Der kinetische Ansatz zur Beschreibung von Selbstorganisationsprozessen

1. Die Beschreibung von Prozessen

Prozesse (Veränderungen, Bewegungen) werden am einfachsten durch Angabe der Änderungsgeschwindigkeiten aller maßgeblichen Parameter A_1, A_2, ... beschrieben:

$$\frac{\Delta A_1}{\Delta t} = f_1(A_1, A_2, \ldots, t) + F_1(t)$$

mögliche Variationen und Erweiterungen:

diskrete Gleichungen (endliches Δt):

$$A_1^{n+1} = \Delta t \cdot f_1\left(A_1^n, A_2^n, \ldots\right) \qquad \text{(DSKGL)}$$

(partielle) Differentialgleichungen ($\Delta t \to 0$):

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} = f_1\left(A_1, A_2, \ldots, \frac{\partial A_1}{\partial z}, \frac{\partial^2 A_1}{\partial z^2}, \ldots, t\right) \qquad \text{((P)DGL)}$$

Integro-Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial A_1}{\partial t} = \int_0^t f_1\left(A_1(\tau), A_2(\tau), \ldots,\right) \cdot d\tau \qquad \text{(IDGL)}$$

2. Beispiele für kinetische Gleichungen

1) **chemische Kinetik:**
z.B. Syn-/Disproportionierung: A + B == 2C

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 \cdot [A][B] + k_2 \cdot [C]^2 \qquad \text{(DGL)}$$

2) **Reaktions-Diffusions-Systeme:**

$$\frac{\partial[A]}{\partial t} = -k_1 \cdot [A][B] + k_2 \cdot [C]^2 + D\frac{\partial^2[A]}{\partial z^2} \qquad \text{(PDGL)}$$

3) **elektrische Stromkreise** (z.B. RC-Glied):

$$U_R = I \cdot R\,, \quad I = C \cdot \frac{dU_C}{dt}\,, \quad U_0 = U_R + U_C$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dI}{dt} + \frac{1}{RC} I = 0 \quad \Rightarrow \quad I(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{RC}\right) \qquad \text{(DGL)}$$

4) **Keimwachstumskinetik**:

$$\frac{dS}{dt} = \int_0^t k_N(\tau) \cdot \pi \cdot [r(t-\tau)]^2 \, d\tau \qquad \text{(IDGL)}$$

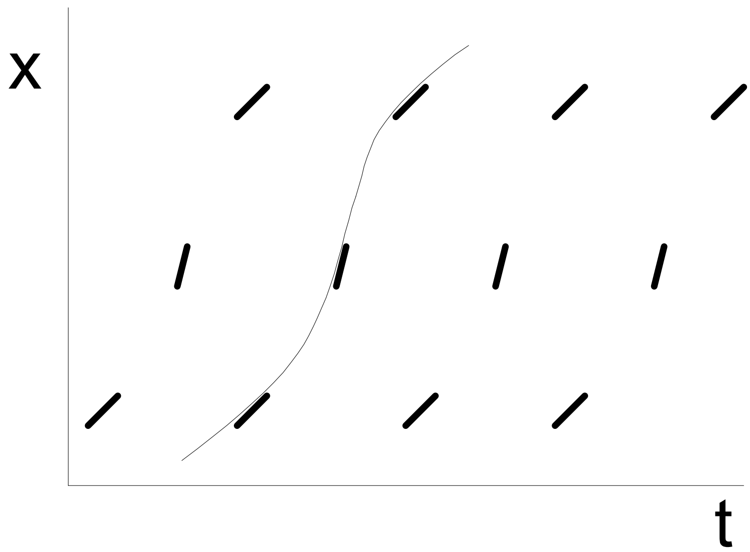
5) **Populationsdynamik**:

$$N_{i+1} = N_i + a \cdot N_i - bN_i^2 \qquad \text{(DSKGL)}$$

(z.B. bei Feldmäusen: Geburtsrate a = 4.5/Jahr)

3. Nichtlineare Differentialgleichungen

Differentialgleichungen beschreiben ein Richtungsfeld:



→ Anfangsbedingungen sind nötig, um eine eindeutige Lösung zu erhalten.

Nichtlineare DGL lassen sich, außer in Spezialfällen, nicht analytisch lösen!

Zwei Auswege:

- numerische Lösungen: anschaulich, aber nicht allgemein

- **qualitative Analyse**: allgemeinere Ergebnisse, aber nur über bestimmte Eigenschaften der Lösung

Qualitative Analyse

1) Suche nach den stationären Zuständen:

Nullsetzen der Zeitableitung und Lösung der verbleibenden algebraischen Gleichung (bzw. des Gleichungssystems):

Beispiele aus der Reaktionskinetik:

(A) **Reaktion erster Ordnung**: A == B, A = const.

$$\frac{dB}{dt} = f(A,B) = k_1 A - k_2 B \quad \Rightarrow \quad k_1 A - k_2 B = 0$$

$$\Rightarrow \quad B_s = \frac{k_1}{k_2} A \qquad \text{stationäre Konzentration von B}$$

(B) **Autokatalyse 3. Ordnung** (Schlögl-Reaktion):

A + 2X == 3X, B + X == C, A, B, C - konstant

$$\frac{dX}{dt} = k_1 A X^2 - k_1^{\prime} X^3 - k_2 B X + k_2^{\prime} C \quad \Rightarrow \quad = 0!$$

Gleichung 3. Grades in X $\rightarrow$ max. 3 reelle Lösungen

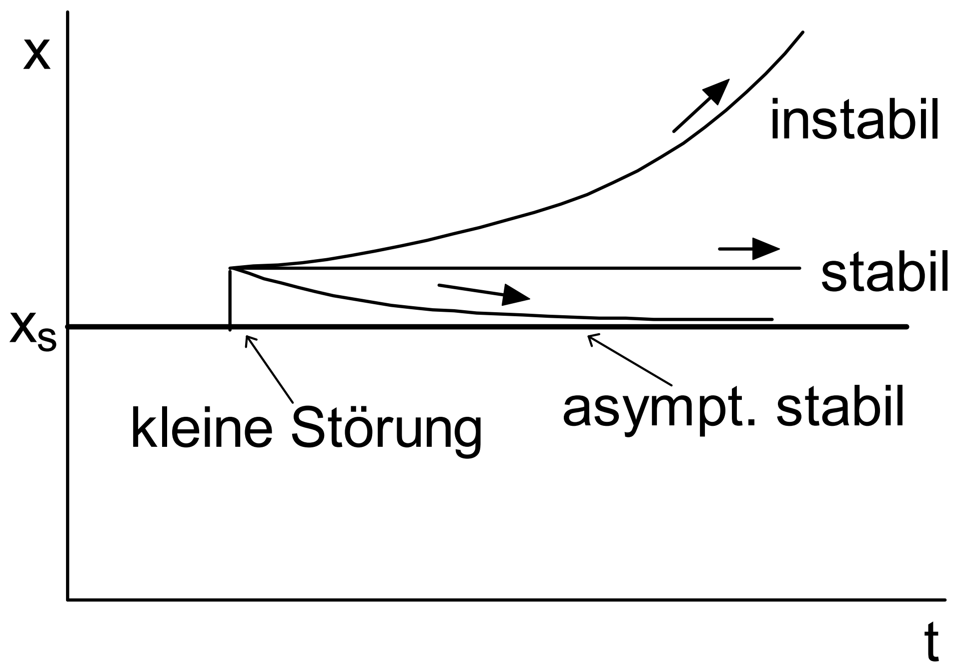
$\rightarrow$ bei einem gegebenen Parametersatz können bis zu drei stationäre Konzentrationen von X parallel existieren!

2) Analyse der Stabilität von stationären Zuständen

Definition der Stabilität nach Lyapunov

Eine stationäre Lösung x_s einer DGL ist:

- *(einfach) stabil*: wenn eine kleine Abweichung von x_s klein bleibt
- *asymptotisch stabil*: wenn eine kleine Abweichung gegen Null geht
- *instabil*: wenn eine kleine Abweichung weiter anwächst



Stabilität von linearen DGL am Beispiel eines Systems von zwei DGL:

$$\boxed{\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= ax + by\,, \quad x_s = 0 \\ \frac{dy}{dt} &= cx + dy\,, \quad y_s = 0 \end{aligned}}$$

Beispiel: harmonischer Oszillator:

a = 0, b = 1, c = -k/m, d = -γy

Lösungsansatz:

$$x(t) = x_0 \exp(k \cdot t)\,, \quad y(t) = y_0 \exp(k \cdot t)$$

führt zum Gleichungssystem:

$$(a-k)x_0 + by_0 = 0\,,$$
$$cx_0 + (d-k)y_0 = 0\,,$$

Lösbarkeitsbedingung: $\begin{vmatrix} a-k & b \\ c & d-k \end{vmatrix} = 0$

→ ***charakteristische Gleichung*** des Systems (bei zwei Gleichungen: quadratische Gl. in k):

$$k^2 - (a+d)k + (ad - bc) = 0 \quad \Rightarrow$$

$$k_{1,2} = \frac{a+d}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a+d}{2}\right)^2 - (ad - bc)}$$

die **k** sind die "***Eigenwerte***" des entsprechenden DGL-Systems

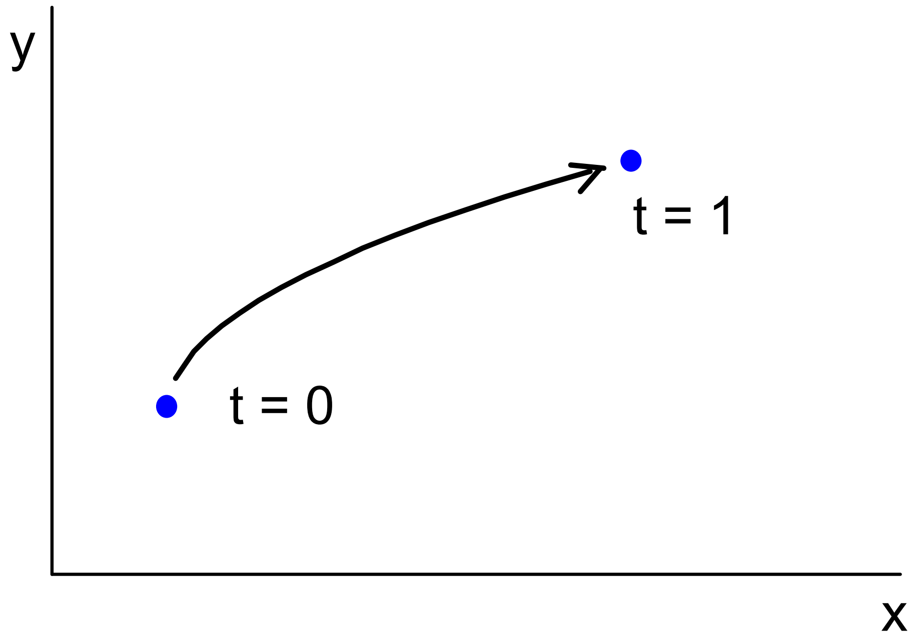
dann ist die allgemeine Lösung:

$$x(t) = C_1 \exp(k_1 t) + C_2 \exp(k_2 t)$$

Darstellung der verschiedenen Lösungstypen im Phasenraum:

Darstellung der Lösungen von DGL im Phasenraum

Trajektorie: Bahnkurve x(t), y(t) im Phasenraum (x,y):



Aus der Eindeutigkeit der Lösungen von DGL folgt, daß sich die Trajektorien im Phasenraum nicht schneiden dürfen.

Scheinbare Ausnahmen:

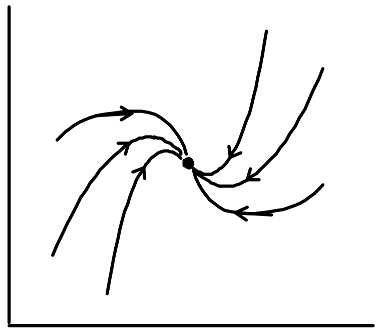
Singuläre Punkte, die den stationären Zuständen entsprechen → entartete Trajektorien, die in endlicher Zeit nicht erreicht werden können.

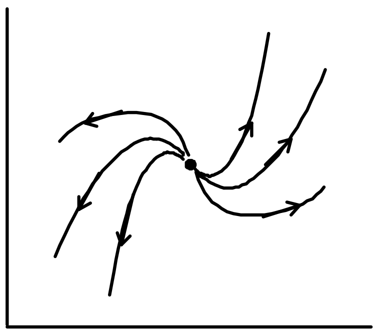
Je nach dem Charakter der beiden Koeffizienten k_1 und k_2 sind verschiedene Arten des zeitlichen Verhaltens von $x(t)$ möglich:

1. <u>$0 < 4(ad-bc) < (a+d)^2$:</u> *k_1 und k_2 reell*

1.1. $(a+d) < 0$: **stabiler Knoten** $k_i < 0$

1.1. $(a+d) > 0$: instabiler Knoten $k_i > 0$

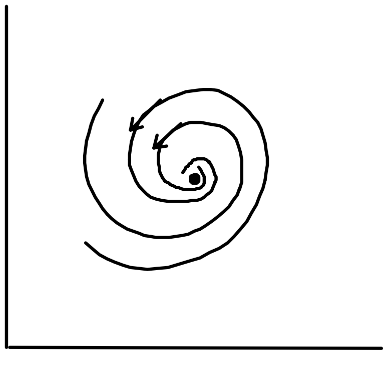


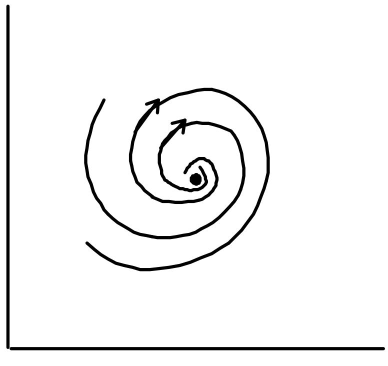


2. <u>$4(ad-bc) > (a+d)^2$:</u> *k_1 und k_2 komplex*

2.1. $(a+d) < 0$: **stabiler Strudel** $Re(k_i) < 0$

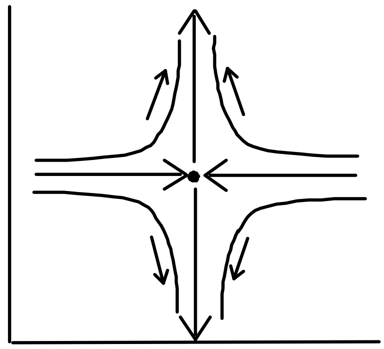
2.1. $(a+d) > 0$: instabiler Strudel $Re(k_i) > 0$





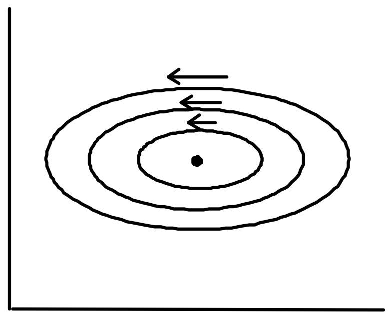
3. <u>4(ad-bc) < 0:</u> $k_1 > 0$ *und* $k_2 < 0$ *oder umgekehrt*

Sattel (immer instabil)



4. <u>(a+d) = 0:</u> $Re(k_i) = 0$

Wirbel (einfach stabil)



Allgemeine Schlußfolgerungen:

In linearen Systemen gibt es <u>nur einen stationären Zustand</u>, der stabil oder instabil sein kann. Oszillationen sind nur als einfach stabile möglich: kleine Veränderungen der Parameter zerstören den Wirbel → stabiler oder instabiler Strudelpunkt! (keine Strukturstabilität!)

Methode der Linearisierung zur Bestimmung der Stabilität von nichtlinearen DGL:

Untersuchung der lokalen Stabilität von stationären Zuständen nichtlinearer DGL, indem das Verhaltens der DGL um den jeweiligen Zustand herum (z.B. x_{s1}) analysiert wird:

$$x(t) = x_{s1} + u(t)\,, \quad u(t) \to 0$$

Einsetzen und Reihenentwicklung:

$$\frac{dx}{dt} = f(x) \quad \Rightarrow \quad \frac{du}{dt} = f(x_{s1} + u(t)) = f(x_{s1}) + \left.\frac{df}{dx}\right|_{x_{s1}} \cdot u(t) + \ldots$$

bzw.

$$\frac{du}{dt} = \left.\frac{df}{dx}\right|_{x_{s1}} \cdot u(t), \text{ da } f(x_{s1}) = 0$$

analog für den Fall von zwei Gleichungen mit zwei Variablen:

$$\frac{dx}{dt} = f(x,y), \quad \frac{dy}{dt} = g(x,y) \quad \Rightarrow$$

$$\frac{du}{dt} = f(x_{s1} + u(t), y_{s1} + v(t)) =$$

$$= f(x_{s1}) + \left.\frac{df}{dx}\right|_{x_{s1},y_{s1}} \cdot u(t) + \left.\frac{df}{dy}\right|_{x_{s1},y_{s1}} \cdot v(t) + \ldots$$

Die Koeffizienten des so erhaltenen linearen Systems sind nichts anderes die Jacobi-Matrix des nichtlinearen Systems:

$$\begin{pmatrix} \frac{dx}{dt} \\ \frac{dy}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{d\vec{x}}{dt} = \mathbf{J} \cdot \vec{x}$$

Daraus folgt für die Analyse der Stabilität des ausgewählten stationären Zustandes folgender Algorithmus:

Bildung der charakteristischen Determinanten aus der Jacobimatrix

$$\left| \mathbf{J} - k \cdot \mathbf{E} \right| = 0$$

→ Lösung der charakteristischen Gleichung
→ Untersuchung der Vorzeichen der Realteile aller Eigenwerte:

- wenn auch **nur ein** $\mathrm{Re}(k_i) > 0$ → Zustand ist ***instabil***!
  "REPELLOR"
- wenn **alle** $\mathrm{Re}(k_i) < 0$ → Zustand ist ***asymptotisch stabil***!
  "ATTRAKTOR"

Analyse von Ein-Variablen-Systemen am Beispiel der Schlögl-Reaktion

Der Einfachheit halber sei $k_2' = 0$:

$$f(X) = k_1 A X^2 - k_1' X^3 - k_2 B X = 0$$

→ Jacobi - "Matrix":

$$k = \frac{df(X)}{dX} = 2k_1 A X \; - 3k_1' X^2 - k_2 B$$

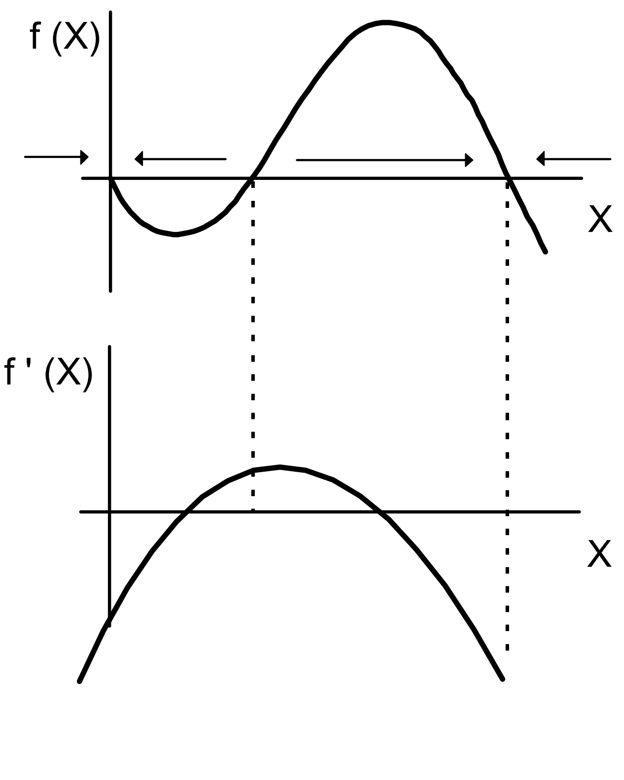
→ 3 stationäre Zustände: $X_1 < X_2 < X_3$

$X_1 = 0 \;\rightarrow\; k = -k_2 B < 0$: asymptotisch stabil

X_2 : instabil

X_1 : asymptotisch stabil

graphischer Beweis:



Bistabilität