mittelwert der Anzahl diskreter Teilchen steht, die exakte Dynamik aber von den Details der mikroskopischen Dynamik der Teilchen abhängt. In Kapitel 4, im Rahmen der Ω -Entwicklung, werden wir genauer sehen, in welchem Sinne sich die diskrete Natur des Systems in Form interner Fluktuationen auf die Dynamik der Mittelwerte auswirkt.

$\phi(z)$ sei eine stationäre Reaktionsfrontlösung der Fishergleichung, also eine Lösung von (1.5) unter den Bedingungen (1.6). Zu einer Zeit t_0 überlagern wir

eine kleine, spontane Störung $\delta\phi(z, t_0)$. Die resultierende Front $\phi + \delta\phi$ ist nun im allgemeinen nicht mehr stationär, und wir betrachten die Zeitentwicklung von $\delta\phi(z, t)$ für $t \geq t_0$.

Die Front $\phi(z)$ ist **asymptotisch stabil** (oder stabil im Sinne von Lyapunov), wenn sich die gestörte Front nach genügend langer Zeit wieder zur ursprünglichen Front $\phi(z)$ mit der gleichen Geschwindigkeit v entwickelt, d. h.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\phi(z, t) = 0 \quad \forall z \quad . \quad (1.12)$$

Wir nennen die Front **formstabil**, wenn sie sich für $t \rightarrow \infty$ zu einer stationären Front $\phi(z + \delta z)$ mit der gleichen Geschwindigkeit v entwickelt, die gegenüber der ursprünglichen seitlich um den Betrag δz versetzt ist.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} (\phi + \delta\phi)(z, t) = \phi(z + \delta z) \quad \forall z \quad . \quad (1.13)$$

Dann gelten die folgenden Aussagen:

- Die Reaktionsfront mit der Geschwindigkeit $v = v_{min}$ ist formstabil.
- Es gibt keine asymptotisch stabilen Reaktionsfronten.

Auf die erste Aussage werden wir in Abschnitt 1.3.1 eingehen. Da aus asymptotisch stabil formstabil folgt, ist die einzige Kandidatin für eine asymptotisch stabile Front diejenige mit der Geschwindigkeit v_{min} . In Abschnitt 1.3.2 werden wir zeigen, daß es zu ihr Störungen $\delta\phi$ gibt, die (1.12) nicht genügen. Weiterhin werden wir dort eine lineare Stabilitätsanalyse der Frontlösungen durchführen: die Aussagen und die Begriffe, die wir daraus gewinnen, werden später für das Verständnis der Simulationsergebnisse und für die Ω -Entwicklung sehr wichtig sein.

1.3.1 Formstabilität

Zur Begründung der ersten Aussage im Kasten überlegen wir uns zunächst, daß alle die Reaktionsfronten ϕ formstabil sind, die sich aus Anfangsbedingungen der Form (1.11) entwickelt haben. Sie sind der asymptotischen Front mit der Geschwindigkeit v_{min} beliebig nahe, erreichen sie aber nie exakt. Insbesondere ist ihr Träger nach rechts beschränkt, denn der Träger der Anfangsbedingung war nach rechts beschränkt, und die Front breitet sich mit endlicher Geschwindigkeit aus. Nun müssen wir an die Störung nur die Forderung stellen, daß sie auch einen nach rechts beschränkten Träger hat, dann erfüllt die *gestörte* Front die Kolmogorovschen Bedingungen (1.11) und entwickelt sich mit der Zeit wieder zu der –bis auf Translationen– eindeutig bestimmten Front mit der Geschwindigkeit v_{min} .

Die Forderung, daß die Störung einen nach rechts beschränkten Träger hat, ist in den physikalisch relevanten Fällen immer erfüllt, da ϕ eine Teilchenkonzentration beschreibt, und Teilchen in dem Gebiet vor der Front, wo $\phi = 0$ gilt, nicht aus dem Nichts entstehen sollen.

Auch die asymptotische Front selbst ist formstabil; sonst wäre der zitierte Satz von Kolmogorov wenig brauchbar. Die exakte mathematische Analyse ist

aber komplizierter [Aronson/Weinberger, 1975]. In diesem Rahmen begnügen wir uns mit der linearen Stabilitätsanalyse [Murray, 1989], die zwar für kleine, aber endliche Störungen keinen exakten Beweis liefert, aber die Aussage immerhin plausibel macht.

1.3.2 Lineare Stabilitätsanalyse für die Reaktionsfront

Dazu schreiben wir die „kleine Störung“ $\varepsilon\phi$ der stationären Lösung ϕ im Sinne der Störungstheorie als εg mit dem Entwicklungsparameter ε und der zweimal differenzierbaren Funktion g aus dem Tangentialraum im Punkt ϕ . Wir betrachten nur Störungen g mit in dem Intervall $[z_1, z_2]$ beschränktem Träger, also solche, die weit vor und nach der Front verschwinden. Für die Fluktuationen weit nach der Front interessieren wir uns hier nicht, da wir wissen, daß der homogene stationäre Zustand $\phi \equiv 1$ asymptotisch stabil ist. Erlaubt das System Fluktuationen auch beliebig weit vor der Front, wo $\phi = 0$ sein soll, ist die hier durchgeführte Analyse nicht anwendbar. Setzen wir die gestörte Reaktionsfront $\phi(z) + \varepsilon g(z, t)$ in die Fishergleichung im mitbewegten Bezugssystem (1.5) ein, so erhalten wir in erster Ordnung in ε :

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z, t) = -\mathcal{H}g(z, t) \quad ,$$

mit dem linearen Differentialoperator

$$\mathcal{H} = -\gamma \frac{\partial^2}{\partial z^2} - v \frac{\partial}{\partial z} - 1 + 2\phi(z) \quad . \quad (1.14)$$

\mathcal{H} ist zeitunabhängig, da ϕ stationär ist. Mit dem Ansatz $g(z, t) = g(z) \exp(-\lambda t)$ gelangen wir zu dem Eigenwertproblem

$$\mathcal{H}g(z) = \lambda g(z), \quad g(z_1) = g(z_2) = 0, \quad z_1 \leq z \leq z_2 \quad . \quad (1.15)$$

Um den Anteil erster Ordnung $v \frac{\partial}{\partial z}$ in \mathcal{H} zu beseitigen, trennen wir von g einen Exponentialfaktor ab. Das entspricht einer quadratischen Ergänzung:

$$h(z) = e^{vz/2\gamma} g(z) \quad ,$$

und das transformierte Eigenwertproblem für h ist:

$$\left(-\gamma \frac{d^2}{dz^2} + \frac{v^2}{4\gamma} - 1 + 2\phi(z) \right) h(z) = \lambda h(z), \quad h(z_1) = h(z_2) = 0 \quad . \quad (1.16)$$

Der Operator auf der linken Seite, dessen Eigenwerte wir suchen, ist hermitesch und hat daher nur reelle Eigenwerte. Der Physiker ist vertraut mit der Eigenwertgleichung (1.16), denn sie ist identisch mit der stationären Schrödingergleichung eines Teilchens der Masse $\hbar^2/2\gamma$ und der Energie λ in einem Potential

$$V(z) = v^2/4\gamma - 1 + 2\phi(z) \quad .$$

Wenn $v < 2\sqrt{\gamma}$, hat \mathcal{H} auch negative Eigenwerte, d. h. es gibt Störungen g , die, sobald sie einmal auftreten, immer weiter anwachsen.

Wenn $v \geq 2\sqrt{\gamma}$, ist $V(z)$ für alle z positiv. In diesem Falle sind alle Eigenwerte λ von (1.16) reell und positiv [Murray, 1989]: die Front ist stabil gegen alle Störungen mit beschränktem Träger.

Unabhängig von v existiert immer ein Nulleigenvektor g_0 von \mathcal{H} mit unbeschränktem Träger:

$$\mathcal{H}g_0 = 0, \quad g_0 := \frac{\partial\phi}{\partial z}, \quad (1.17)$$

wie man leicht durch Ableiten von (1.5) nach z nachprüft. Der Träger der translativen Störung g_0 ist unbeschränkt, weil $\phi(z)$ die Werte 0 und 1 erst im Unendlichem erreicht. g_0 entspricht einer infinitesimalen Versetzung der Front entlang der z -Achse, die die Frontform erhalten läßt, denn

$$\phi(z + \delta z) = \phi(z) + \delta z \frac{d\phi(z)}{dz} + O(\delta z^2) .$$

Dieses Resultat beruht auf der Translationsinvarianz der Fishergleichung und gilt daher über die lineare Näherung hinaus auch für endliche Versetzungen $\Delta\phi(z) := \phi(z + \Delta z) - \phi(z)$.

Zusätzlich zu den gedämpften Störungen mit endlichem Träger müssen wir bei unserer Stabilitätsbetrachtung aus den folgenden Gründen auch g_0 berücksichtigen: Als die Ableitung von $\phi(z)$ geht g_0 für $z \rightarrow \pm\infty$ jeweils gegen 0 und läßt sich durch Eigenvektoren von \mathcal{H} mit endlichem Träger beliebig gut approximieren. Weiterhin betrachtet man in numerischen und experimentellen Anwendungen Fronten, die nach einer großen, aber endlichen Zeit t aus Anfangsbedingungen vom Typ (1.11) hervorgegangen sind. Diese kommen der stationären Reaktionsfront zwar beliebig nahe, da sie nach dem Satz von Kolmogorov für $t \rightarrow \infty$ gegen sie konvergieren, erreichen sie aber nicht, und insbesondere hat ihre Ableitung für alle endlichen Zeiten einen endlichen Träger.

Zusammen ergibt sich folgendes Bild: Es gibt einen Nulleigenvektor g_0 von \mathcal{H} . Entsprechend gibt es auch endliche Störungen $\Delta\phi$, die die Front seitlich versetzen und die nie gedämpft werden. Daraus folgt die zweite Behauptung auf Seite 20, nach der es keine asymptotisch stabilen Reaktionsfrontlösungen der Fishergleichung gibt. Alle Eigenvektoren von \mathcal{H} mit endlichem Träger gehören zu einem positiven Eigenwert; sie sind also gedämpft, oder was gleichbedeutend ist, die stationäre Reaktionsfront ist in linearer Näherung stabil gegen diese Art von Fluktuationen. Die Charakterisierung der positiven Eigenvektoren durch ihren endlichen Träger ist etwas technisch und wird uns im folgenden nicht sehr hilfreich sein. Man kann sich überlegen, daß man sie auch dadurch charakterisieren kann, daß sie die Frontform verändern, während g_0 die Front nur seitlich verschiebt. Das bedeutet im wesentlichen, daß alle Eigenvektoren, die nicht proportional zu g_0 sind, positiven Eigenwert haben, im Einklang mit der ersten Behauptung auf Seite 20.

Somit ist die stationäre Reaktionsfront mit der Geschwindigkeit $v_{min} = 2\sqrt{\gamma}$, die sich aus physikalisch relevanten Anfangsbedingungen entwickelt, formstabil, aber nicht asymptotisch stabil im Sinne von (1.12) und (1.13). Die Position der Front ist translativen Fluktuationen ausgesetzt, die nicht gedämpft werden. Damit stellt sich sofort die Frage nach der Geschwindigkeit der Front

unter dem Einfluß translativer Fluktuationen, die sich im Rahmen der deterministischen Differentialgleichungen vom Typ (1.4) nicht beantworten läßt: wir brauchen eine stochastische Beschreibung.

1.4 Beispiele

Zum Schluß des Kapitels sollen zwei Beispiele für populationsdynamische Modelle, die die Fisher–Gleichung zur mathematischen Beschreibung der Ausbreitung einer neuen Spezies benutzen, vorgestellt werden.

1.4.1 Die Ausbreitung eines vorteilhaften Gens

Ihren Namen hat die Gleichung (1.2) aufgrund einer vielbeachteten Publikation von R. A. Fisher [Fisher, 1937]. Betrachten wir eine Population, die ein Gebiet mit etwa homogener Bevölkerungsdichte bewohnt. Wenn nun irgendwo in diesem Gebiet eine dominante Mutation auftritt, die für das Überleben des Individuums vorteilhaft ist, erwarten wir, daß im Verlauf der Reproduktion die Häufigkeit dieses mutierten Gens zunimmt. Durch die Wegwanderung der Kinder von ihren Eltern wird es sich über das gesamte Gebiet ausbreiten. Für die mathematische Beschreibung dieser räumlichen Ausbreitung hat Fisher die Gleichung (1.2) vorgeschlagen dabei schon darauf hingewiesen, daß sie die deterministische Version eines eigentlich stochastischen Modells ist. Die Gleichung (1.2) ist eine natürliche Erweiterung des logistischen Wachstumsmodells, in der die räumliche Bewegung der betrachteten Individuen durch eine lineare Diffusion beschrieben wird. Obwohl (1.2) heute durchgängig als die Fishergleichung bezeichnet wird, wurden bereits 1906 von Luther Reaktionsfronten in chemischen Reaktionen entdeckt und untersucht [Murray, 1989]; dabei verwendete Luther auch eine (1.2) entsprechende Gleichung.

1.4.2 Die Verdrängung der Jäger und Sammler durch neusteinzeitliche Bauern in Europa

Dies ist ein interessantes Beispiel für technologiebegründetes Bevölkerungswachstum und Veränderungen in der menschlichen Gesellschaft [Cohen, 1992, Ammermann/Cavalli-Sforza, 1984]. Die betrachtete Observable c ist die Anzahl der Bauern pro Fläche. Als Ausgangssituation betrachten wir das von mesolithischen Jägern und Sammlern besiedelte Europa, und c ist überall null. Man hat archäologische Hinweise dafür, daß für eine lange Zeit (mindestens 5000–7000 Jahre) die Bevölkerungsdichte der Jäger und Sammler auf dem durch die Naturressourcen gegebenen Maximalwert war, und daß die einzelnen Jäger und Sammler sich nur innerhalb ziemlich stabiler, begrenzter Gebiete bewegten. Demnach ist es sehr wahrscheinlich, daß die Jäger–und–Sammler–Populationen in Europa linguistisch und genetisch sehr heterogen waren. Die Jäger und Sammler verschwanden um 8000 v. Chr. aus Europa, gleichzeitig trat eine neue Lebens- und Wirtschaftsweise, die neusteinzeitliche Landwirtschaft auf. Der Rand des von Bauern besiedelten Gebiets schob sich mit ca. 1 km/Jahr voran.

Es gibt nun zwei Möglichkeiten, wie die Landwirtschaft die Jäger-und-Sammler-Lebensweise verdrängt haben könnte:

- **Technologiediffusion:** Die eingeborenen Jäger und Sammler könnten die Landwirtschaft von den einziehenden Bauern gelernt und angenommen haben und erfolgreich im Kampf um Lebensraum bestanden haben. Die Anzahl der Leute, die Landwirtschaft treiben, würde dann im einfachsten Fall einer Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \gamma \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

gehörten. Dies hätte aber eine deutliche linguistische und genetische Heterogenität zur Folge gehabt. Tatsächlich findet man in der Neuzeit aber eine damit nicht zu vereinbarende Homogenität.

- **Verdrängung:** die eingeborenen Jäger und Sammler haben die Landwirtschaft nicht übernommen. Die Landwirtschaft erlaubt eine etwa 50-fach größere Bevölkerungsdichte auf dem gleichen Boden. Diese maximale, stabile Bevölkerungsdichte der Bauern entspricht dem Parameter A/B der Fisher-Gleichung (1.2). Die Jäger und Sammler sind von der Übermacht der sich ansiedelnden Bauern im Kampf um die Ressourcen überwältigt und ausgerottet worden. Dies würde die relative genetische und linguistische Homogenität in Europa erklären.

Der Ursprung dieser Invasion liegt wahrscheinlich im „fruchtbaren Halbmond“ (Levant, Anatolien, Mesopotamien). Die Sprachfamilie, zu der bis auf wenige Ausnahmen wie z. B. baskisch fast alle europäischen Sprachen gehören, ist die indoeuropäische. Man beachte, daß bei der ersten Möglichkeit die Diffusion der überlegenen Technologie in einer sich kaum ändernden Bevölkerungsstruktur alleine für die Ausbreitung verantwortlich ist, während im zweiten Fall die Reaktion, also die starke Vermehrung der Menschen, die die Technologie anwenden, bis zu einer gewissen Kapazitätsgrenze eine entscheidende Rolle spielt.



Die Mastergleichung für Reaktions - Diffusions - Systeme

- 2.1 Erzeugungs- und Vernichtungs-Prozeß
 - 2.2 Fundamentale Annahmen
 - 2.3 Mittelung über die mikroskopischen Variablen
 - 2.3.1 Grundsätzliches zur Mittelung
 - 2.3.2 Ein einfaches Reaktionsmodell
 - 2.4 Formulierung der chemischen Mastergleichung
 - 2.5 Die Teilchen-Diffusion als Random Walk
-

„Nun haben wir aber sehr viel seltener Gelegenheit, den Begriff der Wahrscheinlichkeit auf die Vergangenheit als auf die Zukunft anzuwenden.“

*H. W. Gibbs*¹

In diesem Kapitel wird die mesoskopische Beschreibung der Dynamik von Reaktions-Diffusions-Prozessen mittels multivariater Mastergleichungen vorgeführt. Die mesoskopische, stochastische Beschreibung ist notwendig, um Information über die Fluktuationen zu bekommen. Sie ist effizient, anschaulich und auf einfache und geradlinige Weise durch Computersimulationen zugänglich – das soll in diesem und den folgenden Kapiteln klar werden.

Um konkret zu sein, betrachten wir in diesem Kapitel *chemische* Reaktionen. Mit der „chemischen Mastergleichung“ macht man aus der Not der Unkenntnis der mikroskopischen Variablen (z.B. Orte, Impulse, innere Freiheitsgrade von Molekülen in einem Gemisch) eine Tugend: Man interessiert sich nur für die Anzahl der Teilchen jeder Sorte im Gefäß oder in Partitionen des Gefäßes; den

¹Zitiert in [von Weizsäcker, 1985].

Einfluß der mikroskopischen Variablen berücksichtigt man dadurch, daß diese Teilchenzahlen keine deterministische, sondern eine stochastische Dynamik haben.

Die zentralen Größen, um die es dabei geht, sind die Wahrscheinlichkeiten, mit der die verschiedenen möglichen Reaktionen und diffusiven Übergänge im nächsten Zeitintervall geschehen. Diese Wahrscheinlichkeiten können – zumindest im Prinzip – bei genauer Kenntnis der Reaktionsdynamik durch Mitteln über die Verteilung der mikroskopischen Variablen erhalten werden. Der für die Gültigkeit der Mastergleichung entscheidende Schritt ist die Annahme, daß die Verteilungen der einzelnen mikroskopischen Variablen zu allen Zeiten unabhängig sind: Die Orte gleichverteilt und die restlichen Freiheitsgrade im thermischen Gleichgewicht.

Die so erhaltenen Übergangsraten zwischen den –allein durch die Teilchenzahlen gegebenen– Zuständen definieren die „chemische Mastergleichung“, das heißt, die Besetzungszahlen der verschiedenen Teilchensorten bilden einen Markovschen stochastischen Prozeß. Die Mastergleichung liefert mehr Information als die Ratengleichung, in der die Besetzungszahlen nur deterministische Funktionen der Zeit sind. In diesem Sinne heißt die Mastergleichung mesoskopisch: Sie benutzt und liefert weniger Information als eine komplette mikroskopische Theorie (wenn eine solche überhaupt lösbar wäre), aber mehr als die makroskopischen Ratengleichungen. Eines der Anliegen dieses Kapitels ist es, zu zeigen, daß diese Mehrinformation physikalisch sinnvoll ist: die chemische Mastergleichung ist kein ad hoc-Modell, das man aufgrund heuristischer Annahmen hinschreibt und das sich dann mit etwas Glück durch den Erfolg rechtfertigt, sondern sie gewinnt –wenn die Voraussetzungen gegeben sind– ihren Wert a priori aus einer mikroskopischen Theorie.

Das Kapitel gliedert sich wie folgt: In Abschnitt 2.1 wird gezeigt, wie man die Reaktion als einen stochastischen Erzeugungs- und Vernichtungsprozeß beschreiben kann, dessen zeitliche Entwicklung durch die Mastergleichung gegeben ist. Im Abschnitt 2.2 werden die Bedingungen aufgestellt und kommentiert, die jedes Reaktions-Diffusions-System erfüllen muß, damit diese mesoskopische Beschreibung überhaupt gerechtfertigt ist. Die Übergangsraten zwischen den durch die Teilchenzahlen gegebenen Zuständen stellen wir in Abschnitt 2.3 auf. In einem ersten Teil überlegen wir uns, daß die Übergangsraten existieren, wenn die Mittelung über die mikroskopischen Variablen grundsätzlich möglich ist. Danach führen wir die Mittelung für ein einfaches Reaktionsmodell explizit durch. Dies ist der grundlegende Schritt zur Mastergleichung. Schließlich wird in Abschnitt 2.5 die Diffusion durch einen kollektiven Random Walk nicht-wechselwirkender Teilchen beschrieben.

2.1 Die Beschreibung chemischer Reaktionen als Erzeugungs- und Vernichtungs-Prozeß²

Unter einer chemischen Reaktion verstehen wir

- reaktive Kollisionen von zwei (oder mehreren) Molekülen, $A+B \rightarrow C+D$, sowie
- die spontane (d. h. nicht stoßinduzierte) Spaltung oder Umwandlung eines Moleküls, $A \rightarrow B+C$, $A \rightarrow B$.

In einer mikroskopischen Beschreibung ist der Begriff einer Reaktion ein Sammelbegriff für Prozesse, in denen Moleküle Elektronen, Atome oder Gruppen austauschen, sich zusammenlagern oder spalten. Sind mehrere Moleküle beteiligt, müssen sie sich dafür nahe genug kommen, das heißt kollidieren. Da Drei-Körper-Stöße selten sind, ist in der Praxis die Anzahl der beteiligten Moleküle vor der Reaktion eins oder zwei; eventuell drei, wenn ein Katalysator vorhanden ist. Reaktionen, die über Zwischenschritte ablaufen, werden durch die entsprechende Sequenz elementarer Reaktionen dargestellt.

Hätte man die mikroskopischen Variablen aller Moleküle zur Verfügung und könnte die entsprechenden Bewegungsgleichungen lösen, so wüßte man stets genau, wann welche Moleküle kollidieren und ob und wie sie gegebenenfalls reagieren. Für Vielteilchensysteme ist dies natürlich nicht möglich und auch kaum wünschenswert. Die Idee der mesoskopischen Beschreibung ist nun, Reaktionen als instantane Ereignisse anzusehen, bei denen Moleküle erzeugt und vernichtet werden. Die Reaktion $O_2 + O \rightarrow O_3$ zum Beispiel vernichtet ein Sauerstoffmolekül und ein Sauerstoffatom und erzeugt ein Ozonmolekül.

Betrachten wir ein zunächst abgeschlossenes Volumen Ω , in dem sich verschiedene chemische Substanzen X_j ($j = 1, \dots, J$) befinden. Die Anzahl der Moleküle der Sorte X_j sei N_j . Im mesoskopischen Bild der chemischen Mastergleichung sehen wir von den mikroskopischen Variablen der Moleküle ab und berücksichtigen nur die Anzahl von Molekülen jeder Sorte. Der Zustand des Gemisches ist in diesem Sinne also gegeben durch das J -Tupel $N = (N_1, \dots, N_J)$ von Besetzungszahlen. Der Zustandsraum ist $\mathbb{N}_0^J = \{(N_1, \dots, N_J) | N_j \in \mathbb{N}_0\}$ und somit diskret und abzählbar unendlich.

Der Zustand des Gemisches ändert sich, wenn eine Reaktion geschieht. Ganz allgemein geht durch eine Reaktion der Zustand N' in den Zustand N über. Da wir die mikroskopischen Variablen ignorieren, können wir nicht deterministisch bestimmen, wann welche Reaktion als nächste geschieht, aber wir können ihnen unter gewissen Voraussetzungen (die das Thema des Abschnittes 2.2 sind) Wahrscheinlichkeiten zuordnen. Die Rate, d. h. die Wahrscheinlichkeit pro Zeit, mit der eine Reaktion $N' \rightarrow N$ geschieht, ist dann das Produkt aus der Wahrscheinlichkeit $P(N', t)$, mit der das System momentan überhaupt im Zustand N' ist, und einer Rate $W_{N,N'}$, die zu dem betrachteten Übergang $N' \rightarrow N$

²In der englischsprachigen Literatur ist die etwas griffigere Bezeichnung Birth-and-Death-Process üblich.

gehört. Auf diese Weise gelangen wir zur Mastergleichung [Honerkamp, 1994]

$$\frac{d}{dt}P(N, t) = \sum_{N'} W_{N, N'} P(N', t) - W_{N', N} P(N, t) \quad . \quad (2.1)$$

Der erste Term ist der Gewinnterm: er steht für den momentanen Zuwachs der Wahrscheinlichkeit $P(N, t)$ durch Reaktionen, die das Gemisch vom Zustand N' in den Zustand N versetzen. Entsprechend ist der zweite Term mit negativem Vorzeichen als Verlustterm zu interpretieren: er steht für die Abnahme von $P(N, t)$ durch Reaktionen, die das System vom Zustand N in den Zustand N' versetzen. Durch die Summation über N' berücksichtigt man alle möglichen Startzustände der gewinnbringenden und alle möglichen Zielzustände der verlustbringenden Übergänge.

Zur Darstellung von Mastergleichungen in Reaktions–Diffusions–Prozessen erweist es sich als nützlich, die folgenden elementaren Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zu benutzen [van Kampen, 1992]. Sie sind definiert durch

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_j F(\dots, N_j, \dots) &:= F(\dots, N_j + 1, \dots) \quad , \\ \mathbf{E}_j^{-1} F(\dots, N_j, \dots) &:= \begin{cases} F(\dots, N_j - 1, \dots), & \text{wenn } N_j \geq 1 \\ 0, & \text{wenn } N_j = 0 \end{cases} \quad . \end{aligned}$$

Hierbei ist F eine beliebige Funktion der Zustandsvariablen (N_1, \dots, N_J) . Die Operatoren \mathbf{E}_j und \mathbf{E}_j^{-1} sind genau dann zueinander invers, das heißt $\mathbf{E}_j \mathbf{E}_j^{-1} = \mathbf{E}_j^{-1} \mathbf{E}_j = \mathbf{1}$, wenn F an der Stelle $N_j = 0$ den Wert 0 annimmt.

Eine Reaktion wird beschrieben durch ihre stöchiometrischen Koeffizienten s_j, r_j in der Form



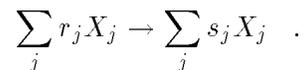
s_j und r_j sind nichtnegative ganze Zahlen. Sind mehrere Typen von Reaktionen möglich, dann gehört zu jeder ein Satz von $2J$ Zahlen $(s_1, \dots, s_J, r_1, \dots, r_J)$. Der Effekt einer Reaktion auf die Teilchenzahlen ist gegeben durch

$$N_j \rightarrow N_j - s_j + r_j \quad \text{für } j = 1 \dots J \quad , \quad (2.3)$$

oder kompakter unter Verwendung der \mathbf{E} -Operatoren

$$N \rightarrow \left(\prod_{j=1}^J \mathbf{E}_j^{r_j - s_j} \right) N \quad .$$

Die Substanz X_j ist ein Katalysator der Reaktion, wenn $r_j = s_j > 0$. Wenn $r_j > s_j > 0$ gilt, ist X_j ein Autokatalysator. Die Umkehrreaktion wird als weitere, unabhängige Reaktion betrachtet, bei der die s_j und r_j vertauscht sind:



Wegen der anschaulichen Interpretation von $W_{N, N'}$ als Übergangsrate zwischen diskreten Zuständen wird die Mastergleichung oft auch benutzt, um heuristische stochastische Modelle komplexer Systeme zu formulieren. Im Gegensatz

dazu wollen wir in den nun folgenden Abschnitten im Detail klären, wann und wie sich für Reaktions–Diffusions–Prozesse eine Mastergleichung in den Besetzungszahlen aus einfachen („fundamentalen“) mikroskopischen physikalischen Überlegungen konstruieren läßt. Die Frage nach dem „wann“ ergibt einige Bedingungen, die wir an das Reaktions–Diffusions–System stellen müssen. Die Frage nach dem „wie“ bedeutet, die Übergangsraten $W_{N,N'}$ auszurechnen.

2.2 Fundamentale Annahmen zur chemischen Mastergleichung

But if one cannot demonstrate a rigorous microphysical basis for the chemical master equation, then one cannot accord its solutions any a priori validity. In fact, the prevailing view today seems to be that the chemical master equation does *not* have a priori validity, and that its physical fidelity can be assessed only through a posteriori comparisons of its predictions with the results of experiments – either real experiments or molecular dynamics experiments.

*Daniel T. Gillespie*³

In dem Artikel, aus dem diese Passage stammt, argumentiert Gillespie, der Pionier der Mastergleichungssimulationen, gegen die anscheinend vorherrschende Meinung, die chemische Mastergleichung sei nur ein heuristisches Modell ohne a priori Gültigkeit. Wir wollen zunächst in diesem Abschnitt, Gillespies Argumentation folgend, drei fundamentale Annahmen über das Molekülgemisch formulieren und kurz kommentieren. Anschließend –im nächsten Abschnitt 2.3– wird dann gezeigt, wie sie der Mastergleichung eine a priori Gültigkeit verschaffen.

1. Das Gemisch der Moleküle im konstanten Volumen Ω ist immer räumlich homogen, das heißt, zu jedem Zeitpunkt ist für jedes Molekül die Wahrscheinlichkeit, es in einem Teilgebiet $\Delta\Omega$ des Gesamtvolumens Ω zu finden, gleich $\Delta\Omega/\Omega$ unabhängig von der Wahl des Teilgebietes. Die Orte der Moleküle sind also stochastisch unabhängige, in Ω gleichverteilte Zufallsvariablen.
2. Die translativen Freiheitsgrade sind im thermischen Gleichgewicht bei der konstanten Temperatur T . Die Geschwindigkeiten der Moleküle sind dann Maxwell–Boltzmann-verteilt, d. h. ihre drei Komponenten v_i ($i = 1, 2, 3$) sind stochastisch unabhängige, normalverteilte Zufallsvariablen mit Mittelwert 0 und Varianz $k_B T/m$ mit den Dichten

$$p_{MB}(v_i) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{mv_i^2}{2k_B T}\right) . \quad (2.4)$$

3. Die inneren Freiheitsgrade der Moleküle sind auch im thermischen Gleichgewicht, mit derselben Temperatur T wie die translativen.

³Zitiert aus [Gillespie, 1992].

Bemerkungen

Die Temperatur T des Gemisches im Volumen Ω muß wohldefiniert sein [Reichl, 1980]. Wenn sie sich zeitlich ändert, muß diese Änderung simultan in ganz Ω stattfinden. Damit die Verteilung der Geschwindigkeiten der Moleküle immer Maxwell–Boltzmannsch bleibt, müssen die elastischen, nichtreaktiven Kollisionen, die die kinetische Energie gleichmäßig auf alle Teilchen verteilen, häufig genug sein. Die mittlere freie Weglänge der Moleküle muß also viel kleiner sein als die Abmessungen des Volumens Ω . Also dürfen das Volumens Ω sowie die Gesamteilchendichte nicht zu klein sein. Dies ist z.B. erfüllt in einer verdünnten Lösung oder in der Gasphase bei Anwesenheit einer genügenden Konzentration eines inerten (nichtreagierenden) Gases.

Andererseits stellt die Bedingung der räumlichen Homogenität von Orts- und Impulsverteilung eine Obergrenze für das Volumen Ω . Was zu tun ist, wenn man größere Reaktionsgefäße betrachten will, wird in Abschnittes 2.5 diskutiert.

Damit Annahme 3 erfüllt sein kann, müssen die Zeitskalen der Stöße und der Reaktionen klar getrennt sein. Die Zeit, die die Reaktion für die Umwandlung der Moleküle gemäß (2.2) braucht, muß vernachlässigbar kurz sein gegenüber der typischen Zeit zwischen den Stößen. Ist sie sehr viel länger, dann müssen langlebige angeregte Zustände in die Liste der X_j als weitere Teilchensorte aufgenommen werden.

Es ist eine gut gesicherte experimentelle Tatsache, daß viele reale Systeme die Annahmen 1 bis 3 und die daraus gezogenen Schlußfolgerungen in guter Näherung erfüllen [van Kampen, 1992].

2.3 Herleitung der Übergangsraten durch Mittelung über die mikroskopischen Variablen

In diesem Abschnitt zeigen wir, [Gillespie, 1992] folgend, die Behauptung:

Die Wahrscheinlichkeit, daß eine zufällig aus dem Gefäßvolumen Ω ausgewählte Kombination von Molekülen, die aufgrund der Stöchiometrie reagieren könnten, in dem kleinen Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ tatsächlich reagiert, läßt sich als $k\Delta t$ schreiben. Dabei hängt k von der betrachteten Reaktion, der Temperatur, dem Volumen usw. ab, aber *nicht* von t und Δt

Diese Behauptung ist der Kern der chemischen Mastergleichung und durchaus nichttrivial. Hinter der Formulierung mittels einer Wahrscheinlichkeit steckt das in der statistischen Mechanik übliche Prinzip, von der genauen, im Prinzip deterministischen Beschreibung aller mikroskopischen Variablen des Systems abzusehen und nur deren statistische Verteilungen zu betrachten.

2.3.1 Grundsätzliches zur Mittelung

Eine Voraussetzung für das folgende ist natürlich, daß es, wenigstens im Prinzip, eine genaue, mikroskopische Beschreibung des Reaktionsgemisches gibt. Sie be-

inhaltet einen sehr großen Satz mikroskopischer Variablen, wie Orte, Impulse, Drehimpulse und eventuell weitere innere Anregungszustände der Moleküle. Betrachten wir einen Mikrozustand Y , also einen vollständigen Satz der mikroskopischen Variablen, zur Zeit t , dann kann man – wenigstens im Prinzip – für jede möglichen Kombination von Molekülen (die aufgrund der Stöchiometrie reagieren könnten) exakt und deterministisch berechnen, ob sie im darauffolgenden Zeitintervall Δt tatsächlich reagiert⁴. Bezeichnen wir mit $\phi(Y, \Delta t)$ den Anteil der Kombinationen, die reagieren werden, an der Gesamtzahl der Kombinationen, die zur Zeit t vorhanden sind: das ist eine Zahl zwischen 0 und 1.

Nun kommt der Schritt von der mikroskopischen in die mesoskopische Welt: die Funktion $\phi(Y, \Delta t)$ interpretieren wir als die *Wahrscheinlichkeit*, mit der eine beliebige aus dem Reaktionsgefäß vom Volumen Ω herausgegriffene Kombination von Molekülen bei Vorliegen des Mikrozustandes Y zur Zeit t im Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ reagiert. Und da man den Mikrozustand Y nicht kennt bzw. nicht kennen will, bildet man den Erwartungswert über seine Verteilung und erhält so die Wahrscheinlichkeit der Reaktion, wenn man nichts über den Mikrozustand weiß!

Die Bildung des Erwartungswertes ist nur dann möglich, wenn man die Verteilung P von Y kennt. Dies gewährleisten aber gerade die Annahmen 1 bis 3: die Orte sind gleichverteilt in Ω , die Impulse Maxwell–Boltzmann–verteilt und die inneren Freiheitsgrade im thermischen Gleichgewicht. Formal sieht die Mittelung über alle mikroskopischen Zustände so aus:

$$\Phi(\Delta t) := \langle \phi \rangle_{P(Y)} \equiv \int \phi(Y, \Delta t) P(Y) dY \quad .$$

Die Funktion $\Phi(\Delta t)$ ist die zum Beweis der Behauptung benötigte Wahrscheinlichkeit, mit der eine zufällig ausgewählte Kombination von Molekülen im Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ reagiert. Falls die Ableitung von $\Phi(\Delta t)$ an der Stelle 0 existiert, kann man $\Phi(\Delta t)$ für kleines Δt als $k\Delta t$ schreiben, und die Behauptung ist gezeigt.

Welchen Wert k hat, kann man nur dann sagen, wenn man ein explizites mikroskopisches Modell hat, mit diesem die hier erklärte Prozedur durchführt und somit einen expliziten Ausdruck für $\phi(Y, \Delta t)$ erhält. Wie wir sehen werden, sind die Voraussetzungen 1 bis 3 so stark, daß die Existenz von k für bimolekulare Reaktionen praktisch unabhängig vom Reaktionsmodell gesichert ist, da Δt nur in die Kollisionswahrscheinlichkeit eingeht, und zwar linear.

2.3.2 Explizite Durchführung der Mittelung für ein einfaches Reaktionsmodell

Wir betrachten hier hauptsächlich bimolekulare Reaktionen. Reaktionen mit mehr als zwei Partnern kommen praktisch nicht als „elementare Ereignisse“

⁴Damit dies eine wohldefinierte Aufgabe ist, muß das Zeitintervall Δt von „mesoskopischer“ Größe sein: Es muß viel länger sein als die Zeitskala, auf der die Reaktionen selbst ablaufen, diesen Punkt haben wir bereits im letzten Abschnitt diskutiert. Es muß aber andererseits kurz genug sein, daß Wechselwirkungen zwischen den Reaktionen vernachlässigbar sind, also daß die Frage, ob inzwischen schon andere Reaktionen geschehen sind, keine Rolle spielt.

vor, d.h. man kann sie im allgemeinen als Verkettung mehrerer bi- und monomolekularer Reaktionen beschreiben. Zu monomolekularen Reaktionen der Art $A \rightarrow B$ oder $A \rightarrow B + C$ soll ganz kurz nur folgendes gesagt werden: Wir nehmen an, daß eine solche Reaktion „spontan“ durch quantenmechanische Vorgänge im Molekül ausgelöst wird, analog zum radioaktiven Zerfall. Dann ergibt die zeitabhängige quantenmechanische Störungstheorie, wenn Δt mesoskopisch, d.h. groß gegenüber mikroskopischen Zeitskalen ist, daß die meisten schwach gestörten energieerhaltenden Übergänge linear mit Δt wachsende Übergangswahrscheinlichkeiten, also zeitunabhängige Übergangsraten haben [Gillespie, 1992]. Das sind gerade die für die Mastergleichung benötigten Übergangsraten k .

Bimolekulare Reaktionen

Damit zwei Moleküle miteinander reagieren können, müssen sie sich erst einmal genügend nahe kommen, d.h. kollidieren. Nicht jede Kollision muß zu einer Reaktion führen. Wenn sie es tut, vollzieht sich die Reaktion gemäß Annahme 3 instantan. Diesem Gedanken folgend schreiben wir $\Phi(\Delta t)$ in der Form

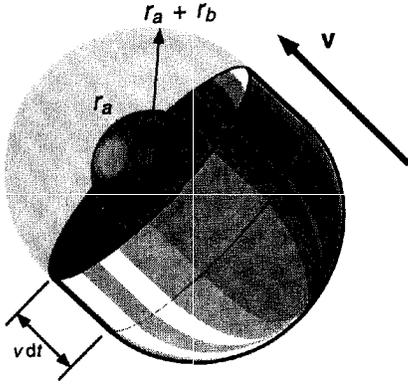
$$\Phi(\Delta t) = P(\text{Reaktion}) = \sum_{\text{alle Kollisionen}} P(\text{Reaktion} \mid \text{Kollision}) \times P(\text{Kollision}). \quad (2.5)$$

$P(\text{Kollision})$ ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine der Stöchiometrie entsprechende Kombination von zufällig aus Ω ausgewählten Molekülen in der Zeit $t \dots t + \Delta t$ kollidiert. $P(\text{Reaktion} \mid \text{Kollision})$ ist die bedingte Wahrscheinlichkeit der Reaktion, wenn eine Kollision erfolgt. Sie hängt vom Stoßparameter, den Berührungspunkten der im allgemeinen nicht kugelsymmetrischen Moleküle und von der Stoßenergie ab, jedoch nicht von t und Δt .

Bestimmung von $P(\text{Kollision})$

Zur Bestimmung von $P(\text{Kollision})$ bedingen wir die Kollisionswahrscheinlichkeit nach der Relativgeschwindigkeit: zwei Moleküle kollidieren, wenn der Betrag der Differenz ihrer Ortsvektoren kleiner als $r_a + r_b$ wird. r_a und r_b seien typische Radien der Moleküle. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine solche Kollision während des kurzen Zeitintervalls Δt passiert, wenn sich die Moleküle mit Relativgeschwindigkeit v zueinander bewegen, ist

$$P(\text{Kollision} \mid v) = \frac{v \Delta t \pi (r_a + r_b)^2}{\Omega} .$$



Das Bild aus [Gillespie, 1992] zeigt ein X_a -Molekül und den Differenzgeschwindigkeitsvektor v . Genau wenn der Mittelpunkt des X_b -Moleküls zum Zeitpunkt t irgendwo in dem haubenförmigen Gebiet ist, wird während des Zeitintervalls $[t, t + \Delta t]$ eine Kollision stattfinden. Das Gebiet ist ein Zylinder vom Radius $r_a + r_b$ und Höhe $v \Delta t$, bei dem auf der einen flachen Seite eine Halbkugel mit Radius $r_a + r_b$

herausgeschnitten und auf die andere Seite aufgesetzt wurde. Sein Volumen ist $\pi(r_a + r_b)^2 v \Delta t$, und die Wahrscheinlichkeit, ein zufällig aus Ω ausgewähltes X_b -Molekül darin zu finden, ist nach Annahme 1 durch $\pi(r_a + r_b)^2 v \Delta t / \Omega$ gegeben. Hier benötigen wir explizit, daß Δt genügend klein ist. Nur dann können Stöße mit dritten Molekülen vernachlässigt werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die beiden zufällig aus Ω ausgewählten Moleküle die Relativgeschwindigkeit v haben, ergibt sich aus Annahme 2 (die beiden Einzelgeschwindigkeiten sind unabhängig voneinander Maxwell-Boltzmann-verteilt) aus der Faltung der Verteilung der Einzelgeschwindigkeiten zu

$$P(v) = \left(\frac{m^*}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T} \right) ,$$

wobei $m^* = m_a m_b / (m_a + m_b)$ die reduzierte Masse der beiden Moleküle ist. Zusammen ergibt sich:

$$\begin{aligned} P(\text{Kollision}) &= \int_{\mathbb{R}^3} P(\text{Kollision}|v) P(v) d^3 v \\ &= \left(\frac{m^*}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} \int_{\mathbb{R}^3} \exp \left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T} \right) \frac{v \Delta t \pi (r_a + r_b)^2}{\Omega} d^3 v \\ &= \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{m^*}} \cdot \frac{(r_a + r_b)^2 \Delta t}{\Omega} \end{aligned} \quad (2.6)$$

Bestimmung von $P(\text{Reaktion} \mid \text{Kollision})$

Wir wollen diese Wahrscheinlichkeit für ein einfaches Reaktionsmodell mit kugelsymmetrischen Molekülen berechnen. Dazu definieren wir die Stoßenergie E als die Energie, die bei der Kollision für eine eventuelle Reaktion zur Verfügung steht. E ist proportional zur relativen kinetischen Energie $\frac{1}{2} m^* v^2$ der Moleküle vor dem Stoß. Wenn der Stoß nicht zentral ist (also Stoßparameter $b \neq 0$), steht die kinetische Energie aber nicht vollständig für die Reaktion zur Verfügung, da wegen der Drehimpulserhaltung die Moleküle auch nach dem Stoß eine nichtverschwindende Relativgeschwindigkeit haben müssen. In diesem einfachen Modell ist der Stoß vollständig mikroskopisch parametrisiert durch v und b , und wir schreiben $E = E(v, b)$. Die Verteilungen $P(v)$ und $P(b)$ von v und b sind nach den Annahmen 1 und 2 unabhängig.

Das Modell ist: die Reaktion finde immer dann statt, wenn bei der Kollision die Stoßenergie E größer als ein bestimmter Schwellenwert ε ist. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist danach

$$P(\text{Reaktion} \mid \text{Kollision}) = \theta(E - \varepsilon) \quad . \quad (2.7)$$

Die Stufenfunktion $\theta(x)$ ist durch $\theta(x) = 1$ für $x > 0$ und $\theta(x) = 0$ für $x \leq 0$ gegeben.

Setzen wir schließlich (2.6) und (2.7) ein in (2.5), so erhalten wir:

$$\begin{aligned} & P(\text{reaktiver Stoß im Zeitintervall } \Delta t) \\ &= \int_0^{r_a+r_b} db \int_{\mathbb{R}^3} d^3v P(v) P(b) P(\text{Kollision}) \times P(\text{Reaktion} \mid \text{Kollision}) \\ &= \int_0^{r_a+r_b} db \int_{\mathbb{R}^3} d^3v \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T}\right) P(b) v \frac{(r_a + r_b)^2 \Delta t}{\Omega} \theta(E(v, b) - \varepsilon) \\ &= \frac{4\pi^2 (r_a + r_b)^2 \Delta t}{\Omega} \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{r_a+r_b} db P(b) \int_0^\infty v^3 \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2k_B T}\right) \theta(E(v, b) - \varepsilon) dv \\ &= \frac{4\pi^2 (r_a + r_b)^2 \Delta t}{\Omega} \left(\frac{a}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^{r_a+r_b} db P(b) \left[\left(\frac{v^2}{2a} + \frac{1}{2a^2}\right) \exp(-av^2) \right]_{v=\infty}^{v=v_0} \quad . \end{aligned}$$

Dabei ist $a = m^*/2k_B T$, und die minimale zu einer Reaktion führende Stoßgeschwindigkeit v_0 ist definiert durch

$$E(v, b) \geq \varepsilon \quad \text{für } v \geq v_0 \quad .$$

Für kugelsymmetrische Moleküle ist

$$\begin{aligned} E(v, b) &= \frac{1}{2} m^* v^2 \left(1 - \frac{b^2}{(r_a + r_b)^2} \right) \\ P(b) &= \frac{2b}{(r_a + r_b)^2} \quad . \end{aligned}$$

Die erste Gleichung folgt aus der Drehimpulserhaltung, die zweite daraus, daß jeder Punkt des kreisförmigen Streuquerschnitts als Auftreffpunkt gleich wahrscheinlich ist [Gillespie, 1992]. Die Auswertung des Integrals ist dann elementar, und man erhält für die Wahrscheinlichkeit eines reaktiven Stoßes im Zeitintervall Δt :

$$k \Delta t = \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{m^*}} \cdot \frac{(r_a + r_b)^2 \Delta t}{\Omega} \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) \quad . \quad (2.8)$$

Der Exponentialfaktor auf der rechten Seite hat die „Arrhenius-Form“.

Andere Reaktionsmodelle

Wir sind bei der Bestimmung von $\Phi(\Delta t)$ in zwei Schritten vorgegangen: zunächst haben wir geklärt, ob die betrachtete Kombination von Molekülen kollidiert, das heißt, ob sie sich für eine Reaktion überhaupt genügend nahe kommen. Dazu benötigt man von den mikroskopischen Variablen nur die Orte und Impulse und von den mikroskopischen Eigenschaften nur die Streuquerschnitte. Dieser erste Schritt ist also noch nicht modellabhängig. Wir haben Kollisionen zweier Moleküle betrachtet, die Überlegung ließe sich aber auf mehr Stoßpartner verallgemeinern.

Falls die Moleküle kollidieren, schaut man im zweiten Schritt, ob sie auch reagieren. Im obigen Modell haben wir dazu geprüft, ob die beim Stoß verfügbare kinetische Energie ausreicht, um eine zur Reaktion gehörende Potentialschwelle zu überwinden. Als Resultat erhalten wir für k eine Zahl, die von der Masse und vom Streuquerschnitt der an der Reaktion beteiligten Moleküle, von der Potentialschwelle und von der Temperatur abhängt.

Im ersten Schritt geht das Zeitintervall Δt linear und die Zeit t gar nicht ein, der zweite Schritt betrachtet die Reaktion als ein instantanes Ereignis, dessen Eintreten oder Nichteintreten gar nicht von der Zeit, sondern nur von den Parametern des Stoßes und der Moleküle abhängt. Wann immer eine solche Beschreibung gerechtfertigt ist, wird die Ableitung k von $\Phi(\Delta t)$ existieren, auch wenn man sie vielleicht nicht mehr explizit berechnen kann. Die unbekanntenen k 's kann man manchmal durch Vergleich mit den experimentellen, makroskopischen Reaktionsraten bestimmen.

2.4 Formulierung der chemischen Mastergleichung

Nun, da wir die Übergangsraten der Reaktionen zur Verfügung haben, sind wir in der Lage, die Mastergleichung für das betrachtete chemische System (2.2) aufzustellen. Der Gedankengang läuft in drei Schritten wie folgt [van Kampen, 1992, Breuer et al., 1991]:

1. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine zufällig aus Ω ausgewählte Kombination von $s_1 X_1, \dots, s_J X_J$ Molekülen in dem kleinen Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ reagiert, läßt sich als $k\Delta t$ schreiben. Dabei ist hängt k nicht von t und Δt ab.

Diese Behauptung haben wir im Abschnitt 2.3 aufgestellt und hergeleitet.

2. Die Anzahl n solcher verschiedener Kombinationen in dem Reaktionsgefäß ist

$$n = \prod_{j=1}^J ((N_j))^{s_j} \quad .$$

n ist die Anzahl verschiedener Möglichkeiten, aus einer Gesamtzahl von N_j Objekten s_j -mal ohne Zurücklegen zu ziehen:

$$((N_j))^{s_j} := \frac{N_j!}{(N_j - s_j)!}, \quad \text{also zum Beispiel:}$$

$$\begin{aligned} ((N_j))^0 &= 1 \\ ((N_j))^1 &= N_j \\ ((N_j))^2 &= N_j(N_j - 1), \quad \text{usw.} \end{aligned}$$

Dieser Schritt ist einfache Kombinatorik.

3. Die Wahrscheinlichkeit, daß in dem kleinen Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ genau eine Reaktion geschieht, ist somit:

$$kn\Delta t + o(\Delta t) \quad .$$

Dabei steht $o(\Delta t)$ für Terme, die schneller als Δt gegen Null gehen.

Begründung von 3: Die Wahrscheinlichkeit, daß eine bestimmte Kombination im Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ reagiert, und alle anderen nicht, ist

$$k\Delta t(1 - k\Delta t)^{n-1} = k\Delta t + o(\Delta t) \quad .$$

Die gesuchte Wahrscheinlichkeit, daß irgendeine, und zwar genau eine Kombination reagiert, ist dann die Summe der Wahrscheinlichkeiten dieser n disjunkten Ereignisse.

Die Art und Weise, wie in die Wahrscheinlichkeiten jeweils Δt eingeht, nämlich linear für kleine Δt , ist der entscheidende Grund dafür, daß wir Übergangsraten und damit eine Mastergleichung formulieren können. Aus Schritt 3 ergibt sich, daß die Übergangsraten $W_{N',N}$ des Übergangs $N \rightarrow N'$ gerade gegeben ist durch

$$W_{N',N} = \begin{cases} k \prod_{j=1}^J ((N_j))^{s_j} & \text{falls } N' = \left(\prod_{i=1}^J \mathbf{E}_i^{r_i - s_i} \right) N \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (2.9)$$

Die Mastergleichung ist somit

$$\frac{\partial}{\partial t} P(N, t) = k \left(\left(\prod_{j=1}^J \mathbf{E}_j^{s_j - r_j} \right) - 1 \right) \left(\prod_{i=1}^J ((N_i))^{s_i} \right) P(N, t) \quad . \quad (2.10)$$

Die rechte Seite ist die Summe von zwei Termen: der Gewinnterm kommt von der Reaktion, die den Zustand $(N_1 + s_1 - r_1, \dots, N_J + s_J - r_J)$ in den Zustand $N = (N_1, \dots, N_J)$ überführt. Die \mathbf{E} -Operatoren sorgen dafür, daß der kombinatorische Faktor und die Wahrscheinlichkeit des Startzustands richtig berechnet werden. Der Verlustterm folgt direkt aus (2.9).

Im allgemeinen Fall sind natürlich mehrere Reaktionstypen mit verschiedenen stöchiometrischen Koeffizienten möglich. Dann ist die Übergangsraten $W_{N',N}$ einfach die Summe der Übergangsraten der einzelnen Reaktionstypen, und auf der rechten Seite von (2.10) steht die Summe über die jedem Reaktionstyp entsprechenden Gewinn- und Verlustterme, jeweils mit ihren eigenen Konstanten k, s_j und r_j .

Die Verbindung zum van't Hoff'schen Gesetz

Ein Leitmotiv dieser Arbeit ist die Beziehung zwischen der Mastergleichung und der makroskopischen Gleichung. Ich möchte an dieser Stelle schon einmal – ganz vorläufig – andeuten, in welche Richtung die Reise geht:

Die Gleichung (2.9) erinnert stark an das van't Hoff'sche Gesetz, welches besagt, daß die Reaktionsrate einer Reaktion (2.2) durch

$$k' \prod_{j=1}^J c_j^{s_j}$$

gegeben ist [van Kampen, 1992]. Dabei ist c_j die Konzentration der chemischen Substanz X_j , also die Teilchenzahl pro Volumen: $c_j \approx N_j/\Omega$. Der Faktor k' ist die Anzahl von Reaktionen pro Zeit- und Volumeneinheit. Für großes N_j ist $c_j^{s_j} \approx ((N_j))^{s_j}/\Omega^{s_j}$ und k' aus dem van't Hoff'schen Gesetz entspricht k aus der Mastergleichung bis auf einen konstanten Faktor $\Omega^{\sum_j s_j - 1}$. Aus dem van't Hoff'schen Gesetz erhalten wir für die Konzentrationen c_j die zu (2.10) analogen deterministischen Ratengleichungen

$$\frac{d}{dt}c_j = k(r_j - s_j) \prod_i c_i^{s_i} \quad .$$

Zur exakten Herleitung der Ratengleichung müssen wir die deterministischen Variablen Ωc_j mit den Erwartungswerten der stochastischen Variablen N_j in Verbindung bringen. Die makroskopische Gleichung wird dann die Gleichung für die Erwartungswerte sein. Zu nichtlinearen Mastergleichungen, also Mastergleichungen, in denen ein oder mehrere r_j oder s_j größer als 1 sind, findet man eine geschlossene Gleichung für die Erwartungswerte nur asymptotisch, also in einem bestimmten Grenzübergang. Wir werden diese Frage in den Kapiteln 3 und 4 befriedigend klären.

Beispiel: die Fisher-Gleichung

Betrachten wir die beiden Reaktionen



Bezeichnen wir mit N die Anzahl der X -Moleküle. Die Y -Moleküle seien in großem Überschuß vorhanden, das heißt, ihre Anzahl sei sehr viel größer als N und somit praktisch konstant. Ω und die Zeitskala seien so gewählt, daß der Faktor k für die erste Reaktion 1 und für die zweite Reaktion $1/\Omega$ ist. Dann lautet die Mastergleichung:

$$\frac{d}{dt}P(N) = \left((\mathbf{E}^{-1} - 1) N + \frac{1}{\Omega} (\mathbf{E} - 1) N(N - 1) \right) P(N) \quad . \quad (2.12)$$

Die entsprechende Ratengleichung nach van't Hoff ist

$$\frac{dc}{dt} = c - c^2 \quad .$$

Das ist die Gleichung für logistisches Wachstum und somit die Fisher-Gleichung (1.4) bei Vernachlässigung der Ortsabhängigkeit von c .

2.5 Die Teilchen-Diffusion als Random Walk

Eine wichtige Forderung, die in Abschnitt 2.2 an das Gemisch gestellt wurde, ist die räumliche Homogenität. Dies bedeutet, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Orte eine Gleichverteilung auf Ω und die der Impulse eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung mit überall gleicher Temperatur ist.

Damit das Gemisch räumlich homogen bleibt, beziehungsweise damit kleine Störungen der Homogenität gedämpft sind, darf die Reaktion nicht zu schnell ablaufen. Die Zeit τ , die ein Molekül ungefähr braucht, um das Volumen Ω zu durchqueren, sollte nicht größer sein als die typische Zeit τ_R zwischen zwei *reaktiven* Kollisionen. Ein in einem hinreichend dichten und nicht zu kalten Gemisch immer vorhandener Transportmechanismus ist die Diffusion. Sie ist ein Ausdruck der ungeordneten thermischen Bewegung der Moleküle im Reaktionsgefäß. Die Zeit, die ein Ensemble von Molekülen braucht, um sich über ein Gebiet auszubreiten, wächst quadratisch mit der linearen Abmessung des Gebiets (vorausgesetzt, daß diese viel größer als die mittlere freie Weglänge der Moleküle ist). Die Diffusion muß dafür sorgen, daß die durch Reaktionen erzeugten oder vernichteten Teilchen sowie die freigesetzte oder verbrauchte kinetische Energie ständig gleichmäßig über das Volumen Ω verteilt werden. Die Geschwindigkeit und „Heftigkeit“ der Reaktion im Verhältnis zur Stärke der Diffusion bestimmen somit eine Obergrenze für das Volumen Ω .

Sind noch andere Transportmechanismen vorhanden, so wollen wir das Gemisch gerührt nennen. Das kann z. B. der Fall sein bei externem Rühren durch einen Mixer (dabei wächst die Zeit nur etwa linear mit der Weglänge), oder bei thermischer Konvektion.

Es gibt also verschiedene Möglichkeiten, die Versuchsbedingungen so zu präparieren, daß τ klein genug relativ zu τ_R wird, damit das System als homogen betrachtet werden kann:

- gutes Umrühren.
- Verlangsamung der Reaktion z. B. durch niedrige Konzentration der Reaktanden
- Kleines Volumen Ω . Größere Systeme teilt man hierzu gedanklich in mehrere kleine disjunkte Teilvolumen („Zellen“) auf, die jeweils lokal homogen sind. Die Reaktionen in jeder Zelle betrachtet man jeweils gesondert, wie bereits beschrieben, und zusätzlich muß man den Austausch von Molekülen durch die imaginären Trennwände berücksichtigen.

Wir wollen im folgenden den letzten Punkt weiter entwickeln: Um den Austausch der Teilchen zwischen den Zellen zu beschreiben, muß man (ungefähr) wissen, wie sich die Moleküle bewegen. Die Behandlung von Konvektion hängt offensichtlich sehr spezifisch vom betrachteten Modell ab, während die durch die thermische Bewegung verursachte Diffusion recht einfach und allgemein zu

behandeln ist. Daher betrachten wir im folgenden Systeme, in denen die Diffusion der einzige Transportmechanismus ist, die also nicht gerührt werden und in denen Konvektion vernachlässigbar ist. Die Diffusionszeit

$$\tau_D = \frac{l^2}{2D} \quad (2.13)$$

ist die Zeit, die ein Ensemble von Brownschen Teilchen ungefähr braucht, um sich über ein Gebiet der linearen Abmessung $2l$ auszubreiten. Dabei ist D der Diffusionskoeffizient. Aus der Forderung $\tau_D \leq \tau_R$ erhalten wir somit für die Größe von l (und damit für Ω) die Bedingung:

$$l \leq \sqrt{2D\tau_R} \quad . \quad (2.14)$$

Da wir annehmen, daß l viel größer als die mittlere freie Weglänge ist, bedeutet die Bedingung (2.14) auch, daß die Häufigkeit der elastischen Stöße viel größer als die der reaktiven ist.

Wir haben nun eine Obergrenze für die Größe des Reaktionsgefäßes gefunden, für die wir das Gemisch noch als räumlich homogen betrachten können. Größere Gefäße kann man sich in kleinere Zellen, z.B. Würfel zerlegt denken, für die jeweils lokal die Annahmen 1 bis 3 (Seite 29) erfüllt sind. Wichtig ist, daß man es hier explizit mit offenen Systemen zu tun hat: über die imaginären Grenzflächen zwischen den Zellen findet im allgemeinen ein reger Teilchen- und Energieaustausch statt. Im folgenden wollen wir die Zellen stets mit dem Index λ , $\lambda = 1, \dots, M$ indizieren. Man hat nun also für jede der M Zellen einen Satz von Zustandsvariablen N_1, \dots, N_J und einen Parameter T , also eine ortsabhängige Temperatur. Die Reaktionsraten hängen von T ab.

Der Einfachheit halber wird im Rahmen dieser Arbeit T als überall konstant angenommen, und somit betrachten wir nur den Austausch von Teilchen, nicht aber von (Wärme-) Energie, zwischen den Zellen. Den Teilchenaustausch beschreiben wir, ganz analog zu den Reaktionen in Abschnitt 2.1 mit Hilfe der folgenden Elementarereignisse oder Übergänge: „Ein Teilchen der Sorte X_j tritt aus der Zelle λ durch deren Oberfläche aus und gleichzeitig in die benachbarte Zelle λ' ein.“ Die Wirkung dieses Übergangs auf die Zustandsvariablen ist

$$\begin{aligned} (N_{\lambda,1}, \dots, N_{\lambda,j}, \dots, N_{\lambda,J}) &\mapsto (N_{\lambda,1}, \dots, N_{\lambda,j} - 1, \dots, N_{\lambda,J}) \\ (N_{\lambda',1}, \dots, N_{\lambda',j}, \dots, N_{\lambda',J}) &\mapsto (N_{\lambda',1}, \dots, N_{\lambda',j} + 1, \dots, N_{\lambda',J}) \end{aligned} \quad (2.15)$$

oder kompakter

$$N \mapsto \mathbf{E}_{\lambda,j}^{-1} \mathbf{E}_{\lambda',j} N \quad ,$$

(vgl. Abschnitt 2.1).

Grundlegend dafür, daß wir solche Übergänge mit einer Mastergleichung beschreiben können, ist wiederum, daß die Wahrscheinlichkeit, mit der ein solcher Übergang im Zeitintervall $[t, t + \Delta t]$ geschieht, als Funktion von Δt an der Stelle $\Delta t = 0$ differenzierbar ist, also in erster Ordnung linear mit Δt wächst. Analog zu dem, was wir uns im Abschnitt 2.3 im Hinblick auf die Reaktionen überlegt haben, ist es plausibel, diese Annahme dann zu machen, wenn die Voraussetzungen 1 bis 3, die wir in Abschnitt 2.2 aufgestellt haben, erfüllt sind.

Die Wahrscheinlichkeit des Übergangs (2.15) ist gleich der Anzahl $N_{\lambda,j}$ von X_j -Molekülen in der Zelle λ multipliziert mit der Wahrscheinlichkeit, daß ein X_j -Molekül von λ nach λ' hüpfet. Letztere wiederum hängt, wenn alle Zellen gleich sind, nur davon ab, ob λ und λ' benachbart sind, und wir können schreiben

$$W_{\lambda,\lambda',j} \Delta t = \begin{cases} N_{\lambda,j} d_j \Delta t & : \text{ Zellen } \lambda \text{ und } \lambda' \text{ benachbart} \\ 0 & : \dots \text{ nicht benachbart} \end{cases} . \quad (2.16)$$

Wiederum analog zu Abschnitt 2.3 läßt sich die Zahl d_j im Prinzip für ein gegebenes mikroskopisches Modell durch Mittelung über die mikroskopischen Orts- und Geschwindigkeitsvariablen berechnen.

Eine solche Dynamik der Teilchenpositionen nennt man auch kollektiven Random Walk [Honerkamp, 1994, van Kampen, 1992]. Wir werden später sehen, daß beim Random Walk die Erwartungswerte der Besetzungszahlen der makroskopischen Diffusionsgleichung gehorchen. Wenn man weiß, daß die Teilchen auf mesoskopischer Ebene sich wie beim Random Walk bewegen, dann kann man d_j mit dem experimentellen makroskopischen Diffusionskoeffizienten identifizieren.

Beispiel: die Fisher–Gleichung

In dem der Fisher–Gleichung entsprechenden Reaktions–Diffusions–System betrachtet man eine Teilchensorte in einer Raumdimension. N_λ ist die Teilchenzahl in der Zelle mit dem Index λ . Die Übergangsrate für den Random Walk lautet also

$$W_{\lambda,\lambda'} = \begin{cases} N_\lambda d & \text{für } \lambda' = \lambda \pm 1 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (2.17)$$

Für den diffusiven Anteil der Mastergleichung erhalten wir durch Einsetzen in (2.1)

$$\left(\frac{d}{dt} P(N_1, \dots, N_M) \right)_{diff} = \frac{\gamma}{\Omega^2} \left(\sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_{\lambda-1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda + \mathbf{E}_{\lambda+1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda - 2) N_\lambda \right) P(N_1, \dots, N_M). \quad (2.18)$$

Physikalisch sinnvoll sind hierbei z.B. reflektierende Randbedingungen: Teilchen, die von Zelle 1 nach links oder von Zelle M nach rechts hüpfen, prallen unmittelbar zurück. In Gleichung (2.18) kann man dies formal durch die Identifikation der Zellen 0 und 1 sowie M und $M+1$ ausdrücken.

Wir werden später, beim Vergleich der aus der Mastergleichung hergeleiteten Gleichung für die Erwartungswerte $\langle N_\lambda \rangle$ mit der Fishergleichung sehen, daß die Übergangsrate d mit dem makroskopischen Diffusionskoeffizienten γ durch die Beziehung $d = \gamma/\Omega^2$ zusammenhängt. Die volle Mastergleichung des der Fisher–Kolmogorov–Gleichung entsprechenden Reaktions–Diffusions–Prozesses erhalten wir nun durch Kombination des diffusiven Terms in (2.17) und M reaktiver Terme wie in (2.12) für jede der M Zellen:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(N_1, \dots, N_M) &= \left\{ \frac{\gamma}{\Omega^2} \sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_{\lambda-1}^{-1} \mathbf{E}_{\lambda} + \mathbf{E}_{\lambda+1}^{-1} \mathbf{E}_{\lambda} - 2) N_{\lambda} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_{\lambda}^{-1} - 1) N_{\lambda} + \frac{1}{\Omega} (\mathbf{E}_{\lambda} - 1) N_{\lambda} (N_{\lambda} - 1) \right\} P(N_1, \dots, N_M) . \end{aligned} \quad (2.19)$$

In den restlichen Kapiteln dieser Arbeit werden wir die Eigenschaften dieser Gleichung exemplarisch für Mastergleichungen von Reaktions-Diffusions-Prozessen untersuchen.

Verallgemeinerung auf nichtchemische Systeme

Wir haben in diesem Kapitel in Abschnitt 2.1 die Mastergleichung zur Beschreibung von Reaktionen als Erzeugungs- und Vernichtungsprozesse eingeführt. Im Abschnitt 2.5 haben wir die Mastergleichung um die Diffusion erweitert; sie wird als kollektiver Random-Walk modelliert. Dafür wurden für chemische Systeme jeweils exakte mikroskopische Begründungen geliefert. Es ist klar, daß man eine Mastergleichung für den stochastischen Prozeß der Teilchenzahlen auch auf andere Objekte als Moleküle anwenden kann, deren Verhalten sich analog durch die Begriffe Reaktion und Diffusion beschreiben läßt. Als häufiges Beispiel seien populationsdynamische Modelle genannt, derer zwei in Abschnitt 1.4 vorgestellt wurden. In diesem Fall ist es die Aufgabe des Modellentwicklers, die Beschreibung durch eine Erzeugungs-Vernichtungs-Random-Walk-Mastergleichung zu rechtfertigen.



Die Mastergleichung: Momentengleichungen und erste Simulationen

- 3.1 Allgemeine Eigenschaften der Mastergleichung
 - 3.1.1 Die mathematischen Begriffe
 - 3.1.2 Der lineare Mastergleichungsoperator \mathcal{A}
 - 3.1.3 Symmetrien und Erhaltungsgrößen
- 3.2 Gleichungen für die Momente
 - 3.2.1 Sechs Regeln zum Rechnen mit Momentengleichungen
 - 3.2.2 Die Gleichungen für die ersten Momente
 - 3.2.3 Die diskrete und die kontinuierliche Fishergleichung und die Frontbreite
 - 3.2.4 Die Gesamtteilchenzahl und die Frontgeschwindigkeit
- 3.3 Simulationen
 - 3.3.1 Der Algorithmus
 - 3.3.2 Bemerkungen zu Simulationsprogrammen
 - 3.3.3 Simulationsergebnisse: Frontgeschwindigkeit

Eine multivariate Mastergleichung ist im allgemeinen eine recht unhandliche mathematische Struktur. Nur in wenigen, einfachen Fällen ist eine solche Gleichung explizit lösbar. Anderenfalls, insbesondere bei der uns interessierenden Gleichung (2.19), ist man auf Computersimulationen angewiesen. Der Gedankengang in diesem und auch dem nächsten Kapitel wird daher zweigleisig sein: Zum einen werden wir mit algebraischen und analytischen Methoden so viel Information wie möglich aus der Mastergleichung extrahieren. Parallel dazu werden Simulationen durchgeführt und ausgewertet.

Durch das Bemühen, die an den Simulationen beobachteten Phänomene theoretisch zu verstehen –qualitativ und soweit möglich quantitativ–, entwickeln sich die mathematische Ansätze und die theoretische Beschreibung, die hier vorgestellt werden. Andererseits lassen sich die Annahmen und Näherungen, die man aus theoretischen Überlegungen macht, an den Simulationen nachprüfen und validieren.

Konkret wollen wir

- exakte Beziehungen zwischen Observablen (Funktionen der Zustandsvariablen) herstellen,
- die qualitative Abhängigkeit der Observablen von den Parametern hervorbringen,
- Aussagen über die Größenordnung der Fluktuationen (Schwankungen um den Mittelwert) machen und gegebenenfalls
- einfachere, asymptotische Gleichungen für den Grenzfall sehr großer oder sehr kleiner Fluktuationen liefern.

Im ersten Abschnitt 3.1 formulieren wir die Mastergleichung allgemein in der Form $\frac{d}{dt}P = \mathcal{A}P$. Dabei ist P die Wahrscheinlichkeitsdichte der Zustände des betrachteten Prozesses und \mathcal{A} ein linearer, die Normierung und die Positivität von P erhaltender Operator. Bereits aus diesen Eigenschaften von \mathcal{A} lassen sich einige interessante Folgerungen ziehen.

In Abschnitt 3.2 werden wir die Momentengleichungen aus der Mastergleichung herleiten. Wir sehen, daß man auf diese Weise eine unendliche Hierarchie von Momentengleichungen erhält. Durch Abschneiden der Hierarchie bei den Gleichungen für die ersten Momente wird daraus die Fishergleichung. Außerdem erhalten wir einen Ausdruck für die Frontgeschwindigkeit.

Der Simulationsalgorithmus wird in Abschnitt 3.3 beschrieben. Kritische Punkte bei der Computersimulation von Mastergleichungen sind die Zufallszahlengeneratoren und die benötigte Rechenzeit. Die an den Simulationen beobachtete Frontgeschwindigkeit weicht in einem großen Parameterbereich signifikant von der Frontgeschwindigkeit $v = 2\sqrt{\gamma}$ ab, die man für die Fishergleichung erwartet. Diese Abweichung weist darauf hin, daß der bisherige Ansatz, die makroskopische Gleichung durch Abschneiden der Momentengleichungshierarchie zu erhalten, falsch oder zumindest irreführend ist.

3.1 Allgemeine Eigenschaften der Mastergleichung

3.1.1 Die mathematischen Begriffe

In Abschnitt 2.1 wurde bereits eine kurze Einführung in die chemische Mastergleichung gegeben, auf die wir jetzt aufbauen wollen. Erinnerung wir uns an die allgemeine und wohlbekannt Form einer Mastergleichung (vgl. (2.1))

$$\frac{d}{dt}P_N(t) = \sum_{N'} W_{N,N'} P_{N'}(t) - W_{N',N} P_N(t) \quad . \quad (3.1)$$

Ein Beispiel für eine solche haben wir mit Gleichung (2.19) kennengelernt. Für Reaktions–Diffusions–Systeme sind N und N' Tupel positiver ganzer Zahlen; jede Zahl entspricht der Anzahl von Molekülen einer bestimmten Sorte in einer bestimmten Zelle (als Zellen bezeichnen wir Untervolumen des gesamten Reaktionsgefäßes). Die Anzahl der Molekülsorten sei J , die der Zellen M . Für die allgemeinen Betrachtungen genügt zunächst, daß die Menge aller N abzählbar ist. $P_N(t)$ ist die Wahrscheinlichkeit, mit der das beschriebene System zur Zeit t im Zustand N ist. $W_{N,N'}dt$ interpretiert man als die Übergangswahrscheinlichkeit, mit der das System im nächsten infinitesimalen Zeitintervall dt in den Zustand N übergeht, wenn es davor im Zustand N' war. $W_{N,N'}$ ist die entsprechende Übergangsrate [Honerkamp, 1994, Gardiner, 1985, van Kampen, 1992].

P betrachtet als Funktion von N , für jedes festgehaltene t , ist eine Wahrscheinlichkeitsdichte. Für jedes festgehaltene N ist P eine differenzierbare Funktion der Zeit. Die Mastergleichung ist –in einem abzählbaren Zustandsraum– ein gekoppeltes System von linearer Differentialgleichungen erster Ordnung. Die Anzahl der Gleichungen ist gleich der Anzahl von Zuständen N . Die rechte Seite der Differentialgleichung für $\frac{d}{dt}P_N(t)$ hängt im allgemeinen von den Werten von P auf dem ganzen N -Raum und zur Zeit t ab, für Reaktions–Diffusions–System und in vielen anderen Anwendungen jedoch nur von den Werten in einer Umgebung von N . Zusammen mit einer Anfangsbedingung $P_N(0)$ legt die Mastergleichung den stochastischen Prozeß eindeutig fest.

Bezeichnen wir mit \mathbf{F} den Vektorraum der reellwertigen Funktionen auf $\mathbb{N}_0^{M \cdot J}$:

$$\mathbf{F} = \left\{ F \mid F : \mathbb{N}_0^{M \cdot J} \rightarrow \mathbb{R} \right\} .$$

Funktionen aus \mathbf{F} werden in dieser Arbeit immer durch normale Großbuchstaben (z. B. F) bezeichnet. Wichtige Beispiele für Funktionen sind die Projektionen $N \mapsto N_j$ und die Wahrscheinlichkeitsdichten $P(t) : N \mapsto P_N(t)$.

Der Begriff Operator soll in dieser Arbeit für die linearen Abbildungen von \mathbf{F} nach \mathbf{F} benutzt werden. Operatoren werden im allgemeinen mit kalligraphischen Buchstaben (z. B. \mathcal{A}) bezeichnet. Die einzige Ausnahme von dieser Konvention sind die im Abschnitt 2.1 eingeführten Elementaroperatoren \mathbf{E}_λ und \mathbf{E}_λ^{-1} . Lineare Operatoren lassen sich wie üblich als Matrizen darstellen,

$$(\mathcal{A}F)_N = \sum_{N'} A_{N,N'} F_{N'} .$$

Der Erwartungswert einer Funktion F aus \mathbf{F} ist die mit den Wahrscheinlichkeiten gewichtete Summe ihrer Werte,

$$\langle F \rangle(t) = \sum_{N \in \mathbb{N}_0^{M \cdot J}} F_N P_N(t) . \quad (3.2)$$

Wir betrachten nur Funktionen, die nicht explizit von der Zeit abhängen; der Erwartungswert ist zeitabhängig wegen der Zeitabhängigkeit von $P_N(t)$. Der Erwartungswert eines Operators ist definiert als

$$\langle \mathcal{A} \rangle(t) = \sum_{N' \in \mathbb{N}_0^{M \cdot J}} (\mathcal{A}P(t))_{N'} = \sum_{N, N' \in \mathbb{N}_0^{M \cdot J}} A_{N',N} P_N(t) . \quad (3.3)$$

(3.2) ist der Spezialfall von (3.3) für Operatoren, die ihr Argument mit der Funktion F multiplizieren [Breuer/Petruccione, 1993].

3.1.2 Der lineare Mastergleichungsoperator \mathcal{A}

Definiert man

$$A_{N,N'} := W_{N,N'} - \delta_{N,N'} \left(\sum_{N''} W_{N'',N} \right) , \quad (3.4)$$

läßt sich die Mastergleichung (3.1) in der Form

$$\frac{d}{dt} P_N(t) = \sum_{N'} A_{N,N'} P_{N'}(t)$$

und noch kompakter

$$\frac{d}{dt} P(t) = \mathcal{A}P(t) \quad (3.5)$$

schreiben. \mathcal{A} ist dabei der zu der Matrix $(A_{N,N'})$ gehörende lineare Operator $\mathcal{A} : \mathbf{F} \rightarrow \mathbf{F}$. Die Frage, die sich hier gleich stellt, ist, wie man die Klasse von solchen linearen Operatoren, die via (3.5) eine Mastergleichung definieren, eingrenzen kann. Wahrscheinlichkeitsdichten sind genau dadurch charakterisiert, daß sie normiert

$$\sum_N P(N, t) = 1 \quad \text{für alle } t \quad (3.6)$$

und positiv

$$P(N, t) \geq 0 \quad \text{für alle } N \text{ und } t \quad (3.7)$$

sind. Wenn die Anfangsbedingung für P diese beiden Eigenschaften erfüllt, müssen sie unter der Zeitentwicklung, die der Operator \mathcal{A} für P definiert, erhalten bleiben. Durch Einsetzen der speziellen Verteilungen $P_N = \delta_{N,N'}$, die eine Basis von \mathbf{F} darstellen, findet man wegen der Positivitätserhaltung (3.7)

$$A_{N,N'} \geq 0 \quad \text{für } N \neq N' , \quad (3.8)$$

und wegen der Normerhaltung (3.6)

$$A_{N,N} = - \sum_{\substack{N' \\ N' \neq N}} A_{N',N} . \quad (3.9)$$

Jeder lineare Operator, dessen repräsentierende Matrix diese beiden Bedingungen erfüllt, definiert also eine Mastergleichung. Konstruiert man \mathcal{A} aus den Übergangswahrscheinlichkeiten gemäß (3.4), dann ist (3.9) automatisch und (3.8) genau dann erfüllt, wenn die $W_{N,N'}$ nichtnegativ sind. Aus (3.9) folgen zwei wichtige Eigenschaften [van Kampen, 1992, Breuer/Petruccione, 1993]:

- 1.) \mathcal{A} hat einen Eigenwert 0. Somit hat jede Mastergleichung mindestens einen Fixpunkt (Gleichgewichtslösung, stationäre Lösung), der ein zum Eigenwert 0 gehörender rechter Eigenvektor ist. Ein Fixpunkt P^* ist dadurch definiert, daß er invariant unter der Zeitentwicklung bleibt:

$$\mathcal{A}P^* = 0 .$$

- 2.) Die Zeitentwicklung des Erwartungswertes einer beliebigen Funktion F ist durch

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \langle [F, \mathcal{A}] \rangle$$

gegeben. Dabei ist $[\cdot, \cdot]$ der Kommutator. Diese Regel wird uns im folgenden äußerst nützlich sein.

Begründung:

- Zu 1.) Betrachten wir die Funktion F aus \mathbf{F} , die durch $F_N = 1$ für alle $N \in \mathbb{N}_0^{M \cdot J}$ definiert ist. Sie ist wegen (3.9) ein linker Eigenvektor zum Eigenwert 0 des Operators \mathcal{A} :

$$(F\mathcal{A})_N = \sum_{N'} F_{N'} A_{N',N} = \sum_{N'} A_{N',N} = 0 \quad .$$

Der entsprechende rechte Eigenvektor ist im allgemeinen leider nicht so leicht anzugeben, aber existiert.

- Zu 2.)

$$\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \frac{d}{dt} \sum_{N'} F_{N'} P_{N'}(t) = \sum_{N'} F_{N'} \frac{d}{dt} P_{N'}(t) = \sum_{N, N'} F_{N'} A_{N',N} P_N(t) = \langle F\mathcal{A} \rangle \quad .$$

Die erste und die letzte Gleichheit folgen aus der Definition des Erwartungswertes, vergleiche (3.2) und (3.3), die vorletzte aus der Mastergleichung. Weiterhin ist

$$\langle \mathcal{A}F \rangle = \sum_{N, N'} A_{N',N} F_N P_N(t) = \sum_N \left(\sum_{N'} A_{N',N} \right) F_N P_N(t) = 0 \quad ,$$

da die Klammer für jedes N wegen (3.9) gleich null ist. Insgesamt folgt $\frac{d}{dt}\langle F \rangle = \langle F\mathcal{A} \rangle - \langle \mathcal{A}F \rangle = \langle [F, \mathcal{A}] \rangle$.

Man könnte nun fragen, wozu man hier überhaupt den Kommutator einführt, wenn doch seine eine Hälfte $\langle \mathcal{A}F \rangle$ sowieso immer Null ist. Der Grund dafür liegt zum einen darin, daß rechenstechnisch $[F, \mathcal{A}]$ einfacher auszuwerten ist als $F\mathcal{A}$. Das werden wir in den Abschnitten 3.2.1 und 3.2.2 sehen. Weiterhin erlaubt der Kommutatorformalismus, analog zur Mechanik, elegant den Zusammenhang zwischen Symmetrien und Erhaltungsgrößen einzusehen und Operatoren im Heisenberg-Bild darzustellen.

3.1.3 Symmetrien und Erhaltungsgrößen

In formaler Analogie zur Hamiltonschen Dynamik sieht man, daß Erhaltungsgrößen mit dem Operator \mathcal{A} kommutieren. Genauer gesagt: damit der Erwartungswert einer Funktion oder eines Operators eine Erhaltungsgröße ist, genügt es, daß der Erwartungswert des Kommutators mit dem Mastergleichungsoperator \mathcal{A} verschwindet. Ein nichttriviales Beispiel werden wir in Abschnitt 3.2.4 kennenlernen.

Ist $\langle [F, \mathcal{A}] \rangle = 0$ für eine Funktion F , dann kann der numerische Wert F_N der Funktion bei jeder einzelnen Realisierung des stochastischen Prozesses natürlich schwanken; nur der Erwartungswert $\langle F \rangle$ ist konstant.

Symmetrien der Mastergleichung bedingen, daß der zugehörige Operator \mathcal{T} mit \mathcal{A} kommutiert, also $[\mathcal{T}, \mathcal{A}] = 0$. Ein Beispiel für eine Symmetrie der Mastergleichung (2.19) ist die Translation

$$\mathcal{T}_\mu : F(\dots, N_{\lambda-1}, N_\lambda, N_{\lambda+1}, \dots) \mapsto F(\dots, N_{\lambda-1+\mu}, N_{\lambda+\mu}, N_{\lambda+1+\mu}, \dots) \quad .$$

Die Ortsvariable λ muß hierzu allerdings statt von 1 bis M wie in (2.19) von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen. Da $\langle \mathcal{T}_\mu \rangle = 1$ wegen (3.6), besagt der aus $[\mathcal{T}_\mu, \mathcal{A}] = 0$ folgende Erhaltungssatz $\langle \mathcal{T}_\mu \rangle = \text{const.}$ nur, daß die Normierung von P erhalten ist.

Die Zeitentwicklung einer Funktion oder eines Operators \mathcal{W} kann man durch die Darstellung als Heisenberg-Operator berücksichtigen:

$$\mathcal{W}_H(t) = \exp(\mathcal{A}t)\mathcal{W}\exp(-\mathcal{A}t) \quad .$$

Es gilt dann $\langle \mathcal{W} \rangle(t) = \langle \mathcal{W}_H(t) \rangle(t)$, und man kann viele Formeln, die man aus der Quantenmechanik kennt, benutzen. Man kann Mastergleichungsoperatoren \mathcal{A} als Elemente einer Lie-Algebra betrachten; die Zeitentwicklung des Prozesses für endliche Zeiten ist dann durch die Elemente der zugehörigen Lie-Gruppe gegeben [Levine, 1987]. In dem in dieser Arbeit betrachteten Fall – Gleichungen (3.10), (3.11) und (3.12) – ist der Operator \mathcal{A} jedoch so kompliziert, daß wir nicht versuchen werden, die Exponentialabbildung tatsächlich auszurechnen.

3.2 Gleichungen für die Momente

In diesem Abschnitt soll an der speziellen Mastergleichung (2.19) demonstriert werden, wie man sich Gleichungen für die Momente beschafft. Dazu schreiben wir die Mastergleichung noch einmal ausführlich hin:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(N_1, \dots, N_M, t) &= \mathcal{A}P(N_1, \dots, N_M, t) \\ \mathcal{A} &= \mathcal{A}_D + \mathcal{A}_P + \mathcal{A}_V \\ \mathcal{A}_D &= \frac{\gamma}{\Omega^2} \sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_{\lambda-1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda + \mathbf{E}_{\lambda+1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda - 2) N_\lambda \end{aligned} \quad (3.10)$$

$$\mathcal{A}_P = \sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_\lambda^{-1} - 1) N_\lambda \quad (3.11)$$

$$\mathcal{A}_V = \sum_{\lambda=1}^M (\mathbf{E}_\lambda - 1) \frac{1}{\Omega} N_\lambda (N_\lambda - 1) \quad . \quad (3.12)$$

\mathcal{A} ist die Summe von Termen der Form

$$\left(\prod_j \mathbf{E}_{\lambda_j}^{\pm 1} - 1 \right) \times \text{Polynom der } (N_1, \dots, N_M) \quad .$$

Dies gilt allgemein für Reaktions–Diffusions–Prozesse. Die Zeitentwicklung des Erwartungswertes beliebiger Funktionen der (N_1, \dots, N_M) ist durch die Kommutatorregel auf S. 46 gegeben. Um die Zeitentwicklung der Momente, speziell $\frac{d}{dt}\langle N_\mu \rangle$ und $\frac{d}{dt}\langle N_\mu N_\nu \rangle$, zu berechnen, leiten wir zunächst sechs Rechenregeln für die elementaren Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren $\mathbf{E}_\lambda^{\pm 1}$ her.

3.2.1 Sechs Regeln zum Rechnen mit Momentengleichungen

Regel 1:

$$\langle \mathbf{E}_\lambda^{\pm 1} F \rangle = \langle F \rangle$$

für Funktionen F , die an der Stelle $N_\lambda = 0$ den Wert 0 annehmen. Die Begründung folgt elementar aus der Definition des Erwartungswertes (3.2):

$$\begin{aligned} \langle \mathbf{E}_\lambda F \rangle &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_\lambda=0}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} F(\dots, N_\lambda + 1, \dots) P(\dots, N_\lambda + 1, \dots) \\ &= \sum_{N_1=0}^{\infty} \cdots \sum_{N'_\lambda=1}^{\infty} \cdots \sum_{N_M=0}^{\infty} F(\dots, N'_\lambda, \dots) P(\dots, N'_\lambda, \dots) \\ &= \langle F \rangle \quad , \end{aligned}$$

und entsprechend für \mathbf{E}_λ^{-1} . Diese Regel begründet die Strategie, mit der man alle Rechnungen mit Momentengleichungen durchführt: alle \mathbf{E} -Operatoren werden auf die linke Seite der Terme geschoben, bei der Bildung des Erwartungswertes fallen sie einfach weg.

Regel 2: Kommutatorregeln mit dem Erzeugungsoperator:

$$\begin{aligned} [N_\mu, \mathbf{E}_\lambda] &= N_\mu \mathbf{E}_\lambda - \mathbf{E}_\lambda N_\mu = \mathbf{E}_\lambda (N_\mu - \delta_{\mu\lambda} - N_\mu) = -\delta_{\mu\lambda} \mathbf{E}_\lambda \quad . \\ [N_\mu N_\nu, \mathbf{E}_\lambda] &= \mathbf{E}_\lambda ((N_\mu - \delta_{\mu\lambda})(N_\nu - \delta_{\nu\lambda}) - N_\mu N_\nu) \\ &= \mathbf{E}_\lambda (-\delta_{\mu\lambda} N_\nu - \delta_{\nu\lambda} N_\mu + \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\lambda}) \quad . \\ [N_\mu^2, \mathbf{E}_\lambda] &= \delta_{\mu\lambda} \mathbf{E}_\lambda (-2N_\lambda + 1) \quad . \end{aligned}$$

Regel 3: Ebenso für den Vernichtungsoperator:

$$\begin{aligned} [N_\mu, \mathbf{E}_\lambda^{-1}] &= \delta_{\mu\lambda} \mathbf{E}_\lambda^{-1} \quad . \\ [N_\mu N_\nu, \mathbf{E}_\lambda^{-1}] &= \mathbf{E}_\lambda^{-1} (\delta_{\mu\lambda} N_\nu + \delta_{\nu\lambda} N_\mu + \delta_{\mu\lambda} \delta_{\nu\lambda}) \quad . \\ [N_\mu^2, \mathbf{E}_\lambda^{-1}] &= \delta_{\mu\lambda} \mathbf{E}_\lambda (2N_\lambda + 1) \quad . \end{aligned}$$

Regel 4: Diese triviale Regel wird der Vollständigkeit halber aufgeführt. Für zwei beliebige Funktionen F und F' gilt:

$$[F', F] = 0 \quad .$$

Regel 5: Funktionen, die rechts der \mathbf{E} -Operatoren stehen, werden einfach mitgenommen, also zum Beispiel

$$[N_\mu, \mathbf{E}_\lambda F] = -\delta_{\mu\lambda} \mathbf{E}_\lambda F$$

(vgl. Regel 2).

Regel 6: Allgemein gilt die Produktregel

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C] \quad ,$$

für beliebige Funktionen oder Operatoren A, B, C .

3.2.2 Die Gleichungen für die ersten Momente

Nach diesen Vorbereitungen sind wir in der Lage, $[N_\mu, \mathcal{A}]$ und damit $\frac{d}{dt}\langle N_\mu \rangle$ zu berechnen. Einsetzen der Gleichungen (3.10), (3.11) und (3.12) und Anwenden der Regeln 2 bis 6 ergibt

$$\begin{aligned} [N_\mu, \mathcal{A}] &= \sum_{\lambda=1}^M \frac{\gamma}{\Omega^2} \left\{ (\delta_{\mu, \lambda-1} - \delta_{\mu, \lambda}) \mathbf{E}_{\lambda-1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda N_\lambda + (\delta_{\mu, \lambda+1} - \delta_{\mu, \lambda}) \mathbf{E}_{\lambda+1}^{-1} \mathbf{E}_\lambda N_\lambda \right\} \\ &\quad + \delta_{\mu, \lambda} \mathbf{E}_\lambda^{-1} N_\lambda - \frac{1}{\Omega} \delta_{\mu, \lambda} \mathbf{E}_\lambda N_\lambda (N_\lambda - 1) \\ &= \frac{\gamma}{\Omega^2} \left(\mathbf{E}_\mu^{-1} \mathbf{E}_{\mu+1} N_{\mu+1} - (\mathbf{E}_{\mu-1}^{-1} + \mathbf{E}_{\mu+1}^{-1}) \mathbf{E}_\mu N_\mu + \mathbf{E}_\mu^{-1} \mathbf{E}_{\mu-1} N_{\mu-1} \right) \\ &\quad + \mathbf{E}_\mu^{-1} N_\mu - \frac{1}{\Omega} \mathbf{E}_\mu N_\mu (N_\mu - 1) \quad . \end{aligned}$$

Für den Erwartungswert wenden wir schließlich Regel 1 an und erhalten

$$\frac{d}{dt}\langle N_\mu \rangle = \frac{\gamma}{\Omega^2} (\langle N_{\mu+1} \rangle - 2\langle N_\mu \rangle + \langle N_{\mu-1} \rangle) + \langle N_\mu \rangle - \frac{1}{\Omega} \langle N_\mu^2 - N_\mu \rangle \quad . \quad (3.13)$$

Das sind die Momentengleichungen für die ersten Momente $\langle N_\mu \rangle(t)$; sie folgen exakt aus der Mastergleichung (2.19). Gleichungen für höhere Momente werden analog dazu hergeleitet. Eine wichtige Eigenschaft der Momentengleichungen dieser Mastergleichung ist, daß die Gleichungen für die Zeitentwicklung der k -ten Momente auf der rechten Seite ($k+1$)-te Momente enthalten. Somit bekommt man eine unendliche Hierarchie von Momentengleichungen. Dies liegt daran, daß die Mastergleichung Übergangsraten enthält, die nicht linear von den N_λ abhängen, namentlich die Faktoren $N_\lambda(N_\lambda - 1)$ in \mathcal{A}_V , Gleichung (3.12). Die Nichtlinearität der Mastergleichung sorgt dafür, daß jedes endliche System von Momentengleichungen nicht abgeschlossen ist.

Man kann natürlich die unendliche Hierarchie von Momentengleichungen einfach bei irgendeinem k abschneiden und die darüberliegenden Momente irgendwie annähern. Man hat allerdings kaum Anhaltspunkte, wann diese Näherung gerechtfertigt ist, wie gut sie ist oder ob sie sogar Eigenschaften produziert, die die ursprüngliche Mastergleichung gar nicht hatte. Machen wir zum Beispiel die – durch nichts als pure Verlegenheit gerechtfertigte – Poissonsche Näherung

$$\langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle \approx \langle N_\lambda \rangle^2 \quad (3.14)$$

und identifizieren die Erwartungswerte der Besetzungszahlen der Zellen mit den makroskopischen Konzentrationen via

$$c(x_\lambda) = \frac{\langle N_\lambda \rangle}{\Omega} \quad ,$$

dann wird (3.13) zur diskreten Fisher-Gleichung:

$$\frac{\partial}{\partial t} c(x_\lambda) = \frac{\gamma}{\Omega^2} (c(x_{\lambda+1}) - 2c(x_\lambda) + c(x_{\lambda-1})) + c(x_\lambda) - c(x_\lambda)^2 \quad . \quad (3.15)$$

Als kleiner Vorgriff sei jetzt schon gesagt, daß wir bei den Simulationen in Abschnitt 3.3.3 im Frontbereich große Abweichungen von der Näherung (3.14) beobachten werden, die wir durch die Ω -Entwicklung im Kapitel 4 auch qualitativ verstehen können. Dies ist nicht etwa ein Effekt, der durch die kleine Größe des betrachteten Systems hervorgerufen wird, sondern tritt für jede Systemgröße auf.

3.2.3 Die diskrete und die kontinuierliche Fishergleichung und die Frontbreite

Die diskrete Fisher-Gleichung (3.15) wird zur kontinuierlichen (1.4), wenn der Differenzenquotient in das Differential übergeht.

$$\frac{c(x_{\lambda-1}) - 2c(x_\lambda) + c(x_{\lambda+1}))}{\Omega^2} \approx \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}(x_\lambda) \quad .$$

Die Größe der Zellen ist Ω , also $x_{\lambda\pm 1} = x_\lambda \pm \Omega$. Man erhält das Differential aus dem Differenzenquotient durch Taylorentwicklung um den Punkt x_λ bis zur 3. Ordnung, das heißt der Fehler ist von Ordnung Ω^{-4} .

Will man das Verhalten der Lösungen der Mastergleichung mit denen einer makroskopischen (Raten-)Gleichung vergleichen, so kommt dafür zunächst die abgeschnittene Momentengleichung (3.15) mit dem Differenzenquotienten in Frage. Die kontinuierliche Version (1.4) ist jedoch als Ratengleichung für einen Reaktions-Diffusions-Prozeß naheliegender, und in der Literatur wird üblicherweise sie und nicht (3.15) untersucht. Die Lösungen von (3.15) und (1.4) sind gleich, wenn der Differenzenquotient das Differential gut genug annähert. Das ist der Fall, wenn die räumliche Variation von c auf Distanzen Ω klein ist. Da wir insbesondere Frontlösungen betrachten, muß also die Frontbreite, das ist der Bereich, in dem c von 1 nach 0 übergeht, viel größer als Ω sein. In der speziellen analytischen Frontlösung (1.9) hat das Intervall $[x_1, x_2]$ zwischen den Werten $c(x_1) = 0.95$ und $c(x_2) = 0.05$ ungefähr die Länge $12\sqrt{\gamma}$; wir können dies als grobe Schätzung der Frontbreite nehmen¹. Die Frontbreite ist die einzige charakteristische Länge, die in der Fisher-Gleichung auftritt. Führen wir den neuen Parameter

$$\tilde{\gamma} = \frac{\gamma}{\Omega^2} \quad (3.16)$$

ein, so ist die Anzahl von Zellen im Frontbereich $12\sqrt{\tilde{\gamma}}/\Omega = 12\sqrt{\tilde{\gamma}}$. Der Parameter $\tilde{\gamma}$ ist ein Maß für die Quantisierung des Ortsraums Ω im Verhältnis zur

¹Diese spezielle analytische Lösung ist instabil; ihre Geschwindigkeit ist mit $5\sqrt{\gamma/6}$ größer als die Geschwindigkeit $2\sqrt{\gamma}$ der einzigen stabilen durch den Satz von Kolmogorov beschriebenen Lösung (vgl. Abschnitt 1.2.3). Nach allen meinen Erfahrungen mit den Simulationen gibt sie jedoch gute näherungsweise Vorstellungen darüber, wie die Realisierungen des durch die Mastergleichung (2.19) definierten stochastischen Prozesses aussehen. Vergleiche dazu Abb. 3.6.

charakteristischen Länge der Fisher-Gleichung. Das gesuchte Kriterium, bei dem der Differenzenquotient das Differential gut annähert, ist $\tilde{\gamma} \gg 1$.

Man kann durch eine heuristische Betrachtung auch einfach qualitativ verstehen, wieso ein großes $\tilde{\gamma}$ eine breite Front mit vielen Zellen bedingt und umgekehrt. Die Besetzungszahlen benachbarter Zellen sind durch Diffusion (Random Walk) gekoppelt. Gemäß der Mastergleichung ist die relative Wahrscheinlichkeit eines diffusiven Übergangs verglichen mit der eines reaktiven Übergangs, oder anders ausgedrückt, das Verhältnis zwischen der diffusiven Sprunghäufigkeit zu der typischen Reaktionsrate, zwischen $\tilde{\gamma}$ und $2\tilde{\gamma}$. Somit ist $\tilde{\gamma}$ ein Maß für die Stärke der diffusiven Kopplung der Zellen. Wenn $\tilde{\gamma}$ groß ist, können die N_λ von Zelle zu Zelle wegen des angleichenden Effekts der Diffusion nicht stark variieren, und die Front muß sich über viele Zelle erstrecken. Entsprechend erlaubt ein kleines $\tilde{\gamma}$, daß die Besetzungszahl jeder Zelle weitgehend durch ihre innere Reaktionsdynamik bestimmt ist und daher von Zelle zu Zelle stark variieren kann.

3.2.4 Die Gesamtteilchenzahl und die Frontgeschwindigkeit

Ein pragmatisches Maß für die Frontposition ist die Fläche unter der Kurve $c(x, t)$ (vergleiche die Abbildung auf Seite 16), oder analog für den diskreten stochastischen Prozess $(N_1, \dots, N_M)(t)$ die Gesamtteilchenzahl

$$N_{tot} := \sum_{\lambda=1}^M N_\lambda. \quad (3.17)$$

$N_{tot}(t)$ ist eine Funktion im Sinne von Abschnitt 3.1 und somit ein stochastischer Prozeß. Man kann $N_{tot}(t)$ als Projektion des Prozesses $(N_1, \dots, N_M)(t)$ auf den durch den Vektor $(1, \dots, 1)$ aufgespannten Unterraum ansehen. Der Erwartungswert des Zuwachses von N_{tot} ist

$$v_M := \frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle. \quad (3.18)$$

Benutzt man die exakte Momentengleichung (3.13) für die rechte Seite und vernachlässigt Randterme, erhält man die äquivalente Form

$$v_M = \sum_{\lambda=1}^M \langle N_\lambda \rangle - \frac{1}{\Omega} \langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle. \quad (3.19)$$

Diese beiden Gleichungen sind vollkommen analog zu der Gleichung (1.8) in Abschnitt 1.2.1 für die Frontgeschwindigkeit bei der Fishergleichung! Die Funktion N_{tot} und ihre Momente spielen eine zentrale Rolle in dieser Arbeit. Man beachte, daß Gleichung (3.18) eine exakte Definition der Frontgeschwindigkeit ist, die nicht das Konzept der Stationarität in einem mitbewegten Bezugssystem benötigt. Gewöhnlich wird genau dieses Konzept zur Definition der Reaktionsfrontgeschwindigkeit benutzt [Murray, 1989], wie auch wir es in Abschnitt 1.2.1 bei der Fisher-Gleichung gemacht haben. Es gibt Lösungen der Mastergleichung (2.19), deren Realisierungen eine –bis auf kleine Fluktuationen– zeitlich

konstante Frontform wie in der Abbildung auf S. 16 haben, und für die der Ensemblemittelwert der Geschwindigkeit v_M zeitlich konstant ist; wir wollen diese Lösungen künftig als Reaktionsfrontlösungen bezeichnen. Sie sind jedoch, wie wir noch sehen werden, in keinem mitbewegten Bezugssystem stationär! Da außerdem noch nicht einmal einfach zu klären ist, wie sich die Mastergleichung auf ein relativ zum Definitionssystem im diskreten Ortsraum bewegtes Bezugssystem transformiert, definieren (3.17) und (3.18) tatsächlich sehr nützliche Größen für die Untersuchung solcher Reaktionsfrontlösungen.

Die Varianz von N_{tot} ,

$$\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle := \langle N_{tot}^2 \rangle - \langle N_{tot} \rangle^2 \quad ,$$

ist ein Maß für die Streuung der Frontposition um ihren Mittelwert $\langle N_{tot} \rangle$. Das Interesse an $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ liegt darin begründet, daß sich, wie wir noch sehen werden, die Fluktuationen der Reaktionsfrontlösungen von (2.19) am stärksten auf die Frontposition auswirken. $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ hat offensichtlich keine Entsprechung in der makroskopischen Gleichung. Durch ausdauernde Anwendung der Regeln 1-6 erhält man:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle N_{tot}^2 \rangle &= \langle [N_{tot}^2, \mathcal{A}] \rangle = \langle [N_{tot}^2, \mathcal{A}_P + \mathcal{A}_V] \rangle \\ &= \langle \sum_{\mu, \nu} [N_\mu N_\nu, \mathcal{A}_P + \mathcal{A}_V] \rangle \\ &= \sum_{\mu} \langle N_\mu + \frac{1}{\Omega} N_\mu (N_\mu - 1) \rangle + 2 \sum_{\mu, \nu} \langle N_\mu N_\nu - \frac{1}{\Omega} N_\mu N_\nu (N_\nu - 1) \rangle \quad . \end{aligned}$$

Die Rechnung wird erheblich vereinfacht durch die Symmetrie $[N_{tot}^2, \mathcal{A}_D] = 0$: der Diffusionsoperator ändert die Gesamtteilchenzahl nicht. Weiterhin gilt

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle (N_{tot})^2 \rangle &= 2 \langle N_{tot} \rangle \frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle \\ &= 2 \sum_{\mu, \nu} \langle N_\mu \rangle \langle N_\nu \rangle - \frac{1}{\Omega} \langle N_\mu \rangle \langle N_\nu (N_\nu - 1) \rangle \quad , \end{aligned}$$

und zusammen

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \langle\langle N_{tot} \rangle\rangle &= \frac{d}{dt} \left(\langle N_{tot}^2 \rangle - \langle N_{tot} \rangle^2 \right) \\ &= \sum_{\mu} \langle N_\mu \rangle + \frac{1}{\Omega} \langle N_\mu (N_\mu - 1) \rangle \\ &\quad + 2 \sum_{\mu, \nu} \{ \langle N_\mu N_\nu \rangle - \langle N_\mu \rangle \langle N_\nu \rangle \} \\ &\quad - \frac{1}{\Omega} \{ \langle N_\mu N_\nu (N_\nu - 1) \rangle - \langle N_\mu \rangle \langle N_\nu (N_\nu - 1) \rangle \} \quad . \quad (3.20) \end{aligned}$$

3.3 Simulationen

3.3.1 Der Algorithmus

Ein Vorteil der Darstellung von Reaktions–Diffusions–Prozessen durch Mastergleichungen ist, daß sich die Mastergleichung direkt in einen einfachen, kom-

pakten und robusten numerischen Simulationsalgorithmus übersetzt.

Der Simulationsalgorithmus erzeugt zu einer gegebenen Anfangsverteilung ein Ensemble von Realisierungen („Pfade“) des stochastischen Prozesses $(N_1(t), \dots, N_M(t))$. Aus diesem Ensemble können dann alle interessierenden Größen geschätzt werden². Der wohlbekanntere Simulationsalgorithmus [Gillespie, 1992, Honerkamp, 1994, Breuer et al., 1994] besteht aus drei elementaren Schritten.

Zu Beginn jeder Realisierung wird der Zustand (N_1, \dots, N_M) zur Startzeit gemäß der Startverteilung initialisiert.

1. Nehmen wir an, daß zur Zeit t der Zustand des Systems durch (N_1, \dots, N_M) gegeben ist. Im ersten Schritt wird der Zeitpunkt $t + \tau$ des nächsten Überganges bestimmt. Die gesamte Übergangsrate, das ist die Rate, mit der *irgendein* Übergang passiert, ist die Summe der Raten aller Übergänge, die aus dem jetzigen Zustand hinausführen, und kann direkt von der Mastergleichung abgelesen werden,

$$W_{tot} = \sum_{\lambda=1}^M W_{\lambda} \quad ,$$

wobei

$$W_{\lambda} = \sum_{\lambda=1}^M \frac{2\gamma}{\Omega^2} N_{\lambda} + N_{\lambda} + \frac{1}{\Omega} N_{\lambda} (N_{\lambda} - 1) \quad . \quad (3.21)$$

Die Wahrscheinlichkeit, mit der irgendein Übergang in dem kleinen Zeitintervall $d\tau$ geschieht, ist $W_{tot}d\tau$. Die Wartezeit τ , das ist die Zeit, in der das System im jetzigen Zustand (N_1, \dots, N_M) verharrt, bis es den nächsten Übergang macht, ist folglich exponentialverteilt. Die Zufallszahl τ erzeugt man durch Inversion der Dichte ihrer Verteilung aus der auf dem Intervall $]0, 1]$ gleichverteilten Zufallszahl r gemäß der Formel

$$\tau = -\frac{1}{W_{tot}} \ln r \quad .$$

2. Im zweiten Schritt wird aus allen möglichen Übergängen derjenige ausgewählt, der tatsächlich geschehen soll. Dem Übergang entsprechend werden die Variablen aktualisiert.

Die Menge aller möglichen Übergänge zerfällt in durch den Zellenindex λ gekennzeichnete Gruppen. Die Gruppe mit dem Index λ enthält die reaktiven Übergänge, die innerhalb der Zelle λ geschehen und die diffusiven Übergänge, bei denen ein Teilchen aus Zelle λ hinauspringt. Die Übergangsrate W_{λ} der Gruppe λ ist in Gleichung (3.21) gegeben. Zunächst wird die Gruppe λ mit der relativen Wahrscheinlichkeit W_{λ}/W_{tot}

²Es wäre grundsätzlich auch denkbar, die Mastergleichung als vieldimensionales gekoppeltes Differentialgleichungssystem zu betrachten und zu integrieren. Dies ist aber komplizierter und führt im allgemeinen zu Problemen mit Rundungsfehlern und numerischem Rauschen, die wir mit der vorgestellten Methode umgehen.

mit Hilfe der Verwerfungsmethode [Honerkamp, 1994] ausgewählt. Danach kann einer von den vier Übergängen, die in unserem Fall in jeder Gruppe enthalten sind, mit seiner entsprechenden Wahrscheinlichkeit gewählt werden:

(a) Diffusive Übergänge:

$$\left. \begin{array}{l} N_\lambda \rightarrow N_\lambda - 1 \\ N_{\lambda-1} \rightarrow N_{\lambda-1} + 1 \end{array} \right\} \text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{\gamma}{\Omega^2} N_\lambda / W_\lambda$$

$$\left. \begin{array}{l} N_\lambda \rightarrow N_\lambda + 1 \\ N_{\lambda+1} \rightarrow N_{\lambda+1} + 1 \end{array} \right\} \text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{\gamma}{\Omega^2} N_\lambda / W_\lambda$$

(b) Reaktive Übergänge:

$$\begin{array}{ll} N_\lambda \rightarrow N_\lambda + 1 & \text{Wahrscheinlichkeit} = N_\lambda / W_\lambda \\ N_\lambda \rightarrow N_\lambda - 1 & \text{Wahrscheinlichkeit} = \frac{N_\lambda(N_\lambda - 1)}{\Omega W_\lambda} \end{array}$$

Die vier Wahrscheinlichkeiten summieren sich zu 1. Das Ausführen eines dieser Übergänge ergibt den neuen Zustand (N_1, \dots, N_M) zur Zeit $t + \tau$.

3. Wiederhole die Schritte 1 und 2, bis die gewünschte Stoppzeit erreicht ist.

Nachdem man eine ausreichende Anzahl von Realisierungen des stochastischen Prozesses erzeugt hat, kann man die interessierenden Größen aus dem Ensemble schätzen.

3.3.2 Bemerkungen zu Simulationsprogrammen

Zufallszahlengeneratoren

Kein in den üblichen Programmiersprachen oder Bibliotheken implementierter Zufallszahlengenerator liefert tatsächlich völlig unabhängige Zufallszahlen. Komplizierte, hochdimensionale Korrelationen zwischen den Zufallszahlen, die der Zufallszahlengenerator erzeugt, können im Prinzip das Ergebnis der Simulation verfälschen, genauer gesagt: die simulierten Realisierungen wären eigentlich Realisierungen eines anderen Prozesses und lieferten schlechte Schätzungen. Es gibt keinen Test, der die Unkorreliertheit eines Zufallszahlengenerators in streng mathematischem Sinne beweist [Press et al., 1992].

Verwendet man im zweiten Schritt des Algorithmus die Verwerfungsmethode, so ist die Anzahl der zu ziehenden Zufallsvariablen in jeder Schleife variabel, und man kann erwarten, daß der Algorithmus dadurch gegen Korrelationen „unempfindlicher“ wird. Korrelationen der Zufallszahlen, die länger als die längste Korrelationszeit des simulierten Systems sind, werden sich ebenfalls nicht auswirken.

Was man in dieser Frage allgemein immer tun kann und sollte, ist:

- Die Ergebnisse bei Verwendung möglichst vieler möglichst verschiedener Generatoren vergleichen,
- Versuchen, die Ergebnisse zu verstehen und nicht blind den Simulationsergebnissen zu glauben, und
- Exakte Beziehungen zwischen Variablen ausnutzen, die verschiedene Schätzer für dieselbe Größe liefern, und die Schätzer vergleichen.

Der für die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen verwendete Zufallszahlengenerator ist *g05caf* von NAG [NAG, 1991]. Eine Stichprobe der damit erhaltenen Resultate habe ich durch Simulationen unter Verwendung des Zufallszahlengenerators *DURAND* aus der ESSL-Bibliothek [ESSL,] nachgeprüft und validiert. Bei der untersuchten Mastergleichung haben wir zwei Schätzer für die Größe v_M , die gemäß den Gleichungen (3.18) und (3.19) konstruiert sind, sowie für $\frac{d}{dt}\langle N_{tot} \rangle$ zwei Schätzer, die den beiden Seiten von (3.20) entsprechen. Wir werden sie in Abschnitt 3.3.3 jeweils miteinander vergleichen.

Modulares Simulieren

Obwohl eine typische Iterationsschleife, wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, auf einer IBM RS6000 / 550 nur etwa 30 μs benötigt, kann die Laufzeit von Simulationsprogrammen leicht in die Größenordnung von Wochen kommen. Es hat sich als sehr praktisch erwiesen, die Simulationen und die Auswertung (d. h. die Schätzung der interessierenden Größen) vollständig zu trennen. Das Simulationsprogramm erzeugt also eine große Datei, in die es während jeder Realisierung in gewissen Zeitabständen die Werte der Zustandsvariablen (N_1, \dots, N_M) schreibt. Das hat folgende Vorteile:

- Neue Fragestellungen können in das Auswerteprogramm, das diese Datei einliest, eingebaut werden, ohne daß dazu jedesmal neu simuliert werden muß.
- Das Simulationsprogramm ist kompakt und einfach.
- Verschiedene Realisierungen können gleichzeitig auf mehreren Rechnern laufen, hinterher können die Ausgabedateien einfach aneinandergelagert und als ein großes Ensemble ausgewertet werden.
- Während das Simulationsprogramm noch läuft, kann man Zwischenergebnisse aus den bereits geschriebenen Daten betrachten, zum Beispiel um abzuschätzen, wie viele Realisierungen und wie viel Zeit man für den gewünschten statistischen Fehler braucht.

Durch Verwendung von Kompressionsprogrammen läßt sich der Platzbedarf solcher Ausgabedateien bei der Lagerung stark verringern.

CPU-Zeit

Ein entscheidendes Laufzeitkriterium –neben der Anzahl der Schleifen– ist die Akzeptanzrate des Verwerfungsalgorithmus. Sie läßt sich verbessern durch geschicktes Zusammenfassen aller in der Mastergleichung vorkommenden Übergänge in Gruppen mit jeweils wenigen Elementen und etwa gleicher Wahrscheinlichkeit. Die Idee ist allgemein anwendbar, die konkrete Umsetzung hängt jedoch vom betrachteten System ab [Fricke/Schnakenberg, 1991].

Da die einzelnen Realisierungen voneinander völlig unabhängig erzeugt werden, bietet es sich an, sie parallel auf mehreren Rechnern laufen zu lassen. Dabei kann man manchmal ausnutzen, daß es eine ganze Schar von Mastergleichungen gibt, die alle zu einer gegebenen Gleichung für die Mittelwerte führen, aber einen sehr unterschiedlichen Rechenzeitbedarf für die Simulation einer Realisierung haben. Den kürzeren Zeitbedarf für eine Realisierung erkaufte man sich dadurch, daß man zur Schätzung der Erwartungswerte mit dem gleichen statistischen Fehler entsprechend mehr Realisierungen braucht. Man kann zu Simulationszwecken diesen Freiheitsgrad dann schnell und flexibel auf die Anzahl der verfügbaren Rechner optimieren, das heißt: die Anzahl der Realisierungen wird so gewählt, daß sie ein Vielfaches der Anzahl der verfügbaren CPUs ist [Breuer/Petruccione, 1994].

Bei Reaktions–Diffusions–Prozessen gehen wir allerdings gerade nicht von den Momentengleichungen aus und suchen eine dazu passende Mastergleichung. Die Mastergleichung ist a priori durch den Reaktions–Diffusions–Prozess bestimmt, vgl. Kapitel 2, und die Momentengleichungen folgen daraus.

3.3.3 Simulationsergebnisse: Frontgeschwindigkeit

Anfangsbedingungen

Als Anfangszustand für die Simulationen wurde ein Stufenprofil

$$N_\lambda(t_0) = \begin{cases} \Omega, & \text{für } \lambda \leq \lambda_0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases}$$

und eine „glatte“ Funktion, die die schließliche Frontform besser approximiert, verwendet (vgl. (1.9)):

$$N_\lambda(t_0) = \text{round} \left(\frac{\Omega}{(1 + \exp[\alpha(\lambda - \lambda_0)\Omega])^2} \right). \quad (3.22)$$

$\text{round}(x)$ ist die x nächste ganze Zahl. In einem Ensemble von Realisierungen des stochastischen Prozesses beginnt jede Realisierung mit dem gleichen Anfangszustand. Die Anfangsverteilung ist also eine Deltaverteilung.

Kleine Zeiten

Das Verhalten einer Reaktionsfront, die sich aus einer Stufen– Anfangsbedingung entwickelt, nach kleinen Zeiten stellt Abbildung 3.1 dar. Der Parameter $\Omega = 10^4$ bedeutet, daß sich in einer vollen Zelle links der Front etwa 10^4

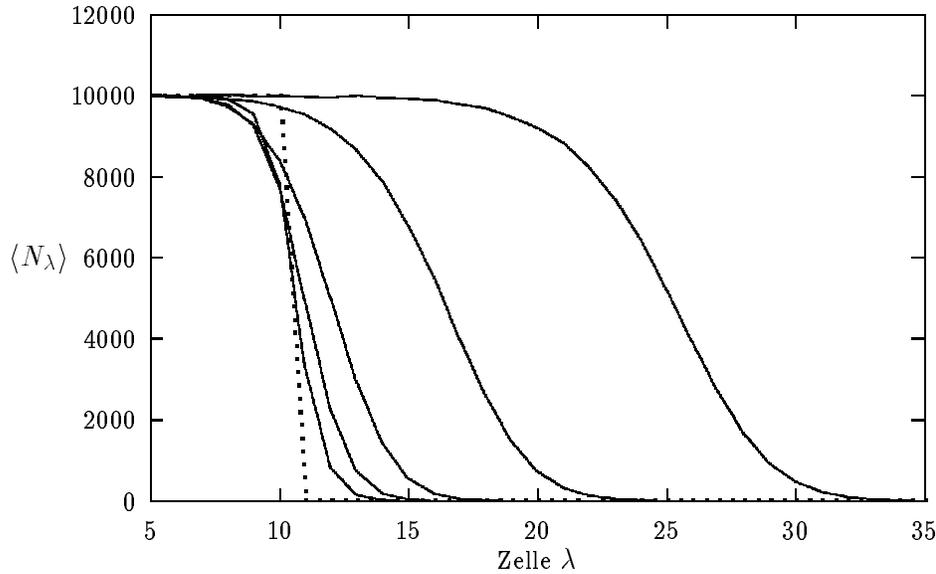


Abbildung 3.1: Die zeitliche Entwicklung einer Reaktionsfront aus einer Stufen-Anfangsbedingung für kleine Zeiten

Die Parameter sind $\Omega = 10^4$ und $\tilde{\gamma} = 1$ (d.h. $\gamma = 10^8$). Die gepunktete Kurve ist der Anfangszustand zur Zeit $t = 0$, die durchgezogenen Kurven sind die über 17 Realisierungen gemittelten Besetzungszahlen zu den Zeiten $t = 0.5, 1, 2, 5, 10$ (von links nach rechts).

Teilchen befinden. Mit $\tilde{\gamma} = 1$ sind die diffusiven und die reaktiven Übergänge etwa gleichhäufig, und die Front erstreckt sich im quasistationären Zustand über etwa 12 Zellen. Zu einer ausführlicheren Diskussion der Parameter sei auf Abschnitt (3.2.3) rückverwiesen. Die gepunktete Kurve ist der Anfangszustand zur Zeit $t = 0$, die durchgezogenen Kurven entstehen durch Mittelung der Besetzungszahlen von 17 Realisierungen zu jeweils gleichen Zeiten.

Die Frontgeschwindigkeit

Die auffallendste Beobachtung bei diesen Simulationen ist, daß die Reaktionsfrontgeschwindigkeit bald nach dem Start einen stationären Wert annimmt, der von dem für die Fishergleichung erwarteten Wert $v_{min} = 2\sqrt{\gamma}$ verschieden ist. Erinnern wir uns, daß nach einem Satz von Kolmogorov v_{min} die asymptotische Geschwindigkeit von Reaktionsfrontlösungen der Fishergleichung –mit den uns interessierenden Anfangsbedingungen– ist (siehe Abschnitt 1.2.3). Als pragmatische Definition der Reaktionsfrontgeschwindigkeit haben wir $v_M = \frac{d}{dt}\langle N_{tot} \rangle$ in Abschnitt 3.2.4 eingeführt. v_M läßt sich leicht aus den Simulationsdaten schätzen und benötigt die im Zusammenhang mit stochastischen Prozessen etwas subtile Vorstellung eines mitbewegten Bezugssystems nicht. Abbildung 3.2 zeigt die Relaxation von v_M für die Stufenanfangsbedingung. Die zugrundelie-

genden Simulationsdaten sind dieselben wie für Abbildung 3.1.

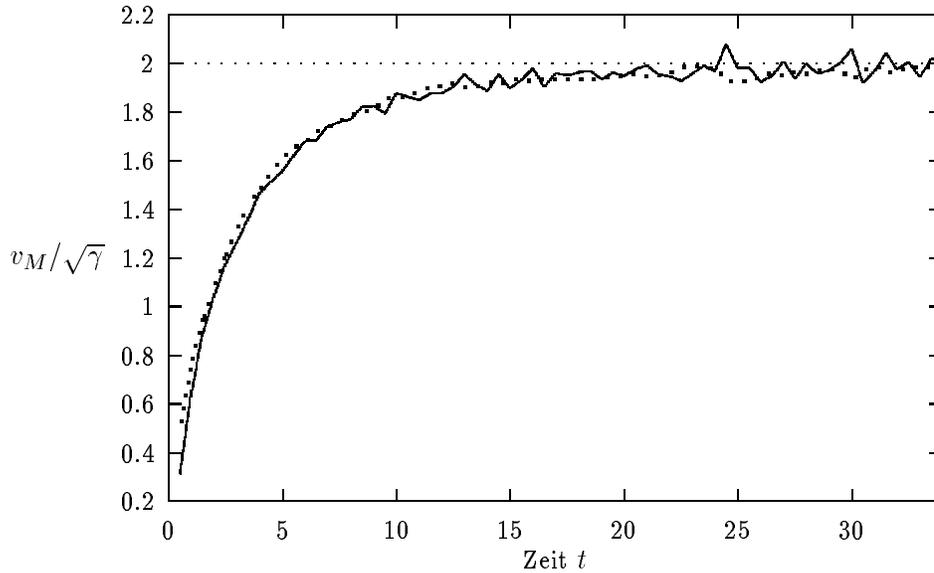


Abbildung 3.2: Die Relaxation der Reaktionsfrontgeschwindigkeit v_M .

Die Daten entstammen der gleichen Simulation wie in Abbildung 3.1, das heißt: $\Omega = 10^4$, $\tilde{\gamma} = 1$, Stufen-Anfangsbedingung und 17 Realisierungen. Die durchgezogene Linie ist $v_M/\sqrt{\gamma}$ geschätzt nach Gleichung (3.18), die gepunktete Kurve nach Gleichung (3.19). Die gepunktete Linie bei $v_M/\sqrt{\gamma} = 2$ entspricht der minimalen und einzigen stabilen Geschwindigkeit von Frontlösungen der Fisher-Gleichung. Der zeitliche Mittelwert von v_M für $t \geq 20$ ist $(1.985 \pm 0.003) \times \sqrt{\gamma}$ (vgl. Tabelle 3.3.3).

Die durchgezogenen Linien in den Abbildungen 3.2 und 3.3 zeigen $v_M/\sqrt{\gamma}$ geschätzt nach Gleichung (3.18), also den über die Realisierungen gemittelten Zuwachs der Gesamtteilchenzahl pro Zeitintervall. Mit den gepunkteten Linien ist $v_M/\sqrt{\gamma}$ geschätzt nach Gleichung (3.19) aufgetragen. Dazu werden $\langle N_\lambda \rangle$ und $\langle N_\lambda^2 \rangle$ für $\lambda = 1, \dots, M$ aus den simulierten Realisierungen des Prozesses geschätzt und ergeben so gemäß (3.19) einen Wert für v_M . Der Unterschied zwischen beiden Schätzungen ist mit dem statistischen Schätzfehler vereinbar. Eine signifikante Abweichung würde einen Fehler im Simulationsprogramm signalisieren. Gemäß seiner Definition als $\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$ ist v_M kein stochastischer Prozeß, sondern eine deterministische und zudem glatte Funktion der Zeit. Das in den Abbildungen 3.2 und 3.3 v_M überlagerte Rauschen stammt einzig vom statistischen Schätzfehler durch die endliche Stichprobe!

Die Abbildung 3.3 zeigt, wie v_M nach der Relaxation einen zeitlich konstanten Wert annimmt, der deutlich verschieden von $v_{min} = 2\sqrt{\gamma}$ ist. v_{min} ist die minimale und einzige stabile Geschwindigkeit von Frontlösungen der Fisher-Gleichung. Dieser Effekt ist tatsächlich auch bei der in Abbildung 3.2 gezeigten Simulation vorhanden, dort aber kleiner und daher nicht so deutlich sichtbar.

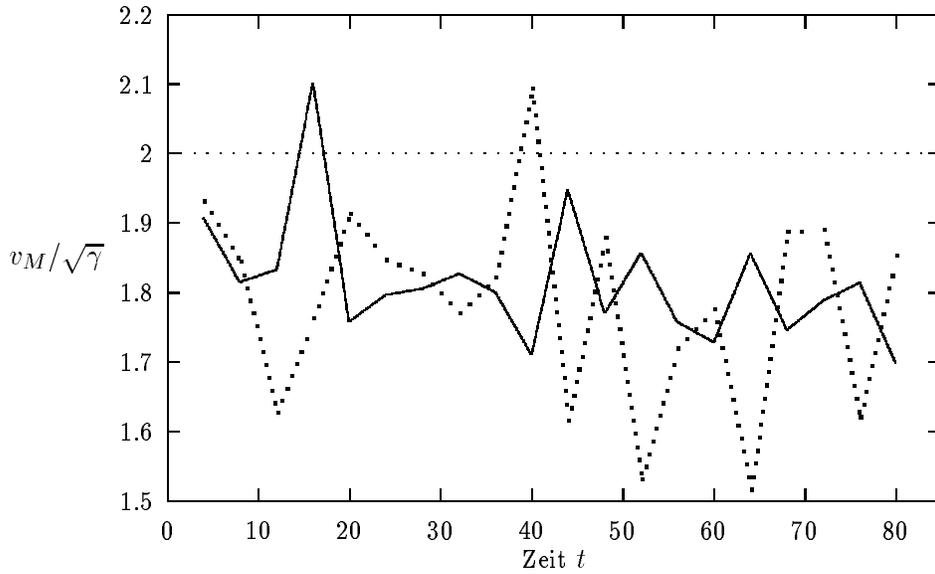


Abbildung 3.3: Die Stationarität der Reaktionsfrontgeschwindigkeit v_M .

Für große Zeiten, $t \gg T_{relax}$, nimmt v_M einen stationären Wert an. Die Parameter: $\Omega = 100$, $\tilde{\gamma} = 1$ (also $\gamma = 10^4$), 50 Realisierungen. Die Anfangsbedingung war gemäß (3.22). Die durchgezogene Kurve ist $v_M/\sqrt{\gamma}$ geschätzt nach Gleichung (3.18), die gepunktete Kurve nach Gleichung (3.19). Die gepunktete Linie bei $v_M/\sqrt{\gamma} = 2$ entspricht der minimalen und einzigen stabilen Geschwindigkeit von Frontlösungen der Fishergleichung. Der zeitliche Mittelwert von v_M für $t \geq 20$ ist $(1.79 \pm 0.02) \times \sqrt{\gamma}$ (vgl. Tabelle 3.3.3).

Die Systemgröße Ω hat bei Abbildung 3.2 den Wert 10^4 , bei Abbildung 3.3 den Wert $\Omega = 100$. Das in den beiden Abbildungen unterschiedliche Kurzzeitverhalten begründet sich aus den verschiedenen Anfangsbedingungen.

Es soll darauf hingewiesen werden, daß die Stationarität von v_M nur bedeutet, daß der Erwartungswert von N_{tot} proportional zur Zeit wächst. Aus den bis jetzt gezeigten Daten lassen sich keine Aussagen über die (Nicht-) Stationarität von höheren Momenten oder daraus abgeleiteten Größen machen.

Zur Zeitskala

Die Zeit, die die spezielle analytische Lösung (1.9) benötigt, um eine Entfernung, die ihrer ungefähren Frontbreite entspricht, zurückzulegen, ist etwa $T_{relax} = 10$. Das ist die einzige Zeitskala der Fishergleichung und somit auch die Zeitskala, mit der sich die Frontgeschwindigkeit v_M ihrem stationären Wert annähert. Abbildung 3.2 und entsprechende Kurven für andere Parameter bestätigen diese Abschätzung. Nach Zeiten, die viel größer als T_{relax} sind, wird die Reaktionsfront ihre Anfangsbedingung vergessen haben (solange diese überhaupt die Entstehung einer Reaktionsfront zuläßt) und sich mit der asym-

ptotischen Geschwindigkeit voranbewegen. Dies ist analog zu dem in Kapitel 1 beschriebenen Selektionsmechanismus für die Frontgeschwindigkeit.

Um eine bessere Statistik zu erhalten, kann man zur Schätzung von Größen, die nach Ablauf mehrerer Relaxationszeiten praktisch stationär sind (also zum Beispiel v_M), zusätzlich zum Ensemblemittel das Zeitmittel bilden. Der erste verwendete Wert wird etwa 5 Relaxationszeiten T_{relax} nach Simulationsstart bestimmt, die folgenden in äquidistanten Zeitabständen der ungefähren Länge T_{relax} . Die Zeitabstände sind so groß, daß aufeinanderfolgend gemessene Werte als voneinander unabhängig angenommen werden können.

Übersicht über die Frontgeschwindigkeiten $v_M/\sqrt{\gamma}$ der Simulationen						
$\log \tilde{\gamma}$	$\log \Omega$					
	1	2	3	4	5	6
2	1.75±0.02 42					
1	1.63±0.02 1080	1.87±0.01 1950	1.908±0.004 936		1.932±0.002 ¹ 28 ²	
0	1.46±0.03 1600	1.79±0.02 1000	1.918±0.005 2340	1.985±0.003 380	2.017±0.003 936	2.013±0.003 30 ²
-1	1.21±0.02 1600	1.84±0.01 1300	2.13±0.01 391			
-2	0.79±0.02 1600	2.21±0.02 490	2.92±0.03 400			
-3		2.07±0.03 720	4.67±0.06 750			
-4		0.92±0.02 396	5.9±0.1 672			

v_M als Funktion von Ω und $\tilde{\gamma}$

Die Tabelle enthält eine Übersicht über die an den Simulationen gemessenen Reaktionsfrontgeschwindigkeiten $v_M/\sqrt{\gamma}$ für einen weiten Parameterbereich. Die angegebenen Geschwindigkeiten sind gemäß Gleichung (3.18) als mittlere Teilchenproduktionsraten aus den Simulationsdaten berechnet. Die Fehler sind jeweils die Standardabweichungen der Mittelwerte. Die Mittelung erfolgt dabei, wie gerade beschrieben, als Ensemble- und Zeitmittel, über eine Stichprobe von $r \times n$ Werten, wobei r die Anzahl der Realisierungen und n die Anzahl der äquidistanten Meßzeitpunkte ist. Bei den gezeigten Simulationen ist n zwischen 25 und 100. In der Tabelle ist zu jeder Geschwindigkeit die Anzahl $r \times n$ der Werte angegeben. Für Simulationen mit großem Ω , das heißt mit großen

Besetzungszahlen der Zellen, benötigt man weniger Werte als für solche mit kleinem Ω , um den gleichen statistischen Fehler zu erhalten, da die Varianz der Verteilung dieser Werte im Vergleich zum Mittelwert mit steigendem Ω sinkt. Abbildung 3.4 zeigt eine graphische Darstellung der Zeilen $\tilde{\gamma} = 10, 1$ und 0.1 in der Tabelle.

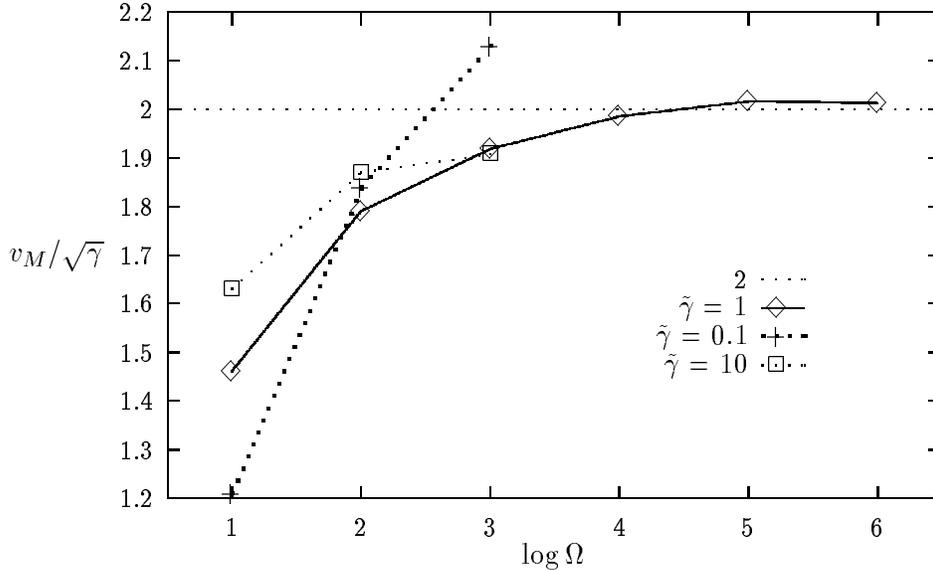


Abbildung 3.4:

Die Frontgeschwindigkeit v_M als Funktion von Ω für $\tilde{\gamma} = 0.1, 1$ und 10 . Die Werte sind der Tabelle auf Seite 60 entnommen.

Bei $\tilde{\gamma} = 1$ konnte Ω über fünf Größenordnungen von 10 bis 10^6 variiert werden. Für die anderen $\tilde{\gamma}$ -Werte habe ich bis auf eine Ausnahme keine Simulationen mit Ω größer als 1000 gemacht, da die hierfür benötigte Rechenzeit sehr groß wäre.

Wir sehen, wie die Kurve, die zu $\tilde{\gamma} = 1$ gehört, mit wachsendem Ω langsam, aber zielstrebig gegen die „Kolmogorovsche Geschwindigkeit“ v_{min} konvergiert. Für eine Frontgeschwindigkeit, die mit der der Fishergleichung konsistent ist, muß Ω mindestens von der Größenordnung 10^4 sein. Dies bedeutet natürlich nicht, daß für $\Omega > 10^4$ die Fluktuationen einfach vernachlässigbar werden und die Mastergleichung in die makroskopische Gleichung, also die Fishergleichung übergeht. Wir werden andere Größen, wie zum Beispiel die Varianz der Frontgeschwindigkeit, finden, die selbst für viel größere Ω noch signifikante Fluktuationseffekte aufweisen.

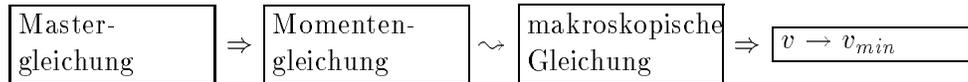
Weiterhin sehen wir, daß die Kurven zu verschiedenen $\tilde{\gamma}$ -Werten sich qualitativ anders verhalten: Die Art und Weise, mit der sich die stationäre Frontgeschwindigkeit v_M bei wachsendem Ω und konstantem $\tilde{\gamma}$ asymptotisch an den zur makroskopischen Gleichung gehörenden Wert v_{min} annähert, hängt von $\tilde{\gamma}$,

¹ $\log \tilde{\gamma} = 0.70$ für diesen Eintrag.

²Nur eine Realisierung.

das heißt von der Frontbreite ab. Wir erinnern uns an Abschnitt 3.2.3, in dem wir festgestellt haben, daß die Breite einer Realisierung der Front etwa $12\sqrt{\gamma}$ Zellen ist.

Die Frage ist nun: woher kommt die zunächst überraschend schlechte Annäherung der Frontgeschwindigkeit an den für die makroskopische Gleichung vorhergesagten Wert? Die Momentengleichung (3.13) folgte exakt aus der Mastergleichung. Der Satz von Kolmogorov über die Selektion der minimalen Frontgeschwindigkeit v_{min} gilt exakt für die makroskopische Gleichung, die Fisergleichung. Um von der Momentengleichung auf die diskretisierte makroskopische Gleichung zu kommen, haben wir die Poissonsche Näherung $\langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle \approx \langle N_\lambda \rangle^2$ gemacht. Der Gedankengang läßt sich schematisch so darstellen:



Um die Abweichung des Verhaltens der Mastergleichung (genauer: der Mittelwerte des durch die Mastergleichung beschriebenen stochastischen Prozesses) von dem der makroskopischen Gleichung zu verstehen, können wir also den Schritt von der Momentengleichung zur makroskopischen Gleichung näher untersuchen. Dies werden wir im Rest des Kapitels tun. Dieser Weg gibt wichtige heuristische Hinweise, ist aber letztlich für das theoretische Verständnis unbefriedigend. Deswegen wird in Kapitel 4 ein anderer Ansatz, die Ω -Entwicklung, vorgeführt.

Betrachten wir die Größe

$$\Delta_\lambda := \langle N_\lambda^2 \rangle - \langle N_\lambda \rangle^2 - \langle N_\lambda \rangle \quad . \quad (3.23)$$

Sie quantifiziert die Abweichung der wahren Verteilung von der Poissonschen Näherung. In Abbildung 3.5 ist sie zusammen mit dem mittleren Frontprofil $\langle N_\lambda \rangle$ für 4 aufeinanderfolgende Zeitpunkte aufgetragen.

Wir sehen, daß Δ_λ jeweils in der Mitte der Front am größten wird, wo die Front am steilsten ist. Dort ist die Teilchenproduktionsrate maximal und die mittlere Besetzungszahl $\langle N_\lambda \rangle = \Omega c_\lambda$ wächst am schnellsten. Außerhalb des Frontbereichs, insbesondere auf dem Plateau links der Front, verschwindet Δ_λ , das heißt, dort gilt die Poissonsche Näherung gut. Weiterhin ist die Kurve Δ_λ etwa proportional zur Ableitung der mittleren Frontform. Die Höhe der Δ_λ -Kurven wächst mit der Zeit, und wenn man genau hinschaut, sieht man, daß auch ihre Breite sowie die Breite des mittleren Frontprofils mit der Zeit wächst. Wie sind diese Beobachtungen zu verstehen?

Dazu betrachten wir Abbildung 3.6. Die durchgezogenen Linien zeigen die Besetzungszahlen N_λ aus verschiedenen Realisierungen des stochastischen Prozesses zur gleichen Zeit. Die Fronten aus verschiedenen Realisierungen gehen –bis auf kleine Fluktuationen– durch Verschiebung entlang der λ -Achse auseinander hervor. Die Frontformen bei den verschiedenen Realisierungen (und auch zu verschiedenen Zeiten) sind bis auf kleine Fluktuationen gleich: In diesem Sinne ist die Form der Reaktions-Front stabil. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte Kurve die Form der speziellen analytischen Lösung (1.9). Ihre horizontale Position ist willkürlich gewählt. Wir sehen, daß sie eine gute Vorstellung

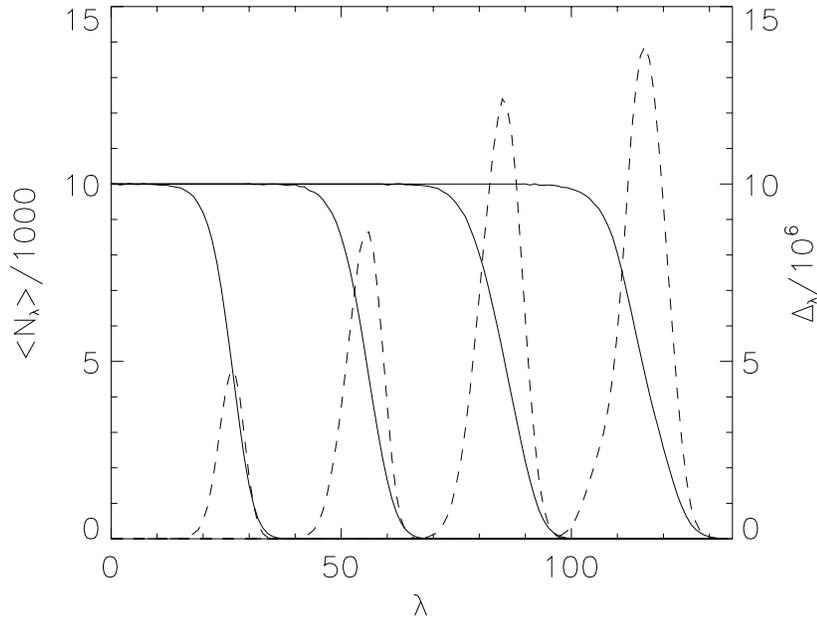


Abbildung 3.5: Die Abweichung Δ_λ von der Poissonschen Näherung

Die durchgezogenen Kurven stellen Δ_λ , die gestrichelten das zugehörige mittlere Frontprofil $\langle N_\lambda \rangle$ zu den vier Zeiten $t = 60, 135, 210, 285$ dar. Die Parameter sind $\Omega = 10^4$, $\tilde{\gamma} = 1$ wie in den Abbildungen 3.1 und 3.2. In den Zeitintervallen $\Delta t = 75$ zwischen den 4 Plots bewegt sich die Front tatsächlich um etwa jeweils 149 Zellen nach rechts; um die vier Plots in ein Schaubild bringen zu können, sind die Kurven $\langle N_\lambda(t_i) \rangle$ und $\Delta_\lambda(t_i)$ jeweils geeignet entlang der λ -Achse verschoben.

davon gibt, welche Form die einzelnen Realisierungen der Front haben.

Die Kurve mit den kleinen Quadraten schließlich stellt den Mittelwert von 66 Realisierungen dar. Die Fehlerbalken entsprechen dem Standardfehler des Mittelwerts. Die gemittelte Front ist flacher als die einzelnen Realisierungen, weil sie durch das Mitteln dieser steileren Fronten, die sich an verschiedenen Positionen befinden, entsteht. Das ist ein Beispiel für die ganz allgemeine Feststellung, daß der Erwartungswert einer höherdimensionalen Zufallsvariablen ganz anders aussehen kann als ihre typischen Realisierungen, selbst wenn die Verteilung unimodal ist.

Die Interpretation dieses Bildes ist: Jede Realisierung der Front behält ihre Form, während sie sich fortbewegt, erfährt aber ständig zufällige seitliche Versetzungen. Daher sind verschiedene Realisierungen zur gleichen Zeit an verschiedenen Positionen. Die Fluktuationen, die diese seitlichen Versetzungen bewirken, wollen wir translative Fluktuationen nennen. Andere Fluktuationen, die die Form der Realisierungen der Front verändern, werden offenbar gut

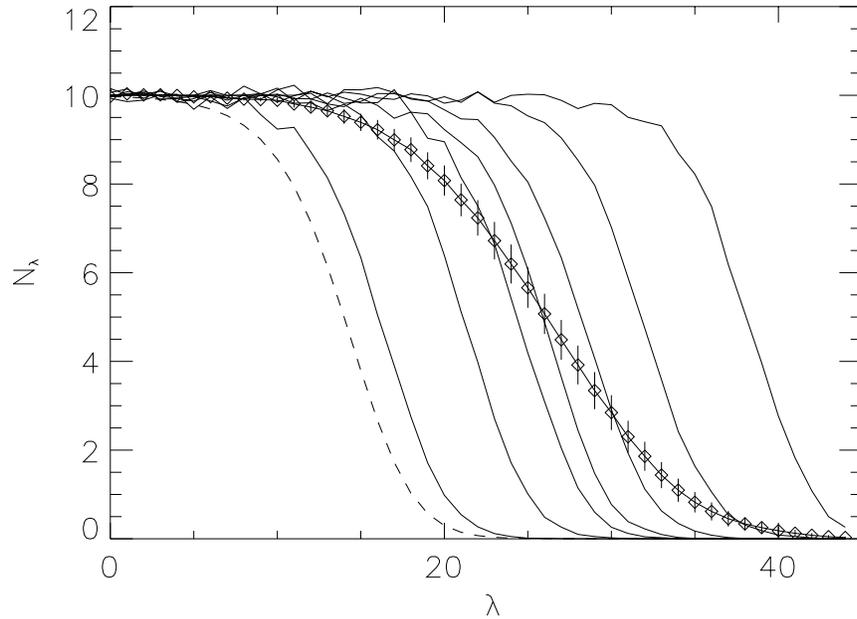


Abbildung 3.6: Die Streuung der Frontposition verschiedener Realisierungen zur gleichen Zeit

Die durchgezogenen Linien zeigen die Besetzungszahlen N_λ aus verschiedenen Realisierungen des stochastischen Prozesses zur gleichen Zeit. Zum Vergleich zeigt die gestrichelte Kurve die Form der speziellen analytischen Lösung (1.9) an einer willkürlichen Position. Die Kurve mit den kleinen Quadraten stellt die Mittelwerte von 66 Realisierungen dar, dabei entsprechen die Fehlerbalken dem Standardfehler des Mittelwerts.

gedämpft: die Formen der Realisierungen stimmen gut miteinander überein und ähneln überdies der speziellen analytischen Lösung der makroskopischen Gleichung.

Wir sind nun an einer Stelle angelangt, an der die bisher präsentierte Theorie –Momentengleichungen und daraus abgeleitete Größen– nicht viel mehr zur Erhellung der gefundenen Simulationsergebnisse beitragen kann. Es ist klar, daß man durch die Poissonsche Näherung $\langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle \approx \langle N_\lambda \rangle^2$ einen Fehler macht, es ist aber im Moment unklar, wie man ihn quantifizieren könnte, ob man Bedingungen finden kann, in denen er vielleicht doch vernachlässigbar ist, oder was man sonst tun könnte.

Im nächsten Kapitel werden wir daher ausführlich die Ω –Entwicklung einführen. In ihrem Lichte werden die bisherigen Ergebnisse der Simulationen verständlich, und sie bereitet die Grundlage für die Präsentation weiterer Simulationsresultate.

IV

Die Ω -Entwicklung und weitere Simulationen

- 4.1 Die Ω -Entwicklung
 - 4.1.1 Die Bedeutung des Parameters Ω
 - 4.1.2 Durchführung
 - 4.1.3 Die makroskopische Gleichung
 - 4.1.4 Höhere Ordnungen: Die Fluktuationen
 - 4.1.5 Die Konkurrenz von Rauschquelle und Dämpfungsterm
 - 4.1.6 Fragestellungen für weitere Simulationen
 - 4.2 Weitere Simulationen
 - 4.2.1 Die Varianz der Frontposition
 - 4.2.2 Ornstein-Uhlenbeck-Prozeß
-

4.1 Die Ω -Entwicklung

Die grundsätzliche Idee der Ω -Entwicklung [van Kampen, 1992] ist es, vom komplizierten, meistens multivariaten stochastischen Prozeß, der durch die Mastergleichung beschrieben wird, einen deterministischen Anteil abzuspalten und den verbleibenden stochastischen Anteil nach der Systemgröße zu entwickeln. Der deterministische Anteil beschreibt die Dynamik der Mittelwerte der stochastischen Variablen. Genügend große Systeme mit kleinen Fluktuationen sind dadurch oft ausreichend beschrieben. Dies ist die „makroskopische Gleichung“, die man oft schon aus heuristischen oder phänomenologischen Überlegungen kennt. Die Aufgabe der Ω -Entwicklung ist es, die makroskopische Gleichung aus einer gegebenen Mastergleichung zu extrahieren und herauszufinden, wie groß oder klein die Fluktuationen um den Mittelwert sind.

Wir werden diese Idee im folgenden genauer fassen und die Ω -Entwicklung am Beispiel der Mastergleichung (2.19) durchführen. Einer der Kernpunkte der Ω -Entwicklung, der Zusammenhang zwischen der Stabilität der makroskopischen Gleichung und der Größe der Fluktuationen, wird an diesem Beispiel besonders deutlich.

In der Einführung wurde bereits auf die Rolle der internen Fluktuationen und auf den Unterschied zu externen Fluktuationen eingegangen. Von einem experimentellen Standpunkt aus sind interne Fluktuationen Ausdruck der diskreten Natur der Materie [van Kampen, 1992]. Es ist eine Beobachtungstatsache und auch völlig plausibel, daß Fluktuationen in kleinen Systemen relativ mehr ins Gewicht fallen als in großen. Eine ganz elementare mathematische Formulierung dieses Sachverhalts ist der Zentrale Grenzwertsatz.

In Reaktions-Diffusions-Systemen sind die betrachteten Variablen die Besetzungszahlen N_λ . Die Verbindung zur makroskopischen Variablen „Konzentration“ ist durch

$$c_\lambda = \frac{\langle N_\lambda \rangle}{\Omega} \quad (4.1)$$

gegeben. Die stochastische Variable N_λ ändert sich jeweils in Sprüngen von ± 1 , und in diesem Sinn hat ein Konzentrationsquant, also die Auswirkung eines elementaren Übergangs, die Größe $1/\Omega$.

Die mesoskopische Beschreibung von Reaktions-Diffusions-Systemen mit Besetzungszahlen N_λ unterscheidet sich grundsätzlich in zwei Punkten von der makroskopischen mit Konzentrationen c_λ :

mesoskopisch	makroskopisch
diskret, $N_\lambda \in \mathbb{N}_0$	kontinuierlich, $c_\lambda \in \mathbb{R}_0^+$
stochastisch: Mastergleichung	deterministisch: Ratengleichung

Der Unterschied diskret-kontinuierlich verschwindet im allgemeinen wie $1/\Omega$ für $\Omega \rightarrow \infty$, und er wird in dieser Arbeit nicht weiter diskutiert. Für die Ω -Entwicklung ist es auch gleichgültig, ob die mesoskopische Variable diskret oder kontinuierlich ist. Der Unterschied stochastisch-deterministisch verschwindet, wie wir noch sehen werden, für Reaktions-Diffusions-Systeme „bestenfalls“ mit $1/\sqrt{\Omega}$ und „schlimmstenfalls“ überhaupt nicht.

4.1.1 Die Bedeutung des Parameters Ω in der Ω -Entwicklung

Will man die Ω -Entwicklung einer beliebigen Mastergleichung ausführen, muß man natürlich zuerst den richtigen Entwicklungsparameter Ω identifizieren. Die Ω -Entwicklung involviert immer zwei Größenordnungen, die mesoskopische und die makroskopische. Der Parameter Ω führt die Unterscheidung zwischen diesen beiden Größenordnungen ein: Ω ist das Verhältnis von einem Quant (einem typischen elementaren Übergang in der Mastergleichung) der mesoskopischen Variablen und einem typischen Wert der betrachteten makroskopischen Variablen. Die makroskopische Variable ist immer als Mittelwert zu interpretieren, vgl. (4.1).

Eine Komplikation gibt es bei der Ω -Entwicklung von Reaktions-Diffusions-Systemen: der Limes $\Omega \rightarrow \infty$, den man in der Ω -Entwicklung macht, zerstört

als Limes (Volumen der Zellen) $\rightarrow \infty$ zunächst einmal alle räumliche Struktur, beziehungsweise verletzt die Forderung nach räumlicher Homogenität der Zellen (vgl. Abschnitt 2.5). Man kann (und muß) dieses Problem durch eine simultane Mitskalierung der anderen Parameter konsistent beheben.

Zum einen kann man simultan zum Limes $\Omega \rightarrow \infty$ den oder die Diffusionskoeffizienten mit Ω^2 wachsen lassen. Man sorgt so dafür, daß die Diffusion mit der ständig wachsenden Zellgröße mitkommt, vgl. Gleichung (2.13). Genau zu diesem Zweck wurde in Abschnitt 3.2.3 vom Parameter γ zu $\tilde{\gamma} = \gamma/\Omega^2$ übergegangen. Bei der Ω -Entwicklung wird $\tilde{\gamma}$ und nicht etwa γ konstant gehalten.

Alternativ kann man den Diffusionskoeffizienten konstant halten und simultan zum Limes $\Omega \rightarrow \infty$ die Reaktionsraten entsprechend herunterskalieren. Die Interpretation ist, daß beim Limes $\Omega \rightarrow \infty$ das Zellvolumen immer konstant bleibt und die Konzentrationen wachsen [Breuer et al., 1994].

Mathematisch sind beide Skalierungsmöglichkeiten natürlich äquivalent.

4.1.2 Durchführung

Der Ansatz zur Ω -Entwicklung lautet nun [Nicolis/Malek-Mansour, 1980]

$$N_\lambda = \Omega c_\lambda(t) + \Omega^\alpha \eta_\lambda, \quad \lambda = 1, \dots, M. \quad (4.2)$$

Die Dynamik der makroskopischen, deterministischen Variablen c_λ soll nicht mehr von Ω abhängen. Der Faktor Ω vor c_λ ergibt sich aus (4.1). $\eta = (\eta_1, \dots, \eta_M)$ ist die transformierte stochastische Variable, die die Fluktuationen um den Mittelwert $\Omega c(t)$ beschreiben soll. Sie geht mit dem Faktor Ω^α in die Besetzungszahlen N ein. α ist zunächst eine unbestimmte Zahl zwischen 0 und 1. $\alpha = 0$ entspricht einem vollkommen determinierten, $\alpha = 1$ einem vollkommen stochastischen System, in dem sich gar keine nichttriviale deterministische Gleichung für die Mittelwerte extrahieren läßt. Wir betrachten im folgenden nur $\alpha < 1$. Der Exponent α ist durch die Forderung bestimmt, daß die Gleichung für die η_λ (in niedrigster Ordnung) nicht von Ω abhängt. Ob das überhaupt möglich ist, und was es bedeutet, werden wir im folgenden sehen.

Gesucht ist nun eine Mastergleichung für die Wahrscheinlichkeitsdichte $\Pi(\eta_1, \dots, \eta_M, t)$ der η_λ . Die Operatoren der Mastergleichung für P sind \mathcal{A} und $\frac{\partial}{\partial t}$; sie arbeiten im Raum der Funktionen von (N_1, \dots, N_M, t) . Wir suchen die transformierten Operatoren, die auf Funktionen von $(\eta_1, \dots, \eta_M, t)$ wirken:

$$\begin{array}{ccc} P(N_1, \dots, N_M, t) & \xrightarrow{\mathcal{A}, \frac{\partial}{\partial t}} & P(N_1, \dots, N_M, t) \\ \updownarrow \text{Gl.(4.2)} & & \updownarrow \text{Gl.(4.2)} \\ \Pi(\eta_1, \dots, \eta_M, t) & \xrightarrow{\text{transformierte Operatoren}} & \Pi(\eta_1, \dots, \eta_M, t) \end{array}$$

Die Transformation des Mastergleichungsoperators \mathcal{A} führen wir wieder zurück auf die der elementaren **E**-Operatoren, aus denen \mathcal{A} aufgebaut ist,

$$\mathbf{E}_\lambda^{\pm 1} f(\dots \eta_\lambda \dots) = f(\dots \eta_\lambda \pm \Omega^{-\alpha} \dots) \quad .$$

Da für großes Ω die Sprungweite $\Omega^{-\alpha}$ immer kleiner wird, ist es sinnvoll, die **E**-Operatoren zu entwickeln,

$$\mathbf{E}_\lambda^{\pm 1} = 1 \pm \frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_\lambda + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_\lambda^2 + o(\Omega^{-2\alpha}) \quad . \quad (4.3)$$

Dabei ist $\partial_\lambda \equiv \partial/\partial\eta_\lambda$ und $o(\Omega^{-2\alpha})$ steht für Terme mit der Eigenschaft

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} \frac{o(\Omega^{-2\alpha})}{\Omega^{-2\alpha}} = 0 \quad .$$

Das Abbrechen dieser Entwicklung der **E**-Operatoren nach dem zweiten Glied ist letztendlich der Grund, warum wir später als Resultat der Ω -Entwicklung eine Fokker-Planck-Gleichung für $\Pi(\eta_1, \dots, \eta_M, t)$ bekommen.

Die Transformation der Zeitableitung $\frac{\partial}{\partial t}$ ist etwas subtiler, da die Transformation (4.2) selbst über die $c_\lambda(t)$ zeitabhängig ist [van Kampen, 1992]. Betrachten wir einen Zustand N . Zur Zeit t ist ihm durch die Transformationsvorschrift (4.2) der Zustand $c(t), \eta$ zugeordnet, zur Zeit $t + \Delta t$ der Zustand $c(t + \Delta t), \eta'$. Nun hängen η und η' zusammen durch

$$N = \Omega c(t) + \Omega^\alpha \eta = \Omega c(t + \Delta t) + \Omega^\alpha \eta' \quad ,$$

woraus für kleines Δt

$$\eta' - \eta = \Omega^{1-\alpha} \frac{\partial c}{\partial t}(t) \Delta t$$

folgt. Es muß natürlich gelten

$$\begin{aligned} P(N, t) &= \Pi(\eta, t) \\ P(N, t + \Delta t) &= \Pi(\eta', t + \Delta t) \quad , \end{aligned}$$

und damit

$$\frac{P(N, t + \Delta t) - P(N, t)}{\Delta t} = \frac{\Pi(\eta', t + \Delta t) - \Pi(\eta, t)}{\Delta t} \quad .$$

Im Limes $\Delta t \rightarrow 0$ erhalten wir schließlich

$$\frac{\partial P(N, t)}{\partial t} = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \Omega^{1-\alpha} \frac{\partial c}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \eta} \right) \Pi(\eta, t) = \left(\frac{\partial}{\partial t} - \Omega^{1-\alpha} \sum_\lambda \frac{\partial c_\lambda}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} \right) \Pi(\eta, t) \quad .$$

Die Terme auf der rechten Seite sind ähnlich zu interpretieren wie die konvektive Ableitung in der Fluidodynamik.

Die transformierte Mastergleichung für $\Pi(\eta_1, \dots, \eta_M, t)$ hat nun die gleiche Form wie die ursprüngliche, $\frac{\partial}{\partial t} P = \mathcal{A}P$, mit den transformierten Operatoren. Also:

$$\begin{aligned} &\left(\frac{\partial}{\partial t} - \Omega^{1-\alpha} \sum_\lambda \frac{\partial c_\lambda}{\partial t} \frac{\partial}{\partial \eta_\lambda} \right) \Pi = \\ &\left(\sum_\lambda \tilde{\gamma} \left\{ \left(1 - \frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_{\lambda-1} + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_{\lambda-1}^2 + \dots \right) \left(1 + \frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_\lambda + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_\lambda^2 + \dots \right) \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left(1 - \frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_{\lambda+1} + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_{\lambda+1}^2 + \dots \right) \left(1 + \frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_\lambda + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_\lambda^2 + \dots \right) - 2 \right\} (\Omega c_\lambda + \Omega^\alpha \eta_\lambda) \right. \\ &\quad \left. + \left(-\frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_\lambda + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_\lambda^2 + \dots \right) (\Omega c_\lambda + \Omega^\alpha \eta_\lambda) \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{1}{\Omega^\alpha} \partial_\lambda + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}} \partial_\lambda^2 + \dots \right) (\Omega c_\lambda^2 + 2\Omega^\alpha c_\lambda \eta_\lambda - c_\lambda - \Omega^{\alpha-1} \eta_\lambda + \Omega^{2\alpha-1} \eta_\lambda^2) \right) \Pi \quad (4.4) \end{aligned}$$

Die Punkte (...) stehen jeweils für Terme $o(\Omega^{-2\alpha})$. Wir können sie vernachlässigen, da nach dem Ausmultiplizieren aller Klammern und Zusammenfassen alle Terme, die solche $o(\Omega^{-2\alpha})$ -Terme als Faktoren enthalten, für $\Omega \rightarrow \infty$ ohnehin verschwinden. Das Ausmultiplizieren der Terme innerhalb der geschweiften Klammer ergibt:

$$\frac{1}{\Omega^\alpha}(2\partial_\lambda - \partial_{\lambda-1} + \partial_{\lambda+1}) + \frac{1}{2\Omega^{2\alpha}}(2\partial_\lambda^2 - \partial_{\lambda-1}\partial_\lambda + \partial_{\lambda-1}^2 - \partial_{\lambda+1}\partial_\lambda + \partial_{\lambda+1}^2) + \dots \quad .$$

4.1.3 Die makroskopische Gleichung

Nach dem Ausmultiplizieren aller Klammern in Gleichung (4.4) sind die größten Terme von der Ordnung $\Omega^{1-\alpha}$. Alle anderen sind von Ordnung Ω^0 und kleiner. Damit die Gleichung für $\Omega \rightarrow \infty$ nicht divergiert, müssen sich die großen Terme wegheben, genauer gesagt: die Summe aller $\Omega^{1-\alpha}$ -Terme muß von der Größenordnung Ω^0 oder kleiner sein. Diese Bedingung lautet

$$-\sum_\lambda \frac{\partial \Pi}{\partial \eta_\lambda} \frac{\partial c_\lambda}{\partial t} = \left\{ \sum_\lambda \tilde{\gamma}(-\partial_{\lambda-1} + 2\partial_\lambda + \partial_{\lambda+1})c_\lambda - \partial_\lambda c_\lambda + \partial_\lambda c_\lambda^2 \right\} \Pi \quad ,$$

oder umgruppiert

$$-\sum_\lambda \left\{ -\frac{\partial c_\lambda}{\partial t} + \tilde{\gamma}(c_{\lambda+1} - 2c_\lambda + c_{\lambda-1}) + c_\lambda - c_\lambda^2 \right\} \frac{\partial \Pi}{\partial \eta_\lambda}(\eta_1, \dots, \eta_M) = 0 \quad .$$

Dies soll in jedem Punkt (η_1, \dots, η_M) gelten; darum muß die geschweifte Klammer für jedes λ separat verschwinden,

$$\frac{\partial c_\lambda}{\partial t} = \tilde{\gamma}(c_{\lambda+1} - 2c_\lambda + c_{\lambda-1}) + c_\lambda - c_\lambda^2 \quad . \quad (4.5)$$

Das ist die makroskopische Gleichung, die wir durch eine systematische Entwicklung als kontrollierbare Näherung aus der Mastergleichung (2.19) extrahiert haben. Die makroskopische Gleichung beschreibt die deterministische Bewegung der Mittelwerte c_λ . Es ist an dieser Stelle aber noch nicht klar, ob der Ansatz (4.2) mit $\alpha < 1$ überhaupt gerechtfertigt war, beziehungsweise, wie groß der Exponent α ist!

Die Gleichung (4.5) gilt exakt im Limes $\Omega \rightarrow \infty$. Für endliches Ω gilt sie, wie schon erwähnt, nur bis auf Terme der Größenordnung $\Omega^{\alpha-1}$: genauer sind die c_λ von den η_λ prinzipiell nicht unterscheidbar. Man kann den Einfluß dieser $\Omega^{\alpha-1}$ -Terme als Störungen der makroskopischen Gleichung (4.5) betrachten. Die makroskopische Gleichung macht genau dann Sinn, wenn ihre Lösungen gegen alle solchen Störungen stabil sind. Dies ist das Thema des Rests dieses Abschnitts.

4.1.4 Höhere Ordnungen: Die Fluktuationen

Die restlichen Terme von (4.4) von der Ordnung Ω^0 und kleiner ergeben

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Pi}{\partial t} = & \left\{ \sum_{\lambda} \tilde{\gamma}(-\partial_{\lambda-1} + 2\partial_{\lambda} - \partial_{\lambda+1})\eta_{\lambda} - \partial_{\lambda}\eta_{\lambda} + 2c_{\lambda}\partial_{\lambda}\eta_{\lambda} \right. \\ & + \frac{\Omega^{1-2\alpha}}{2} \left(\tilde{\gamma}(\partial_{\lambda-1}^2 + 2\partial_{\lambda}^2 + \partial_{\lambda+1}^2 - \partial_{\lambda-1}\partial_{\lambda} - \partial_{\lambda+1}\partial_{\lambda})c_{\lambda} + \partial_{\lambda}^2 c_{\lambda} + \partial_{\lambda}^2 c_{\lambda}^2 \right) \\ & \left. + \Omega^{\alpha-1} \partial_{\lambda}\eta_{\lambda}^2 + o(\Omega^{-\alpha}) \right\} \Pi \quad . \end{aligned} \quad (4.6)$$

Um die Terme gemäß ihrer Bedeutung zusammenzufassen, definieren wir die Driftterme

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{\lambda}(\eta) & := \tilde{\gamma}(\eta_{\lambda-1} - 2\eta_{\lambda} + \eta_{\lambda+1}) + \eta_{\lambda} - 2c_{\lambda}\eta_{\lambda} \\ \tilde{\mathcal{L}}_{\lambda}(\eta) & := \mathcal{L}_{\lambda}(\eta) - \Omega^{\alpha-1} \eta_{\lambda}^2 \quad . \end{aligned} \quad (4.7)$$

\mathcal{L}_{λ} ist der Anteil von $\tilde{\mathcal{L}}_{\lambda}$, der linear in λ ist. Er ist um eine Größenordnung $\Omega^{1-\alpha}$ größer als der nichtlineare Anteil. Die Diffusionsmatrix \mathcal{D} ist durch

$$\begin{aligned} \mathcal{D}_{\mu,\lambda} := \Omega^{1-2\alpha} & \left[\begin{aligned} & \delta_{\mu,\lambda} \left(\tilde{\gamma}(c_{\lambda+1} + 2c_{\lambda} + c_{\lambda-1}) + c_{\lambda} + c_{\lambda}^2 \right) \\ & - \tilde{\gamma}(\delta_{\mu,\lambda-1}(c_{\lambda} + c_{\lambda-1}) + \delta_{\mu,\lambda+1}(c_{\lambda} + c_{\lambda+1})) \end{aligned} \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

gegeben.

Die Werte von c_{λ} in diesen Ausdrücken sind dadurch bestimmt, daß sie der makroskopischen Gleichung (4.5) und einer Anfangsbedingung genügen. Lassen wir die $o(\Omega^{-\alpha})$ -Terme endlich weg, so erhalten wir aus (4.6) die Fokker–Planck–Gleichung für die Fluktuationen:

$$\frac{\partial \Pi(\eta, t)}{\partial t} = \left(- \sum_{\lambda} \partial_{\lambda} \tilde{\mathcal{L}}_{\lambda}(\eta) + \frac{1}{2} \sum_{\mu,\lambda} \partial_{\mu} \partial_{\lambda} \mathcal{D}_{\mu,\lambda} \right) \Pi(\eta, t) \quad . \quad (4.9)$$

Die Fokker–Planck–Gleichung ist eine Mastergleichung für den stochastischen Prozeß der kontinuierlichen Variablen (η_1, \dots, η_M) , bei der der Mastergleichungsoperator \mathcal{A} ein Differentialoperator zweiter Ordnung ist. Die Ω -Entwicklung einer beliebigen Mastergleichung führt immer zu einer Fokker–Planck–Gleichung der Form (4.9), mit den jeweils entsprechenden Drift- und Diffusionstermen.

Die Interpretation von $\mathcal{L}_{\lambda}(\eta)$, $\tilde{\mathcal{L}}_{\lambda}(\eta)$ und $\mathcal{D}_{\mu,\lambda}$ wird klar, wenn wir uns die Gleichungen für die Momente der Mastergleichung (4.9) anschauen,

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \eta \rangle = \langle \tilde{\mathcal{L}}(\eta) \rangle \quad (4.10)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \eta_{\mu} \eta_{\lambda} \rangle = \langle \eta_{\mu} \tilde{\mathcal{L}}_{\lambda}(\eta) \rangle + \langle \eta_{\lambda} \tilde{\mathcal{L}}_{\mu}(\eta) \rangle + \mathcal{D}_{\mu,\lambda} \quad . \quad (4.11)$$

Bezeichnen wir den Mastergleichungsoperator auf der rechten Seite von (4.9) mit \mathcal{A} , dann folgen die Momentengleichungen (4.10) und (4.11) aus der Kommutatorregel, die in Abschnitt 3.1 (Seite 46) eingeführt wurde: $\frac{\partial}{\partial t} \langle \eta \rangle = \langle [\eta, \mathcal{A}] \rangle$ und entsprechend für die Kovarianzen. Die Rechnung ist einfach.

Der Driftoperator $\tilde{\mathcal{L}}$ beschreibt also die Zeitentwicklung von kleinen Störungen $\langle \eta \rangle$. Es ist eine allgemeine und fundamentale Eigenschaft der Ω -Entwicklung, daß der lineare, führende Anteil des Driftoperators der Fokker-Planck-Gleichung (4.9) mit der Linearisierung der makroskopischen Gleichung übereinstimmt. Wenn dies nicht so wäre, wäre die Ω -Entwicklung inkonsistent.

In unserem Fall heißt das, daß der lineare Operator \mathcal{L} dem Operator \mathcal{H} entspricht, den wir in Kapitel 1, Gleichung (1.14), bei der linearen Stabilitätsanalyse von Lösungen der Fisher-Gleichung kennengelernt haben. \mathcal{L} ist die räumlich diskrete Version von \mathcal{H} , das heißt, statt der zweiten Ableitung nach der Ortsvariablen steht bei \mathcal{L} der Differenzenquotient, und \mathcal{L} ist im ruhenden Bezugssystem definiert (Ortsvariable λ), während \mathcal{H} ja im mit der Front mitbewegten z -System definiert ist.

Wenn der Driftoperator negativ definit ist (wir werden darauf zurückkommen), dann sind die Fluktuationen gedämpft. Würde Gleichung (4.10) alleine die Szene beherrschen, dann zerfielen jede Anfangsbedingung $\Pi(\eta, 0)$ gegen eine Verteilung mit $\langle \eta \rangle = 0$. In der linearen Näherung sind die Eigenwerte von \mathcal{L} die inversen Relaxationszeiten der Eigenmoden von \mathcal{L} .

Zur Interpretation von (4.11) betrachten wir einen Anfangszustand $\Pi(\eta, 0) = \delta(\eta)$. Die Varianzen $\langle \langle \eta_\lambda \rangle \rangle$ entwickeln sich dann gemäß

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \langle \eta_\lambda \rangle \rangle |_{t=0} = \frac{\partial}{\partial t} \langle \eta_\lambda^2 \rangle |_{t=0} = D_{\lambda,\lambda} > 0 \quad .$$

Die Diffusionsmatrix $D_{\mu,\lambda}$ spielt also die Rolle einer Rauschquelle, die dem zunächst deterministischen Zustand zur Zeit $t = 0$ Varianzen beibringt. Der Begriff „Diffusion“ in diesem Zusammenhang hat, nebenbei bemerkt, direkt nichts zu tun mit der Diffusion der einzelnen Teilchen im Ortsraum, sondern er kommt daher, daß sich der Zustand des Gesamtsystems im Rahmen der Näherung der Fokker-Planck-Gleichung diffusionsartig im η -Raum ausbreitet.

Fassen wir noch einmal zusammen, welche verschiedenen Größenordnungen in Ω bei der Entwicklung auftauchen, und wie die Terme zu interpretieren sind:

Potenz von Ω	Interpretation
$1 - \alpha$	makroskopische Gleichung
0	\mathcal{L} : linearer Teil des Driftoperators, „Dämpfung“
$1 - 2\alpha$	\mathcal{D} : Diffusionsmatrix, „Rauschquelle“
$\alpha - 1$	nichtlinearer Teil des Driftoperators \mathcal{L}
$< -\alpha$	vernachlässigt

Für $\alpha < \frac{2}{3}$ sind die verschiedenen Größenordnungen in der Tabelle bereits richtig geordnet; für $\alpha \geq \frac{2}{3}$ ist $\alpha - 1 \geq 1 - 2\alpha$.

4.1.5 Die Konkurrenz von Rauschquelle und Dämpfungsterm

Der Wert von α bestimmt sich aus der Konkurrenz von Rauschquelle und Dämpfungsterm. Diese Behauptung soll im folgenden erläutert werden. Damit die ganze Ω -Entwicklung überhaupt Sinn macht, muß die Anfangsbedingung, die Verteilung $P(N_1, \dots, N_M, t = 0)$ gut lokalisiert sein. Wäre sie schon völlig verstreut, dann wäre gar nicht klar, was für einen deterministischen Anteil man mit

dem Ansatz (4.2) abspalten sollte [van Kampen, 1992]. Im Verlauf der Zeit wird sich die Verteilung $P(N_1, \dots, N_M, t)$ durch den Einfluß der Rauschquelle immer mehr ausbreiten, die Fluktuationen wachsen. Es gibt dann zwei Möglichkeiten: entweder die Fluktuationen sind überhaupt nicht gedämpft, und die Verteilung verschmiert sich immer weiter (ähnlich wie bei der gewöhnlichen Diffusion), oder irgendwann wird der Dämpfungsterm stark genug, daß er die Rauschquelle kompensiert, und die Breite der Verteilung $P(N_1, \dots, N_M, t)$ (nicht notwendigerweise die Verteilung selbst!) relaxiert gegen einen stationären Wert.

Etwas heuristisch-intuitiv können wir den Ansatz (4.2) dazu benutzen, die zeitliche Entwicklung der Breite der Verteilung P in einen zeitabhängigen Exponenten $\alpha(t)$ zu stecken und zu fordern, daß die Verteilung $\Pi(\eta, t)$ –egal, was sie sonst tut– immer eine zeitunabhängige „Normbreite“ hat. Für die zeitliche Entwicklung der Breite von P , wie sie im vorigen Absatz beschrieben wurde, gilt dann die Anfangsbedingung $\alpha(0) = 0$ und der Limes $\alpha(t) \rightarrow \alpha_{stat}$ für $t \rightarrow \infty$. Wir wollen uns überlegen, welche verschiedenen Möglichkeiten es für den Wert von α_{stat} je nach den Eigenschaften des Driftoperators gibt.

- Als erstes betrachten wir den Fall, daß der lineare Anteil \mathcal{L} des Driftoperators negativ definit ist, also nur negative Eigenwerte hat. Wenn α beginnend mit 0 wächst, fällt die Stärke der Rauschquelle, beginnend bei Ω^1 wie $\Omega^{1-2\alpha}$, bis sie schließlich bei $\alpha = 0.5$ eine Stärke der Ordnung Ω^0 erreicht hat und also von der Dämpfung kompensiert wird.

Dieser Fall ist die „gewöhnliche“ Ω -Entwicklung [van Kampen, 1992], die zur Linear-Noise-Approximation führt. Für $\alpha = 0.5$ ist nämlich der nichtlineare Teil des Driftoperators von der Ordnung $\Omega^{-\frac{1}{2}}$ und somit vernachlässigbar, und die Fokker-Planck-Gleichung (4.9) ist linear. Sie beschreibt einen nichtstationären Gaußprozeß.

Ein negativ definiten Operator \mathcal{L} ist die „bestmögliche“ Dämpfung und führt dazu, daß die Fluktuationen „kleinstmöglich“, nämlich von Ordnung $\Omega^{0.5}$ sind, so wie man sie erwartet, wenn die Bedingungen des Zentralen Grenzwertsatzes gegeben sind.

- Betrachten wir weiterhin den Fall, daß alle Dämpfungsterme verschwinden. Die Rauschquelle hat dann freie Hand und treibt α bis zum maximal möglichen Wert $\alpha = 1$. Es gibt dann überhaupt keine nichttriviale makroskopische Gleichung. Die Dynamik des Systems ist ausschließlich durch die Fluktuationen bestimmt, ähnlich wie beim Random-Walk eines Teilchens. Dieser Fall läuft unter der Bezeichnung „The Diffusion Type“ [van Kampen, 1992].
- Die erste, lineare Ordnung \mathcal{L} des Driftoperators kann identisch null sein, aber höhere Ordnungen sind negativ definit. Im eindimensionalen, stationären Fall ist diese Situation noch recht einfach überschaubar, dann hat die makroskopische Gleichung die Form

$$\frac{d}{dt}c = f(c) \quad ,$$

und eine stationäre Lösung c_0 ist durch $f(c_0) = 0$ gegeben. Der maximal stabile Fall mit $\alpha = \frac{1}{2}$ entspricht $f'(c_0) < 0$. Die Lösung ist aber auch dann stabil, wenn c_0 ein Maximum höherer Ordnung ist, also wenn gilt:

$$f(c_0) = f'(c_0) = \dots = f^{(k-1)}(c_0) = 0, \quad f^{(k)}(c_0) < 0, \quad k \text{ ungerade.}$$

Mit einer modifizierten Ω -Entwicklung, die auch höhere Ordnungen mitnimmt, folgt aus der Konkurrenz von Dämpfungsterm und Rauschquelle: $\alpha = k/(k+1)$ [Malek-Mansour et al., 1981]. Je größer k , also je schwächer die Stabilität, desto näher ist α bei 1.

Der dritte Fall liegt irgendwo zwischen den ersten beiden; dies trifft auch auf das System zu, dessen Ω -Entwicklung in diesem Kapitel ausgeführt worden ist, aber auf eine andere, viel kompliziertere Art. Um das zu einzusehen, benötigen wir die Definitheitseigenschaften des uns interessierenden Driftoperators $\tilde{\mathcal{L}}$ aus Gleichung (4.7). Dazu können wir direkt an die Resultate des Abschnittes 1.3 anschließen. Dort haben wir die Stabilität der Frontlösungen der Fishergleichung untersucht. Die Fishergleichung ist die räumlich kontinuierliche Form der räumlich diskreten makroskopischen Gleichung (4.5). Wir unterstellen, daß die Stabilitätseigenschaften der diskreten Version für ausreichend „glatte“ Fronten gleich denen der kontinuierlichen sind. Rezitieren wir die Ergebnisse von Abschnitt 1.3:

Störungen, die die Frontlösungen der Fishergleichung seitlich versetzen, aber deren Form nicht ändern, sind nicht gedämpft, nämlich die translativen Störungen der Form g_0 (Gleichung (1.17)). Sie sind Nulleigenvektoren von \mathcal{H} und damit von \mathcal{L} . Darüberhinaus können die translativen Störungen auch bei Entwicklung des Driftoperators zu höheren Ordnungen als der linearen nie gedämpft sein, denn sie führen wegen der Translationsinvarianz der Fisher- und der Mastergleichung ja Lösungen in Lösungen über. Alle anderen Störungen, das sind die, welche die Frontform verändern, sind gedämpft.

Ich möchte hier noch einmal auf die Abbildung 3.6 auf Seite 64 hinweisen, die ganz plastisch den Effekt der translativen Fluktuationen sowie den Nicht-Effekt der anderen Fluktuationen darstellt.

Zusammenfassend: Die Stärke des Dämpfungsterms bei der Mastergleichung (2.19) liegt irgendwo zwischen maximal (linearer Operator \mathcal{L} negativ definit) und minimal (überhaupt keine Dämpfung). Genauer gesagt: Der Funktionenraum der möglichen Störungen enthält einen eindimensionalen Untervektorraum von translativen Störungen, die von der Dynamik des Systems nicht gedämpft sind. Entsprechend liegt α zwischen $\frac{1}{2}$ und 1. Es wäre nun schön, aus den Eigenschaften der Terme, die bei der Ω -Entwicklung auftreten, weitere Schlußfolgerungen zu ziehen, die es erlauben, den Wert von α genauer zu berechnen oder abzuschätzen. Dies ist mir im Rahmen dieser Arbeit leider nicht gelungen.

4.1.6 Fragestellungen für weitere Simulationen

Wenn man „analytisch“ nicht weiterkommt, beginnt die Numerik. Um aus Simulationen der Mastergleichung α einfach bestimmen zu können, hilft uns

die folgende Beziehung zwischen α und der Varianz der Gesamtteilchenzahl $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$, die unmittelbar aus dem Ansatz (4.2) und der Definition (3.17) der Gesamtteilchenzahl N_{tot} folgt:

$$\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle = \Omega^{2\alpha} \frac{d}{dt} \sum_{\mu,\lambda} \langle\eta_\mu \eta_\lambda\rangle - \langle\eta_\mu\rangle \langle\eta_\lambda\rangle = \Omega^{2\alpha} f(\tilde{\gamma}) \quad . \quad (4.12)$$

Die Annahme der Ω -Entwicklung (4.2) besagt, daß für großes Ω die Dynamik der η_λ , also auch von $f(\tilde{\gamma})$, in führender Ordnung nicht von Ω abhängt. Wir können nachprüfen, ob dies richtig ist, wenn wir die Ω -Abhängigkeit von $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ an den Simulationen messen, bei konstantem anderen Parameter $\tilde{\gamma}$. Dies werden wir in Abschnitt 4.2.1 tun und aus den simulierten Daten α bestimmen.

Wir wollen uns überlegen, in welcher Form $f(\tilde{\gamma})$ von $\tilde{\gamma}$ abhängen kann. Dazu setzen wir zunächst die Ausdrücke, die wir aus der Fokker-Planck-Gleichung für $\frac{\partial}{\partial t}\langle\eta_\mu \eta_\lambda\rangle$ und $\frac{\partial}{\partial t}\langle\eta_\mu\rangle$ erhalten, nämlich (4.10) und (4.11), ein und erhalten sofort:

$$f(\tilde{\gamma}) = 2 \sum_{\mu,\lambda} \langle\eta_\mu \tilde{L}_\lambda(\eta)\rangle - \langle\eta_\mu\rangle \langle\tilde{L}_\lambda(\eta)\rangle + \sum_{\mu,\lambda} D_{\mu,\lambda} \quad (4.13)$$

Da wir uns für das Verhalten bei großem Ω interessieren, betrachten wir nur die Terme der führenden Ordnung Ω^0 . Also fällt die Summe über die $D_{\mu,\lambda}$ weg, die von der Ordnung $\Omega^{1-2\alpha}$ ist, wir können statt $\tilde{\mathcal{L}}$ den führenden linearen Teil \mathcal{L} nehmen (vgl. (4.7)) und erhalten:

$$\begin{aligned} f(\tilde{\gamma}) &= \sum_{\mu,\lambda} \langle\eta_\mu (\tilde{\gamma}(\eta_{\lambda-1} - 2\eta_\lambda + \eta_{\lambda+1}) + \eta_\lambda - 2c_\lambda \eta_\lambda)\rangle - \langle\eta_\mu\rangle \langle\dots\rangle \\ &= \sum_{\mu,\lambda} (\langle\eta_\mu \eta_\lambda\rangle - \langle\eta_\mu\rangle \langle\eta_\lambda\rangle) (1 - 2c_\lambda) \end{aligned} \quad (4.14)$$

Zu dieser Summe tragen wiederum in führender Ordnung Ω^0 nur die Summanden bei, deren Indizes μ und λ zu Zellen im Frontbereich gehören. Zur Begründung dieser Behauptung erinnern wir uns an die Größe Δ_λ , die wir in Abschnitt 3.3.3, Gleichung (3.23), eingeführt haben. Sie beschreibt die Abweichung der Verteilung der Besetzungszahlen N_λ von der Poissonschen. Wie wir dort in der Abbildung 3.5 (Seite 63) gesehen haben, ist $\Delta_\lambda = 0$ außerhalb des Frontbereichs, also rechts vor der Front, wo die Besetzungszahlen N_λ sowieso alle null sind, und links der Front, auf dem „Plateau“, wo die Besetzungszahlen den Erwartungswert $\langle N_\lambda \rangle = \Omega$ haben. Dort gilt also

$$\Delta_\lambda = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \langle N_\lambda^2 \rangle - \langle N_\lambda \rangle^2 = \langle N_\lambda \rangle$$

und deswegen

$$\langle \eta_\lambda^2 \rangle - \langle \eta_\lambda \rangle^2 = \Omega^{-\alpha} \langle \eta_\lambda \rangle \quad .$$

Wegen der Translationssymmetrie gilt für zwei Zellen λ und μ links der Front $\langle\eta_\mu\rangle = \langle\eta_\lambda\rangle$, und die Kovarianzterme $\langle\eta_\mu \eta_\lambda\rangle - \langle\eta_\mu\rangle \langle\eta_\lambda\rangle$ lassen sich durch $\Omega^{-\alpha} \langle\eta_\lambda\rangle$ nach oben abschätzen. Also sind die Summanden, deren Indizes beide nicht zu Zellen im Frontbereich gehören, höchstens von Ordnung $\Omega^{-\alpha}$ und vernachlässigbar. Schließlich verschwinden die Summanden, bei denen ein Index zu einer

Zelle außerhalb der Front und der andere zu einer Zelle im Frontbereich gehört, weil dann η_μ und η_λ unabhängig sind.

Man kann sich überlegen, daß sich die Summanden bei der Summation in (4.14) über alle Zellen λ, μ aus dem Frontbereich wegen des Faktors $(1 - 2c_\lambda)$, der von -1 bis $+1$ geht, fast gegenseitig wegheben. Das verbleibende Resultat ist vermutlich proportional zur Anzahl der Zellen im Frontbereich, also zu $\sqrt{\tilde{\gamma}}$ (vgl. Abschnitt 3.2.3). Aufgrund solcher Überlegungen formulieren wir die Vermutung

$$f(\tilde{\gamma}) \propto \sqrt{\tilde{\gamma}} \quad ,$$

die wir an den Simulationen im nächsten Abschnitt nachprüfen wollen.

Abschließend können wir jetzt noch eine kleine Subtilität, über die wir bisher immer hinweggegangen sind, klären: Warum überhaupt eignet sich die Varianz von N_{tot} als Maß für die Varianz der Frontposition?

Wir wollen uns dazu überlegen, daß zu N_{tot} alternative, gleichwohl berechnete und vielleicht sogar anschaulichere Definitionen der Frontposition zum gleichen Ergebnis führen würden. Solche alternativen Definitionen wären zum Beispiel: die nichtleere Zelle, die am weitesten vorne liegt, oder: der Punkt, wo eine an die Besetzungszahlen auf irgendeine geeignete Art gefittete Kurve eine gewisse Schwelle erreicht. Die Varianz von $N_{tot} = \sum_\lambda N_\lambda$ setzt sich offenbar aus zwei Beiträgen zusammen: zum einen aus der Varianz der anschaulich verstandenen „eigentlichen“ Frontposition (à la Bild 3.6), also der Varianz des Summationsbereichs in (4.12), und zum anderen aus den einzelnen Schwankungen der Besetzungszahlen N_λ aller Zellen, insbesondere auch derer weit links der Front. Die letzteren sind aber Poissonsche (siehe Abbildung 3.5), also

$$\langle N_\lambda^2 \rangle - \langle N_\lambda \rangle^2 = \langle N_\lambda \rangle = \Omega \quad , \quad (4.15)$$

während der Beitrag der Varianz der anschaulichen Frontposition nach den Ergebnissen dieses Abschnittes proportional zu $\Omega^{2\alpha}$ und für $\alpha > \frac{1}{2}$ also viel größer ist. Die uns nicht interessierenden Fluktuationen der Besetzungszahlen der vollen Zellen haben vernachlässigbaren Einfluß auf die Varianz von N_{tot} , und $\frac{d}{dt} \langle \langle N_{tot} \rangle \rangle$ ist ein gutes Maß für die Varianz der anschaulichen Frontposition.

4.2 Weitere Simulationen

4.2.1 Ein empirisches Gesetz für die Varianz der Frontposition

In Abschnitt 3.2.4 haben wir den stochastischen Prozeß der Gesamtteilchenzahl N_{tot} als pragmatisches, einfach berechenbares Maß für die Frontposition eingeführt. Die mittlere Wachstumsrate seines Erwartungswertes, $v_M = \frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$, haben wir als Frontgeschwindigkeit interpretiert und in Abschnitt 3.3.3 untersucht. An den Simulationen haben wir beobachtet, daß v_M nach einer gewissen Relaxationszeit einen stationären Wert annimmt. Wir haben in der Abbildung 3.6 gesehen, wie die einzelnen Realisierungen der Front zur gleichen Zeit verschieden weit sind. Dies motiviert uns, die Varianz der Frontposition zu betrachten. Nachdem wir uns in Abschnitt 4.1 ausführlich mit der Theorie

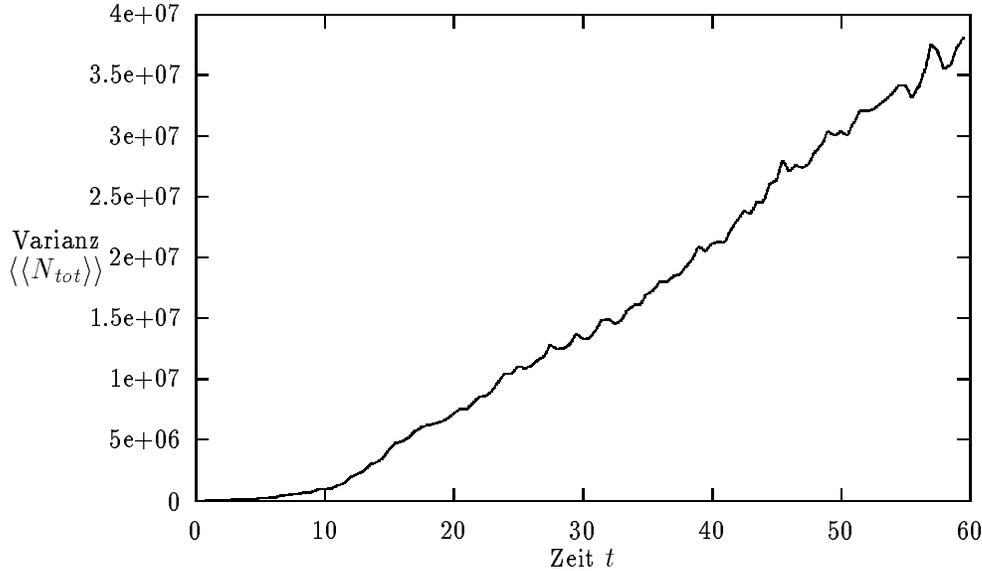


Abbildung 4.1: Die Varianz der Gesamtteilchenzahl N_{tot} als Funktion der Zeit. Parameter $\Omega = 1000$, $\tilde{\gamma} = 10$, 60 Realisierungen.

der Ω -Entwicklung auseinandergesetzt und in 4.1.6 weitere Fragen an die Simulationen formuliert haben, sind wir nun in der Lage, mit der Deutung der Simulationsergebnisse fortzufahren.

Dazu betrachten wir Abbildung 4.1, die die zeitliche Entwicklung der Varianz $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ bei einer Simulation mit den Parametern $\Omega = 1000$, $\tilde{\gamma} = 10$ zeigt. Die Anfangsbedingung war gemäß (3.22), die Laufzeit jeder der 60 Realisierungen war 60 (dimensionslose) Zeiteinheiten, und die „Messung“ der Varianz erfolgte alle 0.5 Zeiteinheiten¹.

Wir sehen, daß nach einer gewissen Relaxationszeit der Größenordnung $T_{relax} \approx 10$ die Varianz $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ in guter Näherung linear mit der Zeit wächst. Dies ist die gleiche Relaxationszeit, die wir schon in Abschnitt 3.3.3 im Zusammenhang mit der asymptotischen Stationarität von v_M diskutiert haben. $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ ist per Definition eine deterministische und zudem glatte Funktion der Zeit. Das in der Abbildung erkennbare überlagerte Rauschen stammt einzig vom statistischen Schätzfehler durch die endliche Stichprobengröße.

Die Steigung der asymptotischen Geraden in der Abbildung 4.1 ist der stationäre Wert von $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$. Man schätzt sie durch

$$\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle = \frac{\langle\langle N_{tot}(t_b) \rangle\rangle - \langle\langle N_{tot}(t_a) \rangle\rangle}{t_b - t_a} . \quad (4.16)$$

t_a wählt man zum Beispiel als $t_a = 20$, um gut im stationären Regime zu liegen, und t_b ist die Zeit, bis zu der simuliert wurde. In Abbildung 4.1 ist

¹ Für diese Simulation waren etwa 1.6×10^{10} Schleifen des Simulationsalgorithmus notwendig (vgl. Abschnitt 3.3.1), die etwa 150 Stunden CPU-Zeit auf einer IBM RS 6000/550 benötigten.

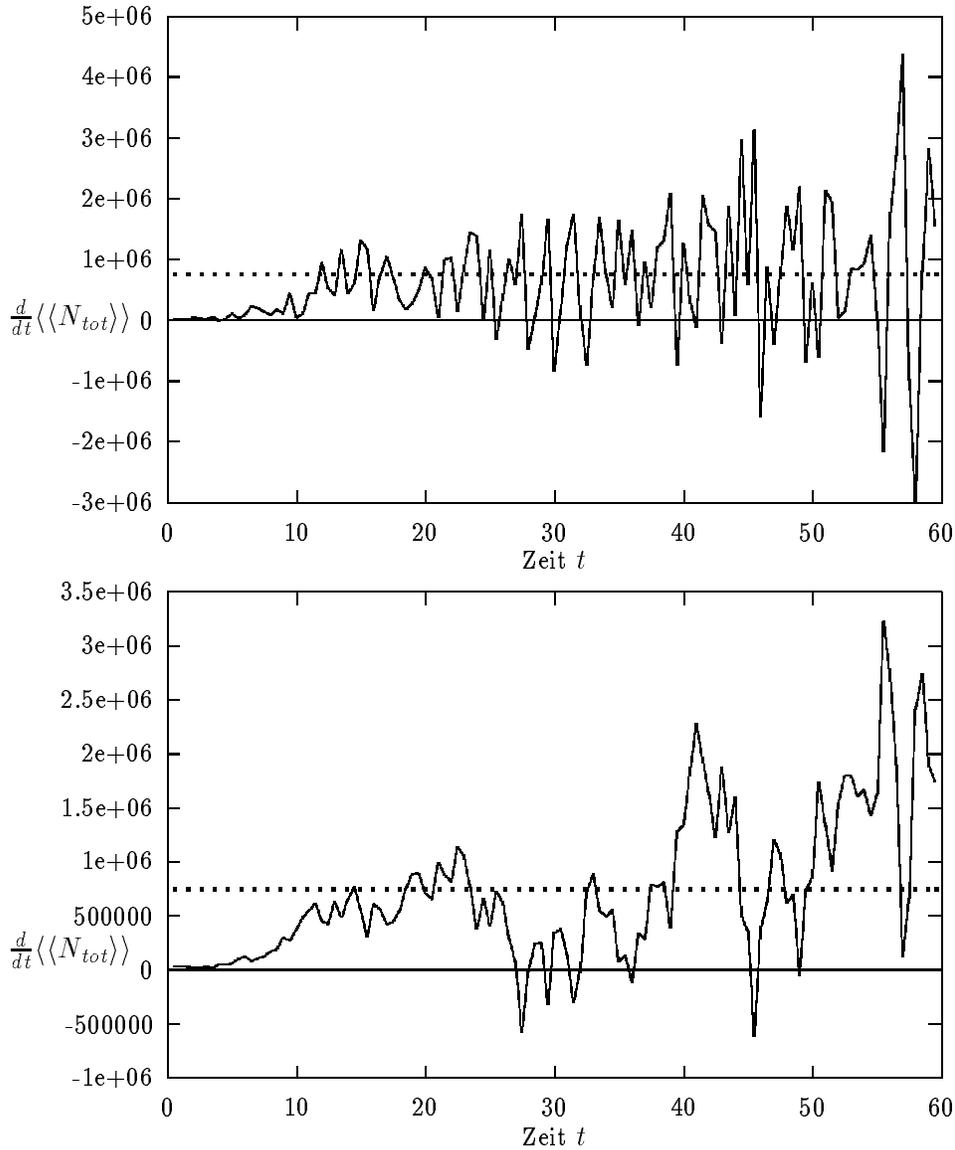


Abbildung 4.2: Zwei Schätzer für $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$, die Wachstumsrate der Varianz der Gesamtteilchenzahl. Parameter: $\Omega = 1000$, $\tilde{\gamma} = 10$, 60 Realisierungen.

$t_b = 59.5$ und die Schätzung ergibt $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle = 744000$. Dieser Wert ist durch die gepunkteten Geraden in Abbildung 4.2 dargestellt.

Analog wie bei v_M (vgl. Abbildungen 3.2 und 3.3) kann man im Prinzip auch die momentane Wachstumsrate der Varianz von N_{tot} bestimmen und verifizieren, ob sie asymptotisch tatsächlich konstant ist. Wieder haben wir für den momentanen Wert von $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ zwei verschiedene Schätzer, die beide in der Abbildung 4.2 aufgetragen sind. Zum einen können wir es direkt als Zuwachs pro Zeitintervall von $\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ schätzen, das ergibt das obere Diagramm. Zum anderen läßt sich $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ mittels der Momente von N_λ gemäß der Gleichung

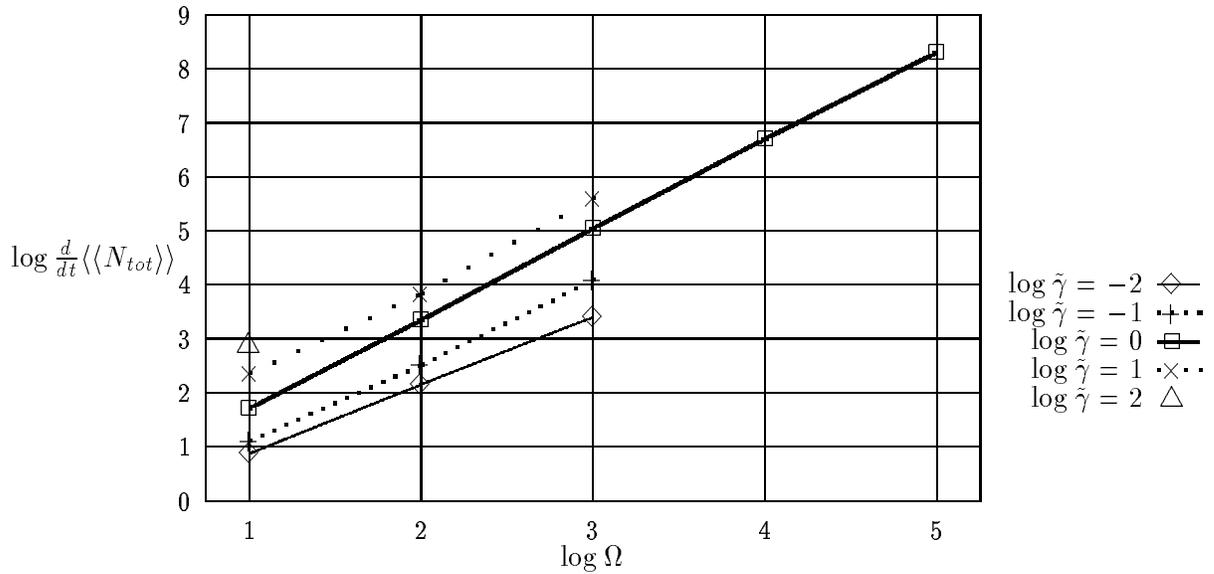


Abbildung 4.3: Übersicht über die Werte von $\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$ als Funktion von Ω in einem weiten Parameterbereich. Die Darstellung ist doppeltlogarithmisch.

chung (3.20) schätzen, dies zeigt das untere Schaubild. Offensichtlich sind beide Schätzer stark von Rauschen überlagert, das mit wachsender Zeit, das heißt mit wachsender Varianz von N_{tot} größer wird. Mit einer sehr viel größeren Anzahl von Realisierungen könnten wir erwarten, daß die beiden Schätzer eine wenig verrauschte, glatte Kurve ergäben, die sich nach der Relaxationszeit an die gepunktete Gerade anschmiegt.

Halten wir fest, daß stationäre Reaktionsfrontlösungen sich mit konstanter Geschwindigkeit v_M fortbewegen und daß die Varianz ihrer Position $\langle N_{tot} \rangle$ linear mit der Zeit wächst. Den zugehörige Proportionalitätsfaktor $\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$ können wir für jede der durchgeführten Simulationen zu Parametern Ω und $\tilde{\gamma}$ gemäß (4.16) schätzen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.3 aufgetragen. Wie man sieht, sind in der doppeltlogarithmischen Darstellung die Linien mit konstantem $\tilde{\gamma}$ mit sehr guter Genauigkeit Geraden; das entspricht vollständig unseren Erwartungen aus den theoretischen Überlegungen in Abschnitt 4.1.6. Die Gleichung (4.12), die wir dort postuliert haben,

$$\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle \propto \Omega^{2\alpha} \quad ,$$

wird also empirisch durch die Simulationen bestens bestätigt mit

$$\alpha = 0.82 \pm 0.02 \quad .$$

In diesem Sinne können wir sagen, daß der Ansatz der Ω -Entwicklung (4.2) gerechtfertigt ist.

Betrachten wir nun die Abbildung 4.4. Wenn die Funktion $f(\tilde{\gamma})$ in (4.13) mit einem Potenzgesetz von $\tilde{\gamma}$ abhängt, dann müssen die Linien Geraden sein. Hat die Abgängigkeit sogar die spezielle Form $f(\tilde{\gamma}) = \sqrt{\tilde{\gamma}}$, wie wir in Abschnitt 4.1.6 vermutet haben, dann sollte die Steigung der Geraden gleich $\frac{1}{2}$

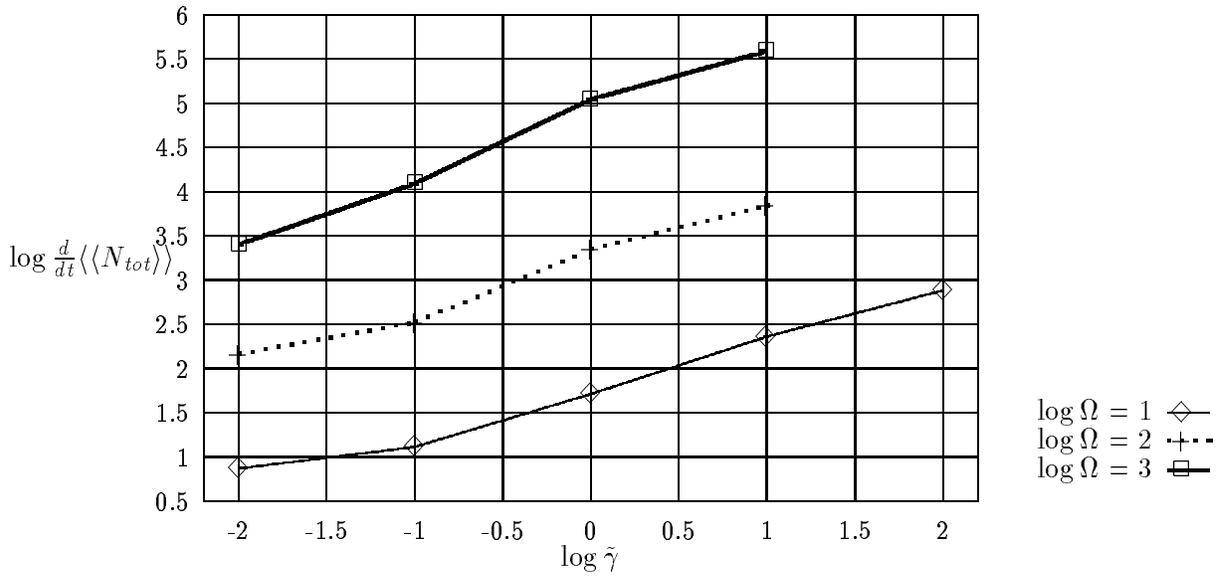


Abbildung 4.4: Übersicht über die Werte von $\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$ als Funktion von $\tilde{\gamma}$ in einem weiten Parameterbereich. Die Darstellung ist doppeltlogarithmisch.

sein. Die Überlegungen, die zu dieser Vermutung führen, setzen jedoch voraus, daß die Parameter Ω und $\tilde{\gamma}$ groß sind, das heißt, sie müßten möglicherweise größer sein als bei den Simulationen, die in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Die Daten mit den im Bild gezeigten Parameterwerten deuten eher auf ein Gesetz der Form $f(\tilde{\gamma}) \propto \tilde{\gamma}^\beta$ hin, mit $\beta \approx 0,6$. Das theoretische Verständnis eines solchen Gesetzes fehlt.

Betrachten wir schließlich den Ausdruck

$$\frac{\frac{d}{dt} \sqrt{\langle N_{tot} \rangle}}{\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle} \approx \frac{\sqrt{\Omega^{2\alpha} f(\tilde{\gamma})}}{v_M} \approx \frac{1}{2} \Omega^{\alpha-1} \tilde{\gamma}^{-0,2}$$

Er besagt, wie schnell die Streuung der Frontposition im Verhältnis zu ihrem Erwartungswert wächst. Wegen $\alpha = 0,82 \pm 0,02$ geht dieser Ausdruck für $\Omega \rightarrow \infty$ gegen Null: die Streuung wird vernachlässigbar gegenüber der absoluten Position, und in diesem Sinne verschwindet der Einfluß der translativen Fluktuationen auf die Frontposition, allerdings sehr langsam mit $\approx \Omega^{-0,18}$. Für jedes endliche, noch so große Ω hingegen ist er vorhanden, und nach genügend langer Zeit haben verschiedenen Realisierungen deutlich verschiedene Positionen, vergleiche dazu die Abbildung 3.6. Etwas formal kann man dies auch so ausdrücken, daß der Limes $\Omega \rightarrow \infty$ und der Limes $t \rightarrow \infty$ nicht vertauschen.

Zusammenfassend: Es ist interessant, daß sich die Simulationsdaten zu $\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle$ durch ein einfaches empirisches Gesetz

$$\frac{d}{dt} \langle N_{tot} \rangle = \Omega^{2\alpha} f(\tilde{\gamma}), \quad f(\tilde{\gamma}) \approx \tilde{\gamma}^\beta$$

deuten lassen. Dies ist ein Gesetz, daß bereits für endliche Systemgröße $\Omega \geq 10$ gilt!

4.2.2 Die Frontgeschwindigkeit: ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß

Wir haben nun die mittlere Geschwindigkeit v_M und die Varianz der Frontposition N_{tot} untersucht.

Die bisherigen Resultate legen es nahe, die Reaktionsfronten mit Brownschen Teilchen zu vergleichen. Die Geschwindigkeit hat einen konstanten Mittelwert wie bei geladenen Teilchen unter Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes in einer viskosen Flüssigkeit. Dabei wächst die Varianz der Positionen der Teilchen mit der Zeit durch den Einfluß irgendwelcher weiterer zufälliger Kräfte, die auf sie wirken.

Um einzusehen, daß sich die Reaktionsfrontlösungen der Mastergleichung (2.19) tatsächlich wie bei der Brownschen Bewegung verhalten, zeigen wir, daß die Geschwindigkeit der Front ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß ist. Ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß ist ein Markovscher stochastischer Prozeß, dessen (Ein–Zeit–) Verteilungen zeitunabhängig (stationär) und Gaußsch sind. Nach einem Satz von Doob (zitiert in [van Kampen, 1992]) ist der Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß bis auf eine triviale Ausnahme genau durch die drei Eigenschaften stationär, Gaußsch und Markovsch charakterisiert.

Ein anderes, nützliches Kriterium für den Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß ist das folgende [van Kampen, 1992]: Wenn ein stochastischer Prozeß stationär und Gaußsch ist und eine exponentielle Autokorrelationsfunktion

$$\kappa(\tau) = \kappa(0) \exp^{-\tau/\tau_0} \quad (4.17)$$

hat, dann ist er ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß und folglich Markovsch. Wir wollen nun zeigen, daß der stochastische Prozeß der Geschwindigkeit von Reaktionsfrontlösungen der Mastergleichung (2.19) diese drei Kriterien erfüllt.

Bisher haben wir als Frontgeschwindigkeit immer die Größe $v_M = \frac{d}{dt}\langle N_{tot} \rangle$ betrachtet. v_M ist jedoch die *mittlere* Frontgeschwindigkeit, also eine deterministische Funktion und strebt nach der Relaxationszeit einen stationären, konstanten Wert an. Wir interessieren uns hier für die Geschwindigkeit der einzelnen Realisierungen der Front, das ist ein stochastischer Prozeß, der aus dem ganzen, durch die Mastergleichung beschriebenen Prozeß abgeleitet ist.

Eine mögliche Definition dafür wäre

$$\int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d}{dt} N_{tot} \right) (t) dt = N_{tot}(t_2) - N_{tot}(t_1) \quad .$$

Die Realisierungen des stochastischen Prozesses $\frac{d}{dt} N_{tot}$ sind Summen von δ -Distributionen an den Sprungstellen von N_{tot} . Wir wollen ihn aber nicht näher untersuchen, sondern stattdessen den aus der Mastergleichung hergeleiteten alternativen Ausdruck für v_M benutzen (vgl. (3.19)):

$$v_M = \sum_{\lambda=1}^M \langle N_\lambda \rangle - \frac{1}{\Omega} \langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle \quad ,$$

um als Frontgeschwindigkeit einer Realisierung die Größe

$$W_1 = \sum_{\lambda=1}^M N_\lambda - \frac{1}{\Omega}(N_\lambda^2 - N_\lambda) \quad (4.18)$$

zu definieren. Dieser Ausdruck ist sehr einfach zu interpretieren. Gemäß der Mastergleichung ist dies nämlich die Netto-Teilchenproduktionsrate aller Reaktionen, das heißt die Summe der Produktionsraten in allen Zellen abzüglich der Summe der Vernichtungsraten. Offenbar gilt

$$v_M = \langle W_1 \rangle \quad .$$

Wenn wir unterstellen, daß auch die höheren Momente stationär sind, ist W_1 stationär. Man kann außerdem –zum Beispiel über Histogramme– nachprüfen, daß W_1 zumindest näherungsweise Gaußsch ist; wegen der Definition von W_1 als Summe (4.18) sollte uns das nicht überraschen.

Die Autokorrelationsfunktion² von W_1 ist schließlich in Abbildung 4.5 durch die gepunktete Linie mit den Kreuzen aufgetragen. Wie wir im unteren Diagramm mit logarithmischer Ordinatenskala sehen, zerfällt sie für $0 \leq \tau \leq 6$ näherungsweise exponentiell mit einer $1/e$ -Zeit von etwa $\tau_0 \approx 1.5$. Die Abweichung von der Geraden für $\tau \geq 6$ erklärt sich zum einen durch den für kleine Werte der Autokorrelationsfunktion immer signifikanter werdenden Schätzfehler.

Man kann sich fragen, ob W_1 das ideale Maß für die Frontgeschwindigkeit ist; schließlich tragen zu W_1 ja auch die Fluktuationen der N_λ um ihren Mittelwert Ω in den Zellen weit hinter (d. h. links) der Front bei, die durch Diffusion und die im Mittel gleichhäufigen Erzeugungs- und Vernichtungsreaktionen verursacht werden. Die Geschwindigkeit, mit der sich die Front nach rechts bewegt, ist aber ausschließlich durch die Teilchenproduktionsrate im vorderen Frontbereich bestimmt; ein eventueller Überschuß oder Mangel an Teilchen, der durch Fluktuationen weit hinter der Front produziert wird, gelangt durch die langsame Diffusion nie nach vorne an die Front, sondern wird wieder vernichtet, bevor er sich auf die Frontposition auswirken kann. Außerdem wächst mit der Fortbewegung der Front ständig die Zahl der besetzten Zellen hinter der Front; W_1 kann deswegen strenggenommen gar nicht stationär sein. Aus diesem Grund beschränken wir nun die Summe auf den Frontbereich und definieren

$$W_2 := \sum_{\lambda \in \text{Front}} N_\lambda - \frac{1}{\Omega}(N_\lambda^2 - N_\lambda) \quad . \quad (4.19)$$

Zur Festlegung des Summationsbereichs überlegen wir uns folgendes: Als linke Grenze des Frontbereichs nehmen wir die am weitesten rechts liegende Zelle mit $N_\lambda \geq \Omega$. Die rechte Grenze ist egal, da leere Zellen zur Summe (4.19) ohnehin nicht beitragen. Es gilt

$$\langle W_2 - W_1 \rangle = \sum_{\lambda \notin \text{Front}} \langle N_\lambda \rangle - \frac{1}{\Omega} \langle N_\lambda^2 - N_\lambda \rangle = -\frac{1}{\Omega} \sum_{\lambda \notin \text{Front}} \Delta_\lambda \approx 0 \quad ,$$

²Genauer: der Mittelwert der Autokorrelationsfunktionen der Realisierungen, siehe [van Kampen, 1992]

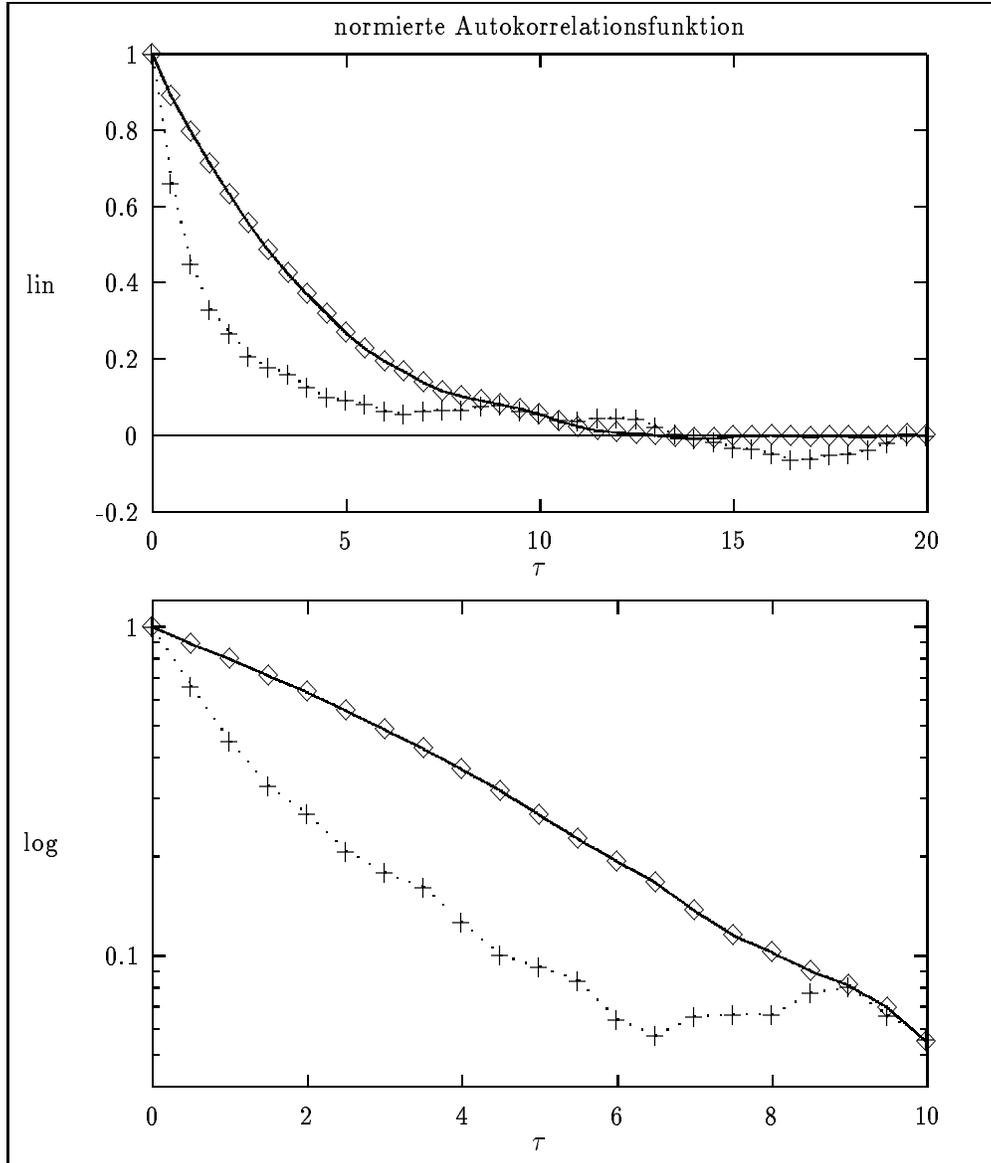


Abbildung 4.5: Die normierte Autokorrelationsfunktion der gesamten Teilchenproduktionsrate W_1 (Kreuze) und der Teilchenproduktionsrate im Frontbereich W_2 (Quadrate). Im oberen Diagramm lineare, im unteren logarithmische Ordinatenskala.

vgl. Gleichung (3.23) und Abbildung 3.5, und folglich auch $v_M = \langle W_2 \rangle$. Der durch W_2 bezeichnete stochastische Prozeß hat näherungsweise den stationären Mittelwert v_M und ist Gaußsch, und wegen der Translationsinvarianz der Mastergleichung kann man sich plausibel machen, daß W_2 selbst stationär ist. Die Autokorrelationsfunktion von W_2 ist in der Abbildung 4.5 mit der durchgezogenen Linie und den Quadraten aufgetragen. Sie zerfällt für $0 \leq \tau \leq 10$ in guter Näherung exponentiell gemäß 4.17 mit einer $1/e$ -Zeit von etwa $\tau_0 \approx 5$. Die nur

etwa ein Drittel so lange Autokorrelationszeit von W_1 verglichen mit der von W_2 resultiert aus der Mischung zweier Beiträge: zum einen vom Beitrag der langfristig korrelierten Fluktuationen der „eigentlichen“ Frontgeschwindigkeit W_2 und zum anderen von dem der offenbar nur kurz oder gar nicht korrelierten Fluktuationen der Besetzungszahlen der vollen Zellen links der Front.

Als Ergebnis stellen wir fest, daß die Geschwindigkeit von Reaktionsfrontlösungen der zur Fishergleichung gehörenden Mastergleichung –zumindest näherungsweise– ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß ist. Die einzelnen Realisierungen der Reaktionsfronten können wir tatsächlich mit Brownschen Teilchen vergleichen. Die mittlere Position bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit, und die Varianz der Position wächst linear mit der Zeit, wie bei geladenen Teilchen in einer viskosen Flüssigkeit unter Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes und irgendwelcher weiterer zufälliger Kräfte.



Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Der Ausgangspunkt dieser Diplomarbeit war, die bereits gut bekannte Methode der Simulation von Mastergleichungen auf ein Reaktions-Diffusions-System anzuwenden und die Ergebnisse mit den Eigenschaften der entsprechenden Ratengleichung zu vergleichen. Fassen wir das Erreichte zusammen:

Als einfaches, prototypisches Reaktions-Diffusions-System haben wir ein System mit einer Teilchensorte in einer Raumdimension gewählt, das makroskopisch durch die Fishergleichung beschrieben wird. Die Fishergleichung ist eine nichtlineare partielle Differentialgleichung, die stationäre Frontlösungen zuläßt; analytische Lösungen sind nur in Spezialfällen bekannt, es existieren jedoch eine Reihe asymptotischer und qualitativer Aussagen [Kolmogorov et al., 1937, Aronson/Weinberger, 1975].

In Kapitel 1 wurde ein Überblick über die wesentlichen, für uns relevanten Eigenschaften der Fishergleichung gegeben. Sie wird in der Literatur als das Standardmodell für Reaktionsfronten benutzt. Reaktionsfronten spielen eine große Rolle in der biologischen Signalübertragung, Entwicklungsbiologie, Populationsdynamik [Murray, 1989] und in der Chemie. Die Fishergleichung bietet ein qualitatives Verständnis solcher Prozesse, denn ihre qualitativen Eigenschaften lassen sich auch auf kompliziertere System übertragen [Aronson/Weinberger, 1978, van Sarloos, 1988, Benilov, 1992]. Analog haben die qualitativen Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung der mesoskopischen Mastergleichung über die spezielle Gleichung (2.19) hinaus Gültigkeit für allgemeinere Reaktions-Diffusions-Prozesse, die Reaktionsfrontlösungen haben und translationsinvariant sind.

Im 2. Kapitel haben wir gesehen, wie die Mastergleichung für Reaktions-Diffusions-Systeme auf eine mesoskopische, stochastische Weise die Reaktion als Erzeugungs- und Vernichtungsprozeß und die Diffusion als Random-Walk beschreibt. Die stochastische Dynamik haben wir, Gillespie folgend [Gillespie, 1992], für chemische Reaktions-Diffusions-Systeme aus fundamenta-

ler, mikroskopischer Physik hergeleitet. Die Mastergleichung ist also mehr als ein stochastisches ad hoc-Modell, wie es zum Beispiel die bekannten Lattice-Gas-Automaten darstellen, sondern eine wirkliche mesoskopisch-stochastische Formulierung der mikroskopischen Dynamik. Entsprechend sind auch die Fluktuationen, die den Mittelwerten überlagert sind, physikalischer Natur und tragen dem diskreten Charakter der betrachteten Systeme Rechnung. Im Zusammenhang mit der mikroskopischen Herleitung haben wir die Kriterien formuliert und diskutiert, die ein Reaktions-Diffusions-System erfüllen muß¹, damit die Mastergleichung eine sinnvolle und richtige Beschreibung seiner Dynamik liefert.

Im ersten Teil des dritten Kapitels haben wir gelernt, mit multivariaten Mastergleichungen zu rechnen und dabei insbesondere den Kommutatorformalismus kennengelernt [Breuer/Petruccione, 1993]. Symmetrien der in der Mastergleichung auftretenden Operatoren erleichtern die Rechnung², und ihre Darstellung mit Hilfe der elementaren \mathbf{E} -Operatoren ermöglicht es, Rechnungen schnell und effizient durchzuführen³. Als Ergebnis erhalten wir Gleichungen für die Momente der stochastischen Variablen und für Funktionen davon. Die so erhaltenen Zusammenhänge sind zum einen außerordentlich nützlich, die Korrektheit des Simulationsprogramms zu überprüfen und um eine Vorstellung von den statistischen Schätzfehlern zu erhalten⁴, zum anderen bieten sie wertvolle erste Hinweise zum Verständnis der Dynamik des Systems. Jedes endliche System von Momentengleichungen, das aus einer nichtlinearen Mastergleichung folgt, ist nicht abgeschlossen. Das Abschneiden der unendlichen Hierarchie, um daraus zum Beispiel die makroskopische Gleichung zu erhalten, ist oft eine schwierig kontrollierbare Näherung, die a priori keine Hinweise auf ihre Gültigkeit gibt.

Im zweiten Teil von Kapitel 3 werden die im Rahmen der Arbeit durchgeführten, umfangreichen Simulationen vorgestellt, und die ersten Simulationsergebnisse werden präsentiert. Das System wurde in einem weiten Parameterbereich und jeweils für lange Zeiten untersucht. Die Systemgröße Ω wurde über 5, der Parameter $\tilde{\gamma}$, der die Frontbreite charakterisiert, über 2 Zehnerpotenzen variiert⁵.

Zunächst betrachten wir die mittlere Frontgeschwindigkeit v_M : Für endliches Ω weicht v_M von dem für die Fishergleichung erwarteten Wert v_{min} ab und konvergiert – wenn überhaupt – nur sehr langsam für $\Omega \rightarrow \infty$. Dies ist eine wichtige und vielleicht zunächst erstaunliche Feststellung: Die Frontgeschwindigkeit ist ein Beispiel für eine Größe, deren *Erwartungswert* auch für ein großes System (das heißt, Besetzungszahl der Zellen $\Omega \approx 10^4$) durch die Fluktuationen noch signifikant gegenüber dem aus der makroskopischen Gleichung erwarteten Wert verschoben ist. Wir können diese Abweichung zurückführen auf die Näherung, die dem oben erwähnten Abschneiden zugrundeliegt: in unserem Fall ist

¹Siehe Abschnitt 2.2, Seite 29.

²Zum Beispiel bei der Berechnung von v_M und $\frac{d}{dt}\langle\langle N_{tot} \rangle\rangle$ in Abschnitt 3.2.4.

³Siehe Abschnitt 3.2.1.

⁴Dazu siehe z.B. die Abb. 3.2, Seite 58, Abb. 3.3, Seite 59 und Abb. 4.2, Seite 77.

⁵Dazu siehe die Tabelle auf Seite 60.

sie schlichtweg falsch⁶.

Der starke Effekt der Fluktuationen auf die Frontgeschwindigkeit liegt in der Translationsinvarianz der Mastergleichung begründet. Eine anschauliche Vorstellung vermittelt uns die Abbildung 3.6 auf Seite 64. Betrachten wir ein Ensemble von Realisierungen der Reaktionsfront. Zur Anfangszeit starten alle Mitglieder des Ensembles mit der gleichen Anfangsbedingung und haben insbesondere die gleiche Frontposition. Die Fluktuationen der Frontform sind gut gedämpft und daher klein. Auf Fluktuationen, die die Front seitlich versetzen, ohne ihre Form zu ändern, reagiert sie wegen der Translationsinvarianz der Mastergleichung jedoch vollkommen indifferent: im Laufe der Zeit kann sich der Effekt dieser Fluktuationen aufsummieren, und er führt dazu, daß verschiedene Realisierungen zum gleichen Zeitpunkt verschieden weit sind.

Um dies besser und teilweise quantitativ zu verstehen, lernen wir im vierten Kapitel die Ω -Entwicklung kennen: sie ist eine systematische Methode, um aus dem komplizierten durch die Mastergleichung gegebenen stochastischen Prozeß einen deterministischen Anteil abzutrennen und den stochastischen Rest näherungsweise durch eine Fokker-Planck-Gleichung zu beschreiben. Die Mastergleichung definiert, wie sich die Wahrscheinlichkeitsdichte $P(N, t)$ mit der Zeit t entwickelt. Wenn –oder solange– sie gut lokalisiert, das heißt schmal bleibt, ist es sinnvoll, die Dynamik des Erwartungswertes zu betrachten. Im Rahmen der Ω -Entwicklung ist die Dynamik des Erwartungswertes durch die deterministische makroskopische Gleichung beschrieben, die für endliches Ω durch die inneren Fluktuationen, also durch den verbleibenden stochastischen Anteil, gestört ist.

Fluktuationen sind dann gedämpft, wenn eine Realisierung, die vom Ensemblemittelwert wegdriftet, wieder zurückgetrieben wird, sodaß die Wahrscheinlichkeitsverteilung für alle Zeiten schmal bleibt. Ein Maß für ihre Breite ist der Exponent α in der Ω -Entwicklung⁷. Das Verhältnis zwischen typischen Werten der makroskopischen Variablen und den Fluktuationen ist nämlich $\Omega^{1-\alpha}$. Für Reaktions-Diffusions-Systeme liegt α zwischen $\frac{1}{2}$ und 1. Ob und wie schnell Fluktuationen im Erwartungswert gedämpft sind, wird durch die Stabilitätseigenschaften der makroskopischen Gleichung bestimmt: die linearisierte makroskopische Gleichung beschreibt die Zeitentwicklung des Erwartungswertes der Fluktuationen. Das Verhältnis zwischen der Stabilität der makroskopischen Gleichung und der Stärke der Fluktuationen bestimmt, wie groß α und somit wie breit die Verteilung ist. Im maximal stabilen Fall, wenn die Fluktuationen bereits in linearer Ordnung gedämpft werden, sind die Fluktuationen minimal und $\alpha = \frac{1}{2}$. Der Prozeß ist dann ein durch eine lineare Fokker-Planck-Gleichung beschriebener nichtstationärer Gaußscher Prozeß. Die Größenordnung $\Omega^{1/2}$ der Fluktuationen ist die, die man nach dem Zentralen Grenzwertsatz erwartet. Im anderen Extremfall, der noch durch die Ω -Entwicklung beschrieben wird, sind Fluktuationen überhaupt nicht gedämpft, und $\alpha = 1$. Es gibt dann keine nichttriviale deterministische Bewegungsgleichung, sondern die Dynamik ist völlig durch die Fluktuationen bestimmt und ist vergleichbar mit der eines einzelnen

⁶Vergleiche dazu Gleichung (3.14) und Abbildung 3.5 auf Seite 63.

⁷Siehe dazu Gleichung (4.2), Seite 67.

Random-Walkers⁸. Situationen, in denen Fluktuationen verstärkt werden, zum Beispiel bei Bifurkationen, werden von der Ω -Entwicklung nicht erfaßt.

Das in dieser Arbeit untersuchte System liegt *zwischen* den beiden Extremfällen: α hat den Wert 0.82 ± 0.02 . Diese zunächst vielleicht überraschende Behauptung folgt aus einem empirischen Gesetz, das wir mit guter Genauigkeit aus den umfangreichen Simulationsdaten ableiten konnten. Dazu haben wir in dem weiten Parameterbereich, für den Simulationsdaten vorliegen, untersucht, wie die Varianz von N_{tot} mit der Zeit wächst⁹. Sie mißt, wie stark die Frontposition in dem Ensemble der Realisierungen verstreut ist. Wir haben für sie das einfache empirische Gesetz

$$\frac{d}{dt} \langle \langle N_{tot} \rangle \rangle = \Omega^{2\alpha} f(\tilde{\gamma})$$

gefunden, mit $\alpha = 0.82 \pm 0.02$ und $f(\tilde{\gamma}) \approx \tilde{\gamma}^{0.6}$. Die Varianz von N_{tot} wächst linear mit der Zeit. Wie wir uns in Abschnitt 4.1.6 überlegt haben, ist der hier auftretende Exponent α der gleiche wie bei der Ω -Entwicklung! Die gute Übereinstimmung des aus den Simulationsergebnissen gefundenen empirischen Gesetzes mit den Voraussagen der Ω -Entwicklung bestätigt, daß die Ω -Entwicklung konsistent ist.

Der Ansatz (4.2) der Ω -Entwicklung setzt den stochastischen Anteil global von der Größenordnung Ω^α an. Tatsächlich ist nur der mit der Variation der Frontposition verbundene Teil von dieser Größenordnung, die gut gedämpften Fluktuationen der Frontform sind viel kleiner. Eine modifizierte Ω -Entwicklung könnte den stochastischen Anteil in zwei Teile trennen und jeden separat für sich entwickeln. Die stabilen Moden¹⁰ von \mathcal{L} würde sie mit der gewöhnlichen ($\alpha = \frac{1}{2}$) Ω -Entwicklung nach van Kampen behandeln und diese mit einer linearen Fokker-Planck-Gleichung beschreiben, und nur die eine instabile Mode¹¹ g_0 durch eine andere Entwicklung mit $\alpha \approx 0.82$ berücksichtigen. Geometrisch betrachtet entspräche eine solche getrennte Entwicklung einer Koordinatentransformation von den stochastischen Variablen (N_1, \dots, N_M) auf einen geeigneten neuen Satz von Variablen, von denen eine die stark fluktuierende Frontposition s und die restlichen $M - 1$ Variablen die wenig fluktuierende Frontform darstellen. In diesem Sinne ist die im dritten und vierten Kapitel ausführlich untersuchte Frontposition $N_{tot} = \sum_\lambda N_\lambda$ als Projektion auf eine mögliche Version von s zu interpretieren. Es ist mir im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht gelungen, auf diese Weise Resultate zu erhalten, die über die bereits präsentierten hinausgehen.

Die Dynamik der Frontposition entspricht der Dynamik von Brownschen Teilchen: Die mittlere Position bewegt sich mit konstanter Geschwindigkeit, während die Varianz der Position linear mit der Zeit wächst, wie bei geladenen Teilchen in einer viskosen Flüssigkeit unter Einfluß eines homogenen elektrischen Feldes und weiterer zufälliger Kräfte. In Abschnitt 4.2.2 haben wir nachgeprüft, daß die Zufallskräfte zeitlich unkorreliert sind: die Geschwindigkeit

⁸„The Diffusion Type“ in [van Kampen, 1992].

⁹Dazu siehe Abb. 4.3.

¹⁰Siehe Gleichung (4.7), Seite 70.

¹¹Siehe Abschnitt 4.1.5.

der Reaktionsfront ist –zumindest näherungsweise– ein Ornstein–Uhlenbeck–Prozeß.

Stellen wir abschließend die wesentlichen neuen Resultate zusammen und ordnen sie in den Stand der Literatur ein. Der Einfluß von Fluktuationen auf Reaktionsfronten in dem der Fishergleichung entsprechenden Reaktions–Diffusions–System wurde beobachtet und qualitativ und teilweise quantitativ verstanden. Die Indifferenz des Systems gegenüber translativen Fluktuationen führt dazu, daß die mittlere Frontgeschwindigkeit mit wachsender Systemgröße nur außerordentlich langsam gegen den für die makroskopische Gleichung erwarteten Wert konvergiert. Weiterhin ist die mittlere Frontform für jedes endliche Ω *nicht* stationär –auch nicht asymptotisch für große Zeiten–, im Gegensatz zu den Lösungen der makroskopischen Gleichung¹²!

In der Literatur sind Simulationen verwandter Systeme beschrieben. So wird in [Lemarchand et al., 1992] die Boltzmann-Gleichung der Einteilchenverteilungsfunktion eines der Fishergleichung entsprechenden chemischen Reaktions–Diffusions–Prozesses stochastisch mit der Bird–Methode simuliert und in [Kerstein, 1986] wird ein Lattice–Gas–Automat untersucht, in dem die Erwartungswerte der Besetzungszahlen in einem bestimmten Grenzübergang der Fishergleichung gehorchen. Beide Arbeiten bemerken zwar auch den unerwartet starken Effekt der endlichen Systemgröße auf die mittlere Frontgeschwindigkeit, die Bedeutung der translativen Fluktuationen wurde dort jedoch anscheinend übersehen oder nicht systematisch analysiert. Ausschlaggebend für den Erfolg der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchung waren zum einen die umfangreichen und systematisch in einem weiten Parameterbereich durchgeführten Simulationen der Mastergleichung mit einem effizienten und exakten Algorithmus, zum anderen die Anwendung aussagekräftiger mathematischer Methoden –Momentengleichungen und vor allem die Ω –Entwicklung– auf die Mastergleichung.

¹²Der Grund liegt darin, daß die Frontpositionen der einzelnen Realisierungen sich immer weiter verstreuen, siehe dazu z. B. Abb. 3.6 und die Diskussion in Abschnitt 4.2.1.

Literatur

- [Ammermann/Cavalli-Sforza, 1984] Ammermann, A. J./Cavalli-Sforza, L. L. (1984). *The neolithic transition and the genetics of populations in Europe*. Princeton University Press.
- [Aronson/Weinberger, 1975] Aronson, D. G./Weinberger, H. F. (1975). *Nonlinear diffusion in population genetics, combustion, and nerve propagation*, in “*Partial Differential Equations and Related Topics*”, volume 446 of *Lecture Notes in Mathematics*, pages 5–49. Springer, New York.
- [Aronson/Weinberger, 1978] Aronson, D. G./Weinberger, H. F. (1978). Multi-dimensional nonlinear diffusion arising in population genetics. *Advances in Mathematics*, 30:33–76.
- [Ben-yu Guo, Zhi-xiong Chen, 1991] Ben-yu Guo, Zhi-xiong Chen (1991). Analytic solutions of the Fisher equation. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 24:645–650.
- [Benilov, 1992] Benilov, M. S. (1992). Appearance of structures with slow variations in large-size reaction-diffusion and current systems. *Physics Letters A*, 169:57–61.
- [Breuer et al., 1991] Breuer, H.-P., Honerkamp, J./Petruccione, F. (1991). Stochastic simulation of polymerization reactions. *Computational Polymer Science*, 1(4):233–240.
- [Breuer et al., 1994] Breuer, H.-P., Huber, W./Petruccione, F. (1994). Fluctuation effects on wave propagation in a reaction–diffusion process. *Physica D*. in press.
- [Breuer/Petruccione, 1993] Breuer, H.-P./Petruccione, F. (1993). Burger’s turbulence model as a stochastic dynamical system: Master equation and simulation. *Physical Review E*, 47(3):1803–1814.
- [Breuer/Petruccione, 1994] Breuer, H.-P./Petruccione, F. (1994). Parallel algorithms for stochastic simulations in fluid dynamics. *Preprint University of Freiburg THEP 93/29*.
- [Cohen, 1992] Cohen, M. H. (1992). Nonlinearity, disorder, the spread of neolithic farming, and the origin of the indo-european languages. In Abdullaev, F., Bishop, A. R./Pnevmatikos, S., editors, *Springer Proceedings in Physics*,

- Vol.67, Nonlinearity with Disorder*, pages 161–170. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [ESSL,] ESSL. *Engineering and Scientific Subroutine Library, Version 2, Guide and Reference*. SC23-0526-00.
- [Fisher, 1937] Fisher, R. A. (1937). The wave of advance of advantageous genes. *Annals of Eugenics*, VII:355–369.
- [Fricke/Schnakenberg, 1991] Fricke, T./Schnakenberg, J. (1991). Monte - Carlo simulation of an inhomogeneous reaction-diffusion-system in the biophysics of receptor cells. *Zeitschrift für Physik B*, 83:277–284.
- [Gardiner, 1985] Gardiner, C. W. (1985). *Handbook of Stochastic Methods*. Springer series in synergetics, 13. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [Gillespie, 1992] Gillespie, D. T. (1992). A rigorous derivation of the chemical master equation. *Physica A*, 188:404–425.
- [Honerkamp, 1994] Honerkamp, J. (1994). *Stochastic Dynamical Systems*. VCH Weinheim.
- [Kerstein, 1986] Kerstein, A. R. (1986). Computational study of propagating fronts in a lattice-gas model. *Journal of Statistical Physics*, 45(5/6):921–931.
- [Kolmogorov et al., 1937] Kolmogorov, A., Petrovsky, I.,/N.Piscounov (1937). Etude de l'équation de la diffusion avec croissance de la quantité de matière et son application à un problème biologique. *Bjulleten' Moskovskogo Gosudarstvennogo Universiteta, Sekcija A Matematika i mehanika*, 1:1–26.
- [Lemarchand et al., 1992] Lemarchand, A., Lemarchand, H., E.Sulpice,/Mareschal, M. (1992). Microscopic simulation of a wave front: fluctuation effects on propagation velocity and width. *Physica A*, 188:277–283.
- [Levine, 1987] Levine, R. D. (1987). On the group-theoretical formulation for the time evolution of stochastic processes. *Physica A*, 141:489–508.
- [Malek-Mansour et al., 1981] Malek-Mansour, M., van den Broeck, C., Nicolis, G.,/Turner, J. W. (1981). Asymptotic properties of markovian master equations. *Annals of Physics*, 131:283–313.
- [Murray, 1989] Murray, J. D. (1989). *Mathematical Biology*. Biomathematics, 19. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [NAG, 1991] NAG (1991). *The NAG Fortran Library Manual, Mark 15*. The Numerical Algorithms Group GmbH, Schleißheimerstr. 5, W-8046 Garching bei München.
- [Nicolis/Malek-Mansour, 1980] Nicolis, G./Malek-Mansour, M. (1980). Systematic analysis of the multivariate master equation for a reaction-diffusion system. *Journal of Statistical Physics*, 22(4):495–512.

-
- [Nicolis/Prigogine, 1977] Nicolis, G./Prigogine, I. (1977). *Self-Organization in Nonequilibrium Systems*. Wiley-Interscience publication.
- [Nicolis/Prigogine, 1987] Nicolis, G./Prigogine, I. (1987). *Die Erforschung des Komplexen*. Piper München.
- [Press et al., 1992] Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetter, W. T.,/Flannery, B. P. (1992). *Numerical Recipes in C*. Cambridge University Press.
- [Reichl, 1980] Reichl, L. E. (1980). *A modern course in statistical physics*. Arnold.
- [van Kampen, 1992] van Kampen, N. G. (1992). *Stochastic processes in physics and chemistry*. Springer series in synergetics, 13. Elsevier Science Publishers B.V., 2 edition.
- [van Sarloos, 1988] van Sarloos, W. (1988). Front propagation into unstable states: Marginal stability as a dynamical mechanism for velocity selection. *Physical Review A*, 37:211–226.
- [von Weizsäcker, 1985] von Weizsäcker, C. F. (1985). *Aufbau der Physik*. dtv München.

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Honerkamp für die Möglichkeit, in seiner Abteilung zu diplomieren, und für sein Interesse an dieser Arbeit herzlich bedanken.

Für die gute, für mich sehr lehrreiche Betreuung, für ihre Ansprechbarkeit und für die vielen fruchtbaren Diskussionen danke ich besonders Dr. H. P. Breuer und Dr. F. Petruccione.

Allen Mitarbeitern der Abteilung möchte ich für die angenehme und anregende Atmosphäre danken. Für die gute Zusammenarbeit und für die Mithilfe bei der Korrektur dieser Arbeit danke ich stellvertretend S. Michalek, M. Seeßelberg und C. Rauth.

Wolfgang Huber