

Transport und Reaktion in Systemen mit und ohne Rückkopplung

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg



von **Diplom-Physiker Knud Zabrocki**
geboren am 12.02.1977 in Blankenburg (Harz)

Gutachter:

- 1: Prof. Dr. Steffen Trimper
- 2: Prof. Dr. Gunter M. Schütz
- 3: Prof. Dr. Philipp Maaß

Halle, den 14.01.2008

Tag der Verteidigung: 16.07.2008

„Wenn man glaubt, daß dem menschlichen Denken eine materielle Struktur entspricht, die den Gesetzen der Physik genügt, so ordnet sich unserer Betrachtung nun auch die Tatsache mühelos ein, daß wir ein Gedächtnis für die Vergangenheit, nicht aber für die Zukunft haben.“
Carl Friedrich von Weizsäcker, Aufbau der Physik

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Kontext und ähnliche Arbeiten	4
1.2	Gliederung der Arbeit	7
1.3	Evolutionsgleichungen in der Populationsdynamik	7
1.3.1	Zeitabhängige Geburtenrate	8
2	Zeitabhängige Prozesse mit Rückkopplung	13
2.1	Kumulative Rückkopplung	14
2.1.1	Der Fall $u = 0$	17
2.1.2	Zusätzlicher Verlustterm - Der Fall $u \neq 0$	19
2.2	Gedächtnisgetriebenes Ginzburg-Landau-Modell	23
2.2.1	Analytische Ergebnisse - Spezielle und stationäre Lösungen	25
2.2.2	Numerische Untersuchungen	29
2.3	Verzögerungskontrollierte Reaktionen	36
2.3.1	Externe Rückkopplung - Diskrete Verzögerung	38
2.3.2	Externe Rückkopplung - Verzögerung mit Verteilung	45
2.3.3	Interne Rückkopplung - Zustandsabhängige Verzögerung	52
3	Reaktions-Diffusionsgleichungen mit Rückkopplung	57
3.1	Gedächtnisgetriebene Musterbildung	57
3.1.1	Erhaltung	57
3.1.2	Allgemeine Eigenschaften	59
3.2	Diffusion mit zeitunabhängigen Gedächtnis	59
3.2.1	Räumlich lokales Gedächtnis	60
4	Die Silbernanopartikelbildung in Gläsern	71
4.1	Glas als Trägermaterial für Nanopartikel	72
4.2	Die strukturellen Eigenschaften und der Ionentransport im Alkali-Silikatglas	76
4.3	Der $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Ionenaustausch	81
4.3.1	Gleichgewicht in einer Silbernitrat-/Natriumnitrat-Salzschnmelze	83
4.3.2	Die eindimensionale Interdiffusionsgleichung	84
4.3.3	Die Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten D_I	86
4.4	Die Reduktion der Silberionen	89
4.4.1	Reaktionslimitierter Fall	90
4.4.2	Reaktions-Diffusionsgleichung	94
4.4.3	Numerische Behandlung des nichtlinearen Problems	96
5	Zusammenfassung	101

A	Mathematischer Anhang	105
A.1	Spezielle Funktionen	105
A.1.1	Die Gaußsche Fehlerfunktion und die komplementäre Fehlerfunktion . .	105
A.1.2	Die Besselfunktionen und die modifizierten Besselfunktionen	106
A.2	Integraltransformationen	108
A.2.1	Laplace-Transformation	108
A.2.2	Fourier-Transformation	110
	Literaturverzeichnis	113

1 Einleitung

Die Physik als Naturwissenschaft beschäftigt sich mit den Kausalzusammenhängen, also dem Zusammenhang zwischen Ursache und Wirkung, in erfahrbaren Erscheinungen der (unbelebten) Natur. Ein physikalischer Vorgang ist ein solcher, in dem sich die äußere Form, der Aggregatzustand oder die Lage eines Körpers oder Stoffes ändert. Jene Vorgänge und Erscheinungen werden durch die Physik in naturwissenschaftlichen Modellen, so genannten Theorien, erfasst, welche eine Vorhersage über das Verhalten der betrachteten Systeme ermöglichen. Viele physikalische Prozesse sind durch einen zeitlichen Verlauf gekennzeichnet. In der diesen Prozessen zugrunde liegenden Beschreibung tritt also die Variable **Zeit** auf. Die Aufeinanderfolge von Zuständen, die mit der Änderung der korrespondierenden Zustandsvariablen einhergeht, wird auch **Evolution**¹ genannt.

Die Logik und die Mathematik gilt nun als Sprache der Physik. Eine Vielzahl von Zitaten von berühmten Wissenschaftler heben gerade diesen Punkt hervor. So äußerte Sir James H. Jeans den heute viel verwendeten Spruch: „*The Great Architect seems to be a mathematician.*“². Auch Richard Feynmans Aussage zu diesem Thema: „*In the last instance mathematics is nothing more than a logical course of events which is expressed in formulas.*“³ gehen in dieselbe Richtung. Eine Erläuterung über die Bedeutung der Mathematik in der Physik unter diesem Aspekt wurde von Eugene Wigner in seinem Artikel „*The Unreasonable Effectiveness of Mathematics in the Natural Sciences*“⁴ [1] gegeben. F. David Peat griff in seinem Essay „*Mathematics and the Language of Nature*“⁵ [2] die Ideen Wigners auf und ging weiterhin auf linguistische Aspekte, Verbindungen zwischen Mathematik und Musik und Konzepte der kognitiven Psychologie im Bezug auf Mathematik als Sprache ein. Der Jahrhundertphysiker Albert Einstein ist Quelle vieler Zitate, auch zur Beziehung zwischen der Mathematik und der Physik. Stellvertretend für die Vielzahl sei hier folgendes Zitat angeführt: „*Nature is the realization of the simplest conceivable mathematical ideas.*“⁶ [3].

Physikalische Gesetze und Prozesse werden in mathematischen Ausdrücken bzw. Gleichungen kompakt erfasst. Die zeitliche Entwicklung dynamischer Systeme erfährt ihre mathematische Beschreibung in Form von so genannten **Evolutionsgleichungen**. Dabei sind Evolutionsgleichungen der Oberbegriff für alle mögliche Formen von Gleichungen, die die Zeit und deren Ableitungen enthalten, wie z. B. gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen, Differenzgleichungen, Integralgleichungen und deren Kombinationen (Integro-Differentialgleichungen, Differential-Differenzgleichungen etc.).

Sicherlich lassen sich physikalische Gesetze auch verbal ausdrücken, wie z. B. das zweite Axiom Sir Isaac Newtons, das dynamische Kraftgesetz, das wie folgt lautet: Die eine Bewegungsänderung bewirkende Kraft (in Zeichen \vec{F}) ist der Impulsänderung, bei Massekonstanz, dem Produkt aus Masse (in Zeichen m) und Beschleunigung (in Zeichen a), proportional [4].

¹ *lat.* evolvere . . . abwickeln, entwickeln

² Der große Architekt scheint ein Mathematiker zu sein.

³ Letztendlich ist die Mathematik nichts anderes als eine logische Folge von Ereignissen, die in Formeln ausgedrückt werden.

⁴ Die unverschämte Effektivität der Mathematik in den Naturwissenschaften

⁵ Mathematik und die Sprache der Natur

⁶ Die Natur ist die Umsetzung der am einfachsten denkbaren mathematischen Ideen

Für Vorhersagen des Ortes, der Geschwindigkeit bzw. des Impulses und der Beschleunigung verwendet man jedoch die mathematische Formulierung in Form einer Differenzialgleichung, der Newtonschen Gleichung. Diese Bewegungsgleichung ist die Grundgleichung der klassischen Mechanik.

Die Berechnung der Trajektorie eines klassischen Teilchens erfordert die Lösung der Gleichung ausgehend von der Kenntnis der i. Allg. orts- und zeitabhängigen Kraft $\vec{F}(\vec{r}, t)$ und den Anfangsbedingungen, dem Zustand des Systems zu einer Zeit t_0 , $\vec{r}(t_0) = \vec{r}_0$ und $\vec{v}(t_0) = \vec{v}_0$ bzw. $\vec{p}(t_0) = \vec{p}_0$. Die zu lösenden Gleichungen werden *gewöhnliche Differenzialgleichungen* genannt, während das gestellte Problem als *Anfangswertproblem* bezeichnet wird [5, 6]. Die Differenzialgleichungen „gehören zu unseren wichtigsten Mitteln, *Naturgesetze zu formulieren und Naturvorgänge zu beherrschen*“, so Harro Heuser in [6].

Die Newtonsche Bewegungsgleichung ist nicht die einzige Grundgleichung der Physik. So steht im Zentrum der klassischen Elektrodynamik, einem weiteren Teilgebiet der Physik, die Beschreibung elektromagnetischer Wellen, verursacht durch elektrische und magnetische Felder und Potenziale und die Dynamik elektrisch geladener Teilchen und Objekte. Die mathematische Erfassung der elektromagnetischen Phänomene erfolgt über einen Satz von Gleichungen, die die Grundlage der Elektrizitätslehre und des Magnetismus legen und nach dem schottischen Physiker *James Clerk Maxwell* benannt worden sind. Albert Einstein, der Anfang des 20. Jahrhunderts die Elektrodynamik mit den Ideen der speziellen Relativitätstheorie vereinigte, nannte das Wirken Maxwells zum 100. Jahrestag seines Geburtstages 1931 als „*das Tiefste und Fruchtbarste, das die Physik seit Newton entdeckt hat*“. So gilt Maxwell, der neben den Beiträgen zur Elektrodynamik die ebenfalls nach ihm benannte Geschwindigkeitsverteilung von Gasmolekülen aufgestellt hat, als der Naturwissenschaftler des 19. Jahrhunderts, der den größten Einfluss auf die Physiker des 20. Jahrhunderts hatte. Er vereinigte in den Maxwell'schen Gleichungen Elemente der Geometrie mit Algebra. Elektrische und magnetische Felder bewegen sich als elektromagnetische Welle mit konstanter Geschwindigkeit von $3 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$, der Lichtgeschwindigkeit, durch den Raum. Er schrieb dazu: „*This velocity is so nearly that of light, that it seems we have strong reason to conclude that light itself (including radiant heat, and other radiations if any) is an electromagnetic disturbance in the form of waves propagated through the electromagnetic field according to electromagnetic rules.*“¹ So wurde Licht von ihm als elektromagnetische Welle postuliert. Die Elektrodynamik ist eine Feldtheorie. In ihr werden spezielle Differenzial- und Integral-Operationen verwendet, die auf verschiedene Skalar- bzw. Vektorfelder wirken. Die Maxwell-Gleichungen in differentieller Form sind ein System von partiellen Differenzialgleichungen, die elektrisches Feld und magnetisches Feld verkoppeln. Es ist unter speziellen Voraussetzungen (Vorgabe des Mediums, z. B. Vakuum) möglich, diese Gleichungen zu entkoppeln und reine Gleichungen für das elektrische Feld $\vec{E}(\vec{r}, t)$ und das magnetische Feld $\vec{B}(\vec{r}, t)$ aufzustellen. Im Vakuum führt diese Entkopplung auf homogene Wellengleichungen für die jeweiligen Felder

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = \square \vec{E}(\vec{r}, t) = 0$$

und

$$\left(\frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} - \Delta \right) \vec{B}(\vec{r}, t) = \square \vec{B}(\vec{r}, t) = 0 \quad ,$$

¹ Diese Geschwindigkeit ist so nahe an der Lichtgeschwindigkeit, sodass wir einen starken Grund zu der Annahme haben, dass das Licht selbst (einschließlich Wärmestrahlung und anderer Strahlung, falls es sie gibt) eine elektromagnetische Welle ist.

welche mit Randbedingungen, die der vorliegenden Geometrie entsprechen, zu lösen sind.

Die Quantenmechanik hat, ähnlich wie die anderen Teilgebiete, eine Grundgleichung, die Schrödinger-Gleichung, die die Phänomene, die in ihr auftreten, erklärt.

Für die statistische Physik existiert eine solche fundamentale Grundgleichung bzw. ein System aus Gleichungen nicht, sondern es gibt mehrere Zugänge, die je nach Art der Problemstellung verwendet werden. Zu nennen wären dabei die *Mastergleichung* und eine spezielle Form dieser, die *Fokker-Planck-Gleichung* und die *Langevin-Gleichung* als prominenteste Beispiele [7–12]. Im Zuge der immer weiter voran getriebenen Interdisziplinarität und der Verwendung physikalisch statistischer Methoden erhalten diese Gleichungen zunehmende Bedeutung in der Beschreibung und Vorhersage natürlicher Phänomene. Komplexe Systeme mit einer Vielzahl von Freiheitsgraden sind dabei im Fokus dieser Betrachtung. Für Systeme fernab vom thermischen Gleichgewicht fehlt ebenfalls eine allgemeine bzw. universelle Beschreibungsmöglichkeit. So sind getriebene, offene Systeme ein Gebiet aktuellen Forschungsgeschehens. Das Verständnis von Transport- und Wachstumsphänomenen und deren Eigenschaften in den unterschiedlichsten Geometrien sind essentiell, um die Produktions- bzw. die Herstellungsmethoden zu verbessern oder neue zu finden.

Die verschiedenen Teildisziplinen der Physik benutzen zur Beschreibung der in ihr auftretenden Phänomene ihre eigenen Grundgleichungen, welche gewöhnliche bzw. partielle Differentialgleichungen sind. Ob es sich nun um Wellengleichungen oder Evolutionsgleichungen der Form

$$\frac{\partial}{\partial t}A(\vec{r}, t) = \mathcal{L}A(\vec{r}, t) \quad (1.1)$$

handelt¹, alle haben eins gemeinsam, dass sie i. Allg. als lokal in den Argumenten angenommen werden. Das heißt, dass nicht nur die physikalischen Observablen (hier $A(\vec{r}, t)$) auf beiden Seiten der Evolutionsgleichung (1.1) die gleichen Argumente (Ort \vec{r} und Zeit t) enthalten. Auch der Zeitentwicklungsoperator, der z. B. ein Differenzialoperator ist,

$$\mathcal{L} = \mathcal{L}(\vec{r}, t, A(\vec{r}, t), \partial_t A(\vec{r}, t), \nabla A(\vec{r}, t), \dots) \quad ,$$

hängt i. Allg. von den Orts- und Zeitvariablen bzw. auch von den Observablen und deren Ableitungen ab. Nahezu jeder natürlicher Prozess ist jedoch mit einer Laufzeit verknüpft, weil die maximale Signalübertragungsgeschwindigkeit durch die Lichtgeschwindigkeit c begrenzt ist. Laufzeiten dieser Art müssten prinzipiell auch eine Berücksichtigung finden in den den Prozess beschreibenden Gleichungen, werden aber in der Modellierung meist vernachlässigt, um die mathematische Darstellung der jeweiligen Prozesse zu vereinfachen bzw. um den weit umfangreicheren Fundus an Lösungsmethoden zu nutzen, der für gewöhnliche und partielle Differentialgleichungen existiert.

Ob solche Laufzeiten für die Dynamik von dem zu untersuchenden System relevant sind, muss von Fall zu Fall untersucht werden, bevor man die instantane Beziehung zwischen Ursache und Wirkung annimmt, die der Verwendung von lokalen, gewöhnlichen bzw. partiellen Differentialgleichung zu Grunde liegt. Verzögerungs- bzw. Gedächtniseffekte sind besonders evident in biologischen Prozessen, da die mit diesen Prozessen verbundenen Zeitskalen in leicht zugänglichen Größenordnungen liegen. Gerade in der Populationsdynamik wurden und werden Verzögerungen zur mathematischen Modellierung sehr häufig verwendet, um Standardmodelle wie das exponentielle Wachstum (Malthus-Gesetz) [13] oder das logistische Wachstum (Pearl-Verhulst-Gesetz) [14–17] zu verallgemeinern.

¹ Hier wird nur der skalare Fall betrachtet. Im generellen Fall wird ein physikalisches System natürlich durch mehrere Observablen beschrieben, wobei deren Beschreibung über Systeme von Differentialgleichungen erfolgt.

Ein prominentes Beispiel aus den Wirtschaftswissenschaften, in dem eine Verzögerung offensichtlich vorliegt, ist der *Schweinezyklus*. Aufbauend auf statistischen Untersuchungen der amerikanischen Wissenschaftler Mordecai Ezekiel und G. C. Haas aus dem Jahre 1925, beschrieb Arthur Hanau 1927 in seiner Dissertation „Die Prognose der Schweinepreise“ [18] die periodischen Schwankungen auf der Angebotsseite, die ursprünglich auf dem Markt für Schweinefleisch beobachtet und später auch in anderen Märkten gefunden wurden. In Zeiten, in denen der Preis für Schweinefleisch hoch war, wurde durch den geneigten Landwirt verstärkt in die Zucht von Schweinen investiert. Die Aufzuchtzeit dieser Tiere führt zu einer Verzögerung. Nach dieser Aufzuchtzeit herrscht ein Überangebot an Schweinen, welches direkt mit einem Preisfall für Schweinefleisch verbunden ist. Infolge dessen wird die Zucht reduziert. Aber auch dies erfolgt zeitverzögert und resultiert in einer erhöhten Nachfrage und steigenden Preisen. Eine Zeitverzögerung im Regelmechanismus von Angebot, Nachfrage und Preis verursacht also eine instabile Marktsituation, die durch regelmäßige Schwankungen im Angebot offensichtlich wird.

Einen ähnlichen Kreislauf kann man auf Arbeitsmärkten beobachten. Dort ist es die Zahl der Berufs- bzw. Studienanfänger, die betrachtet wird. Jene Zahl unterliegt Schwankungen aufgrund von Verzögerungseffekten. Sind für einen speziellen Beruf die Aussichten und Chancen gut, wie z. B. die Gehälter oder viele freie Stellen, entscheiden sich viele Schulabgänger bei der Berufswahl für eine Ausbildung oder ein Studium dieses Berufs. Mit einer gewissen Verzögerung, der Ausbildungszeit bzw. der Dauer des Studiums bereichern dann diese Berufsanfänger den Arbeitsmarkt. Damit sinkt natürlich die Anzahl der freien Arbeitsplätze, womit die Attraktivität, diesen Beruf zu erlernen, sich ebenfalls verringert. Dies wirkt sich natürlich verzögert auf die freie Arbeitsplatzzahl aus.

Die vorangegangenen Beispiele sind nichtphysikalischer Natur. Aber es gibt auch physikalische Prozesse, bei denen man eine inhärente Verzögerung nicht vernachlässigen kann. Gerade dort, wo die Zeitskalen der Dynamik des Systems in der Größenordnung dieser Verzögerung liegen, bedarf es der Beachtung der Verzögerung. Diese sowohl qualitativ als auch quantitativ (mathematisch) zu erfassen, soll im Zentrum dieser Arbeit stehen. Dabei wird sicherlich der Effekt der Verzögerung überzeichnet. Dies dient aber gerade dem Zweck, den Einfluss der Verzögerung auf die Dynamik hervorzuheben, im Speziellen die Veränderung zum unverzögerten Fall, um auch weniger prägnante Verzögerungen aus experimentellen Daten extrahieren zu können. Dass die Verzögerung ein weiterer Baustein zum reichhaltigen Verhalten dynamischer Systeme ist, soll in der vorliegenden Arbeit dargelegt werden. Deshalb wird das Langzeitverhalten physikalischer Größen unter Wirkung einer Rückkopplung untersucht. Ein besonderer Fokus liegt dabei auf der Wechselwirkung zwischen Nichtlinearitäten und Rückkopplung. Neben den Rückkopplungsmodellen, bei denen skalare Gleichungen studiert werden, wird ebenfalls ein System aus gekoppelten Reaktions-Diffusionsgleichungen analysiert. So können Aspekte der Silbernanopartikelbildung in Gläsern durch ein solches System beschrieben werden. Durch Reduktion von Freiheitsgraden besteht die Möglichkeit, die Anzahl der Gleichungen zu verringern. Die durch diese Reduktion entstehenden effektiven Gleichungen haben dann nichtlokalen Charakter.

1.1 Kontext und ähnliche Arbeiten

Die in dieser Arbeit beschriebenen Modelle stehen im Kontext zu verschiedenen anderen Ansätzen in der (statistischen) Physik. Die wesentlichen Herangehensweisen sollen hier vorgestellt werden, ohne Anspruch auf Vollständigkeit, ob der Vielzahl der wissenschaftlichen Arbeiten, die man im Zusammenhang mit Gedächtnis- und Rückkopplungseffekten finden

kann. Für eine detaillierte Erläuterung der einzelnen Punkte sei auf die dort erwähnte Literatur verwiesen.

Mori-Zwanzig-Projektionsoperatorformalismus Eine direkte Herleitung von Gleichungen mit Gedächtnis liefert der Mori-Zwanzig-Projektionsoperatorformalismus [11, 19–21] bei dem durch Separation von Zeitskalen das System in relevante und irrelevante Freiheitsgrade zerlegt wird. Durch Wahl eines geeigneten Operators können die irrelevanten Variablen herausprojiziert werden. Die resultierende Gleichung für den relevanten Anteil des statistischen Operators ist eine exakte Integro-Differenzialgleichung, die *Nakajima-Zwanzig-Gleichung* [20].

Modenkopplungstheorie Die Modenkopplungstheorie ist eine theoretische Betrachtung des Glasübergangs. Im Zentrum der Theorie steht die Bestimmung des dynamischen Strukturfaktors, der die dynamischen Eigenschaften der Dichtefluktuationen beschreibt. In der Arbeit von Leutheusser [22] wird folgende nichtlineare Grundgleichung

$$\ddot{\Phi}(t) + \gamma \dot{\Phi}(t) + 4 \lambda \Omega_0^2 \int_0^t \Phi^2(\xi) \dot{\Phi}(t - \xi) d\xi = 0 \quad (1.2)$$

mit den Anfangsbedingungen $\Phi(t = 0) = 1$ und $\dot{\Phi}(t = 0) = 0$ untersucht. Abhängig vom dimensionslosen Kopplungsparameter λ , der zwischen 0 und unendlich variieren kann, wird das Langzeitverhalten von $\Phi(t)$ untersucht. Die Koordinate $\Phi(t)$ repräsentiert in diesem Zusammenhang die Dichtekorrelationsfunktion eines klassischen Fluids zu einer bestimmten Wellenzahl. Die obige Gleichung entspricht der eines gedämpften Oszillators mit Gedächtnis. Die in dieser Arbeit verwendeten Gedächtnisterme haben eine ähnliche Form und werden verallgemeinert. Im Vergleich zu Gleichung (1.2) wird jedoch der *überdämpfte* Grenzfall betrachtet, bei dem der Trägheitsterm vernachlässigt wird.

Nicht-Ficksche Diffusion Abweichungen vom 1. Fickschen Gesetz, in dem der Teilchenstrom \vec{j} in Beziehung zum Konzentrationsgradient gesetzt wird:

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \nabla c(\vec{r}, t) \quad ,$$

werden *nicht-Ficksche* Prozesse genannt. Häufig werden solche Abweichungen mithilfe einer Zeitverzögerung beschrieben, wobei der Konzentrationsgradient zum Zeitpunkt t einen Strom zu einem späteren Zeitpunkt t' verursacht. Zwei Möglichkeiten, wie der Strom dann ausgedrückt werden kann, sind zum einen die *Cattaneo-Gleichung*, die eine Verzögerung bezüglich einer diskreten Zeit repräsentiert [23–25]

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = -D \nabla c(\vec{r}, t - \tau)$$

und zum anderen die allgemeinere Variante

$$\vec{j}(\vec{r}, t) = - \int_0^t D(t - t') \nabla c(\vec{r}, t') dt' \quad ,$$

wobei $D(t)$ eine Verallgemeinerung der Diffusionskonstante darstellt, die positiv ist und für $t \rightarrow \infty$ verschwindet, damit $\int_0^\infty D(t) dt < \infty$ gilt. Die letztere, verallgemeinerte Strom-Dichtegradienten-Beziehung symbolisiert eine Rückkopplung bezüglich aller Werte des Dichtegradientens im Zeitintervall $0 < t' < t$. Die Werte des Gradienten werden

dabei durch den verallgemeinerten Diffusionskoeffizient gewichtet. Eine ähnliche Behandlung der Wärmeleitungsgleichung, die der Diffusionsgleichung äquivalent ist, wird in [26, 27] ausführlich diskutiert. Die zugehörigen Prozesse werden in diesem Zusammenhang *nicht-Fouriersche* Prozesse genannt, da sie eine Abweichung vom Fourier-Gesetz $\vec{j} \propto \nabla T$ wiedergeben. Die obigen Verallgemeinerungen wurden verwendet, da sowohl die Diffusions- als auch die Wärmeleitungsgleichung das pathologische, unphysikalische Verhalten zeigen, dass sich jegliche Störung im System mit unendlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit fortpflanzt.

Anomale Diffusion Für das mittlere quadratische Schwankungsquadrat bei diffusiven Prozessen gilt die lineare Abhängigkeit bezüglich der Zeit $\langle \vec{r}^2 \rangle \propto t$. Es gibt jedoch auch Transportprozesse in der Natur, bei denen dies nicht der Fall ist. So findet man beim Transport in heterogenen Materialien wie Gläsern oder in porösen bzw. fraktalen Medien eine Abweichung von dieser linearen Proportionalität [28–35]:

$$\langle \vec{r}^2 \rangle \propto t^\alpha \quad .$$

Über den Exponenten α lassen sich die Prozesse klassifizieren. Gilt $0 < \alpha < 1$, wird der Prozess *subdiffusiv* genannt. Ist dagegen $\alpha > 1$, bezeichnet man ihn als *superdiffusiv*. Der Bereich $1 < \alpha < 2$ ist der *sub-ballistisch superdiffusive* Bereich. Es gibt heute eine Vielzahl von Ansätzen, die diese anomale Diffusion beschreiben. Ein solcher Ansatz ist der fraktionale Kalkulus, in dem fraktionale Ableitungen definiert werden [36, 37]. Dies geschieht über die Faltung eines Integralkerns $\mathcal{K} \propto t^{\alpha-1}$ mit der konventionellen Ableitung. Insofern wird dieser Ansatz hier verallgemeinert, denn es werden in dieser Arbeit nicht nur Potenzen der Variablen t bzw. \vec{r} als Kern verwendet, sondern Funktionen dieser Variablen bzw. die relevanten Zustände selbst.

In dieser Arbeit werden Evolutionsgleichungen vom Konvolutionstyp untersucht, deren allgemeine Form wie folgt geschrieben werden kann:

$$\partial_t p(\vec{r}, t) = M(\vec{r}, t; p, \nabla p) + \int_0^t dt' \int d^d x' K(\vec{r} - \vec{r}', t - t'; p, \nabla p) L(\vec{r}', t'; p, \nabla p) \quad . \quad (1.3)$$

Die durch diese Evolutionsgleichung beschriebene Größe $p(\vec{r}, t)$ kann je nach physikalischer Situation als Wahrscheinlichkeitsdichte, als lokale Dichte oder als eine bestimmte Menge an Geld angesehen werden. Die einzelnen Operatoren der Gleichung (1.3) M, K und L werden in den jeweiligen Kapiteln dem konkreten physikalischen Kontext angepasst.

Die zeitliche Entwicklung, wie sie durch (1.3) beschrieben wird, ist i. Allg. eine Überlagerung von Prozessen mit verschiedenen Längen- und Zeitskalen. Während der Operator M nur lokale Prozesse enthält, fasst der zweite Term auf der rechten Seite der Gleichung (1.3) alle nichtlokalen Terme, die Gedächtnis- und Rückkopplungsterme, zusammen. Man nennt solche Gleichungen mit Rückkopplungstermen vom Faltungstyp *Volterrasche* Integro-Differentialgleichungen [38, 39]. Der Operator K wird als Gedächtniskern bezeichnet und legt das Gewicht fest, in welchem Maße vergangene Zustände bzw. Zustände verschiedener räumlicher Koordinaten in die zeitliche Änderung der Größe $p(\vec{r}, t)$ einfließen. Gewichtet wird dabei der Operator L , der sich ähnlich wie der Operator M aus z. B. Transport- bzw. Reaktionstermen zusammensetzt, allerdings auf verschiedenen Zeit- und Längenskalen. Prinzipiell kann der lokale Term in den nichtlokalen einbezogen werden. Da hier jedoch gerade die Überlagerung von lokalen und nichtlokalen Prozessen von Interesse ist, ist die in Gleichung (1.3) gewählte Darstellung vorteilhaft.

Besteht das zu betrachtende System aus mehreren Freiheitsgraden, bedarf es mehrerer Zustandsgrößen zu dessen Beschreibung. Diese Größen können in einem Zustandsvektor zusammengefasst werden ($\vec{p}(\vec{r}, t)$). Die Operatoren K , L und M haben dann Matrixform. Auch rein lokale Gleichungen, also konventionelle Reaktions-Diffusionsgleichungen, sind im obigen Ansatz (1.3) enthalten. Ein solches System wird am Beispiel des Ionentransports im Glas, welcher eng mit der Nanopartikelbildung verbunden ist, näher beleuchtet.

1.2 Gliederung der Arbeit

Der Einleitung dieser Arbeit folgt ein Kapitel (Kapitel 2), in dem Modelle betrachtet werden, die zeitabhängige Prozesse mit Rückkopplung bzw. Gedächtnis behandeln. Bekannte Modelle aus der Populationsdynamik bzw. der Kinetik chemischer Reaktionen werden durch Gedächtnisterme erweitert. Die zeitlich nichtlokalen Gleichungen, die aus der Rückkopplung resultieren, werden bezüglich ihres Langzeitverhaltens untersucht. Mithilfe der Laplace-Transformation bestimmt man stationäre Werte und analysiert deren Abhängigkeiten. Die Stabilität dieser Fixpunkte wird durch eine lineare Stabilitätsanalyse bestimmt und in Phasendiagrammen werden die Ergebnisse anschaulich zusammengefasst. Verschiedene Arten der Verzögerung und Methoden der analytischen Behandlung der dazu korrespondierenden Gleichungen sollen vorgestellt und am Beispiel angewendet werden. Die analytischen Ergebnisse werden untermauert durch numerische Betrachtungen. Besonderheiten bzw. spezielle numerische Methoden, die für zeitverzögerte Gleichungen erforderlich sind, werden herausgestellt.

Im Kapitel 3 werden Prozesse thematisiert, die sowohl orts- als auch zeitabhängig sind. Durch die zusätzliche Ortsabhängigkeit können Transportprozesse explizit erfasst werden, die ebenfalls verzögert sein können. Die Auswirkung der Rückkopplung auf Reaktions-Diffusionsgleichungen bzw. auf Fokker-Planck-Gleichungen wird nach der Behandlung von allgemeinen Eigenschaften anhand eines linearen Modells beschrieben. Aus verschiedenen Anfangsverteilungen werden die jeweiligen stationären Verteilungen, die für große Zeiten beobachtet werden, analytisch berechnet. Die Verbindung zu konventionellen Fokker-Planck-Gleichungen wird betont und die korrespondierenden Driftterme bzw. Potentiale berechnet.

Im Kapitel 4 werden Aspekte der Silberrnanopartikelbildung in Alkali-Silikatgläsern vorgestellt, deren Beschreibung mithilfe von Reaktions-Diffusionsgleichungen möglich ist. Im Mittelpunkt steht dabei die Erläuterung des Ionenaustauschs zwischen einer Schmelze und dem Glas. Die Vielfalt der experimentell bestimmten Werte und Profile der Verteilung durch Vorarbeiten an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle (Saale) im Rahmen des SFB 418 liefert die Grundlage der Bestimmung von Parametern wie Diffusionskoeffizienten und Reaktionskonstanten.

Das Kapitel 5 dient der Zusammenfassung der Arbeit. Weiterhin wird ein Ausblick möglicher weiterführender Arbeiten gegeben.

1.3 Evolutionsgleichungen in der Populationsdynamik

Die zeitliche Entwicklung der Anzahl von Mitglieder einer oder mehrerer Spezies wird im Rahmen der *Populationsdynamik* beschrieben [40–45]. Dabei nennt man eine räumlich und zeitlich abgrenzbare Einheit gleichartiger Organismen (Mikroorganismen, Tiere, Pflanzen, Menschen), die miteinander in einem regelmäßigen genetischen Austausch stehen, eine **Population**. Die Änderung der Anzahl der Populationsmitglieder kann man mittels Ratengleichungen, die Zuwachs und Senkung der Populationsstärke bilanzieren, erfassen. Faktoren, die die Änderung

beeinflussen, sind z. B. die zur Verfügung stehende Nahrung, die Zahl der Feinde, denen eine gewisse Spezies als Nahrung dient bzw. Umweltfaktoren wie Klima, Beschaffenheit des Lebensraums etc. . All diese Faktoren werden in den Modellen der Populationsdynamik in wenigen Parametern subsumiert. Hauptsächlich werden dabei Geburten- und Sterberate verwendet. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Populationen, die z. B. in einem Räuber-Beute-Verhältnis zueinander stehen, können ein reichhaltiges dynamisches Verhalten der Populationsstärke in Abhängigkeit von den Systemparametern verursachen, selbst wenn diese als konstant angenommen werden. So findet man in den so genannten *Lotka-Volterra-Modellen* [39, 46] abhängig vom Parameterbereich ein zyklisches, phasenversetztes An- und Abschwollen der Populationen bzw. ein Aussterben oder Expandieren einer oder mehrerer Populationen. Im nächsten Unterpunkt wird als einführendes Beispiel das Pearl-Verhulst-Modell verallgemeinert, indem die Geburtenrate als zeitabhängig angenommen wird. Die Änderung der Lösung durch eine Zeitabhängigkeit dieser Größe wird anhand einer stückweise konstanten Geburtenrate illustriert.

1.3.1 Zeitabhängige Geburtenrate

Ein bekanntes und häufig verwendetes Modell in der Populationsdynamik ist das *Pearl-Verhulst-Modell* [14–17]. Dieses Modell wird manchmal auch als logistische Abbildung bezeichnet und ist eine erste Erweiterung zum rein exponentiellen Verhalten, dem Malthus-Gesetz [13]. Es wird im Pearl-Verhulst-Modell angenommen, dass die Population nicht unbeschränkt wächst, sondern eine als tragende Kapazität der Population K bezeichnete, maximale Populationsstärke existiert. Die zugehörige Evolutionsgleichung hat nichtlinearen Charakter:

$$\frac{dn(t)}{dt} = r n(t) - u n^2(t) \equiv r n(t) \left[1 - \frac{n(t)}{K} \right] \quad n(t=0) = n_0 \quad . \quad (1.4)$$

Mit $n(t)$ bezeichnet man die Dichte der Population, also die Anzahl der Mitglieder einer Spezies N bezogen auf eine Fläche A oder ein Volumen V . Die Population wächst durch Reproduktion und fällt durch das Sterben einzelner Mitglieder. Mit diesen zwei konkurrierenden Mechanismen verbindet man Parameter, die repräsentativ für diese stehen, zum einen die Geburtenrate r , zum anderen die Sterberate u . Meist werden in ersten Betrachtungen beide als konstant angenommen. In etwas differenzierteren Modellen wird von dieser Konstanz abgegangen, z. B. indem eine Zeitabhängigkeit der Geburtenrate $r = r(t)$ zugelassen wird. Dies führt auf folgende allgemeine Lösung

$$n(t) = \frac{n_0}{\exp\left(-\int_0^t r(\xi) d\xi\right) \left[1 + n_0 u \int_0^t \exp\left(\int_0^\eta r(\xi) d\xi\right) d\eta \right]} \quad . \quad (1.5)$$

Die Gleichung (1.5) enthält die kumulative Geburtenrate (das Integral der Geburtenrate über die Zeit). Um die Lösung der Gleichung zu veranschaulichen, wird ein einfaches Beispiel, eine stückweise konstante Geburtenrate verwendet. So sei in einem bestimmten Zeitintervall $0 \leq t \leq \tau$ die Geburtenrate konstant $r(t) \equiv r$, während für Zeiten $t > \tau$ die Geburtenrate verschwinden soll. Mittels der Heaviside-Funktion¹ kann diese Wahl mit $r(t) = r \Theta(\tau - t)$ kompakt formuliert werden. Durch Einsetzen dieser Beziehung in Gleichung (1.5) schlussfolgert

¹ Die Heaviside-Funktion, die auch in den verschiedensten Zusammenhängen als Theta-, Treppen-, Schwellenwert-, Sprung- oder Einheitssprungfunktion bezeichnet wird, ist nach dem britischen Mathematiker und Physiker Oliver Heaviside (1850-1925) benannt. Sie hat ihren Ursprung in der Kausalität physikalischer Prozesse.

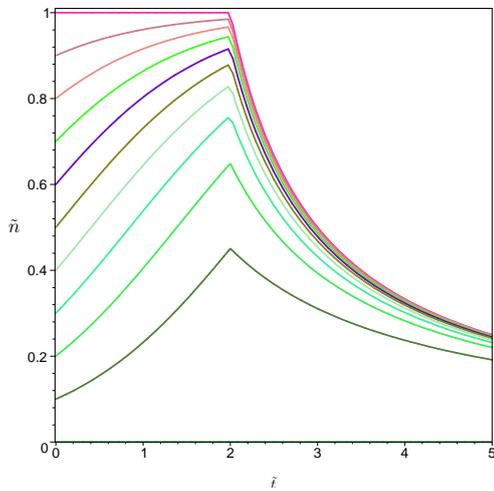
man

$$n(t) = \frac{n_0}{[n_0(1+t-\tau)e^\tau \Theta(t-\tau) + n_0 e^t \Theta(\tau-t) + 1-n_0] e^{-[t\Theta(\tau-t) + \tau\Theta(t-\tau)]}} \quad (1.6a)$$

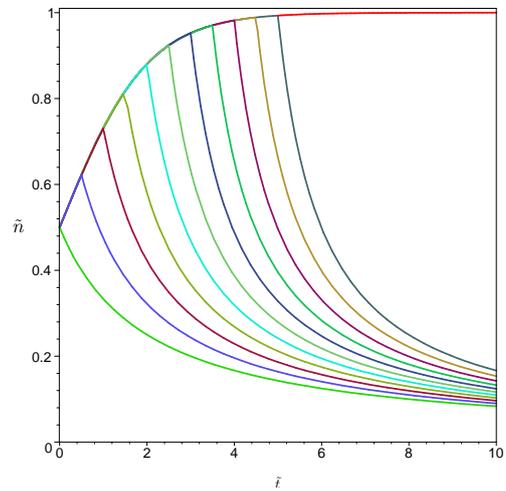
bzw.

$$n(t) = \begin{cases} \frac{n_0}{n_0 + (1-n_0)e^{-t}} & , \text{ wenn } t < \tau \\ \frac{n_0}{n_0(1+t-\tau) + (1-n_0)e^{-\tau}} & , \text{ wenn } t \geq \tau \end{cases} \quad (1.6b)$$

wobei eine dimensionslose Variante der Gleichung (1.4) durch die Skalierung $t \rightarrow \tilde{t} = r t$ bzw. $n \rightarrow \tilde{n} = n/K = un/r$ verwendet wurde. Zu beachten ist, dass neben den schon erwähnten Größen n und t auch die Systemparameter τ und n_0 skaliert werden. So erhält man nach der Skalierung die dimensionslosen Größen $\tilde{\tau} = r \tau$ bzw. $\tilde{n}_0 = un_0/r$. Die Tilden werden der Einfachheit halber im Folgenden weggelassen. Die Heaviside-Funktion als in $t = \tau$ nichtdiffe-



(a) Startwerte $\tilde{n}_0 = 0 \dots 1$ und festes $\tilde{\tau} = 2$



(b) $\tilde{\tau} = 0 \dots 5$ und fester Startwert $\tilde{n}_0 = 0,5$

Abbildung 1.1: Lösung $\tilde{n}(\tilde{t}; \tilde{n}_0, \tilde{\tau})$ (1.6a) bzw. (1.6b)

renzierbare Funktion überträgt natürlich dieses Verhalten auch auf die Lösung (1.6a), deshalb ist der Übergang vom exponentiellen zum algebraischen Verhalten genau zu diesem Zeitpunkt $t = \tau$ zu beobachten. Er erfolgt dort zwar stetig, aber die Ableitung in diesem Punkt ist nicht stetig. Dies erkennt man an dem nichtglatten Übergang (s. Fig. 1.1). In der Abbildung 1.1(a) ist die Abhängigkeit der Lösung vom Startwert n_0 bei festem τ aufgetragen, während in Abbildung 1.1(b) der Einfluss der Zeit τ durch Variation dieser bei festem Startwert n_0 illustriert wird. In der Natur erfolgt solch ein Übergang nicht zu einem festen Zeitpunkt, sondern fließend. Einen solchen fließenden Übergang, der mit einer gewissen Breite verbunden ist, kann schon beobachtet werden, wenn man eine Approximation der Heaviside-Funktion

$$r(t) = r \Theta(\tau - t) \approx \frac{r}{1 + e^{-2b(\tau-t)}}, \quad \text{wobei gilt} \quad \lim_{b \rightarrow \infty} \frac{1}{1 + e^{-2bx}} = \Theta(x) \quad (1.7)$$

benutzt. Der Parameter b umfasst den Grad der Näherung. Im Grenzfall $b \rightarrow \infty$ ist obige Approximation eine Darstellung der Heaviside-Funktion (s. Gleichung (1.7)). Je kleiner der Wert von b , desto breiter ist der Übergang vom positiven Wert der Geburtenrate zu frühen

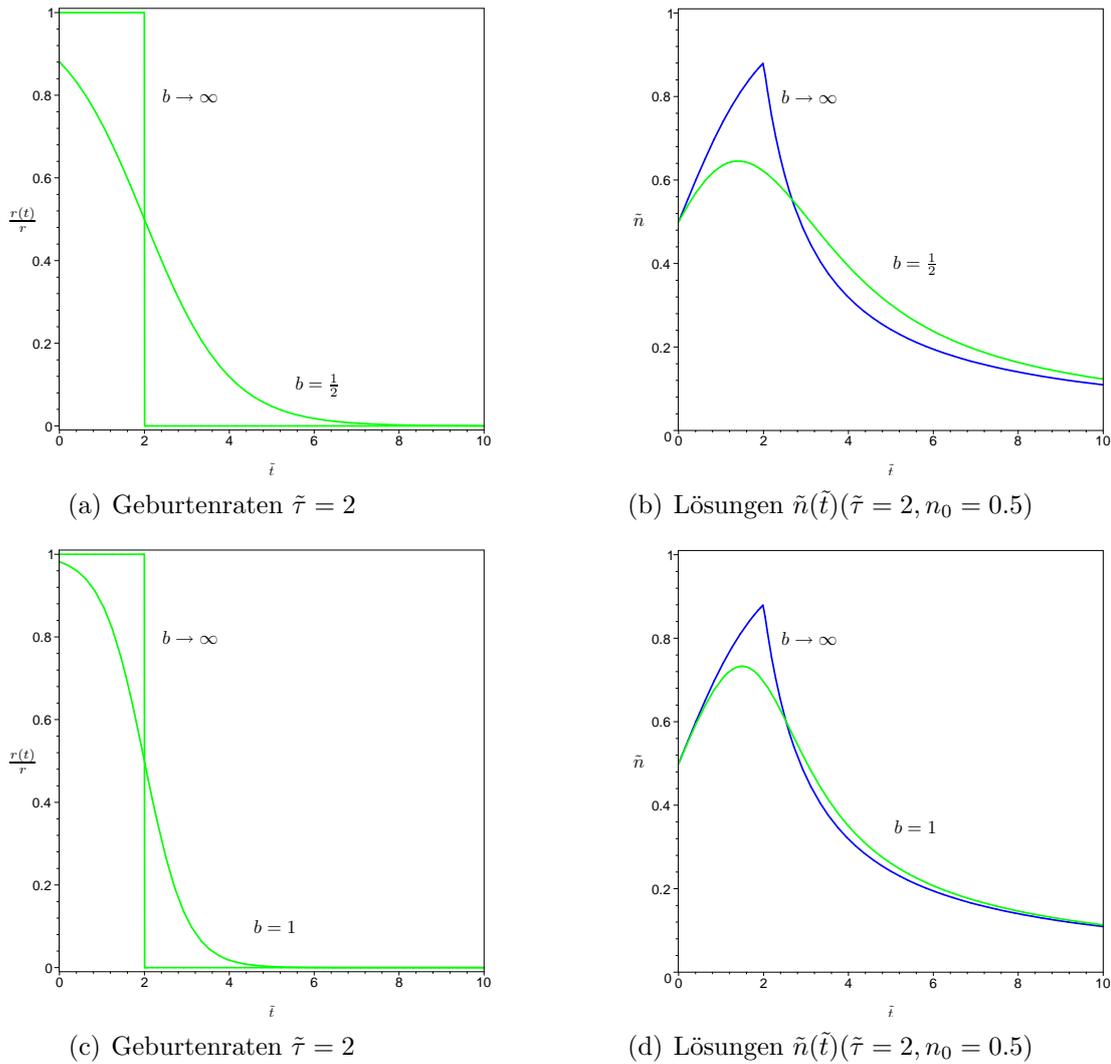


Abbildung 1.2: Vergleich zwischen approximierter Lösung $b = 1/2$ bzw. $b = 1$ nach Gleichung (1.7) und dem Grenzfall $b \rightarrow \infty$, eine Darstellung für die Heaviside-Funktion

Zeiten zum geburtenfreien Bereich für große Zeiten. Mit b liegt also eine inverse Zeitskala vor, was man ebenfalls aus Gleichung (1.7) ablesen kann.

In Abbildung 1.2 werden zum Vergleich zum einen die Lösung, in der die Geburtenrate instantan zu einem gewissen Zeitpunkt τ ausgeschaltet wird (Heaviside-Funktion), und zum anderen die Lösung der Gleichung (1.5) mit der Geburtenrate (1.7) aufgetragen. Für die Werte $b = 1/2$ und $b = 1$ in der Beziehung (1.7) kann die Populationsdichte $n(t)$ in (1.5) analytisch berechnet werden und wird in Abbildung 1.2(b) und 1.2(d) im Vergleich zur Lösung $b \rightarrow \infty$ dargestellt. Man verifiziert für $b = 1/2$

$$n(t) = \frac{n_0}{\left(\frac{e^{-\tau} + e^{-t}}{e^{-\tau} + 1}\right) + n_0 (1 + e^{-(t-\tau)}) \left[t + \ln\left(\frac{e^{-\tau} + e^{-t}}{e^{-\tau} + 1}\right)\right]}$$

bzw. für $b = 1$

$$n(t) = \frac{n_0}{\sqrt{\frac{e^{-2\tau} + e^{-2t}}{e^{-2\tau} + 1}} + n_0 \sqrt{1 + e^{-2(t-\tau)}} \left[\operatorname{artanh}\left(\sqrt{1 + e^{-2(t-\tau)}}\right) - \operatorname{artanh}\left(\sqrt{1 + e^{2\tau}}\right)\right]}$$

Auch den Grenzfall $b \rightarrow \infty$ kann man analytisch bestimmen. Dieser stimmt überein mit Gleichung (1.6a). Durch den stetigen Übergang in den Geburtenraten verschwindet auch das nichtglatte Verhalten, welches man bei der stückweise konstanten Geburtenrate beobachtet. Das Maximum der Population, das beim augenblicklichen Übergang der Geburtenrate exakt bei $t = \tau$ liegt, ist nun zu etwas früheren Zeitpunkten zu finden. Auch das Maximum an sich trifft man bei kleineren Werten an. Dies liegt daran, dass die Geburtenrate im Bereich $0 \leq t \leq \tau$ sowohl für $b = 1/2$ als auch $b = 1$ kleiner ist, als für $b \rightarrow \infty$, wie man den Abbildungen 1.2(a) bzw. 1.2(c) entnehmen kann.

2 Zeitabhängige Prozesse mit Rückkopplung

Zeitabhängige Prozesse, die ein Gedächtnis zeigen, können nicht durch lokale Gleichungen, also Gleichungen, die nur den momentanen Zustand des Systems enthalten, vollständig beschrieben werden. Solche Prozesse, die Zustände aus der Vergangenheit berücksichtigen, heißen **nicht-Markovsche** Prozesse. In den Arbeiten [47–51] wurden Modelle vorgestellt, die solche Rückkopplungen und damit Gedächtnis enthalten. Dabei wurde nicht von ersten Prinzipien ausgegangen, sondern es sind rein phänomenologische Ansätze, die zur Erweiterung bekannter Populationsmodellen bzw. Ratengleichungen führten, wie sie im vorangegangenen Abschnitt vorgestellt wurden. Diese Modelle sind Ausgangspunkt der Untersuchungen dieser Arbeit zu zeitabhängigen Prozessen mit Gedächtnis und sollen deshalb hier vorgestellt werden.

Die Anwendung solcher Modelle beschränkt sich dabei bei weitem nicht nur auf die Populationsdynamik. Konzepte und Methoden aus der statistischen Physik werden auch in Bereichen, wie z. B. in der biologische Evolution [42], der Politik [52] bzw. zur Beschreibung von Finanzmärkten [53–56], von komplexen Systemen vom Herzschlag bis zum Wetter [57], der medizinischen Versorgung [58] bis zur Ökologie [59] verwendet, um die grundlegenden Prozesse zu erfassen und zu beschreiben. Ähnlich zur statistischen Physik bestehen die erwähnten Systeme aus einer großen Anzahl miteinander wechselwirkenden Einheiten. So sind z. B. individuelle Agenten, die Finanztransaktionen durchführen, denkende Einheiten, deren jeweiligen Wechselwirkungen im Detail nicht bestimmt werden können. Komplexe Systeme im ökonomischen Zusammenhang unterscheiden sich in dieser Hinsicht von denen in der Physik untersuchten Systemen. Nichtsdestotrotz entwickeln sich Finanzdaten nach Gesetzen und Methoden, die ebenfalls in der statistischen Physik von Relevanz sind. Einige Zeitreihen finanzieller Daten lassen sich via Zufallsprozess, z. B. der Brownschen Bewegung, beschreiben [60]. Ein Grund, warum man versucht Finanzsysteme mit Methoden, die eigentlich für physikalische Systeme entwickelt wurden, zu beschreiben, ist die Herausforderung, die Dynamik stark fluktuierender Systeme mit einer großen Anzahl wechselwirkender Elemente zu verstehen [61, 62]. Dabei werden durchaus auch einfache Modelle diskutiert, deren Grundlage direkt in Marktszenarien liegen und deren Dynamik, die von generellen Interesse sind, auf mikroskopischer Ebene untersucht werden. Einen anderen Ansatz findet man in [63], in dem direkt die Dynamik des Geldes modelliert wird, wobei die dort auftretenden Evolutionsgleichungen komplett anders im Vergleich zu denen in dieser Arbeit untersuchten sind. Die Bücher von Banks und Murray [40, 41] bieten einen breiten Querschnitt an Evolutionsgleichungen für die verschiedensten Anwendungsgebiete und Anwendungen. Dort werden auch wesentliche Lösungsmethoden anschaulich präsentiert.

Was haben die Evolutionsgleichungen, die im obigen Kontext und in dieser Arbeit verwendet werden gemeinsam? Sie sollen die zeitliche Änderung einer physikalisch messbaren Größe beschreiben und haben die Form von Ratengleichungen, bei denen die Änderung durch Gewinn- und Verlustterme erfasst wird. In der Populationsdynamik wären solche Gewinn- bzw. Verlustterme, die Geburten- bzw. Sterberaten, die in einfachen Modellen genügen, um

die zeitliche Entwicklung der Anzahl an Mitgliedern der Population zu berechnen, siehe dazu Abschnitt 1.3 bzw. [7, 12, 40–42, 56, 64, 65]. Neben der Populationsdynamik finden solche Ratengleichungen Anwendung in der Reaktionskinetik, d. h. zur Beschreibung chemischer Reaktionen. In diesem Fall ist die relevante physikalische Variable die Teilchenzahl einer chemischen Spezies $N(t)$ bzw. die Konzentration $p(t) = N(t)/V$. Im Folgenden sei die relevante, zu untersuchende Größe mit $p(t)$ bezeichnet. Je nach Anwendungsgebiet entspricht das dann entweder der Konzentration der Mitglieder einer Population oder einer chemischen Substanz [64, 66–69]. In der Mehrzahl der Modelle wird die Änderung als instantan angenommen. Die beschreibenden Gleichungen sind zeitlokal, d. h. die zeitliche Änderung $\partial_t p(t)$ ist gleich Gewinn- bzw. Verlusttermen zum **gleichen** Zeitpunkt t , wobei diese Terme i. Allg. eine Funktion f von $p(t)$ sind ($f = f[p(t)]$). Prinzipiell ist dies aber nur eine Näherung zu Prozessen, die mit Transport verbunden sind. Die Änderung einer Größe kann als Response auf eine treibende Kraft oder einem Konzentrationsgradienten erfolgen, welche die Änderung verursachen. Diese Antwort muss nicht immer instantan erfolgen, im Gegenteil, im Einzelfall ist sie zeitverzögert. In den meisten Fällen ist die dieser Zeitverzögerung entsprechende Skala im Vergleich zu den andere Zeitskalen, die die Dynamik des Gesamtsystems ausmachen, vernachlässigbar. Solche Zeitskalen sind z. B. die Reaktionszeit bzw. Transportzeit. Prinzipiell müsste die Gültigkeit der Näherung, die auch *Markovsche Näherung* genannt wird, dann überprüft werden.

2.1 Kumulative Rückkopplung

In diesem Abschnitt wird ein verallgemeinertes Lotka-Volterra-Modell vorgestellt, bei dem zu den bekannten Termen (siehe Abschnitt 1.3 bzw. [13–17, 46, 70]) ein kumulativer Rückkopplungsterm hinzugefügt wurde, sodass die Evolutionsgleichung durch folgende Form

$$\frac{\partial p(t)}{\partial t} = r p(t) - u p^2(t) - \lambda p(t) \int_0^t p(\xi) d\xi \quad (2.1)$$

dargestellt werden kann. Dieses Modell wurde in [71] und [72]¹ vorgestellt, hauptsächlich um mathematisch methodische Ideen zur Approximation und numerische Lösungen zu illustrieren. Eine geschlossene (explizite) Lösung dieser Gleichung (2.1) ist nicht möglich. Dies ist sicherlich auch ein Grund, warum in vielen Modellierungen Rückkopplungs- bzw. Gedächtniseffekten nicht häufig verwendet werden, auch wenn diese potenziell sinnvoll wären. Das liegt daran, dass die Komplexität im Vergleich zu lokalen Evolutionsgleichungen durch die Hinzunahme der Rückkopplungsterme ansteigt. So wird für $\lambda \neq 0$ aus der wohlbekanntem logistischen Gleichung ($\lambda = 0$), welche eine Differenzialgleichung ist, für die ein umfassendes Repertoire an Lösungsmöglichkeiten besteht, eine Integro-Differenzialgleichung. Die ersten beiden Terme auf der rechten Seite sind lokal und die aus der logistischen Gleichung bzw. dem Pearl-Verhulst-Modell bekannten Terme (siehe Gleichung (1.4) und in den oben genannten Literaturstellen). Der erste lineare Term ist ein Wachstumsterm, der mit der Geburtenrate $r > 0$ gewichtet wird, welche eine inverse Zeitskala repräsentiert. In der Anfangsphase der Entwicklung einer Population vieler Systeme genügt dieser lineare Term, der auf ein exponentielles Anwachsen der Anzahl der Populationsmitglieder hinausläuft. Dieses exponentielle Verhalten führt natürlich zu einem unbeschränkten Wachstum der Population oder der zu

¹ Ein Reprint dieser Arbeit findet man in [73], in der auch eine umfassende Liste weiterführender und ergänzender Literatur aufgelistet ist.

beschreibenden relevanten Größe. Deshalb wurde das *Malthus-Gesetz* [13], durch den zweiten Term in Gleichung (1.4) bzw. (2.1) erweitert. Der quadratische Term, der mit der Rate $u > 0$ gewichtet wird, sorgt dafür, dass das Wachstum beschränkt bleibt und für große Zeiten die Population bzw. Konzentration in einen stationären Wert mündet:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(t) = p_s \quad .$$

Manchmal dient dieser stationäre Wert (Fixpunkt, Grenzwert) auch als zweiter Parameter im Pearl-Verhulst-Modell und wird im Kontext der Populationsdynamik tragende Kapazität K genannt, weil sie die maximale Zahl der das System aufnehmenden Mitglieder der Spezies in einem vorgegebenen Reservoir markiert.

Der dritte Term $-p(t) \int_0^t p(\xi) d\xi$, der die Änderung der relevanten Größe im Modell (2.1) bestimmt und der die Verallgemeinerung bzw. Neuerung ausmacht, liefert ein erstes Beispiel für rückgekoppelte Differenzial- bzw. Evolutionsgleichungen. Mit der Zeitintegration über die relevante Variable $p(t)$ über den gesamten Zeitbereich $t = 0$ (o. B. d. A. dem Beginn des Experiments) bis zur momentanen Zeit t wird die gesamte Geschichte der relevanten Größe erfasst. Die momentane zeitliche Änderung wird durch die gesamte Vergangenheit der Größe bestimmt, deshalb wird diese Art von Gedächtnis **kumulativ** genannt. Alle Änderungen in der Vergangenheit, wie etwa Mutationen in der Population, Klimaänderungen, die zu Wüstenbildung und Überdüngung führen, haben einen Einfluss auf die Geburten- und Sterberate. Genauso können falsche Investitionen oder fehlgeschlagene Spekulationen in kumulativer Weise dazu beitragen, dass der derzeitig zur Verfügung stehende Geldbetrag verringert wird.

Die Sensitivität dieses Termes auf die Evolution wird durch die Rate λ gesteuert. Wie schon in Abschnitt 1.3 beschrieben, ist für $\lambda = 0$ das Modell (2.1), das dann äquivalent zu Gleichung (1.4) ist, exakt lösbar. Der Langzeitgrenzwert p_s dieses Falles ist der Quotient aus den beiden in Gleichung (2.1) verbleibenden Raten r/u . Bei $\lambda \neq 0$ ändert sich dieses Langzeitverhalten. In [47, 48] wird das Modell (2.1) unter physikalischem Gesichtspunkt auch im Zusammenhang nicht-Markovscher Evolutionsgleichungen untersucht und zusätzlich dazu der Fall $\lambda < 0$ betrachtet, der in [71–73] ausgespart blieb. Dabei stehen der lokale Teil und der Gedächtnisterm gerade bei diesem Fall in Konkurrenz zueinander. Die vier Parameter, r die Geburtenrate (mit der Einheit $1/s$), u die Sterberate (mit der Einheit $1/[p]s$), λ die Stärke der Rückkopplung (mit der Einheit $1/[p]s^2$) und die Anfangsbedingung p_0 (mit der Einheit $[p]$), die allesamt als konstant über den gesamten Zeitraum angenommen werden, bestimmen das Verhalten der relevanten Größe $p(t)$. Durch Skalierung der Zeit t und der relevanten Größe $p(t)$ kann die Anzahl der das Verhalten bestimmenden Parameter auf zwei reduziert werden. So sind mögliche Zeitskalen $1/r$ und u/λ , während $p(t)$ mit $p_s = r/u$, λ/u^2 bzw. p_0 skaliert werden kann. In [72, 73] wurden diese Skalierungen

$$p_1(t_1) = \frac{u}{r} p\left(\frac{t_1}{r}\right), p_2(t_2) = \frac{u}{r} p\left(\frac{u}{\lambda} t_2\right), p_3(t_3) = \frac{\lambda}{r^2} p\left(\frac{t_3}{r}\right) \quad \text{bzw.} \quad p_4(t_4) = \frac{u^2}{\lambda} p\left(\frac{u}{\lambda} t_4\right)$$

verwendet. Man verifiziert leicht, dass für die zweite der oberen Skalierungen, die dimensionslose Gleichung

$$\varkappa \frac{\partial p_2(t_2)}{\partial t_2} = p_2(t_2) - p_2^2(t_2) - p_2(t_2) \int_0^{t_2} p_2(\xi) d\xi \quad \text{mit} \quad \varkappa = \frac{\lambda}{r u} \quad (2.2)$$

folgt, wobei \varkappa ein dimensionsloser Parameter ist, der eine Kombination aus allen drei Raten ist. Für die anderen drei Skalierungsmöglichkeiten steht dieser Parameter bzw. sein inverser

Wert jeweils als Vorfaktor der drei Terme auf der rechten Seite der Gleichung (2.2)¹. Die Grenzfälle $\varkappa \gg 1$ bzw. $\varkappa \ll 1$ dienen zur exakten Berechnung von Näherungslösungen, die im Detail in [72, 73] diskutiert und analysiert werden. Dabei stellen diese Näherungslösungen eine Grundlage zum Test numerischer Verfahren zur direkten Berechnung der Lösungen der Integro-Differenzialgleichung (2.1) dar (siehe [71]). Aus der formalen Lösung der Gleichung (2.2)

$$p_2(t_2) = p_{20} \exp \left\{ \frac{1}{\varkappa} \int_0^{t_2} \left[1 - p_2(\tau) - \int_0^\tau p_2(\xi) d\xi \right] d\tau \right\} \quad (2.3)$$

lässt sich sofort feststellen, dass, wenn $p_{20} > 0$ gilt, auch $p_2(t_2) \geq 0$ für alle Zeiten $t_2 \geq 0$. Diese Feststellung ist gerade für die Anwendung in der Populationsdynamik von Wichtigkeit, da dort die Anzahl der Mitglieder einer Population per se positiv bzw. Null ist.

Eine weitere Möglichkeit, das Modell zu analysieren und dessen Eigenschaften festzustellen, besteht darin, folgende Größe

$$R(t) = |\lambda| \int_0^t p(\xi) d\xi \quad (2.4)$$

einzuführen. Diese neue Größe ermöglicht es, Gleichung (2.1) mit

$$\begin{aligned} \partial_t p(t) &= p(t) [r - u p(t) \mp R(t)] \\ \partial_t R(t) &= |\lambda| p(t) \quad , \end{aligned} \quad (2.5)$$

in einer Art Phasenraumbeschreibung zu betrachten, wobei das obere Vorzeichen in der ersten Gleichung $\lambda > 0$ entspricht. Die beiden Ansätze (2.1) und (2.5) sind äquivalent. Das System (2.5) besteht aus zwei Gleichungen für die Größen $p(t)$ und $R(t)$, wobei letztere über die Beziehung (2.4) natürlich von der relevanten Größe $p(t)$ abhängt und beide Größe somit nicht unabhängig voneinander sind. $R(t)$ kann als eine über den Zeitraum der Messung akkumulierte Dichte betrachtet werden. Vorteil des Systems ist, dass beide Gleichungen lokal sind und somit bekannte Methoden aus der Behandlung gewöhnlicher Differenzialgleichungen [5] angewendet werden können. Auch besteht die Möglichkeit, aus der Betrachtung dieses Systems, Rückschlüsse über das Verhalten der Lösung zu erlangen, ohne diese explizit zu lösen [71]. So kann man eine Lösung $p(R)$ in der folgenden Art

$$p(R) = \left(p_0 - p_s \mp \frac{|\lambda|}{u^2} \right) \exp \left(-\frac{u}{|\lambda|} R \right) + \left(p_s \pm \frac{|\lambda|}{u^2} \mp \frac{R}{u} \right) \quad (2.6)$$

aufstellen. Für das System relevante Trajektorien gehen von der positive p -Achse aus, d. h. $(R, p) = (0, p_0)$ mit $p_0 > 0$. Wie in Gleichung (2.3) gezeigt worden ist, gilt dann $p(t) > 0$ für alle $t > 0$. Mit der Beziehung (2.4) folgt, dass $R(t)$ monoton steigt und $R(t) > 0$ für alle $t > 0$, d. h. die Trajektorien liegen im 1. Quadranten des Phasenraums. Aus dem System (2.5) kann man ablesen, dass $p(t)$ für die Punkte der Nullisokline $\mathcal{I} : r - u p(t) \mp R(t) = 0$ stationär ist, also $\partial_t p(t) \equiv 0$ gilt. Für Zustände (R, p) unterhalb von \mathcal{I} gilt $\partial_t p(t) > 0$ und somit wächst $p(t)$. Dagegen fällt $p(t)$, wenn die Zustände (R, p) oberhalb bzw. rechts von \mathcal{I} liegen, weil dort $\partial_t p(t) < 0$ gilt. Ist also $p_0 < 1$, so wächst $p(t)$ bis die Linie \mathcal{I} erreicht ist, danach fällt $p(t)$ monoton, wenn t größer wird, d. h. in diesem Fall hat $p(t)$ sein Maximum auf \mathcal{I} . Sollte

¹ bei der Skalierung $p_1(t_1)$ steht \varkappa vor dem kumulativen Integralterm, bei $p_3(t_3)$ steht \varkappa^{-1} vor dem quadratischen Term und bei $p_4(t_4)$ steht \varkappa^{-1} vor dem linearen Term

der Startwert $p_0 \geq 1$ sein, so nimmt $p(t)$ für wachsende t ab, womit sofort klar ist, dass p_0 in diesem Fall Maximum ist. Insgesamt kann dann geschlussfolgert werden, dass $p(t)$ nach oben durch sein endliches Maximum beschränkt ist und nach unten durch Null. Mithilfe der Beziehung (2.6) folgt daraus, dass auch $R(t)$ beschränkt ist, also es gilt:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} R(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} |\lambda| \int_0^t p(\xi) d\xi = R_\infty < \infty \quad .$$

Für Startwerte $p_0 \leq 1$ liegt das Maximum p_m von $p(t)$ auf \mathcal{I} . Der Wert von $p_m \equiv p(t_e)$ kann unter Verwendung von (2.6) zu

$$p_m = p_s - \frac{\lambda}{u^2} \ln \left(1 + \varkappa^{-1} - \frac{u^2}{\lambda} p_0 \right) \quad \text{und} \quad R_e = \frac{|\lambda|}{u} \ln \left(1 + \varkappa^{-1} - \frac{u^2}{\lambda} p_0 \right) \quad (2.7)$$

berechnet werden, wobei $R_e \equiv R(t_e)$ der Wert von $R(t)$ (siehe Gl. (2.4)) an der Extremstelle t_e ist. Eine grafische Darstellung des $R-p$ -Phasenraums mit dem Richtungsfeld des Systems (2.5) ist in der Abbildung 2.1(a) dargestellt. Der Wert für $\varkappa \equiv \lambda/ru$ wurde auf $1/3$ festgelegt, wobei dabei r, u und λ als positiv angenommen wurden. In dieser Figur sind auch die Trajektorien $p(R)$ aus der Beziehung (2.6) aufgetragen. Die numerische Berechnung erfolgte durch das klassische Vorwärts-Euler-Verfahren. Die feste Schrittweite wurde zu $\Delta t = 0,05$ gewählt und die zu verschiedenen Startwerten p_0 gehörenden Trajektorien in das Richtungsfeld eingezeichnet, um das oben beschriebene Verhalten zu illustrieren. Neben den Trajektorien findet man dort auch die Nullisokline \mathcal{I} , die im Phasendiagramm durch die Linie, die von $(R, p) = (1, 0)$ nach $(R, p) = (0, 1)$ läuft, gekennzeichnet ist. Sie markiert die Maxima von $p(t)$ für $p_0 \leq 1$.

2.1.1 Der Fall $u = 0$

Ähnlich wie für $\lambda = 0$ lässt sich der Fall, bei welchem der Parameter u in Gleichung (2.1) verschwindet ($u = 0$), exakt berechnen und man folgert

$$p(t) = p_0 \frac{(1+A)^2 e^{t/\tau}}{(1+A e^{t/\tau})^2} \quad \text{mit} \quad \tau(r, \lambda, p_0) = \frac{1}{\sqrt{r^2 + 2\lambda p_0}}, \quad A(r, \tau) = \frac{1 - r\tau}{1 + r\tau} \quad . \quad (2.8)$$

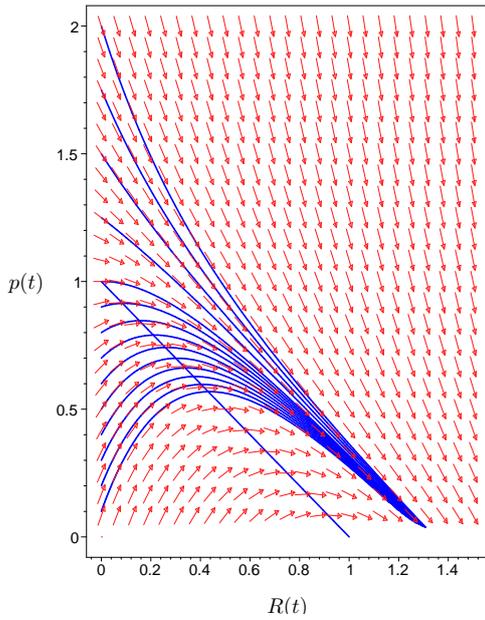
Beachtet sei, dass man ein ähnliches Ergebnis auch für einen allgemeineren Kern der Form $R(t) = |\lambda| \int_0^t p^\mu(\xi) d\xi$ mit einem Exponenten $\mu \geq 1$ erhalten kann:

$$p(t) = p_0 \frac{(1+A)^{2/\mu} e^{t/\mu\tau}}{(1+A e^{t/\tau})^{2/\mu}} \quad ,$$

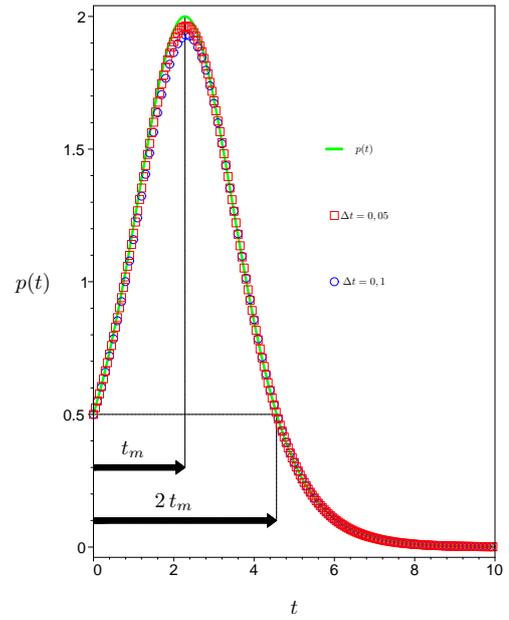
wobei die Parameter A und τ dann aber bezüglich des Exponenten μ modifiziert sind. Eine Eigenschaft rückgekoppelter Systeme, die aus der vereinfachten Gleichung (2.1) abgelesen werden kann, ist, dass die Zeitskala $\tau = \tau(r, \lambda, p_0)$ neben den einzelnen Raten auch den Startwert enthält. Diese Kopplung wird in den nun zu diskutierenden zwei Fällen offensichtlicher, wobei die Fälle $r\tau > 1$ und $r\tau < 1$ unterschieden werden.

Für $r\tau < 1$ ist der Parameter A , siehe Gleichung (2.8), positiv. Dieser Fall tritt ein, wenn $\lambda p_0 > 0$ gilt. Eine solche Realisierung sei in Abbildung 2.1(b) gezeigt. In dieser Abbildung ist sowohl die analytische Lösung (2.8) als auch die mit expliziter Euler-Methode¹ [74] für

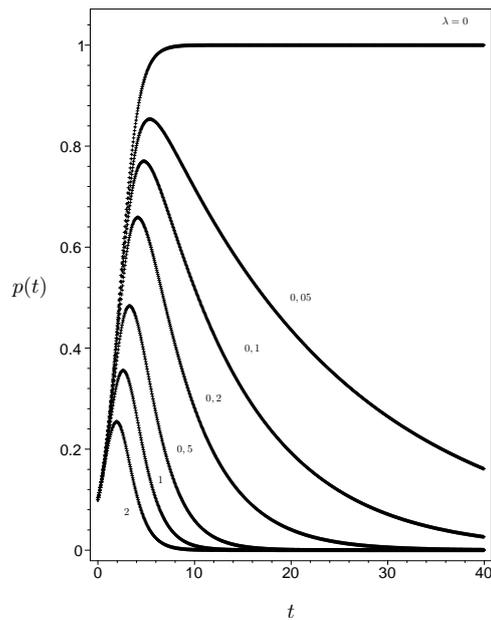
¹ gepaart mit Rechteckregel für die numerische Integration



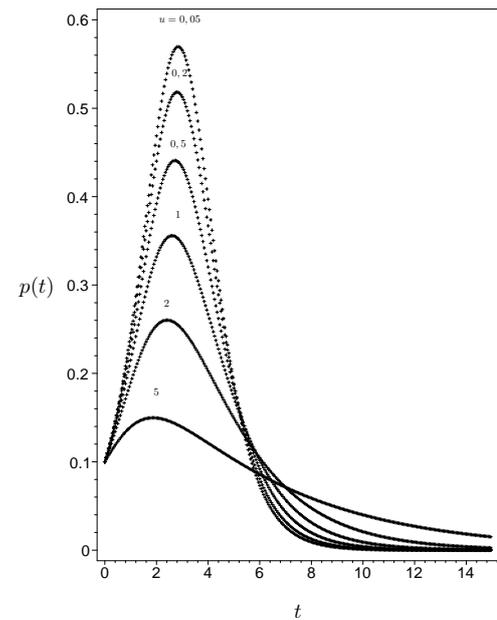
(a) Phasenraumportrait des Systems (2.5) im $p - R$ -Raum, Richtungsfeld für $\varkappa = 1/3$ und Separatritzen (2.6) für verschiedene Startwerte $p_0 = 0, 1 \dots 1$ mit $\Delta p_0 = 0, 1$ und $p_0 = 1, 25; 1, 5; 1, 75; 2$



(b) Numerische Lösung der Gleichung (2.1) für die Schrittweiten $\Delta t = 0,05$ und $\Delta t = 0,1$ im Vergleich zur analytischen Lösung (2.8) für den Spezialfall $u = 0$ mit $r = 1, \lambda = 1/3$ und $p_0 = 1/2$



(c) Numerische Lösung der Gleichung (2.1) mit fixierten Parametern $r = 1, u = 1$ und variablen λ



(d) Numerische Lösung der Gleichung (2.1) mit fixierten Parametern $r = 1, \lambda = 1$ und variablen u

Abbildung 2.1: Illustration zur Lösung der mit einem kumulativen Gedächtnis erweiterten Pearl-Verhulst-Gleichung. Phasenraumportrait des zu dieser Gleichung korrespondierenden Systems (2.5) mit Richtungsfeld und speziellen Trajektorien für verschiedene Startwerte, numerische Lösungen der Gleichung (2.1) im Vergleich zu Spezialfällen, sowie Variation der Parameter λ, u bzw. der dimensionslosen Größe $\varkappa = \lambda/r u$

zwei Schrittweiten $\Delta t = 0,05$ und $\Delta t = 0,1$ berechnete Lösung aufgetragen¹, um diese zu

¹ Hier wie auch im Folgenden werde eine der möglichen dimensionslosen Varianten von (2.1) angenommen,

vergleichen bzw. die Qualität der Numerik abzuschätzen. Ähnlich wie im logistischen Fall ($\lambda = 0$) erfolgt ein Anstieg für Startwerte $p_0 < 1$. Da das kumulative Gedächtnis durch die unterschiedlichen Vorzeichen in Konkurrenz zum linearen Wachstumsterm steht, wird für $t \rightarrow \infty$ kein nichttrivialer stationärer Wert erreicht, sondern die Lösung fällt bis auf Null ab. Nachdem ein Maximum zur Zeit

$$t_m = \frac{1}{\sqrt{r^2 + 2\lambda p_0}} \ln \left(\frac{\sqrt{r^2 + 2\lambda p_0} + r}{\sqrt{r^2 + 2\lambda p_0} - r} \right) = \tau \ln \left(\frac{1 + r\tau}{1 - r\tau} \right) = -\tau \ln(A)$$

durchlaufen wurde, wobei zur Zeit $2t_m$ der Startwert p_0 wieder angenommen wird, verschwindet $p(t)$ für große Zeiten. Dies spiegelt den toxischen Effekt des Gedächtnisses (negative Rückkopplung) wider. Die Kurve $p(t)$ zeigt also im Spezialfall $u = 0$ eine Spiegelsymmetrie zur Achse $t = t_m$, wenn man sie sich für negative Zeiten fortgesetzt vorstellt. Das Maximum hat einen Wert von $p(t_m) = p_m = r^2/2\lambda + p_0$. Die numerischen Ergebnisse stimmen selbst für die relativ große Schrittweite $\Delta t = 0,1$ gut mit der analytischen Lösung (2.8) überein, wie man Abbildung 2.1(b) entnehmen kann. Die größten Differenzen gibt es im Bereich des Maximums.

Ist der zweite Fall $r\tau > 1$ realisiert, der mit $\lambda p_0 < 0$ gleichbedeutend ist, so ändert sich das Verhalten des Systems drastisch. Das System zeigt dann ein singuläres Verhalten nach der endlichen Zeit $t_s \equiv t_m$, d. h. nach dieser endlichen Zeit endet die zeitliche Entwicklung in einem Crash, wenn man voraussetzt, dass der Startwert p_0 positiv ist. Während für $\lambda > 0$ ungünstige äußere Bedingungen vorliegen, die zu einer Auslöschung der relevanten Größe $p(t)$ führen, gilt für den umgekehrten Fall $\lambda < 0$, der gleichbedeutend mit einer positiven Rückkopplung ist, dass die Evolution in einer Singularität endet. Die Zeit, an welcher die Singularität auftritt, kann alternativ aus dem System (2.5) errechnet werden:

$$t_s = \frac{1}{|\lambda|} \int_0^\infty \frac{1}{p(\xi)} \equiv t_m \quad .$$

Ebenso lassen sich der kritische Wert und die Trajektorien im Phasenraum

$$p(R) = p_0 + \frac{r}{|\lambda|} R \mp \frac{1}{2|\lambda|} R^2$$

als Grenzfall $u \rightarrow 0$ von Gleichung (2.6) oder direkt aus dem System (2.5) verifizieren, welche in diesem Fall eine Parabel ist.

2.1.2 Zusätzlicher Verlustterm - Der Fall $u \neq 0$

Das allgemeine Modell (2.1) enthält neben dem linearen Wachstumsterm und dem kumulativen Gedächtnissterm noch einen zusätzlichen (quadratischen) Verlustterm, der das Verhalten im Vergleich zum im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Fall $u = 0$ ändert. In der Abbildung 2.1(a) sind alle drei Parameter r, u und λ positiv. Ähnlich wie für den Fall $u = 0$, muss auch in diesem allgemeinen Fall unterschieden werden, ob λ positiv oder negativ ist. Wenn λ negativ ist, dann konkurrieren beide nichtlinearen Terme miteinander. Ist dagegen $\lambda > 0$, wie auch in Abb. 2.1(a), hat die Trajektorie im Phasenraum ein Maximum (entweder am Startwert oder auf \mathcal{I} , siehe Gl. (2.7)), welches immer positiv ist. Das Maximum hat einen Wert, der kleiner ist als der stationäre Wert p_s ($\lambda = 0$), d. h. es gilt $p_0 \leq p_m < p_s$.

sodass in den Abbildungen und der Beschreibung auf Einheiten verzichtet wird.

Die Abhängigkeit bzw. der Einfluss des nichtlinearen Verlustterms $-u p^2(t)$ wird in der Abbildung 2.1(d) dargestellt. Der Parameter u ändert das generelle Verhalten nicht. Es ist identisch zum Fall $u = 0$. In der Abbildung 2.1(d) ist die Variation des Parameters u aufgetragen. Dort sind r und λ positiv gewählt und der Startwert $p_0 = 0,1$, sodass zunächst $p(t)$ ansteigt bis zum Erreichen eines Maximums, dann abfällt und für große Zeiten verschwindet. Nichtsdestotrotz hat der quadratische Term, der durch den Parameter u gesteuert wird, einen Einfluss auf Details der einzelnen Kurven. So hängen die Höhe des Maximums und die Zeit, nach dem dieses erreicht wird, von der Größe u ab. Je größer u ist, desto kleiner wird das Maximum, da mit positivem u ein zusätzlicher Verlust verbunden ist. Die numerischen Ergebnisse aus Abbildung 2.1(d) sind in Übereinstimmung mit den aus der Phasenraumanalyse gefundenen Ergebnissen, also $p(R_e) < p_m$. Für kleine u kann Gleichung (2.6) zu

$$p(R_e) = p_m - \frac{u r}{\lambda} \left[p_0 + \frac{r^2}{3 \lambda} \right] + \mathcal{O}(u^2) = p_m - \varkappa^{-1} \left[p_0 + \frac{r^2}{3 \lambda} \right] + \mathcal{O}(u^2)$$

entwickelt werden. Weiterhin wird das Maximum bei steigendem u zu früheren Zeiten t_m angenommen, d. h. es gilt $t_m(u) < t_m(u = 0)$. Die Symmetrie bezüglich der Zeitachse t_m , die im Fall $u = 0$ auftritt, wird durch den quadratischen Term gebrochen. Die Zeit ab dem Maximum bis zum erneuten Erreichen des Startwertes p_0 ist größer als t_m . Je größer u (je kleiner \varkappa), desto größer wird der Unterschied zwischen diesen beiden Zeitintervallen. Dies wird in der Abbildung 2.1(d) verdeutlicht, in der der Parameter u bei konstanten anderen Parametern variiert wird. Während bei $u = 0,05$ kaum eine Abweichung zu beobachten ist, wird diese für $u = 5$ mehr als deutlich. Hier erkennt man auch, dass der stete Abfall nach $p(t) \rightarrow 0$ für große Zeiten mit steigendem u bzw. kleiner werdendem \varkappa verlangsamt wird.

Wie beeinflusst nun das kumulative Gedächtnis die zeitliche Entwicklung des Systems? Die Stärke des Gedächtnisses wird repräsentiert durch die Größe des Parameters λ . Schon ein beliebiges (infinitesimales) $\lambda > 0$ führt dazu, dass kein positiver stationärer Wert erreicht wird, sondern $p(t \rightarrow \infty) = 0$ gilt. In Abbildung 2.1(c) sei die Variation von λ aufgetragen, wobei die anderen Systemparameter erneut festgehalten wurden. Eine Vergrößerung von λ bedeutet eine Vergrößerung von \varkappa , weil beide direkt proportional zueinander sind, deshalb ist die oben erwähnte Diskrepanz zwischen der Zeit zum Erreichen des Maximums t_m und der Zeit zum erneuten Erreichen des Startwertes von diesem Maximum gerade bei kleinen Werten von λ offensichtlich, während bei steigendem λ die symmetrische Form der Kurve $p(t)$ des Falls $u = 0$ immer besser erreicht wird. Bei steigendem $\lambda > 0$ ist ebenfalls zu beobachten, dass zum einen t_m immer kleiner wird, also das Maximum immer früher erreicht wird und dass dieses immer kleiner wird, d. h. der toxische Effekt des kumulativen Gedächtnisses wird mit steigendem λ dominant.

Bisher wurde der Fall der negativen Rückkopplung $\lambda < 0$ für das Modell (2.1) weder in [71] noch in [72, 73] betrachtet. In der Diskussion zum Fall $u = 0$ wurde schon festgestellt, dass für $\lambda < 0$ eine Singularität nach einer endlichen Zeit auftritt. Dies erinnert an die Resonanzkatastrophe für kleine Schwingungen. Wie im Fall der Resonanzkatastrophe kann diese verhindert werden, in dem man einen Reibungsterm einbezieht. Diese Rolle wird im Modell (2.1) durch den Term $-u p^2(t)$ eingenommen. Diese Analogie wird ebenfalls deutlich, wenn man die zu Gleichung (2.1) bzw. dem System (2.5) äquivalente Differenzialgleichung zweiter Ordnung

$$\frac{d^2 w}{dt^2} + e^w \left[u \frac{dw}{dt} + \lambda \right] = 0 \tag{2.9}$$

betrachtet, wobei die Substitution $w(t) = \ln p(t)$ benutzt wurde. In Analogie zu dem mechanischen Beispiel der Schwingungen kann für die Gleichung (2.9) ein erstes Integral eingeführt

werden:

$$E = \frac{1}{2} \left(\frac{\dot{p}}{p} \right)^2 \pm |\lambda| p = \frac{1}{2} \dot{w}^2 + \lambda e^w \quad \text{mit} \quad w(t) = \ln p(t) \quad ,$$

wobei E einer Energie entspricht, für deren zeitlichen Änderung folgende Relation gilt

$$\frac{dE}{dt} = -F \quad \text{mit} \quad F = u \frac{\dot{p}^2}{p} \quad .$$

Der zusätzliche quadratische Verlustterm spielt hier die Rolle eines Dissipationsterms.

Nun soll das Verhalten für den Fall $\lambda < 0$ und $u \neq 0$ weiter diskutiert werden. Tritt dieser Fall auf, verschiebt sich der Zeitpunkt der Singularität $t_s \equiv t_m$ ins Unendliche. Deshalb ist der Parameter u von großer Relevanz im Fall $\lambda < 0$, weil für dieses Vorzeichen von λ der quadratische Term der einzige Verlustterm ist. Die Lösung $p(t)$ ist dennoch unbeschränkt und es gilt $p(t) \rightarrow \infty$ für $t \rightarrow \infty$, wobei asymptotisch $p(t) \propto \exp(|\lambda|/u)$ beobachtet wird. Diese asymptotische Lösung lässt sich auch schon aus der Gleichung (2.9) ablesen, wo offensichtlich $\dot{w} = -\lambda/u$ eine Lösung liefert.

Unter dem Einfluss des kumulativen Gedächtnisses ändert sich das Verhalten des Systems total. Bei dem Modell (2.1) handelt es sich um eine Art „Spielmodell“, welches nur einen Freiheitsgrad und keine räumliche Variation enthält. Nichtsdestotrotz treffen im Modell jedoch Eigenschaften wie die Nichtlinearität und Rückkopplung in Form eines vergangenheitsabhängigen, kumulativen Terms aufeinander, was in ähnlicher Art und Weise auch in komplexeren Modellen vorkommen kann.

Ein Beispiel für ein solches Modell bzw. eine Klasse solcher Modelle ist mit der Ausbreitung von Epidemien gegeben, die auf einem Gitter simuliert werden. In [75, 76] werden genau solche Modelle, die die Ausbreitung von Epidemien durch *gerichtete Perkolation* und deren Verallgemeinerung durch Einbeziehen einer Immunisierung in den Gesamtprozess beschreiben, vorgestellt. Die gerichtete Gitterplatzperkolation¹ findet auf einem Gitter mit den Gitterpunkten (\vec{r}, t) statt, wobei t eine ganzzahlige Zeitkoordinate ist. Zum Gitterplatz (\vec{r}, t) besteht eine Verbindung (Bonds genannt) zu einer bestimmten Anzahl von Vorgängergitterpunkte $(\vec{r}', t - 1)$. Vorgegeben wird eine Quelle an Gitterplätzen zum Zeitpunkt $t = 0$. Es besteht mit der Wahrscheinlichkeit p eine Verbindung zwischen dieser Quelle und dem Gitterpunkt (\vec{r}, t) , wenn mindestens einer seiner Vorgänger $(\vec{r}', t - 1)$ mit der Quelle verbunden ist, ansonsten ist er nicht verbunden. Dies definiert einen Markov-Prozess. Für diese Wahrscheinlichkeit existiert ein kritischer Wert p_c , wofür gilt: Wenn $p < p_c$, dann nimmt die Anzahl der mit der Quelle verbundenen Plätze exponentiell ab für $t \rightarrow \infty$, während für $p > p_c$ die Anzahl wie t^d wächst, wobei d die Dimension ist. Nahe des kritischen Wertes p_c wird das Verhalten auf großen Skalen durch universelle kritische Exponenten beschrieben. Die gerichtete Perkolation dient als eine Möglichkeit, die Ausbreitung von Epidemien zu simulieren. Infizierte Plätze sind dann solche, die mit der Quelle verbunden sind. Mit der Wahrscheinlichkeit p überträgt ein infizierter Zustand (\vec{r}, t) zum Zeitpunkt $t + 1$ die Infektion auf einen seiner Nachbarn. In diesem Modell erfolgt eine augenblickliche Erholung von der Infektion und es besteht auch die Möglichkeit, dass dieser Platz erneut infiziert wird. In [75, 76] wird das Modell leicht modifiziert, indem man eine Art Immunisierung der Plätze annimmt. Diese Verallgemeinerung des Modells führt dazu, dass die beschreibenden Gleichungen **nicht-Markovsch**, also nichtlokal bzw. gedächtnisbehaftet, werden. Diese nicht-Markovsche Eigenschaft tritt in [76] ebenfalls *kumulativ* in folgender Form auf:

$$\partial_t \phi(\vec{x}, t) = D \nabla^2 \phi(\vec{x}, t) - r \phi(\vec{x}, t) - u \phi^2(\vec{x}, t) - \lambda \phi(\vec{x}, t) e^{-w \int_0^t \phi(\vec{x}, t') dt'} + \xi(\vec{x}, t) \quad , \quad (2.10)$$

¹ *engl.* directed (site-) percolation, kurz DP

wobei mit ϕ die lokale Aktivität bezeichnet sei, die ein kontinuierliches Feld unter dem Wirkungsintegral ist und, welche in Verbindung mit der Besetzungswahrscheinlichkeit des Gitters steht und somit als eine vergrößerte Dichte der aktiven Gitterplätze dienen kann. Für das Rauschen $\xi(\vec{x}, t)$ wird angenommen, dass es sich um weißes Rauschen (Gaußsches Rauschen) mit den Eigenschaften $\langle \xi(\vec{x}, t) \rangle = 0$ und $\langle \xi(\vec{x}, t) \xi(\vec{x}', t') \rangle = u \delta^d(\vec{x} - \vec{x}') \delta(t - t')$ handelt. Die Gleichung (2.10) ist ein Beispiel für eine stochastische Reaktions-Diffusionsgleichung. Betrachtet man nun nur den Reaktionsterm der Gleichung (2.10) bzw. den deterministischen Anteil, wenn man räumliche Homogenität voraussetzt ($\phi(\vec{x}, t) \equiv p(t)$ und $\xi(\vec{x}, t) \equiv 0$), dann stellt man eine Analogie zwischen den Evolutionsgleichungen

$$\partial_t p(t) = r p(t) - \lambda p(t) e^{-w \int_0^t p(t') dt'} \iff \partial_t p(t) = \tilde{r} p(t) - \tilde{u} p^2(t) - \tilde{\lambda} p(t) \int_0^t p(t') dt'$$

fest, wenn man für die Parameter folgende Relationen $\tilde{r} \equiv r - \lambda + w p_0$, $\tilde{u} \equiv w$ und $\tilde{\lambda} \equiv -r w$ verwendet. Dies kann überprüft werden, wenn man die zu den Integro-Differenzialgleichungen korrespondierende gewöhnliche Differenzialgleichung höherer Ordnung berechnet und die Koeffizienten vergleicht. Somit können die Betrachtungen aus [47, 48], zumindest für den homogenen Fall mit [76] verglichen werden. Dazu modifiziere man Gleichung (2.1) derart:

$$\begin{aligned} \partial_t p(t) &= r p(t) - u p^2(t) - \lambda p(t) e^{-w \int_0^t p(t') dt'} \iff \\ \partial_t p(t) &= \tilde{r} p(t) - \tilde{u} p^2(t) - \tilde{\lambda} p(t) \int_0^t [p^2(t') - v p(t')] dt' \quad , \end{aligned}$$

dass man den zusätzlichen quadratischen Term aus (2.10) mit $\tilde{r} \equiv r - \lambda + w p_0$, $\tilde{u} \equiv u + w$, $\tilde{\lambda} \equiv w u$ und $v \equiv r/u$ erhält.

2.2 Gedächtnisgetriebenes Ginzburg-Landau-Modell

In diesem Unterabschnitt sollen die Ergebnisse, die man detailliert in [47, 49] findet, für ein weiteres Modell, das dem aus den vorangegangenen Abschnitt ähnelt, zusammengefasst werden. Auch hier ist das Anliegen, die generellen dynamischen Eigenschaften von Evolutionsgleichungen, wie Nichtlinearitäten, Bifurkation usw. beizubehalten, diese aber gezielt zu erweitern und zwar durch **verzögerte Rückkopplung**. Die Retardierungseffekte des hier vorgestellten Modells werden charakterisiert durch einen Gedächtniskern \mathcal{K} . Solch ein Gedächtniskern kann berechnet werden, wenn man dem bekannten Projektionsoperatorformalismus [19–21, 77] folgt. Auch verallgemeinerte Fokker-Planck-Gleichungen mit Gedächtnis [78] als eine Art von nichtlinearen Evolutionsgleichungen können als Beispiel dienen, wo solch ein Gedächtniskern auftritt. Die Form und die Relevanz des Gedächtnisterms wurde in [78] mit analytischen und in [30, 31] mit numerischen Methoden diskutiert. Die Verwendung von Gedächtnistermen in Evolutionsgleichung mithilfe des Projektionsoperatorformalismus' zeigt sich als bedeutend im Studium von Einfrierprozessen in Gläser [22, 79, 80]. In dem hier vorgestellten Modell erhält man nichttriviale analytische Ergebnisse, dadurch, dass der Gedächtniskern \mathcal{K} in selbstorganisierender Art und Weise von der Basisgröße $p(t)$ abhängt, d. h. der Kern zustandsabhängig ist. Genauer gesagt werde hier ein zeitabhängiges Ginzburg-Landau-Modell (GLM) untersucht. Dieses wird durch einen Gedächtnisterm erweitert, wobei die dabei auftretende Rückkopplung nichtlinear in der Basisgröße $p(t)$ ist. Dabei sind die Nichtlinearitäten, die dem GLM inhärent sind, und der zusätzliche Gedächtnisterm von gleicher Ordnung, sodass zwischen diesen eine Art „Wettbewerb“ stattfindet. Die Ergebnisse hängen davon ab, wie stark das Gedächtnis ist. Auch hier wird diese Stärke wieder über einen Parameter (λ) gesteuert. Zusammen mit dem Startwert p_0 , der ebenso die Ergebnisse bestimmt, wird das $p_0 - \lambda$ -Phasendiagramm diskutiert, das aufgrund der Rückkopplung im Vergleich zum nicht-rückgekoppelten Fall reichhaltiger ist. Die Basisgröße $p(t)$ stelle hier einen Ordnungsparameter dar, d. h. $p(t)$ kann durchaus auch negative Werte annehmen im Gegensatz zur Populationsdynamik. Die Restriktionen an die Größe $p(t)$ müssen je nach Anwendung beachtet werden. Die Evolutionsgleichung, die wir in diesem Abschnitt betrachten wollen, hat folgende Form:

$$\partial_t p(t) = r(p) p(t) - u(p) p(t) - \lambda \int_0^t \mathcal{K}[t - t'; p(\xi)] \partial_{t'} p(t') dt' \quad . \quad (2.11)$$

Der erste Term charakterisiert einen Wachstumsterm, der alle Zuwächse beinhaltet. Die Eingangsrate $r(p)$ kann i. Allg. auch von dem instantanen Wert von $p(t)$ abhängen. Wenn man $p(t)$ in einem Fall, in dem die Rate mit $r(p) = r > 0$ angenommen wird, als eine bestimmte Menge an Geld interpretiert, so bedeutet das, dass r Prozent des vorhandenen Geldes als Einkommen zur Verfügung steht.

Ist $p(t)$ ein Ordnungsparameter im Zusammenhang mit Phasenübergängen, wie z. B. dem Übergang zwischen para- und ferromagnetischen Verhaltens bei einer kritischen Temperatur T_c , dann ist r proportional zur reduzierten Temperatur ($r \propto \tau_r = (T_c - T)/T_c$) und $r > 0$ bedeutet dann, dass man sich in der Tieftemperaturphase befindet. Allein dieser Wachstumsterm würde ähnlich wie in der Populationsdynamik zu einem exponentiellen Anwachsen der Größe $p(t)$ führen. Um einen stabilen Zuwachs für positive Raten r und u zu garantieren, wird der Verlustterm zu $u(p) \propto p^2$ angenommen, was mit dem zeitabhängigen GLM korrespondiert. Das generelle Verhalten der Größe $p(t)$, deren zeitliche Entwicklung von Gleichung (2.11) wiedergegeben wird, ändert sich nicht, wenn andere Potenzen von p für die Raten verwendet werden. Offensichtlich tritt ein Wettbewerb zwischen Wachstum- und Verlustterm auf, wenn

man zunächst nur die ersten beiden Terme betrachtet bzw. $\lambda \equiv 0$ ist, der dazu führt, dass für große Zeiten ($t \rightarrow \infty$) $p(t)$ in einen stabilen Fixpunkt mündet. Dieses Verhalten wird stark modifiziert durch den Gedächtnisterm. Ein solcher Term kann als ein durch eine Rückkopplung verursachter Term verstanden werden. Es wird angenommen, dass die Änderungsrate $\partial_t p(t)$ zum derzeitigen Zeitpunkt t durch die Rate zu einem früheren Zeitpunkt $t' < t$ bestimmt wird.

Es gibt ein generelles Schema, Gleichungen vom Typ (2.11) zu berechnen [20, 21], wobei man von mikroskopischen Gleichungen startet. Der Typus der Basisgleichung dieses Abschnitts entsteht dabei, wenn man alle irrelevanten Variablen herausprojiziert und dann eine der Gleichung (2.11) ähnliche erhält, in der der Kern \mathcal{K} in selbstkonsistenter Weise auftritt. Der Parameter λ in Gleichung (2.11) charakterisiert die Stärke des Gedächtnisses bzw. der Rückkopplung. Das Vorzeichen dieses Parameters bestimmt die Ergebnisse essentiell, wenn man annimmt, dass der Kern \mathcal{K} positiv definit ist. So bedeutet $\lambda < 0$, dass eine Ansammlung von Kapital zu früheren Zeitpunkten t' ($\partial_{t'} p(t') > 0$) zu einem zusätzlichen Wachsen zum Zeitpunkt t führt, während $\lambda > 0$ genau das Gegenteil verursachen würde. Gleichungen vom Typus (2.11) treten auch bei der Behandlung des Verhaltens von Gläsern im Rahmen der Modenkopplungstheorien auf [22, 79, 80], wobei die dort auftretenden Kerne \mathcal{K} positiv definit angenommen werden. Im erwähnten Projektionoperatorformalismus findet man, dass der Kern \mathcal{K} von der relevanten Variable $p(t)$ selbst abhängt, insofern kann man die Gedächtniseffekte als selbstorganisiert bezeichnen. Es scheint aufgrund dieses Beispiels als sinnvoll, dass die Zeitskala des Gedächtniskerns $\mathcal{K}(t)$ ebenso von $p(t)$ bestimmt wird, also gilt $\mathcal{K}[t; p(t)] = \mathcal{K}[p(t)]$. Somit ist der Gedächtnisterm festgelegt durch $p(t)$ im Zeitbereich $t - t'$. Weiterhin sei \mathcal{K} eine reguläre Funktion von $p(t)$, sodass der Kern in Potenzen von $p(t)$ entwickelbar ist (siehe dazu auch [81]), d. h.

$$\mathcal{K}(t) = p^\alpha(t) \sum_{\nu=0}^{\infty} c_\nu p^\nu(t) \quad ,$$

wobei der interessanteste Fall für $\alpha = 2$ realisiert ist, wenn man Terme höherer Ordnung vernachlässigt. Für diese Wahl von α steht der Gedächtnisterm u. U. in direkter Konkurrenz zum nichtlinearen Term mit dem Vorfaktor u in Gleichung (2.11). Die Gleichung für die detaillierten Untersuchungen, die das generelle Verhalten der Rückkopplung widerspiegeln, lautet dann

$$\partial_t p(t) = r p(t) - u p^3(t) - \lambda \int_0^t p^2(t-t') \partial_{t'} p(t') dt' \quad , \quad (2.12)$$

wobei angenommen wird, dass $r > 0$ und $u > 0$, während für λ beide Vorzeichen zugelassen sein sollen, wie schon erwähnt. Gilt $\lambda > 0$, so sind beide nichtlineare Terme Verlustterme, wohingegen eine negative Rückkopplung ($\lambda < 0$) zu einer Wettbewerbssituation zwischen beiden Termen führt. Diese Wahl des Gedächtnisses zeigt eine Kopplung zwischen verschiedenen Zeitskalen. In der Nähe der oberen Grenze des Integrals $t' \simeq t$ gilt für den Gedächtnisterm $\mathcal{K}(0) \partial_t p(t) = p^2(0) \partial_t p(t)$, d. h. die momentane Änderung der Größe ist gekoppelt an den Wert $p(t=0) = p_0$ zur Zeit $t=0$. Für die untere Grenze $t' \simeq 0$ ist der Startwert der Rate $\partial_{t'} p(t'=0)$ direkt gekoppelt an den instantanen Wert $\mathcal{K}(t)$. Somit stellt der Gedächtnisterm eine gewichtete Kopplung der Zeitskalen dar. Von dieser Kopplung kann man erwarten, dass das Verhalten des Systems durch die Gedächtniseffekte deutlich geändert wird.

2.2.1 Analytische Ergebnisse - Spezielle und stationäre Lösungen

Dieser Abschnitt dient zur Zusammenfassung der analytischen Ergebnisse zur Lösung der Gleichung (2.12), die als ein weiteres Beispiel für eine dynamikverändernde Rückkopplung gelten kann.

Ist der Parameter $\lambda = 0$, so ist Gleichung (2.12) eine Bernoullische Differenzialgleichung, deren Lösung mittels Standardmethoden [5, 74] zu

$$p^2(t) = \frac{p_s^2}{1 + (w^2 - 1) e^{-\Lambda_0 t}} \quad \text{mit} \quad w = \frac{p_s}{p_0}, p_0 = p(t = 0) \quad (2.13)$$

bestimmt wird. Der Wert $p_s = \pm\sqrt{r/u}$ stellt dabei die nichtstationäre Langzeitlösungen dar. Die Größe w , die in Gleichung (2.13) eingeführt wurde, misst den Zuwachs. Eine lineare Stabilitätsanalyse führt zu

$$p(t) \simeq p_s + (p_0 - p_s) e^{-\Lambda_0 t} \quad \text{mit} \quad \Lambda_0 = 2r \quad .$$

Die stationäre Lösung hängt nicht direkt von p_0 ab, sondern nur das Vorzeichen entscheidet, welcher Zweig von p_s angenommen wird. So gilt: Je nach Vorzeichen des Startwertes p_0 wird entweder der positive Zweig ($p_0 > 0 \Rightarrow p(t) > 0$) oder der negative Zweig ($p_0 < 0 \Rightarrow p(t) < 0$) für $t > 0$ und somit auch im Langzeitlimes angenommen. Wenn man dies im Kontext von finanziellen Transaktionen interpretieren wollte, würde dies bedeuten, dass, wann immer man mit einem positiven Kapital beginnen sollte, man nie in den Schuldenbereich kommen würde. Die Einbeziehung eines Gedächtnisterms ändert das Verhalten drastisch. Deshalb wurde in [47, 49] der Effekt der Rückkopplung auf den Zuwachs w geprüft. Für einen nichtnegativen Gedächtnisterm in Gleichung (2.12) kann man die Lösung mittels Laplace-Transformation (siehe Anhang A.2.1) finden, wobei die Laplace-Transformation über $\mathcal{L}\{p(t)\} \equiv P(z) = \int_0^\infty p(t) \exp(-zt) dt$ definiert ist. Die Laplace-Transformierte bestimmt man dann zu

$$P(z) = \frac{p_0 - \frac{uB(z)}{1+\lambda A(z)}}{z - \frac{r}{1+\lambda A(z)}}$$

mit $A(z) = \mathcal{L}\{p^2(t)\}$ und $B(z) = \mathcal{L}\{p^3(t)\}$. Um die stationäre Lösung zu erhalten, d. h. eine zeitpersistente Lösung, verwendet man den Ansatz $p(t) = f + \phi(t)$ in der Zeitdomäne bzw. $P(z) = f/z + \Phi(z)$ nach der Laplace-Transformation, wobei die Funktion $\Phi(z)$ als regulär für $z \rightarrow 0$ angenommen werden muss. Die Größe f repräsentiert den Ordnungsparameter im Grenzfall $t \rightarrow \infty$. Neben der trivialen Lösung $f \equiv 0$ existieren zwei weitere neue Zweige nichttrivialer Lösungen

$$F_\pm = \frac{f_\pm(\varkappa, w)}{p_0} = \frac{\varkappa}{2(1 + \varkappa)} \left[1 \pm \text{sgn}(p_0 \varkappa) \text{sgn}(1 + \varkappa) \sqrt{1 + \frac{4w^2(1 + \varkappa)}{\varkappa^2}} \right], \quad \varkappa = \frac{\lambda}{u}. \quad (2.14)$$

Der dimensionslose Parameter $\varkappa = \lambda/u$ kann sowohl positiv als auch negativ sein, weil λ beide Vorzeichen annehmen kann und u immer als positiv angenommen wird. Geht man vom verschwindenden Gedächtnis aus, so gilt $f_\pm(\varkappa = 0, w) = p_s = \pm\sqrt{r/u}$, unabhängig vom Startwert p_0 . Dominiert das Gedächtnis bzw. betrachtet man den Grenzwert $\varkappa \rightarrow \infty$ für eine unendliche Gedächtnisstärke, dann gilt $F_+ = 1$ und $F_- = 0$, wobei die Parameter r und u dann irrelevant sind. Dies ist konsistent mit dem Fall, bei welchem man von Beginn an mit $r = u = 0$ rechnet. Einen weiteren Spezialfall kann man betrachten, wenn $p_0 = p_s$, also $w = 1$ gilt. Dann sind die stationären Werte $F_+ = 1$ bzw. $F_- = -1/1+\varkappa$.

Phasendiagramm

Mit einer linearen Stabilitätsanalyse werde in diesem Abschnitt das Phasendiagramm abhängig vom Startwert p_0 und dem dimensionslosen Parameter \varkappa diskutiert. Wenn man die Skalierung $\tilde{t} = r t$ und $\tilde{p} = p/p_s$ durchführt, nimmt Gleichung (2.12) die Form an¹:

$$\partial_{\tilde{t}} \tilde{p}(\tilde{t}) = \tilde{p}(\tilde{t}) - \tilde{p}^3(\tilde{t}) - \varkappa \int_0^{\tilde{t}} \tilde{p}^2(\tilde{t} - t') \partial_{t'} \tilde{p}(t') dt' \quad . \quad (2.15)$$

Die lineare Stabilitätsanalyse wird durch den Ansatz $p(t) = f + \phi(t)$ in Gleichung (2.12) bzw. dem dimensionslosen Pendant (2.15) durchgeführt. Dieser Ansatz resultiert in eine lineare Gleichung für $\phi(t)$, deren Lösung exponentiellen Charakter hat ($\phi(t) \propto \exp(-\Lambda t)$). Für den so genannten Stabilitätsexponenten gilt dann $\Lambda = f^2(3u + \lambda) - r$ bzw. dimensionslos

$$\frac{\Lambda_{\pm}}{r} = -1 + \frac{F_{\pm}^2}{w^2} (3 + \varkappa) \equiv -1 + \frac{3 + \varkappa}{1 + \varkappa} \left(1 + \frac{\varkappa F_{\pm}}{w^2} \right), \quad \varkappa \neq -1 \quad . \quad (2.16)$$

Der Parameter $\varkappa = \lambda/u$ charakterisiert den Einfluss des Gedächtnisses bzw. die Wechselwirkung und Konkurrenz beider nichtlinearer Terme in Gleichung (2.12). Die Stabilität der stationären Lösungen (2.14) in Abhängigkeit vom Parameter \varkappa wird nun untersucht, wobei man den Spezialfall $\varkappa = -1$ separat behandelt. Wenn die Gedächtnisstärke λ positiv ist oder alternativ $\varkappa > 0$ gilt, dann sind beide nichtlinearen Terme mit den Kopplungskonstanten u und λ Verlustterme und so wird das Gedächtnis nur die stationäre Lösung modifizieren. Wenn der Startwert $p_0 > 0$ ist und weiterhin noch gilt, dass dieser größer ist als der stationäre Wert ohne Gedächtnis p_s , also $w < 1$ gilt, dann führt die Zeitverzögerung zu einem reduzierten Gewinn $p_s < f_+ < p_0$. Für den umgekehrten Fall $w > 1$ gilt $p_0 < f_+ < p_s$. Somit liegt der stationäre Wert mit Gedächtnis unterhalb des Wertes ohne und man hat also keine zusätzliche Erhöhung des Kapitals. Beide Lösungen sind stabil für $\varkappa > 0$. Startet man mit Schulden, ist also der Startwert $p_0 < 0$, so ist die stabile Lösung f_- und die Ergebnisse sind gültig in der gleichen Weise wie für f_+ . Das Verhalten und der generelle zeitliche Verlauf von $p(t)$ ist vergleichbar mit dem Fall, in dem das Gedächtnis abwesend ist ($\varkappa = 0$, s. Gl. (2.13)).

Wenn jedoch $\lambda < 0$ ist, so ändert sich die Situation, weil dann die nichtlinearen Terme der Gleichung (2.12) direkt in Konkurrenz zueinander stehen. Dann hängt das Verhalten dramatisch von den beiden Verhältnissen $\varkappa = \lambda/u < 0$ bzw. $w = p_s/p_0$ ab. Um die komplette Lösungsvielfalt zu diskutieren, bedarf es der Unterscheidung in drei verschiedene Fälle

- (i) $-u < \lambda < 0$,
- (ii) $\lambda = -u$ ($\varkappa = -1$) und
- (iii) $-3u < \lambda < -u$.

Die letztere Restriktion, $-3 < \varkappa < -1$ ist der offensichtlichen Tatsache geschuldet, dass für $\varkappa < -3$ beide stationären Lösungen instabil sind, wie man leicht dem zweiten Teil der Gleichung (2.16) entnehmen kann.

(i) $-1 < \varkappa < 0$ bzw. $|\lambda| < u$.

Dieser Fall der (im Vergleich) kleinen Gedächtnisstärke hält zwei reelle Lösungen F_{\pm} , für die mithilfe von Gleichung (2.14)

$$F_+(p_0 > 0) = F_-(p_0 < 0) \quad \text{bzw.} \quad F_-(p_0 > 0) = F_+(p_0 < 0) \quad , \quad (2.17)$$

¹ Der Einfachheit halber werden die dimensionslosen Größen \tilde{p} und \tilde{t} im folgenden ohne die Tilden geschrieben.

gilt, bereit. Deshalb genügt es für die weitere Diskussion dieses Falls, sich auf $p_0 > 0$, also ein positives Startkapital zu beschränken. Wenn $w > 1$ gilt, dann erhält man eine positive Lösung, für die man folgende Relationen

$$p_0 < p_s < f_+(\varkappa, w) \quad \text{oder} \quad F_+(\varkappa, w) > 0$$

schlussfolgern kann. Mit diesem Ergebnis kann man mithilfe (2.16) nachweisen, dass der Stabilitätsexponent $\Lambda_+ > 0$ ist und die Lösung somit im gesamten Bereich $-1 < \varkappa < 0$ stabil. Eine kleine negative Gedächtnisstärke führt zu einem Zuwachs des Ordnungsparameters $p(t)$. Dieser Zuwachs ist größer als der, den man beobachtet, wenn keine Gedächtniseffekte angenommen werden. Ist jedoch $w < 1$ bzw. $p_s < p_0$, dann existiert ein kritischer Wert \varkappa_c oberhalb welchem der Ordnungsparameter $p(t)$ sein Vorzeichen ändern kann, d. h. wenn man mit einem positiven Startwert p_0 beginnt, so kann die Größe $p(t)$ negativ werden und stationäre Lösungen $f_- < 0$ für große Zeiten annehmen. Dieser Übergang zum negativen Zweig der stationären Lösung ist nicht möglich ohne Gedächtnis. Dort sind beide Zweige klar separiert, d. h. ein positiver Startwert p_0 ist verbunden mit einer positiven Lösung $p(t)$ und einem positiven stationären Wert p_s und umgekehrt.

Um diesen Übergang genauer zu studieren, analysiert man den Stabilitätsexponenten Λ genauer. Aus Gleichung (2.16) kann man ableiten, dass im Intervall $1/\sqrt{2} < w < 1$ für $-1 < \varkappa < 0$ nur eine stabile Lösung existiert. Ist dagegen $0 < w < 1/\sqrt{2}$, dann ist der Exponent Λ_+ nur für $\varkappa_c < \varkappa < 0$ positiv. Den kritischen Wert bestimmt man aus der Gleichung $\varkappa^2(3 + \varkappa) = 4w^2$. Diese Gleichung dritten Grades hat drei reelle Lösungen, wobei man nur eine davon im Intervall $-1 < \varkappa < 0$ finden kann. Die kritische Gedächtnisstärke berechnet man aus folgender Relation

$$\varkappa_c = \sqrt{3} \sin(\varphi) - \cos(\varphi) \quad \text{mit} \quad \varphi = 3 \arccos(2w^2) \quad \text{und} \quad w < \frac{1}{\sqrt{2}} \quad .$$

Wenn $w \ll 1$ ist, dann gilt für den kritischen Parameter

$$\lambda_c \simeq -\frac{2\sqrt{u}p_s}{3|p_0|} \quad .$$

Ist $\varkappa > \varkappa_c$, so wird die stationäre Lösung F_+ instabil und als Konsequenz dessen wird die in diesem Bereich immer stabile Lösung F_- angenommen, d. h. die Größe $p(t)$ ändert ihr Vorzeichen, überschreitet die t -Achse. Aufgrund der Symmetrie (2.17) kann auch die umgekehrte Situation erfüllt sein, sodass man ausgehend von einem negativen Wert zu einem positiven stationären Wert tendiert. Dieses Verhalten wird klar durch das Gedächtnis verursacht und kann zumindest qualitativ an der Gleichung (2.12) bzw. dem dimensionslosen Äquivalent (2.15) erklärt werden.

Startet man mit einem Startwert $p_0 > 0$ und nimmt weiter die Existenz einer Zeit t_1 an, zu der $p(t)$ verschwindet, $p(t_1) \equiv 0$, so kann dies nur realisiert werden, wenn $\partial_{t'} p(t') < 0$ im gesamten Intervall $0 < t' < t_1$ ist. Ein weiterer Abfall ist nur für $\lambda < 0$ garantiert, wie man aus Gleichung (2.12) ablesen kann.

(ii) $\varkappa = -1$.

In diesem Fall sind beide Verlustterme ausbalanciert und die Gedächtnisstärke ist auf $|\lambda| = u$ festgelegt. Nun ist der Startwert p_0 der freie Parameter. Beide stationären Werte sind entartet mit $F = w^2$. Das Vorzeichen des Startwertes bestimmt wieder das Vorzeichen von $p(t)$ im gesamten Parameterraum. Der Stabilitätsexponent berechnet sich zu

$$\frac{\Lambda}{r} = 2w^2 - 1 \quad .$$

Daraus folgt direkt, dass für $p_0 < p_c = \sqrt{2}p_s$ die Lösung stabil und im umgekehrten Fall instabil ist. Für diesen Spezialfall wird klar, dass das System sensitiv gegenüber dem Startwert p_0 ist, denn es gilt $f \propto 1/p_0$, d. h. kleine Startwerte führen zu großem stationären Wert und umgekehrt. Dies zeigt den Einfluss des Gedächtnisses auf die stationären Werte eines nichtlinearen Modells.

(iii) $-3 < \varkappa < -1$.

Im Gegensatz zu den anderen beiden Fällen sind die beiden Lösungen $F_{\pm}(p_0 > 0)$ positiv und es gilt:

$$F_{\pm}(p_0 > 0) = \frac{1}{2(1 + \varkappa)} \left[\varkappa \mp \sqrt{\varkappa^2 + 4w^2(\varkappa + 1)} \right] > 0 \quad ,$$

d. h. $p(t)$ kann sein Vorzeichen nicht ändern. Aus symmetrischen Gründen (2.17) wird bei negativem Startwert auch ein negativer stationärer Wert angenommen, deshalb kann auch hier die Diskussion auf $p_0 > 0$ beschränkt werden. Für $w > 1$ sind die Lösungen reell, wenn $\varkappa \geq \varkappa_1 = -2w^2 + 2w\sqrt{w^2 - 1}$ bzw. $\varkappa \leq \varkappa_2 = -2w^2 - 2w\sqrt{w^2 - 1}$. Ansonsten erhält man

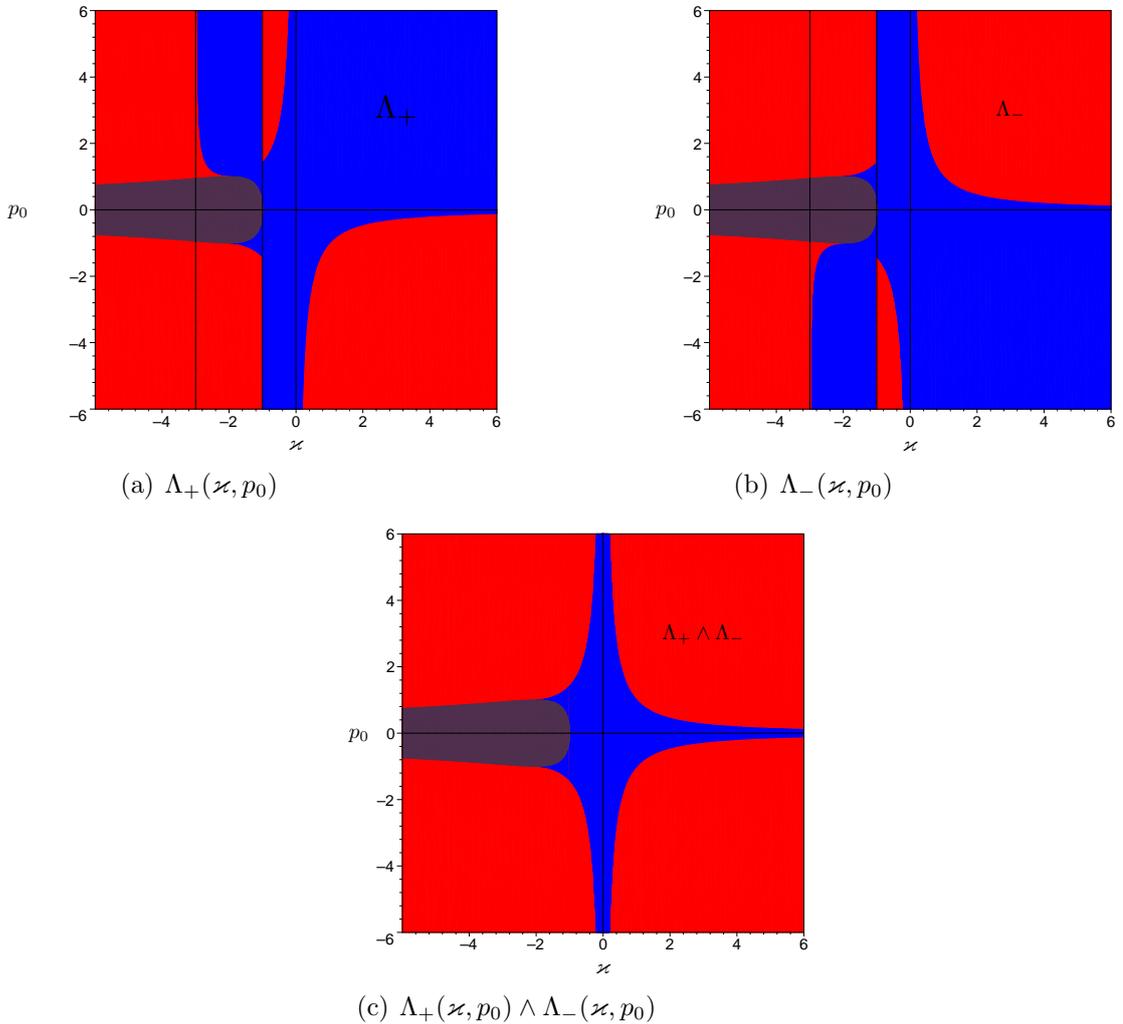


Abbildung 2.2: Darstellung des Vorzeichens der Stabilitätsexponenten Λ_+ , Λ_- bzw. $\Lambda_+ \wedge \Lambda_-$ (Bistabilitätsgebiet), welche aus einer linearen Stabilitätsanalyse berechnet wurden (siehe Gleichung (2.16)), abhängig von den Systemparametern p_0 und $\varkappa = \lambda/u$. $\Lambda_{\pm} > 0$ blau, $\Lambda_{\pm} < 0$ rot, Λ_{\pm} komplex violett

komplexe Lösungen. Die Stabilitätsexponenten erfüllen folgende Relationen

$$\Lambda_{\pm} < 0 \quad \text{für} \quad -3 < \varkappa < \varkappa_3 \quad \text{und} \quad \Lambda_{-} > 0 \quad \text{für} \quad \varkappa_3 < \varkappa < -1 \quad ,$$

wobei \varkappa_3 die für diesen Bereich gültige Lösung der Gleichung $\varkappa^2(3 + \varkappa) = -4w^2(\varkappa + 1)$ ist. Im Intervall $\varkappa_3 < \varkappa < -1$ existiert nur eine stabile Lösung F_{-} . Sollte w im Bereich $1/\sqrt{2} < w < 1$ liegen, dann sind die Stabilitätsexponenten

$$\Lambda_{+} > 0 \quad \text{für} \quad -3 < \varkappa_4 < \varkappa < -2 \quad \text{und} \quad \Lambda_{-} > 0 \quad \text{für} \quad \varkappa_5 < \varkappa < -1$$

positiv und \varkappa_4 bzw. \varkappa_5 bestimmt man aus der Lösung der Gleichung $\varkappa^2(3 + \varkappa) = 4w^2$. F_{-} ist im gesamten Bereich $-3 < \varkappa < -1$ instabil, während die Lösung F_{+} für $\varkappa_4 < \varkappa < -2$ stabil ist, wenn $0 < w < 1/\sqrt{2}$ erfüllt ist.

Das Gesamtverhalten sei in den Abbildungen 2.2 zusammengefasst. Blaue Gebiete markieren den Parameterbereich, in dem Λ_{\pm} (bzw. beide Stabilitätsexponenten) positiv sind, demzufolge ist der Fixpunkt f_{\pm} stabil, während die jeweiligen stationären Werte in roten Gebieten instabil sind, da hier $\Lambda_{\pm} < 0$ gilt. Liegt das Parameterpaar (\varkappa, p_0) in dem violetten Gebiet, so existiert keine reelle Lösung. Der aus Gleichung (2.14) bestimmte stationäre Wert nimmt für diesen Bereich komplexe Werte an und somit auch der Stabilitätsexponent. Durch die Symmetrie (2.17) kann der Stabilitätsexponent Λ_{-} durch Spiegelung an der Achse $p_0 \equiv 0$ der Größe Λ_{+} dargestellt werden (vergleiche dazu Abbildungen 2.2(a) und 2.2(b)). Die Topologie der Stabilitätsgebiete der beiden stationären Werte ist im Vergleich zum nichtrückgekoppelten Fall $\lambda = 0$ bzw. $\varkappa = 0$ deutlich komplexer, wie man Abbildung 2.2 entnehmen kann. Neben der Änderung der Fixpunkte (stationären Werte) tritt auch eine Änderung der generellen zeitlichen Entwicklung von $p(t)$ auf, die im nächsten Unterpunkt durch numerische Untersuchungen näher beleuchtet werden soll.

2.2.2 Numerische Untersuchungen

Mit den stationären Lösungen (2.14) und deren Stabilität hat man eine Übersicht über das Langzeitverhalten der Lösung $p(t)$. Wie nun der generelle zeitliche Verlauf von $p(t)$ ist, kann nicht analytisch bestimmt werden. Demzufolge wurde die Integro-Differenzialgleichung (2.12) numerisch untersucht. Die Kombination aus Rückkopplung, woraus in den korrespondierenden Gleichungen Integration und Differenziation verknüpft werden, und Nichtlinearitäten machen das Problem (2.12) und dessen numerische Behandlung sehr kompliziert. Besonders in den Bereichen, wo das qualitative Verhalten der Lösung $p(t)$ von dem des nichtrückgekoppelten Falles abweicht, bedarf es einer besonderen Sorgfalt bei der Anwendung von numerischen Methoden. Nichtsdestotrotz wurde zur Untersuchung von Gleichung (2.12) ein einfaches numerisches Schema verwendet [47, 49], um das qualitative Verhalten der Größe $p(t)$ für die oben erwähnten Fälle zu untersuchen. Tiefergehende numerische Methoden zur Behandlung von zeitverzögerten Differenzialgleichungen findet man in [82–88] und Referenzen darin.

Wenn man diskrete Zeitschritte $t_n = n\tau$ einführt, wobei τ die (feste) Schrittweite ist, dann erhält man die zur Evolutionsgleichung (2.12) korrespondierende diskrete Evolutionsgleichung

$$p_{n+1} = p_n + \tau \left[r p_n - u p_n^3 - \lambda \sum_{j=0}^n v_j^n p_{n-j}^2 (p_{n+1} - p_n) \right] \quad , \quad (2.18)$$

mit der man rekursiv die Werte $p(t)$ bzw. eine Approximation zu den diskreten Zeiten t_n , also $p(t_n) \equiv p_n$, berechnet. Für die Diskretisierung des Faltungsintegrals wurde eine allgemeine

Regel verwendet, bei der die Gewichte v_j^n folgende Bedingungen erfüllen:

$$[v_0^n, v_1^n, \dots, v_{n-1}^n, v_n^n] = [\Theta, 1, \dots, 1, 1 - \Theta] \quad \text{und damit} \quad \sum_j^n v_j^n = n + 1 \quad .$$

Diese Θ -Methode wurde für eine Integro-Differenzialgleichung anderen Types in [84] zur numerischen Analyse verwendet und enthält als Spezialfälle die explizite Euler-Methode ($\Theta = 1$), die Trapezregel ($\Theta = 1/2$) und die implizite Euler-Methode ($\Theta = 0$). Zur Analyse von (2.12) wurde hauptsächlich die explizite Euler-Methode verwendet. Konzentriert wurde sich dabei meist auf die Fälle, die ein bestimmtes Verhalten vermuten lassen, welches in dem nichtrückgekoppelten Fall nicht auftauchen kann, so der schon erwähnte Fall, dass $p(t)$ sein Vorzeichen wechselt bzw. wenn beide Fixpunkte stabil sind (Bistabilität).

Der erste Fall, dass $p(t)$ sein Vorzeichen ändert, ist realisiert, wenn die Werte p_0 bzw. \varkappa sich in den „roten Inseln“ befinden, die in den Abbildungen 2.2(a) bzw. 2.2(b) im Bereich $-1 < \varkappa < 0$ und $p_0 > \sqrt{2}$ bzw. $p_0 < -\sqrt{2}$ isoliert von den anderen Stabilitätsgebieten auftreten. Als Beispiel zur Illustration wurde $p_0 = 2$ und $\varkappa = -0,8$ gewählt, womit dieses Wertepaar in dem besagten Gebiet liegt, wie man mit Abbildung 2.2(a) verifizieren kann. In diesem Gebiet gilt $\Lambda_+ < 0$, d. h. $f_+ \simeq 0,6$ ist ein instabiler Fixpunkt. Dagegen hat Λ_- für das Parameterwertepaar ein positives Vorzeichen, d. h. $f_- \simeq -8,6$ ist nach linearer Stabilitätsanalyse stabil. Aus der Gleichung (2.12) bzw. Gleichung (2.15) kann der anfängliche Anstieg $\partial_t p(0) = p_0 (1 - p_0^2)$, der für $p_0 = 2$ negativ ist, berechnet werden. Damit gilt, dass $p(t)$ zunächst monoton fällt. Da f_+ unterhalb von p_0 liegt ($p_0 > f_+$), muss neben dem trivialen (instabilen) Fixpunkt $p(t) \equiv 0$ auch der instabile Fixpunkt f_+ überquert werden, damit der stabile f_- erreicht wird. Deshalb erwartet man für diese Wahl des Parameterpaares (p_0, \varkappa) eine Änderung des Verhaltens, welches man im nichtrückgekoppelten Fall beobachtet. Sowohl der stationäre Wert, als auch der zeitliche Verlauf der Funktion $p(t)$ können diesbezüglich abweichen. Auch das Monotonieverhalten kann durch die Rückkopplung verändert werden.

Genau diese durch die zustandsabhängige Rückkopplung induzierte Änderung des zeitlichen Verlaufs beobachtet man in Abbildung 2.3. Hier ist sowohl die zeitliche Evolution von $p(t)$ als numerische Lösung der Gleichung (2.15) mit der Diskretisierung (2.18) (für $\tau = 0,01$, $\Theta = 1$ (explizites Euler-Verfahren), $p_0 = 2$ und $\varkappa = -0,8$), als auch der Phasenraum $[p(t), \partial_t p(t)]$ aufgetragen. Man erkennt in der Abbildung einen stufenförmigen Abfall, wobei um die einzelnen Stufen Oszillationen zu finden sind. Die erste Stufe, die erreicht wird, ist der instabile Fixpunkt f_+ . Ein solches Verhalten wurde auch schon für andere zeitverzögerte Differenzialgleichungen festgestellt [82] und erfordert spezielle, dem Problem angepasste, numerische Verfahren, die von der gewählten Diskretisierung (2.18) abweichen, dennoch soll diese als Grundlage der numerischen Lösung dienen, auch wenn eine detaillierte Untersuchung gerade in dem Bereich der Oszillationen aussteht bzw. im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich war. Zu diesem Zweck wurde zunächst die Schrittweite τ variiert, um den Einfluss auf die numerische Lösung nachzuvollziehen.

In Abbildung 2.4 sei der zeitliche Verlauf $p(t)$ für verschiedene Schrittweiten τ und die verschiedenen Methoden (explizite Euler-Methode $\Theta = 1$, Trapezregel $\Theta = 1/2$ und implizite Euler-Methode $\Theta = 0$) dargestellt. Für die relativ große Schrittweite $\tau = 0,1$ erkennt man den anfänglichen Abfall von $p(t)$. Die Lösung $p(t)$ mündet gedämpft oszillatorisch in einem stationären Wert, der für die einzelnen Methoden verschieden ist. Für $\Theta = 1$, der expliziten Euler-Methode, entspricht dieser Wert f_+ . Dieser stationäre Wert wurde jedoch in der linearen Stabilitätsanalyse als instabil befunden. Auch die Diskrepanz zwischen den einzelnen Methoden deuten darauf hin, dass die numerische Lösung, zumindest für diese Schrittweite, die zeitliche Entwicklung von $p(t)$ nicht richtig widerspiegelt. Dies wird unmittelbar deutlich,

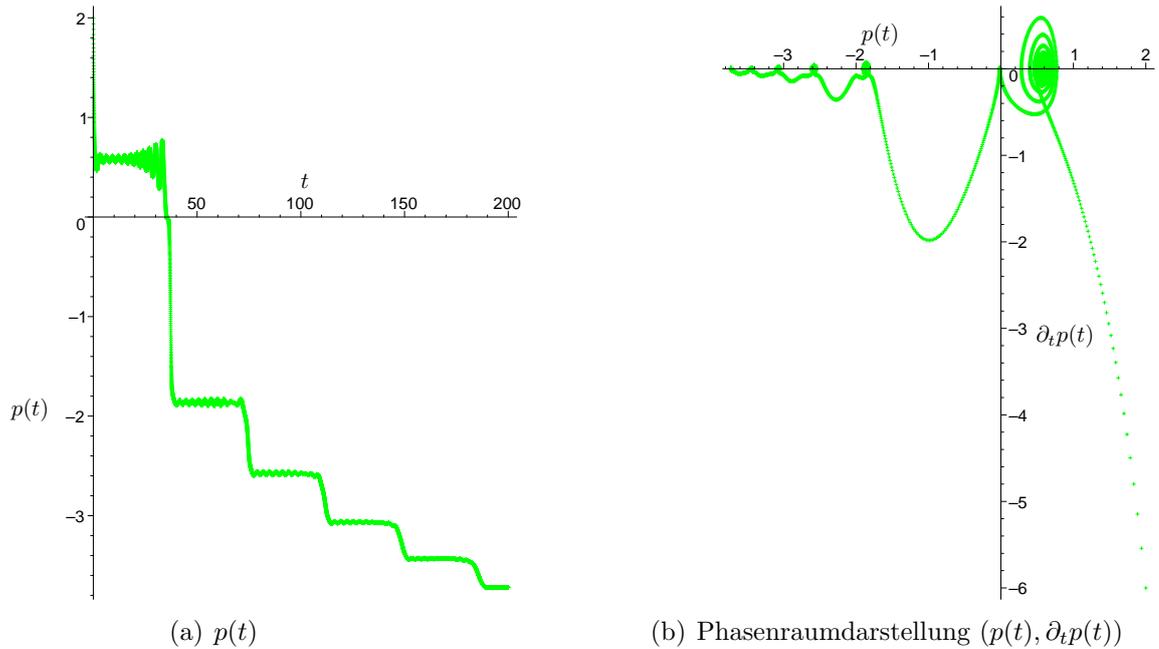


Abbildung 2.3: Der zeitliche Verlauf $p(t)$ und der Phasenraum $(p(t), \partial_t p(t))$ als numerische Lösung der Gleichung (2.15) mit der Diskretisierung (2.18) für $\tau = 0,01$, $\Theta = 1$ (explizites Euler-Verfahren), $p_0 = 2$ und $\varkappa = -0,8$

wenn die Schrittweite um eine Größenordnung erniedrigt wird, also $\tau = 0,01$ gewählt wird. Auch für diese Wahl fällt $p(t)$ zunächst vom Startwert $p_0 = 2$ ab und man beobachtet Oszillationen um den (instabilen) Fixpunkt f_+ . Im Vergleich zu $\tau = 0,1$ sind die Oszillationen ausgeprägter und für alle drei Methoden um den gleichen Wert (f_+), ohne jedoch in diesem Fixpunkt einzulaufen. Die Oszillationen wachsen an und nach einer gewissen (endlichen) Zeit, die für die einzelnen Methoden verschieden ist, erfolgt ein erneuter steiler Abfall, bei dem die Achse $p(t) \equiv 0$ überschritten wird. Der Wert $p(t) = 0$ ist ebenfalls ein instabiler Fixpunkt, um den allerdings keine bzw. nur angedeutete Oszillationen stattfinden. Die Größe $p(t)$ fällt weiter ab, allerdings nicht bis zum stabilen Fixpunkt f_- , sondern auf einen Wert zwischen 0 und f_- , um den $p(t)$ erneut oszilliert und das Szenario sich wiederholt, also nach ansteigenden Oszillationen ein Abfall auf einen erneuten Zwischenwert erfolgt. Man kann diese Zwischenwerte als metastabile Zustände des Systems bezeichnen, die man besonders gut aus der Phasenraumdarstellung 2.3(b) ablesen kann.

Erniedrigt man die Schrittweite τ weiter (siehe Abbildung 2.4(c) $\tau = 0,001$, siehe Abbildung 2.4(d) $\tau = 0,0001$, siehe Abbildung 2.4(e) $\tau = 0,00005$ und siehe Abbildung 2.4(f) $\tau = 0,00001$), so gleichen sich die numerischen Lösungen für die verschiedenen Methoden (in diesem Zeitfenster) immer mehr an.

Für $\tau = 0,001$ wurde für große Zeiten für $\Theta = 1/2$ und $\Theta = 0$ numerische Instabilitäten beobachtet, d. h. die Oszillationen bleiben nicht beschränkt, sondern wachsen immer weiter an, siehe Abbildung 2.5. Dies ist der Einfachheit der numerischen Behandlung geschuldet. Wird die Schrittweite auf $\tau = 0,0001$ erniedrigt (siehe Figur 2.5(d)), so tritt diese Instabilität wie sie in Abbildung 2.5(b) für $\tau = 0,001$ und $\Theta = 1/2$ (Trapezregel) beobachtet wird nicht auf (bzw. erst zu nicht dargestellten/berechneten späteren Zeitpunkten auf). Gerade diese numerischen Instabilitäten legen eine dezidierte numerische Untersuchung des Modells bezüglich der Stabilität, der Fehleranalyse, Schrittweitenabhängigkeiten etc., auch methodisch, in dem Parameterbereich, in dem solche Oszillationen auftreten, nahe. Adaptive Verfahren, d. h. Ver-

fahren, bei denen die Feinheit der Diskretisierung dynamisch verändert werden, wobei man besser lokale Effekte erfassen kann, würden die numerischen Eigenschaften deutlich verbessern. Dies würde den Rahmen dieser Arbeit jedoch sprengen. Es sei erneut auf die diesbezüglich weiterführende Literatur [82–91] und Referenzen darin hingewiesen.

Oszillatorische Lösungen und damit vom nichtrückgekoppelten Fall abweichende Trajektorien finden man auch im Bistabilitätsgebiet, d. h. die Exponenten der linearen Stabilitätsanalyse Λ_+ und Λ_- sind beide positiv, also sind sowohl f_+ als auch f_- stabil. Im nichtrückgekoppelten Fall entscheidet das Vorzeichen des Anfangswertes p_0 darüber, welcher der beiden stationären Werte angenommen wird. In den Figuren 2.6 sind Beispiele für Trajektorien $p(t)$ im zeitlichen Verlauf bzw. im Phasenraum $(p(t), \partial_t p(t))$ für kleine Startwerte $p_0 \leq 0, 1$ aufgetragen. Im ersten Bild der Serie 2.6(a) erkennt man, dass ausgehend vom Startwert $p_0 = 0, 1$ die Lösung $p(t)$ zunächst monoton ansteigt, dann jedoch Oszillationen um den stationären Wert f_+ einsetzen. Dies kann analog durch eine spiralförmige Annäherung an den Fixpunkt $(p(t), \partial_t p(t)) \equiv (f_+, 0)$ in der Phasenraumabbildung für den gleichen Startwert festgestellt werden (siehe Abbildung 2.6(b)). Verkleinert man den Startwert auf z. B. $p_0 = 0, 05$, so läuft die Lösung $p(t)$ nicht in den Fixpunkt f_+ ein, sondern die Oszillationen nehmen mit wachsender Zeit zu und der funktionale Verlauf und das Vorzeichen von $p(t)$ ändert sich (siehe Abbildungen 2.6(c) und 2.6(d)). Dies kann auf ein chaotisches Verhalten hindeuten, welches bei anderen nichtlinearen verzögerten Modellen ebenfalls beobachtet wurde [44, 82, 92, 93]. Das Beispiel $p_0 = 0, 01$ zeigt deutlich den Übergang von f_+ zu f_- , gefolgt von ansteigenden Oszillationen. Je kleiner der Startwert p_0 wird, desto näher befindet sich die Trajektorie am instabilen Fixpunkt $p_s \equiv 0$, umso größer sind die Amplituden der Oszillationen und umso kürzer ist die Zeit, in der sich die Trajektorie in der Nähe der stabilen Fixpunkte f_+ und f_- aufhält (siehe Figuren 2.6(e) und 2.6(f)). Ähnlich wie für den vorher diskutierten Fall bedarf es einer genauen numerischen Analyse dieses Bereiches und dem Problem angepasste numerische Verfahren, um den eventuellen Übergang in den chaotischen Bereich zu erfassen bzw. zu beschreiben.

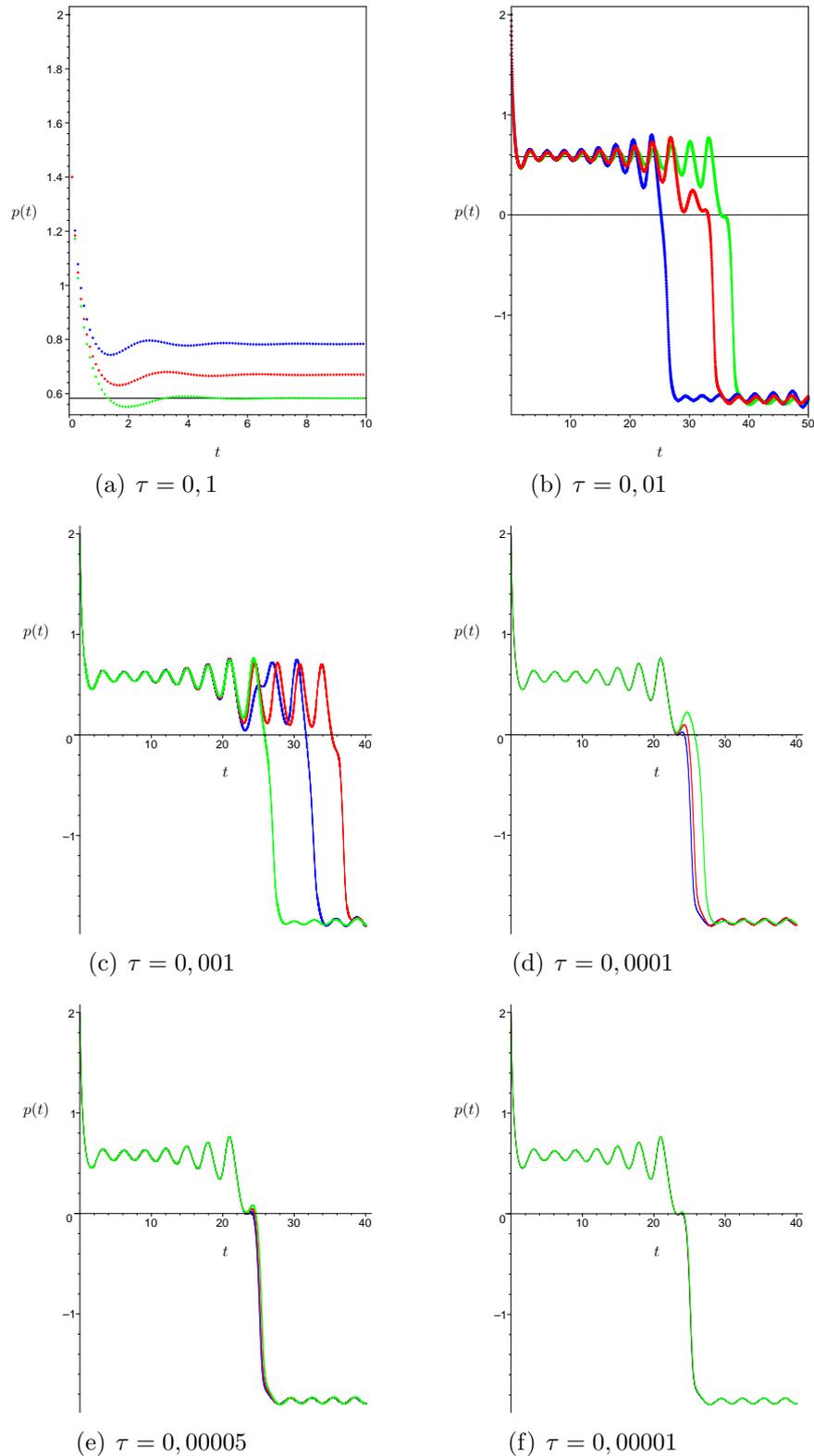


Abbildung 2.4: Numerische Berechnung von $p(t)$ durch die Rekursionsvorschrift (2.18) der kontinuierlichen Gleichung (2.12) bzw. des dimensionslosen Pendants (2.15) für verschiedene Methoden der Diskretisierung der Integration [$\Theta = 0 \dots$ implizite Euler-Methode (blau), $\Theta = 1/2 \dots$ Trapezregel (rot) und $\Theta = 1 \dots$ explizite Euler-Methode (grün)] und Schrittweiten τ , wobei die Parameter $p_0 = 2$ und $\varkappa = -0,8$ gewählt wurden.

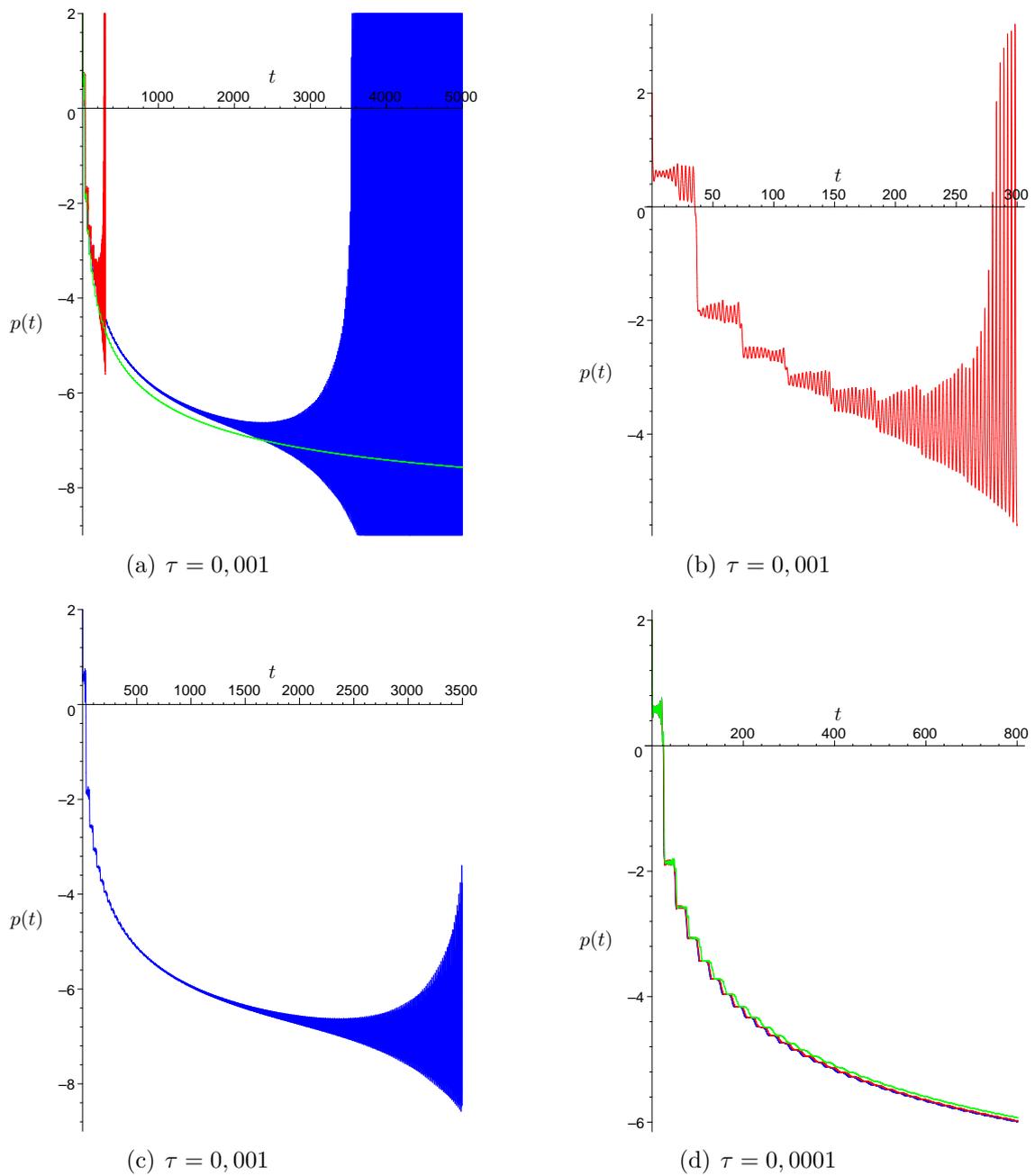


Abbildung 2.5: Numerische Instabilitäten in der Lösung $p(t)$ für die verschiedenen Methoden $\Theta = 1$ (explizite Euler-Methode), $\Theta = 0$ (implizite Euler-Methode) und $\Theta = 1/2$ (Trapezregel) für große Zeiten, wobei für die Parameter $p_0 = 2$ und $\varkappa = -0,8$ gilt.

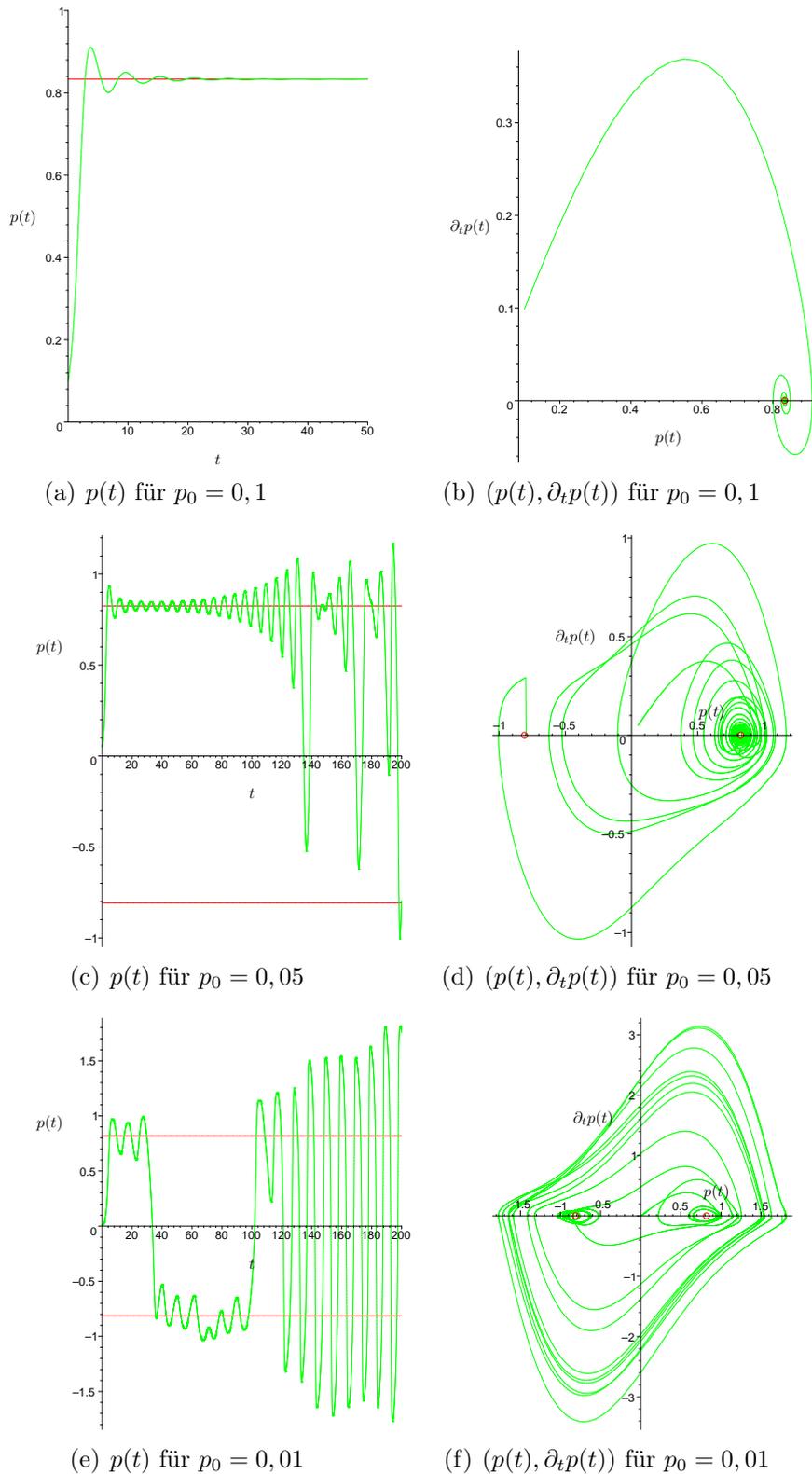
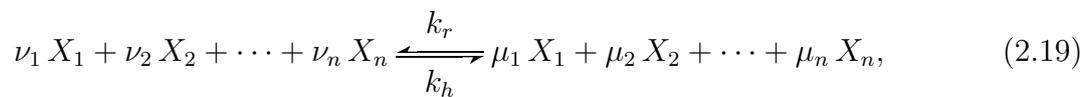


Abbildung 2.6: Der zeitliche Verlauf der Trajektorie $p(t)$ und der Phasenraum $(p(t), \partial_t p(t))$ im Bistabilitätsgebiet (s. Abb. 2.2(c)) für verschiedene Startwerte p_0 und konstanten Parameter $r = u = 1, \lambda = 0,5$ bzw. $\varkappa = 0,5$ bestimmt durch das explizite Euler-Verfahren ($\Theta = 1$) mit der Schrittweite $\tau = 0,0001$. Die roten Linien bzw. Punkte markieren die stationären Werte f_+ bzw. f_- .

2.3 Verzögerungskontrollierte Reaktionen

Meanfield-Gleichungen, in denen Fluktuationen vernachlässigt werden, wurden in den vorangegangenen Unterabschnitten im Zusammenhang mit der Populationsdynamik verwendet, wobei ein weiteres wesentliches Anwendungsfeld die Beschreibung der Kinetik chemischer Reaktionen darstellt.

Will man den zeitlichen Verlauf einer chemischen Reaktion untersuchen, d. h. den Umsatz bzw. die Umwandlung von chemischen Substanzen, so betrachtet man diese Stoffumwandlung als Stoffmengenänderung. Das Verschwinden von Reaktionpartnern und das Erscheinen von Reaktionsprodukten werde durch die Abnahme bzw. Zunahme der Stoffmenge der Reaktionspartner (Reaktanten) charakterisiert. Dabei muss beachtet werden, dass diese Änderung der Stoffmenge nicht unabhängig voneinander geschieht, sondern mittels Reaktionsgleichungen über die stöchiometrischen Faktoren ν_i bzw. μ_i miteinander verknüpft ist [8, 40, 64, 66, 67, 69]. Eine solche chemische Gleichung, die n verschiedene Spezies X_1, X_2, \dots, X_n enthält, hat folgendes Schema



welches als symbolische Reaktionsgleichung bezeichnet wird, siehe auch [64].

Neben den thermodynamischen Eigenschaften, z. B. den Energieumsätzen während der Reaktion, sind es v. a. die Transporteigenschaften der Reaktanten, die aus physikalischer Sicht eine entscheidende Rolle spielen und einen großen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben. Dies äußert sich im Auftreten verschiedener kinetischer Regime, je nach Einfluss der einzelnen Prozesse auf die Reaktion. Zunächst müssen die reagierenden Teilchen, bevor sie miteinander reagieren, in räumlicher Nähe sein, also zueinander geführt werden, d. h. ein wesentlicher Prozess ist der Transport der Teilchen durch den Reaktor (Reaktionsgefäß). Der genannte Prozess kann auf mikroskopischer Ebene durch die ungeordnete Bewegung der Teilchen im Wärmebad, der *Brownschen Bewegung*, erfolgen. Die ungeordnete Bewegung der Teilchen führt zum Ausgleich von Konzentrationsgradienten und wird als makroskopischer Prozess *Diffusion* genannt. Sind die Reaktanten in räumlicher Nähe, kann nun die Reaktion je nach Aktivierungsenergie, welche die jeweilige Reaktion oder Stoffumwandlung benötigt, sofort oder verzögert oder gar nicht erfolgen. Diesem Prozess kann man eine charakteristische Zeit τ_R zuordnen. Die Größe τ_R stellt die (mittlere) Zeit dar, die die Reaktanten, die sich in einem gewissen Abstand zueinander befinden, bis eine stoffliche Umwandlung stattfindet. Mit dieser „Reaktionszeit“ ist der Vergleich zum Transportprozess (hier speziell der Diffusion), der durch die Zeitskala τ_D charakterisiert ist, möglich. Durch die Relation beider Zeiten kann man zwei Grenzfälle ausmachen. Zum einen sei die Diffusionszeit τ_D , d. h. die (mittlere) Zeit, die von einem Teilchen benötigt wird, um ein gewisses Volumen V der linearen Ausdehnung L zu durchwandern deutlich kleiner als die Reaktionszeit τ_R , dann hat man es mit dem *reaktionslimitierten* bzw. *reaktionskontrollierten* Fall zu tun ($\tau_D \ll \tau_R$). Dieser Fall bedeutet, dass der Transport der Ausgangsprodukte so schnell erfolgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit einzig und allein davon bestimmt wird, wie schnell bzw. unter welchen Umständen die Stoffumwandlung erfolgt. Man geht davon aus, dass an jedem Ort gleiche Konzentrationen der Stoffe, also homogene Bedingungen, vorliegen, da eventuelle Konzentrationsgradienten relativ schnell beseitigt werden. Gutes Umrühren¹ ist eine Möglichkeit solche Bedingungen zu erreichen. Es liegt also eine globale Konzentration $p(t)$ vor, die der Quotient aus Teilchenzahl $N(t)$ und dem Volumen V ist, in dem sich die Teilchen befinden.

¹ bei Reaktionen in der flüssigen Phase bzw. im flüssigen Lösungsmittel

Der komplementäre Grenzfall ($\tau_R \ll \tau_D$) bedeutet, dass sobald die zur Reaktion geforderte Situation zweier Teilchen gegeben ist, eine sofortige Reaktion erfolgt, d. h. dass für diesen Fall das Zueinanderbringen der reagierenden Einheiten, der Transport, die maßgebende Rolle spielt. Dieses Regime wird als *diffusionskontrolliertes* bzw. *diffusionslimitiertes* Regime bezeichnet.

In den Arbeiten [50, 51] wurden chemische Reaktionen im reaktionslimitierten Regime untersucht, bei denen die Reaktanten nicht gleichzeitig zugänglich sind. Dies wurde phänomenologisch durch die Einführung eines Verzögerungsterms erfasst, d. h. die nichtlinearen klassischen Ratengleichungen, die in vielen physikalischen Phänomenen komplexer Systeme auftreten, wurden diesbezüglich verallgemeinert. Als Grundlage dienen einfache Reaktionen, die als Teilreaktionen in komplexen Reaktionen auftreten können, wie z. B. die Annihilationreaktion einer Teilchensorte $A + A \rightarrow \emptyset$ oder die Vereinigungsreaktion einer Spezies $A + A \rightarrow A$. Gleichung (2.19) veranschaulicht die Reaktion bzw. den Reaktionsschritt symbolisch. Man ordne den einzelnen Teilchenarten X_1, X_2, \dots, X_n die (globalen) Konzentrationen $p_j(t)$ mit $j = 1, 2, \dots, n$ zu, womit für die Zahl Z_r der Reaktionsereignisse pro Einheitsvolumen und pro Zeit

$$Z_r = k_h \prod_{j=1}^n p_j^{\nu_j} \quad (2.20)$$

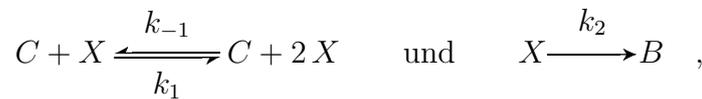
(für die Hinreaktion) gilt. Die Reaktionskonstante k_h , deren Inverse die Reaktionszeit $\tau_R \sim 1/k_h$ markiert, repräsentiert die Rate der Reaktionen, wenn die für eine Reaktion erforderliche Konfiguration der Teilchen gegeben ist. Die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen im reaktionslimitierten Fall wird dann mit einem System gekoppelter nichtlinearer (gewöhnlicher) Differenzialgleichungen beschrieben, deren Komponenten folgende Differenzialgleichung erfüllen

$$\frac{dp_i}{dt} = (\mu_i - \nu_i) k_h \prod_{j=1}^n p_j^{\nu_j} - (\nu_i - \mu_i) k_r \prod_{j=1}^n p_j^{\mu_j} \quad \text{mit} \quad i = 1, \dots, n \quad . \quad (2.21)$$

Wenn beide Richtungen der Reaktion stattfinden, also Hin- und Rückreaktion, erreicht das System i. Allg. einen Gleichgewichtszustand, den man dadurch erfassen kann, dass die Zeitableitungen in Gleichung (2.21) verschwinden. Daraus folgert man direkt das *Massenwirkungsgesetz*

$$\frac{k_h}{k_r} = \prod_{j=1}^n p_j^{\mu_j - \nu_j} \quad ,$$

welches eine nichttriviale Beziehung zwischen den Reaktionskonstanten für die Hin- und Rückreaktion bereitstellt. Als ein Beispiel soll Schlögl's erstes Modell dienen [68]



das ähnlich wie eine Kombination aus der oben erwähnten Annihilationsreaktion bzw. der Vereinigungsreaktion einer Spezies mit einer spontanen Bildung von Teilchen $\emptyset \rightarrow A$ durch eine geeignete Reskalierung der Zeit auf die Form

$$\frac{dp}{dt} = r p(t) - u p^2(t), \quad (2.22)$$

gebracht werden kann. Die Form der Gleichung (2.22) ist schon aus dem logistischen Wachstum [14–17] bekannt. Diese Zeitentwicklung sei dahin gehend verallgemeinert, dass die Reaktion erst stattfindet, wenn eine hinreichende Menge an Reaktanten akkumuliert wurde, wodurch

der Reaktionsprozess bzw. der zeitliche Verlauf der Dichte sich entscheidend ändert. Solche Verzögerungsprozesse haben typischerweise einen verändernden Effekt auf das Langzeitverhalten von $p(t)$. So kann das System einen stationären Zustand auch dann erreichen, wenn die Bildungsrate r verschwindet. Dies würde ohne Verzögerung nicht der Fall sein, sondern zu einer algebraischen Abnahme in der Zeit führen.

Im Allgemeinen charakterisiert man im reaktionslimitierten Regime die Zeitentwicklung der Dichte $p(t)$ durch Wachstums- und Verlustterme, die mit gewissen Raten gewichtet sind¹. Nimmt man an, dass die Zeitentwicklung der Dichte auch von vergangenen Zuständen abhängt, so sollte die Änderung der Dichte $p(t)$ auch von der Dichte bzw. deren Änderung zu $t' < t$ abhängen. Dies beschreibt man durch einen zusätzlichen Gedächtnisterm in Gleichung (2.22), womit man **nicht-Markovsches** Verhalten erhält

$$\frac{dp}{dt} = r p(t) - u p^2(t) - \mu \int_0^t \mathcal{K}(t, t'; p) \partial_{t'} p(t') dt' \quad . \quad (2.23)$$

Solch ein Term modelliert die Art und Weise wie eine anfängliche Konzentration akkumuliert wurde durch einen verzögerten Transportmechanismus, der z. B. durch die Umgebung der Reaktanten verursacht wird. So können in dem Zeitintervall $\tau = t - t'$ die Reaktanten angereichert werden und eine Änderung der Konzentration zum Zeitpunkt t verursachen. Die Gleichung (2.23) stellt ein weitere Realisierung der allgemeiner gehaltenen Gleichung (2.11) dar. Es erfolgt eine Kopplung direkt an die Änderungsrate im Zeitintervall $0 \leq t' \leq t$ im Gegensatz zu den viel öfter studierten Modellen, in denen die Kopplung an die Dichte erfolgt [40, 41, 94]. Die Arbeit [50] bzw. [51], in denen das dynamische Verhalten des Systems, welches durch Gleichung (2.23) repräsentiert wird, näher untersucht wurde, enthält trotz der einfachen Form eine wichtige Eigenschaft von Evolutionsmodellen, die Nichtlinearität. Werden diese mit dem neuen Bestandteil der Rückkopplung verbunden, entsteht ein völlig neues dynamisches Verhalten, welches das Studium dieser Modelle interessant erscheinen lässt. Das obige Beispiel kann gleichzeitig dazu dienen, die in der mathematischen Literatur verwendeten Begriffe und Methoden im physikalischen Kontext zu erfassen, existiert doch eine Vielzahl an (mathematischer) Literatur, die sich vorrangig mit der Existenz und Eindeutigkeit der Lösungen so genannter *neutral* verzögerter Differenzialgleichungen beschäftigt [44, 83, 95–97].

2.3.1 Externe Rückkopplung - Diskrete Verzögerung

Der Gedächtniskern $\mathcal{K} \equiv \mathcal{K}(t, t'; p)$ repräsentiert die Art und Weise der Rückkopplung. In diesem Abschnitt seien häufig betrachtete Kerne verwendet, um den Einfluss der Rückkopplung auf die Dynamik des Systems zu untersuchen. Man unterscheidet zwei wesentliche Arten der Rückkopplung, zum einen die *diskrete* Verzögerung, bei der ein oder mehrere Verzögerungszeiten die Rückkopplung dominieren bzw. die *verteilte* Verzögerung, bei der die Rückkopplung durch eine gewisse Verteilung, die über eine Gewichtsfunktion ausgedrückt wird, gekennzeichnet ist. Zunächst werde die diskrete Verzögerung mit einer Verzögerungszeit τ , womit eine zusätzliche Zeitskala bereitgestellt ist, begutachtet. Der Kern, der dieser Rückkopplung entspricht, lautet $\mathcal{K}(t, t'; \tau) = \delta(t - t' - \tau)$. Verwendet man diese Delta-Distribution in der dimensionslosen Variante von Gleichung (2.23), die man durch den Übergang $p \rightarrow p^r/u, t \rightarrow t/r$ und $\varkappa = \mu/r$ bekommt, so führt dies auf

$$\frac{dp(t)}{dt} = p(t) - p^2(t) - \varkappa \frac{dp(t - \tau)}{dt} \quad . \quad (2.24)$$

¹ in Gl. (2.22) sind dies r und u

In der Gleichung (2.24) erfolgt die Rückkopplung nicht bezüglich der Größe $p(t)$, wie man es in den meisten Rückkopplungsmodellen z. B. in der Populationsdynamik findet [40, 41, 44], sondern zur Änderungsrate $\partial_t p(t)$. Dieser Typ von verzögerten Differenzialgleichungen, bei denen die Verzögerung auch in den Ableitungen der Größe $p(t)$ enthalten ist, wird **neutral** genannt [95–98]. Im Allgemeinen kann die Verzögerungszeit τ auch von der Zeit oder sogar vom Zustand $p(t)$ abhängen. Hier soll jedoch τ als konstant angenommen werden, um konzeptionelle Lösungsmethoden vorstellen zu können, die in den allgemeineren Fällen angepasst werden müssen. Die Lösung werde im Intervall $[t_0, T]$ bzw. $[t_0, \infty)$ gesucht. Wenn $\tau \equiv 0$ ist, also keine Verzögerung vorliegt, dann ist Gleichung (2.24) eine gewöhnliche Differenzialgleichung.

Nimmt man jetzt an, dass τ positiv ist, so wird bei der Betrachtung der Gleichung (2.24) sofort ersichtlich, dass es zur Lösung des Problems nicht genügt, einen Anfangswert anzugeben. Zwei wesentliche Möglichkeiten werden unterschieden. Zum einen die Angabe einer Funktion (bzw. zwei Funktionen), die so genannte *Anfangsfunktion* $\Phi(t)$, die die Werte für $p(t)$ bzw. $\dot{p}(t)$ im Intervall $[t_0 - \tau, t_0)$ fixiert. Zum anderen die Möglichkeit die gesuchte Funktion $p(t)$ als auf $[t_0, T]$ definierte Funktion, die die Gleichung (2.24) allerdings nur im Intervall $[t_0 + \tau, T]$ erfüllt, anzugeben. Für beide Lösungsmethoden muss ähnlich wie bei gewöhnlichen Gleichungen festgelegt werden, welcher Klasse die jeweilige Lösung zugeordnet wird (stetig, integrabel etc.) und in welcher Art und Weise Gleichung (2.24) erfüllt werden soll (überall, fast überall etc.). Im Grunde genommen sind sie auch äquivalent. Der Übergang von der ersten zur zweiten Methode wird durch die Erweiterung von $p(t)$ durch die Anfangsfunktion $\Phi(t)$ erreicht, wohingegen eine Lösung $p : [t_0, T] \rightarrow \mathbb{R}$ mit der Einschränkung $p|_{[t_0 + \tau, T]}$ im Sinne der zweiten Lösungsmethode, eine Lösung im Sinne der ersten Lösungsmethode mit der Anfangsfunktion $\Phi(t) = p(t)|_{[t_0, t_0 + \tau)}$ ist. Somit sei die Wahl, welche der beiden Methoden angewendet wird, eine Frage des Standpunktes. Entweder die Anfangsfunktion $\Phi(t)$ ist ein Teil der Lösung (sozusagen die zurückliegende Geschichte des Prozesses) oder ein unabhängiges Objekt. Man unterscheidet auch zwei Formen, in denen die neutrale verzögerte Differenzialgleichung angegeben werden können: Zum einen die *explizite* Form,

$$\frac{dp(t)}{dt} = F \left[t, p(t), \frac{dp(t - \tau)}{dt} \right] \quad ,$$

wie sie mit Gleichung (2.24) vorliegt und zum anderen die *implizite* Form oder auch Hale'sche Form [96, 99] genannt, deren allgemeine Darstellungsform

$$\frac{d}{dt} [p(t) - g(t, p(t), p(t - \tau))] = f [t, p(t), p(t - \tau)]$$

ist. Auf die Details dieser Unterscheidung wird in [89, 96, 98–100] eingegangen. Die skalaren Funktionen F, f und g haben spezielle Eigenschaften, aus denen man Existenz- und Eindeutigkeitsaussagen treffen kann. Die implizite Darstellungsform hat ihre Vorzüge in der mathematischen und numerischen Behandlung, während im physikalischen Kontext meist die explizite verwendet wird [97]. Die Gleichung (2.24) kann auch in der impliziten Form

$$\frac{d}{dt} [p(t) - \varkappa p(t - \tau)] = p(t) - p^2(t)$$

dargestellt werden.

Der Einfluss der Wahl der Lösungsklasse auf die Gestalt der gesuchten Funktion soll mit dem folgenden Beispiel illustriert werden. Man nehme nur die Ableitungsterme aus (2.24), also $\dot{p}(t) = -\varkappa \dot{p}(t - \tau)$ für $0 \leq t < \infty$ mit der Anfangsfunktion $p(t - \tau) = \Phi(t - \tau) \equiv 0$ und somit $\dot{p}(t - \tau) = \dot{\Phi}(t - \tau) \equiv 0$ für $t - \tau < 0$. Neben den Gleichungen sei auch noch

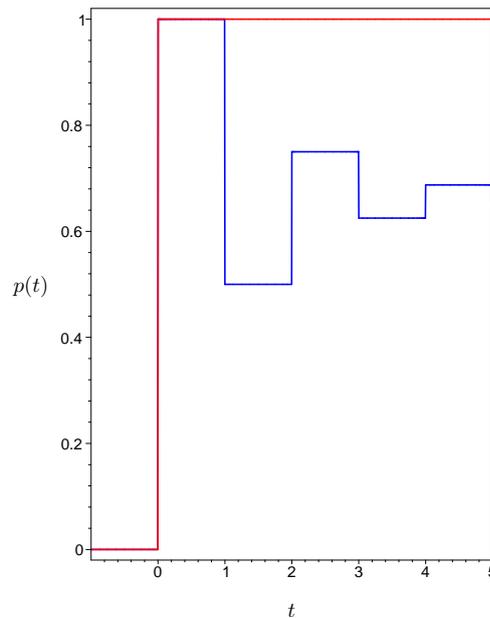


Abbildung 2.7: Vergleich zwischen stetiger Lösung (rote Kurve) und integrierbarer Lösung (blaue Kurve) zu einem einfachen Beispiel einer neutral verzögerten Differenzialgleichung $\dot{p}(t) = -\frac{1}{2}\dot{p}(t - \tau)$ für $0 \leq t < \infty$ mit der Anfangsfunktion $p(t - \tau) = \Phi(t - \tau) \equiv 0$ und einem Anfangswert $p(t_0 = 0) = 1$

ein Anfangswert für $p(t)$ mit $p(t_0 = 0) = 1$ angegeben. Soll die Lösung dieses Problems nun eine lokal absolut stetige Funktion $p : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$ sein, die die Gleichung für fast alle t erfüllen soll, so überzeugt man sich schnell, dass eine solche $p(t) \equiv 1$ ist. Verlangt man jedoch von der Lösung $p(t)$, dass sie eine lokal integrierbare Funktion $p : [0, \infty) \rightarrow \mathbb{R}$, die in $t = 0$ von rechts stetig ist und für die gilt, dass sie, wenn sie mit der Anfangsfunktion $\Phi(t)$ auf $[-\tau, \infty)$ erweitert wird, die obige Gleichung als verallgemeinerte Funktion auf $(0, \infty)$ erfüllt, so können beide Seiten separat integriert werden. Dies sieht so aus, als wenn man den Übergang von der ersten zur zweiten Methode vollziehen würde bzw. man das implizite Pendant $\frac{d}{dt} [p(t) + \varkappa p(t - \tau)] = 0$ integrieren würde, womit man mit dem Anfangswert die Differenzengleichung $p(t) + \varkappa p(t - \tau) = 1$ zu lösen hätte. Eine solche Differenzengleichung kann sukzessive in den Intervallen $t \in [j\tau, (j + 1)\tau)$ mit $j \in \mathbb{N}$ berechnet werden, wobei man stückweise konstante Lösungen in diesen Intervallen erhält. Im Intervall $t \in [0, \tau)$ gilt $p(t) = 1$, im darauffolgenden $t \in [\tau, 2\tau)$ findet man $p(t) = 1 - \varkappa$, gefolgt von $p(t) = 1 - \varkappa + \varkappa^2$ für $t \in [2\tau, 3\tau)$. Durch vollständige Induktion kann man verifizieren, dass allgemein

$$p(t) = \frac{1 - (-\varkappa)^{j+1}}{1 + \varkappa} \quad \text{für} \quad t \in [j\tau, (j + 1)\tau) \quad \text{und} \quad |\varkappa| < 1$$

gilt. Damit hängt diese Lösung auch vom Parameter \varkappa ab und es gilt $p(t) \rightarrow (1 + \varkappa)^{-1}$ für $t \rightarrow \infty$, während die stetige Lösung $p(t) \equiv 1$ trivialerweise unabhängig von \varkappa ist. In Abbildung 2.7 sind beide verschiedenen Lösungen aufgetragen.

Häufig werden Verzögerungen vernachlässigt, wenn sie als klein angenommen werden. Solch eine Praktik kann auch in der Regel angewendet werden, aber manchmal können kleine Verzögerungen „große“ Effekte haben. Ein einfaches Beispiel dafür sei $\dot{p}(t) + 2\dot{p}(t) = -p(t)$, in der die triviale Lösung offensichtlich asymptotisch stabil ist, während für $\dot{p}(t) + 2\dot{p}(t - \tau) = -p(t)$ die triviale Lösung für jegliches positives τ instabil ist, wie man [44, 96] entnehmen kann. Ist

die Verzögerungszeit klein, so ist die MacLaurin Approximation¹, bei der die Funktion $p(t - \tau)$ bzw. $\dot{p}(t - \tau)$ um $\tau = 0$ in eine Taylorreihe entwickelt wird, sicher der erste Ansatzpunkt der Analyse der Gleichung (2.24). Die MacLaurin-Reihe² lautet dann

$$\frac{dp}{dt}(t - \tau) = \frac{dp(t)}{dt} - \tau \frac{d^2p(t)}{dt^2} + \frac{1}{2!} \tau^2 \frac{d^3p(t)}{dt^3} - \dots \pm \frac{(-1)^m}{m!} \tau^m \frac{d^{m+1}p(t)}{dt^{m+1}} + \mathcal{O}(\tau^{m+1}) \quad ,$$

welche, wenn man Terme bis zur zweiten Ordnung beachtet, in Gleichung (2.24) eingesetzt zu

$$\frac{d^2p(t)}{dt^2} - \frac{1 + \varkappa}{\varkappa \tau} \frac{dp(t)}{dt} + \frac{1}{\varkappa \tau} p(t) [1 - p(t)] = 0 \quad \varkappa \neq 0 \quad (2.25)$$

führt. Wenn man $p(t)$ nun als Ortsvariable $x(t)$ interpretiert, so kann man eine Analogie zwischen (2.25) und der Newtonschen Bewegungsgleichung für ein gedämpftes bzw. beschleunigtes Teilchen mit der Masse $m = 1$ in einem Potenzial gemäß $\ddot{x}(t) + \gamma \dot{x}(t) + \partial_x \mathcal{V}(x) = 0$, wobei $\gamma = -(1 + \varkappa)/\varkappa \tau$ der Reibungskoeffizient und $\mathcal{V}(x) = 1/\varkappa \tau [x^2/2 - x^3/3]$ das (anharmonische) Potenzial seien, welches in Figur 2.8 für $\varkappa \tau = -1$ aufgetragen ist.

Sowohl $\gamma = \gamma(\varkappa, \tau)$, als auch das Potenzial $\mathcal{V}(x; \varkappa, \tau)$ hängen dann von der Verzögerungszeit bzw. Rückkopplungsstärke ab. Da das Potenzial anharmonisch ist, existiert keine analytische Lösung für Gleichung (2.25). Man kann jedoch die Stabilität der Fixpunkte $x^* \equiv 0$ bzw. $x^* \equiv 1$, die man als Extremalstellen des Potenzials $\mathcal{V}(x)$ (siehe Abb. 2.8) ablesen kann, mithilfe der um diese Fixpunkte linearisierten Varianten von Gleichung (2.25) bestimmen. So kann man leicht ermitteln, dass $x^* \equiv 0$ nach Gleichung (2.25) für jede Wahl von \varkappa instabil ist, da mindestens eine der beiden Wurzeln der charakteristischen Gleichung positiv ist und damit keine beschränkte Lösung für $t \rightarrow \infty$ existiert. Der Fixpunkt $x^* \equiv 1$ wäre dagegen im Bereich $-1 < \varkappa < 0$ und $x_0 < 1$ stabil. Man beachte jedoch, dass die MacLaurin-Approximation, d. h. der Abbruch der Taylorreihe i. Allg. keine korrekten Resultate für die Fixpunkte gibt und deren Stabilität besser direkt an der vollständig verzögerten Gleichung (2.24) überprüft werden sollte. Fixpunkte dieser sind ebenfalls $p^* \equiv 0$ und $p^* \equiv 1$. Die Stabilität der Fixpunkte werde durch den Ansatz $p(t) = p^* + \varphi(t)$ mit $|\varphi(t)| \ll 1$ in Gleichung (2.24) bestimmt, womit man

$$\frac{d\varphi(t)}{dt} = \pm \varphi(t) - \varkappa \frac{d\varphi(t - \tau)}{dt} + \mathcal{O}\{\varphi^2(t)\} \quad (2.26)$$

zu untersuchen hat und das Pluszeichen dem Fixpunkt $p^* \equiv 0$ entspricht, während das Minuszeichen den Fixpunkt $p^* \equiv 1$ repräsentiert. Eine wesentliche Methode zur Behandlung solcher linearer, diskret verzögerter Differenzialgleichungen stellt die *Laplace-Transformation* dar (siehe dazu A.2.1). Führt man die Laplace-Transformation $\varphi(t) \rightarrow \hat{\varphi}(z) = \int_0^\infty \varphi(t) \exp\{-z t\} dt$ unter Verwendung der Eigenschaften aus A.2.1 durch, so ergibt sich für die Transformierte

$$\hat{\varphi}(z) = \frac{\varphi_0 + \varkappa \left[\Phi(-\tau) - z e^{-z\tau} \int_{-\tau}^0 \Phi(t) e^{-zt} dt \right]}{z (1 + \varkappa e^{-z\tau}) \mp 1} \quad , \quad (2.27)$$

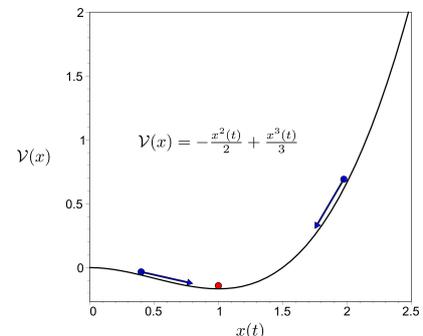


Abbildung 2.8: Das Potenzial $\mathcal{V}(x)$

¹ Colin MacLaurin, schottischer Mathematiker, geb. Februar 1698 Kilmodan, gest. 14. Juni 1747 Edinburgh
² im deutschen Sprachraum unübliche Bezeichnung für den Spezialfall der Taylorreihenentwicklung um den Entwicklungspunkt Null

wobei $\varphi(t = 0) = \varphi_0 = p_0$ der Anfangswert und $\Phi(t)$ mit $t \in [-\tau, 0)$ die Anfangsfunktion ist. Die Stabilität der Fixpunkte hängt nun von der Lage der Lösungen der *charakteristischen Gleichung* in der komplexen Ebene ab. Diese wird bestimmt durch die Nullstellen des Nenners der Gleichung (2.27)

$$\tilde{z} (1 + \varkappa e^{-\tilde{z}\tau}) \mp 1 = 0 \quad . \quad (2.28)$$

Solche charakteristischen Gleichung der obigen Form (2.28) werden **transzendente** Gleichungen genannt, weil die gesuchten Wurzeln \tilde{z} in der transzendenten Exponentialfunktion vorkommen. Im Gegensatz zu charakteristischen Gleichungen der gewöhnlichen Differenzialgleichungen, welche Polynome in \tilde{z} sind, deren Grad die endliche Zahl der Lösungen \tilde{z} limitiert, haben transzendente Gleichungen i. Allg. unendlich viele Lösungen \tilde{z} , die meist auch nicht analytisch gefunden werden können. Die Lage der Lösungen \tilde{z} in der komplexe Ebene hängt auch von der Verzögerungszeit τ ab. Es besteht ebenfalls die Möglichkeit, dass sich die Stabilität ändern kann, wenn τ variiert wird. In [44] werden die Stabilitätseigenschaften der Gleichung

$$\frac{dp(t)}{dt} + \alpha \frac{dp(t - \tau)}{dt} + \beta p(t) + \gamma p(t - \tau) = 0 \quad (2.29)$$

detailliert untersucht und können somit als Grundlage zur Untersuchung von Gleichung (2.24) bzw. Gleichung (2.26) dienen.

Vergleicht man die charakteristische Gleichung (2.28) mit der zu Gleichung (2.29) korrespondierenden, kann man die Ergebnisse aus [44] übertragen, wenn man $\alpha = \varkappa, \beta = \mp 1$ und $\gamma = 0$ setzt. Ein wesentlicher Punkt, welcher ebenfalls in [44] allgemein bewiesen wurde, ist, dass für $|\varkappa| > 1$ die triviale Lösung zu Gleichung (2.26) und damit beide Fixpunkte von (2.24), $p^* \equiv 0$ und $p^* \equiv 1$, für jedes $\tau > 0$ instabil sind. Gilt nun $|\varkappa| < 1$, dann kann sich die Stabilität der trivialen Lösung dieser Gleichung nur ändern, wenn eine Lösung \tilde{z} in der komplexen Ebene auf der imaginären Achse liegt bzw. diese überschreitet. Um dies zu überprüfen, setzt man in die charakteristische Gleichung $\tilde{z} = i\omega$ und sucht reelle Werte für ω in Abhängigkeit von τ und \varkappa . Separiert man Realteil und Imaginärteil, erhält man

$$\omega + \omega \varkappa \cos(\omega \tau) = 0 \quad \text{und} \quad \omega \varkappa \sin(\omega \tau) \mp 1 = 0 \quad ,$$

woraus man ablesen kann, dass es keine reellen ω gibt, denn es gilt $\omega^2 = (\varkappa^2 - 1)^{-1} < 0$ für $|\varkappa| < 1$. Das heißt in anderen Worten, dass keine Lösungen die imaginäre Achse überschreiten, wenn τ vergrößert wird, also die Stabilität aus dem Grenzfall $\tau = 0$ abgelesen werden kann. Man setze also in (2.28) $\tau = 0$, womit für die Lösung der charakteristischen Gleichung für den unverzögerten Fall

$$\tilde{z}(\tau = 0) = \frac{\pm 1}{1 + \varkappa}$$

gilt. Da $\tilde{z}_+(\tau = 0) > 0$ ist, ist der Fixpunkt $p^* \equiv 0$ instabil, während $p^* \equiv 1$ asymptotisch stabil ist, denn $\tilde{z}_-(\tau = 0) < 0$. Die funktionale Gestalt des Spezialfalls $\tau = 0$ zeigt eine einfache Modifikation im Exponentialterm der Lösung der logistischen Gleichung, womit

$$p^a(t) = \frac{p_0}{p_0 + (1 - p_0) \exp \left\{ -\frac{1}{1 + \varkappa} t \right\}} \quad (2.30)$$

folgt. Diese Lösung kann als erste Näherung für kleine Verzögerungen $\tau \ll 1$ angesehen werden. Für solche hat der Verlauf der Startfunktion wenig Einfluss auf die Lösung.

Als eine analytische Lösungsmethode für verzögerte Differenzialgleichungen mit konstanter Verzögerung sei nun die **Schrittmethode** anhand der obigen Gleichung (2.24) beschrieben. Dabei wird die verzögerte Differenzialgleichung sukzessive gelöst, indem in den Intervallen

$t \in [k\tau, (k+1)\tau], (k \in \mathbb{N})$ gewöhnliche Differenzialgleichungen gelöst werden. Zu dem Anfangswertproblem wird eine Anfangsfunktion $\Phi(t)$ im Intervall $-\tau \leq t < 0$ vorgegeben und damit auch $\dot{\Phi}(t)$. Dies liefert eine Grundlage zur Lösung der Gleichung (2.24) im Intervall $[0, \tau]$, denn es gilt dann

$$\frac{dp(t)}{dt} = p(t) - p^2(t) - \varkappa \frac{dp(t-\tau)}{dt} \Rightarrow \frac{dp_{[0,\tau]}(t)}{dt} = p_{[0,\tau]}(t) - p_{[0,\tau]}^2(t) - \varkappa \frac{d\Phi(t-\tau)}{dt} .$$

Hat man die Lösung $p_{[0,\tau]}(t)$ bzw. deren Ableitung im Intervall $t \in [0, \tau]$ berechnet, so kann diese wieder in der Ausgangsgleichung zur Lösung einer gewöhnlichen Differenzialgleichung im Intervall $t \in [\tau, 2\tau]$ benutzt werden usw. .

Ein nichtlineares Modell, wie es mit (2.24) vorliegt, zeigt aber auch die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode auf. Illustriert werden soll dies für die Wahl einer im Intervall $-\tau \leq t \leq 0$ konstanten Anfangsfunktion $\Phi(t) \equiv p_0$. Die Funktion $\Phi(t)$ ändert sich also zeitlich nicht ($\dot{\Phi}(t) \equiv 0$), deshalb gilt für $t \in [0, \tau]$ die logistische Differenzialgleichung $\dot{p}(t) = p(t) - p^2(t)$, deren Lösung analog Gleichung (2.30) mit $\varkappa = 0$ ist. Aber schon den nächsten Schritt

$$\frac{dp(t)}{dt} = p(t) - p^2(t) - \varkappa \frac{(1-p_0)p_0 \exp\{-(t-\tau)\}}{[p_0 + (1-p_0)\exp(-t)]^2}$$

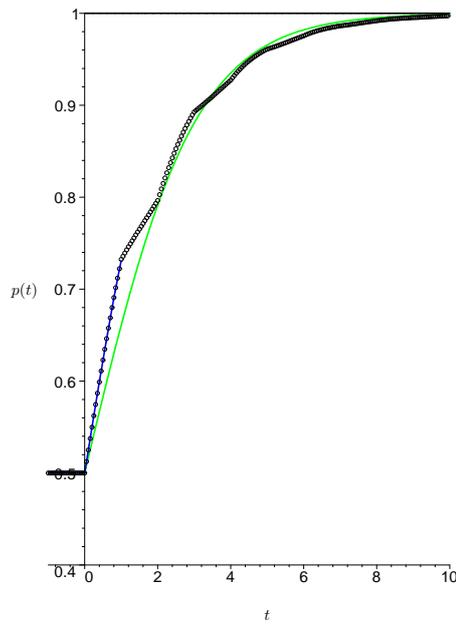
kann man aufgrund der Nichtlinearität und dem funktionalen Verlauf der Inhomogenität nicht mehr analytisch ausführen, deshalb ist diese Methode auch meist nur für lineare Modelle praktikabel. Nichtsdestotrotz liefert die Schrittmethod auch die Grundlage zur numerischen Behandlung diskret verzögerter Differenzialgleichungen.

Für eine konstante Verzögerung stellt die numerische Berechnung nur eine Erweiterung der Methoden für gewöhnliche Differenzialgleichungen dar. Allgemeine Lösungsansätze, wenn dies nicht der Fall ist, werden in [82, 85–89, 98, 101–103] und Referenzen darin vorgestellt.

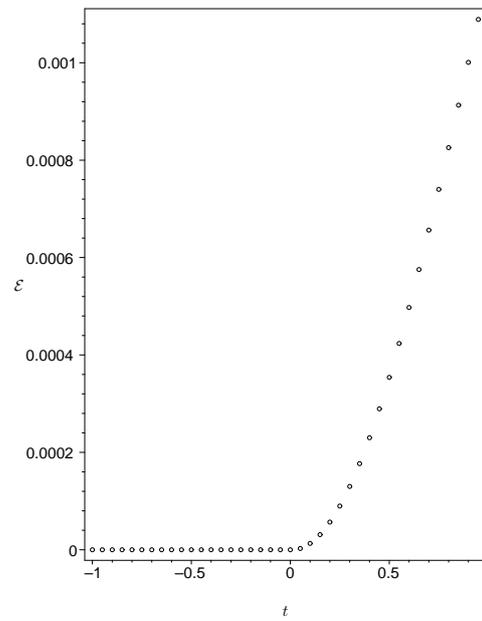
So wird hier die Gleichung (2.24) mit der Euler-Methode untersucht. Bei der Zeitdiskretisierung muss darauf geachtet werden, dass ganzzahlige Vielfache der Verzögerungszeit τ ebenfalls Stützstellen sind, da an diesen Stellen Unstetigkeiten in der Funktion $p(t)$ bzw. deren Ableitungen auftreten können [98]. Ein jedes Intervall $[j\tau, (j+1)\tau]$ sei in N äquidistante Teile der Länge dt zerlegt, d. h. es gilt $N dt = \tau$. Die Funktion $p(t)$ berechnet man dann an den Stützstellen $t_j = j dt$ rekursiv und hierfür gilt, wenn man $p(t_j) = p(j \cdot dt) = p_j$ als Abkürzung verwendet,

$$p_{j+1} = p_j + dt \left\{ p_j (1 - p_j) - \varkappa \left(\frac{dp}{dt} \right)_{j-N} \right\} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dp}{dt} \right)_j = \frac{p_{j+1} - p_j}{dt} . \quad (2.31)$$

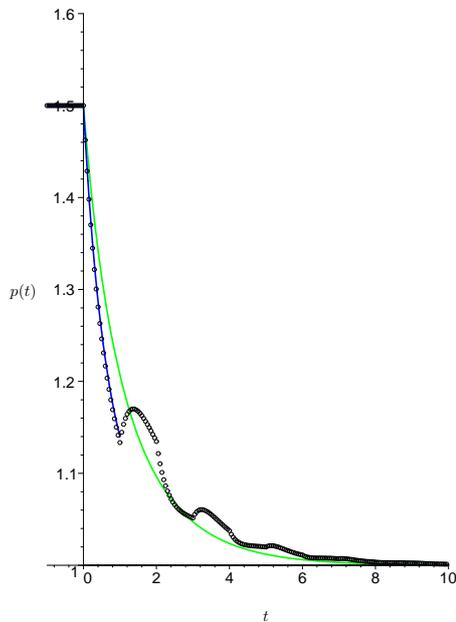
Ist $j \leq N$, befindet man sich im Anfangsintervall und die Anfangsfunktion $\Phi(t)$ bzw. deren Ableitung $\dot{\Phi}(t)$ werden an den Stützstellen t_j für die Funktion $p(t)$ eingesetzt. In Abbildung 2.9 sei $p(t)$, welches mit der Rekursion (2.31) berechnet wurde, aufgetragen und verglichen mit der Lösung der analytischen Schrittmethod (blaue Kurve), die im Intervall $-\tau \leq t \leq \tau$ berechnet werden konnte. Weiterhin findet man in dieser Abbildung die Approximation $p^a(t)$ (s. Gl.(2.30), grüne Kurve). Neben diesen beiden Figuren, wo zum einen $p_0 = 0,5 < 1$ (Abb. 2.9(a)) und zum anderen $p_0 = 1,5 > 1$ (Abb. 2.9(c)) zur Illustration gewählt wurden, sei der Fehler $\mathcal{E} = |p(t = t_j) - p_j|$ zwischen der numerisch berechneten Lösung (2.31) und der nach der Schrittmethod analytisch berechneten aufgetragen (Abb. 2.9(b) und 2.9(d)). Die Lösung $p(t)$ ist für beide Startwerte $p_0 = 0,5$ bzw. $p_0 = 1,5$ stetig, aber nicht glatt, d. h. die Ableitung existiert nicht in den Punkten $j\tau$ mit $j \in \mathbb{N}$. Dies liegt daran, dass



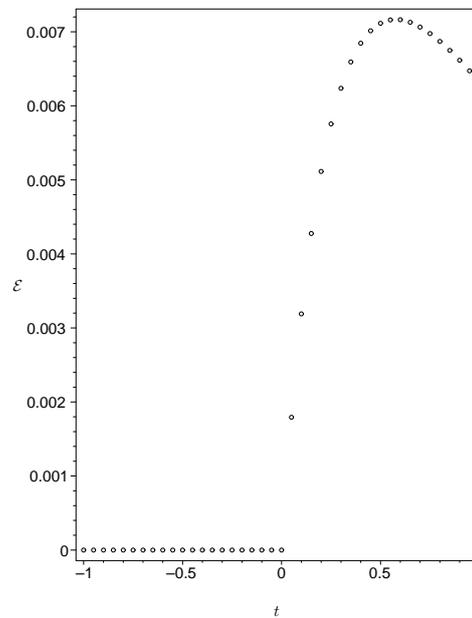
(a) $p_0 = 0,5$



(b) Fehler \mathcal{E} für $p_0 = 0,5$



(c) $p_0 = 1,5$



(d) Fehler \mathcal{E} für $p_0 = 1,5$

Abbildung 2.9: Numerische Berechnung von $p(t)$ durch die Rekursionsvorschrift (2.31) der kontinuierlichen Gleichung (2.24) mit der Euler-Methode mit der Schrittweite $dt = \tau/N$ ($\tau = 1$, $N = 20$) verglichen mit der analytischen **Schrittmethode** (blau) und der **Approximation $p^a(t)$** (2.30) (grün) und der Fehler $\mathcal{E} = |p(t = t_j) - p(t_j)|$. Für die Anfangsfunktion gilt $\Phi(t) \equiv p_0$, während der Parameter \varkappa auf 0,5 festgelegt wurde.

die Bedingung $\dot{\Phi}(0) = p_0 [1 - p_0] - \varkappa \dot{\Phi}(-\tau)$ nicht erfüllt wird¹. Diese Bedingung wäre nur für $p_0 = 0$ und $p_0 = 1$ gültig, wobei dafür beide Lösungen konstant wären, also $p(t) \equiv p_0$ und damit trivialerweise glatt. Für jegliche andere Startwerte gilt für die vorgegebene

¹ Dies Bedingung wird als *engl. sewing condition* bzw. *splicing condition* bezeichnet (siehe dazu [82, 96, 98])

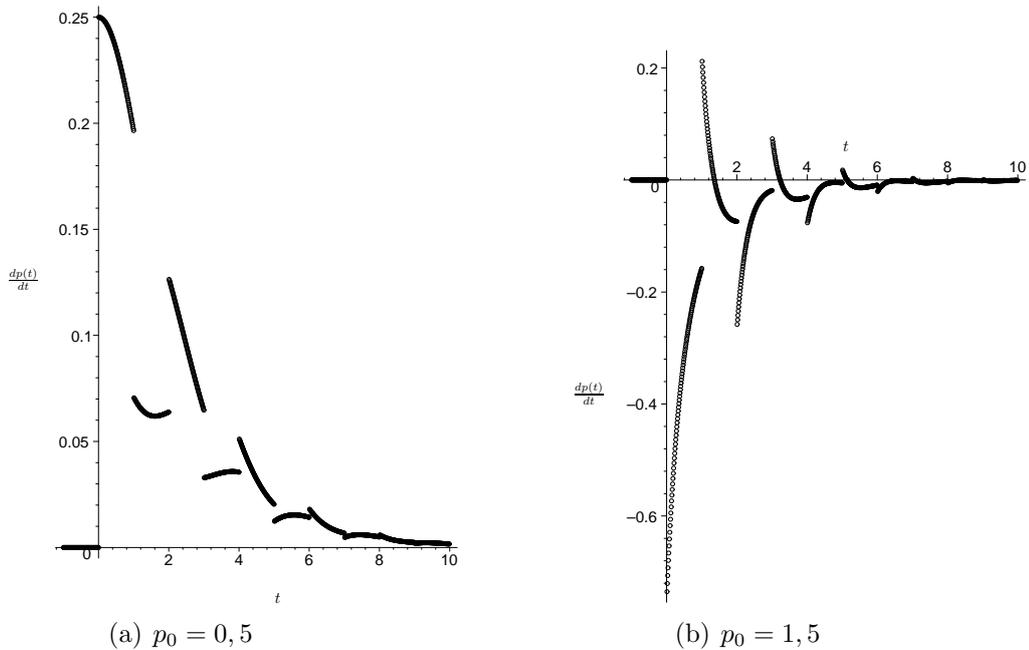


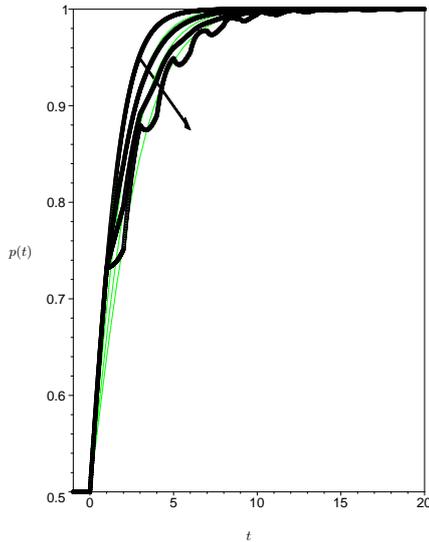
Abbildung 2.10: Numerisch berechnete Ableitung von $p(t)$, $\left(\frac{dp}{dt}\right)_j = \frac{(p_{j+1}-p_j)}{dt}$ durch die Rekursionsvorschrift (2.31). Für die Parameter gilt: $\Phi(t) \equiv p_0$, $\varkappa = 0,5$, $\tau = 1$ und $N = 100$.

Startfunktion, dass zum Zeitpunkt $t = t_0 = 0$ der linksseitige Grenzwert der Ableitung von $p(t)$, $\lim_{t \rightarrow 0^-} \dot{p}(t) = \dot{\Phi}(t=0) = 0$ und der rechtsseitige Grenzwert $\lim_{t \rightarrow 0^+} \dot{p}(t) = p_0 [1 - p_0]$ und somit keine Ableitung in $t = 0$ existiert. Daraus folgt auch, dass für ganzzahlige Vielfache der Verzögerungszeit keine Ableitung existiert, auch wenn der Abstand zwischen linksseitigem und rechtsseitigem Grenzwert mit zunehmender Zeit immer mehr abnimmt. In Abbildung 2.10 wurde der zeitliche Verlauf von $\dot{p}(t)$ für die beiden Anfangswerte aufgetragen.

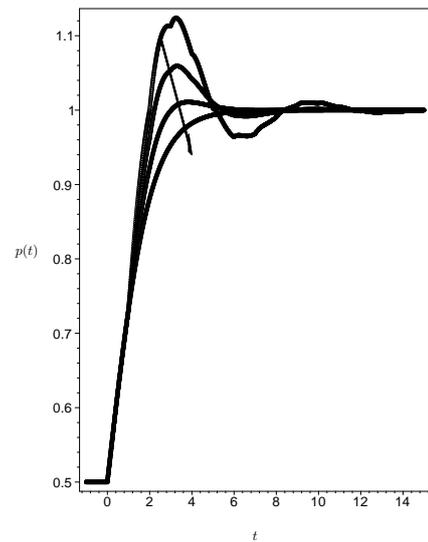
Die Änderung des Verlaufs von $p(t)$ in Abhängigkeit vom Parameter \varkappa werde durch die Variation von diesem in Abbildung 2.11 dargestellt. Dabei werden sowohl positive Werte (siehe Abb. 2.11(a) bzw. 2.11(c)), als auch negative Werte (siehe Abb. 2.11(b) bzw. 2.11(d)) für \varkappa zugelassen. Bei zunehmender Rückkopplungsstärke $|\varkappa|$ erkennt man deutlich die Änderung des funktionalen Verlaufs von $p(t)$ im Vergleich zum nichtrückgekoppelten Fall $\varkappa = 0$. Die monotone Annäherung im letzteren Fall erfolgt dann mehr und mehr oszillatorisch und abweichend von dem Verhalten, wie es durch die Approximation (2.30) zu folgern ist. Solche nichtglatten Kurven, die durch Unstetigkeiten der Ableitungen zu Vielfachen der Verzögerungszeit τ verursacht werden, beobachtet man im physikalischen Kontext selten. Ein Grund dafür ist, dass in natürlichen Prozessen, die mit einem Gedächtnis behaftet sind, eher eine Verteilung von Verzögerungszeiten als eine diskrete (schmalbandige) Verzögerungszeit zu erwarten ist, wie sie prinzipiell schon in Gleichung (2.23) mit dem Gedächtniskern \mathcal{K} gegeben ist. Dieser Typus der Rückkopplung soll anhand des nächsten Beispiels betrachtet werden.

2.3.2 Externe Rückkopplung - Verzögerung mit Verteilung

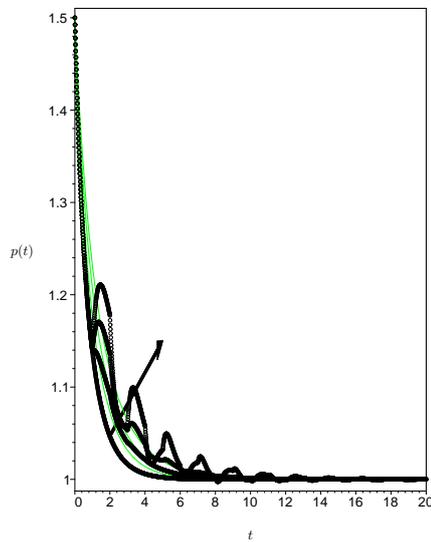
Gibt es nicht eine konkrete, diskrete Verzögerungszeit, wie sie in der Populationsdynamik durch z. B. der Reifezeit von der Befruchtung einer Eizelle bis zur Geburt des Jungtieres oder einer Inkubationszeit einer Krankheit gegeben ist, sondern ein ganzes Spektrum an Verzögerungszeiten, die vergangene Zustände gewichtet in die zeitliche Entwicklung der



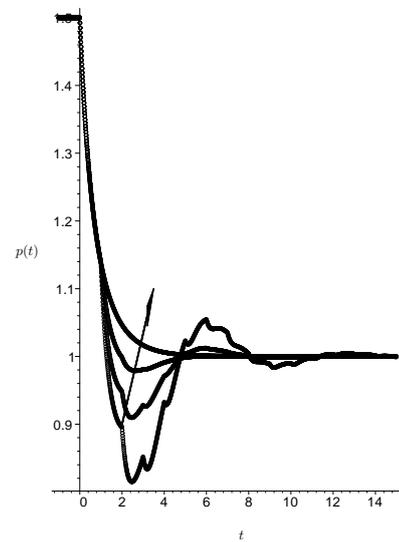
(a) $p_0 = 0,5, \varkappa = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ (in Pfeilrichtung)



(b) $p_0 = 0,5, \varkappa = -0,75; -0,5; -0,25; 0$ (in Pfeilrichtung)



(c) $p_0 = 1,5, \varkappa = 0; 0,25; 0,5; 0,75$ (in Pfeilrichtung)



(d) $p_0 = 1,5, \varkappa = -0,75; -0,5; -0,25; 0$ (in Pfeilrichtung)

Abbildung 2.11: Variation der Gedächtnisstärke \varkappa bei festem $\tau = 1$ und festem $N = 100$ für verschiedene Startwerte p_0 und der Anfangsfunktion $\Phi(t) \equiv p_0$. Die grünen Linien stellen die Näherungslösung (2.30) dar.

zu betrachtenden Größe einfließen lassen, so sind die beschreibenden Evolutionsgleichungen Integro-Differenzialgleichungen. Als Beispiel betrachte man hier das so genannte *verblässende Gedächtnis*¹, bei dem die kontinuierliche Verteilung der Verzögerungszeiten als exponentiell angenommen wird, also $\mathcal{K}(t) = \exp[-\lambda t]$, ($\lambda > 0$) in Gleichung (2.23). Dieser Kern hat einige Eigenschaften wie Positivität und Beschränktheit, die auch Grundlage zu allgemeinen Aussagen sein können. Bemerkt sei, dass solche Modelle mit Kernen auch in der Beschreibung des Spannungsabbaus in viskoelastischen Materialien [100, 104], sowie zur Berechnung der elastischen Beanspruchung von gestreckten Polymerfaser [100] verwendet werden. Substituiert man

¹ engl. fading memory

diesen exponentiellen Kern in Gleichung (2.23), so verifiziert man leicht

$$\frac{dp(t)}{dt} = p(t) - p^2(t) - \varkappa \int_0^t \exp[-\tilde{\lambda}(t-t')] \frac{dp(t')}{dt'} dt' \quad p(0) = p_0 \quad , \quad (2.32)$$

wobei in dieser Gleichung erneut dimensionslose Größen auftauchen, die man nach dem Übergang $p \rightarrow p^r/u, t \rightarrow t/r$ erlangt. Auch die freien Parameter $\varkappa = \mu/r$ und $\tilde{\lambda} = \lambda/r$ haben dann dimensionslosen Charakter. Da der Kern unabhängig von der relevanten Variable $p(t)$ ist, kann die obige Integro-Differenzialgleichung 1. Ordnung durch Differenzieren und Einsetzen dieser auf eine gewöhnliche Differenzialgleichung 2. Ordnung gebracht werden

$$\frac{d^2p(t)}{dt^2} + \left[2p(t) + \varkappa + \tilde{\lambda} - 1 \right] \frac{dp(t)}{dt} + \tilde{\lambda}p(t) [p(t) - 1] = 0 \quad , \quad (2.33)$$

wobei der Startwert $p(0) = p_0$ ergänzt werden muss durch den Startwert der Ableitung $\dot{p}(0) = p_0 [1 - p_0]$, welchen man direkt aus Gleichung (2.32) für $t = 0$ erhält. Aus beiden Gleichungen kann geschlussfolgert werden, dass man die Fixpunkte mit $p_s = 0$ und $p_s = 1$ gegeben hat, wobei diese unabhängig von der Gedächtnisstärke \varkappa und der Zeitskala des Abfalls des Gedächtnisses $\int_0^\infty \mathcal{K}(t) dt = \tilde{\lambda}^{-1}$ sind. Die Stabilität untersuchend wendet man den Ansatz $p(t) = p_s + \varphi(t)$ an und analysiert damit das Verhalten in der Umgebung der Fixpunkte in linearer Näherung

$$\dot{\varphi}(t) = \pm \varphi(t) - \varkappa \int_0^t \exp[-\tilde{\lambda}(t-t')] \dot{\varphi}(t') dt' \quad ,$$

wobei das positive Vorzeichen für $p_s = 0$ und das negative für $p_s = 1$ steht. Auch diese Gleichung kann in eine gewöhnliche Differenzialgleichung 2. Ordnung umgewandelt werden.

Es ist aber gleichermaßen möglich, die Laplace-Transformation zu benutzen, resultierend in

$$\hat{\varphi}(z) = \varphi_0 \frac{z + \tilde{\lambda} + \varkappa}{(z \mp 1) (z + \tilde{\lambda}) + \varkappa z} \quad .$$

Der Nenner der Laplace-Transformierten $\hat{\varphi}(z)$ kann dann als charakteristische Gleichung identifiziert werden, deren Nullstellen z_{\pm} über die Stabilität entscheiden. Diskutiert man zunächst $p_s = 0$, so findet man

$$z_{\pm} = 1/2 \left[-(\tilde{\lambda} + \varkappa - 1) \pm \sqrt{A} \right] \quad \text{mit} \quad A = (\tilde{\lambda} + \varkappa - 1)^2 + 4\tilde{\lambda}$$

mit der Diskriminante A , die mit der Annahme $\tilde{\lambda} > 0$ ebenfalls positiv ist ($A > 0$). Weiterhin gilt $\sqrt{A} > |\tilde{\lambda} + \varkappa - 1|$, woraus folgt, dass z_+ positiv ist, dagegen z_- negativ. Da die Lösung die folgende Struktur $\varphi(t) = \varphi_0 [C_1 \exp(z_+ t) + C_2 \exp(z_- t)]$ hat, gilt, dass $\varphi(t) \rightarrow \infty$ für $t \rightarrow \infty$ unbeschränkt ist. Der Fixpunkt $p_s = 0$ ist also instabil. Analog betrachte man nun den Fixpunkt $p_s = 1$ und berechne die Nullstellen des charakteristischen Polynoms. Die Diskriminante A für diesen Fall hat kein fixiertes Vorzeichen, denn es gilt $A = (1 + \tilde{\lambda} + \varkappa)^2 - 4\tilde{\lambda}$. Je nach Vorzeichen der Diskriminante A in Abhängigkeit der beiden Parametern \varkappa und $\tilde{\lambda}$ erhält man für die Störung um den Fixpunkt $[\varphi(t)]$ gedämpft exponentiellen Charakter ($A > 0$), den anharmonischen Grenzfall ($A = 0$) bzw. ein gedämpft oszillatorisches Verhalten ($A < 0$)

in Analogie zu den aus der Mechanik bekannten Fällen des gedämpften harmonischen Oszillators, der prinzipiell durch eine ähnliche Bewegungsgleichung wie das linearisierte Äquivalent zu Gl. (2.33) beschrieben wird. Die Fallunterscheidung führt auf

$$\varphi(t) = \begin{cases} \varphi_0 e^{-(1+\tilde{\lambda}+\varkappa)t} \left\{ \cosh(\sqrt{A}t) + \frac{\lambda+\varkappa-1}{\sqrt{A}} \sinh(\sqrt{A}t) \right\} & \text{für } A > 0 \\ \varphi_0 e^{-2\sqrt{\tilde{\lambda}}t} \left\{ 1 + 2(\sqrt{\tilde{\lambda}}-1)t \right\} & \text{für } A = 0 \\ \varphi_0 e^{-(1+\tilde{\lambda}+\varkappa)t} \left\{ \cos(\sqrt{|A|}t) + \frac{\lambda+\varkappa-1}{\sqrt{|A|}} \sin(\sqrt{|A|}t) \right\} & \text{für } A < 0 \end{cases} .$$

Damit die Störung um den Fixpunkt $\varphi(t)$ für $t \rightarrow \infty$ verschwindet, muss $\tilde{\lambda} + \varkappa \geq -1$ gelten. Aus dem Grenzfall $A = 0$ kann man ablesen, dass, wenn $\tilde{\lambda} < 1$ gilt, $\varphi(t)$ nach einer endlichen Zeit das Vorzeichen wechselt.

Es kann eine Analogie zwischen dem Rückkopplungsmodell (2.32) und der Gleichung (2.33), die als eine den gedämpften harmonischen Oszillator beschreibende Evolutionsgleichung interpretiert werden kann, hergestellt werden. Wenn man p als Ortsvariable annimmt, so bewegt sich ein Teilchen (o.B.d.A. sei die Masse $m = 1$) in einem Potenzial $\mathcal{V}(p) = -p^2/2 + p^3/3$. Der Faktor vor der ersten Zeitableitung hat die Bedeutung einer Dämpfungskonstante. Durch die Nichtlinearität der zugrundeliegenden Evolutionsgleichung in Kombination mit der Rückkopplung ist der Dämpfungsfaktor $\gamma(p) = 2p(t) + \tilde{\lambda} + \varkappa - 1$ zustandsabhängig.

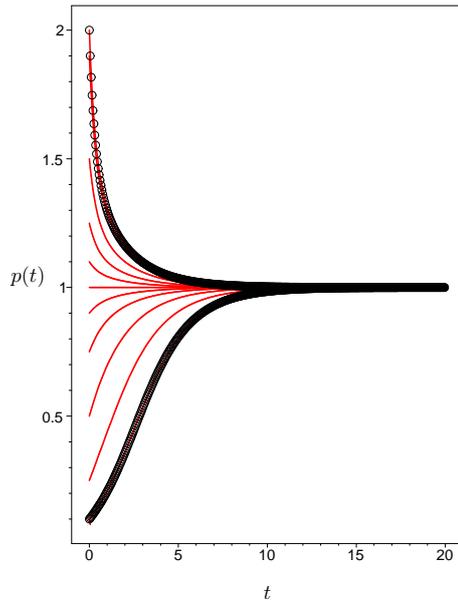
Die Parameter \varkappa , $\tilde{\lambda}$ und p_0 lassen Variationsmöglichkeiten offen, die verschiedene Trajektorien $p(t)$ bieten. Eine Auswahl soll mit folgenden Grafiken 2.12, 2.13, 2.14 gegeben werden. Der Parameter \varkappa gibt die Stärke der Rückkopplung an. Je größer dieser ist, desto größer ist der Einfluss des Gedächtnisses und die Änderung der Trajektorie im Vergleich zum nichtrückgekoppelten Fall ($\varkappa = 0$). Mit $\tilde{\lambda}$ ist eine inverse Zeitskala gegeben, die aus dem Zeitintegral über den Gedächtniskern

$$\int_0^{\infty} \mathcal{K}(t) dt = \frac{1}{\tilde{\lambda}}$$

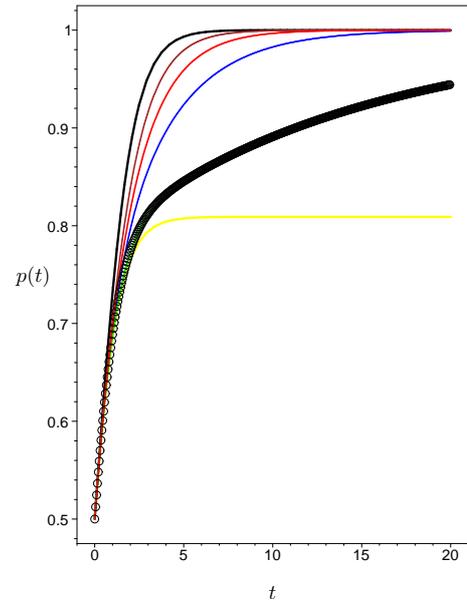
extrahiert werden kann und welche somit die zurückliegenden Zustände kumulativ erfasst. Je größer $\tilde{\lambda}$ ist, desto kleiner ist der Einfluss weiter zurückliegender Zustände.

Die Wahl der Startwerte p_0 hält aufgrund der Nichtlinearität zwei Szenarien bereit. Zum einen $0 \leq p_0 \leq 1$, wo $p(t)$ anfänglich steigt ($\partial_t p(0) = p_0(1-p_0) > 0$), zum anderen $p_0 > 1$, wo das Gegenteil der Fall ist. Die Abbildung 2.12(a) zeigt genau diese Abhängigkeit vom Startwert für feste Werte der anderen Parameter ($\tilde{\lambda} = 1$ und $\varkappa = 0,5$). In dieser Abbildung wie auch in den folgenden Figuren wurden beide äquivalente Gleichungen (2.32) und (2.33) numerisch untersucht. Unterschieden werden dabei die beiden verschiedenen Lösungsmöglichkeiten durch Kurven bestehend aus Kreisen (Rückkopplungsmechanismus) und durchgezogenen Kurven als Lösung der korrespondierenden Bewegungsgleichung 2. Ordnung. Zur Berechnung der Lösung für beide Ansätze wurde das Euler-Verfahren mit einer Schrittweite von $\Delta t = 0,05$ verwendet. Die Variation von $\tilde{\lambda}$ sei bei festem $p_0 = 0,5$ und $\varkappa = 0,5$ in Abbildung 2.12(b) bzw. bei $p_0 = 0,5$ und $\varkappa = -0,5$ in Abbildung 2.12(c) dargestellt. In diesen Abbildungen sind neben den Trajektorien $p(t)$ für verschiedene Werte von $\tilde{\lambda}$ auch die Grenzfälle $\varkappa = 0$ (logistische Gleichung, schwarze Kurve) und $\tilde{\lambda} = 0$ (gelbe Kurve) aufgetragen.

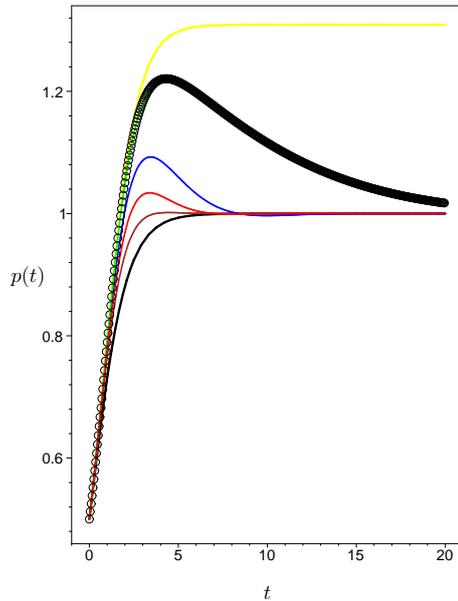
Der letztere Spezialfall $\tilde{\lambda} = 0$ ist analog der Wahl eines konstanten Kerns $\mathcal{K}(t, t'; p) \equiv 1$ in



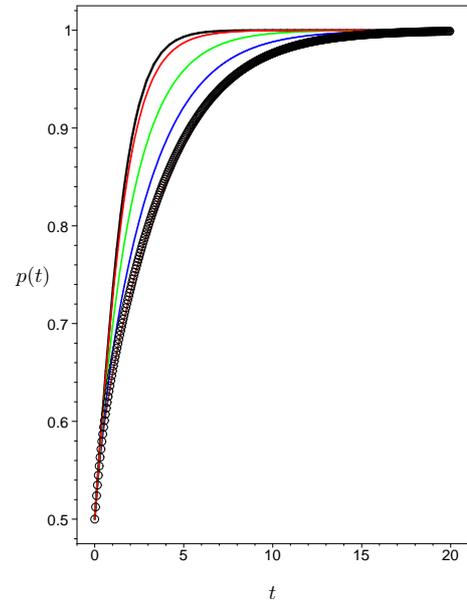
(a) $p_0 = 0, 1; 0, 25; 0, 5; 0, 75; 0, 9; 1; 1, 25; 1, 5; 2$ mit festem $\varkappa = 0, 5$ und $\tilde{\lambda} = 1$



(b) $\tilde{\lambda} = 0; 0, 1; 0, 5; 1; 2$ mit festem $\varkappa = 0, 5$ und $p_0 = 0, 5$



(c) $\tilde{\lambda} = 0; 0, 1; 0, 5; 1; 2$ mit festem $\varkappa = -0, 5$ und $p_0 = 0, 5$



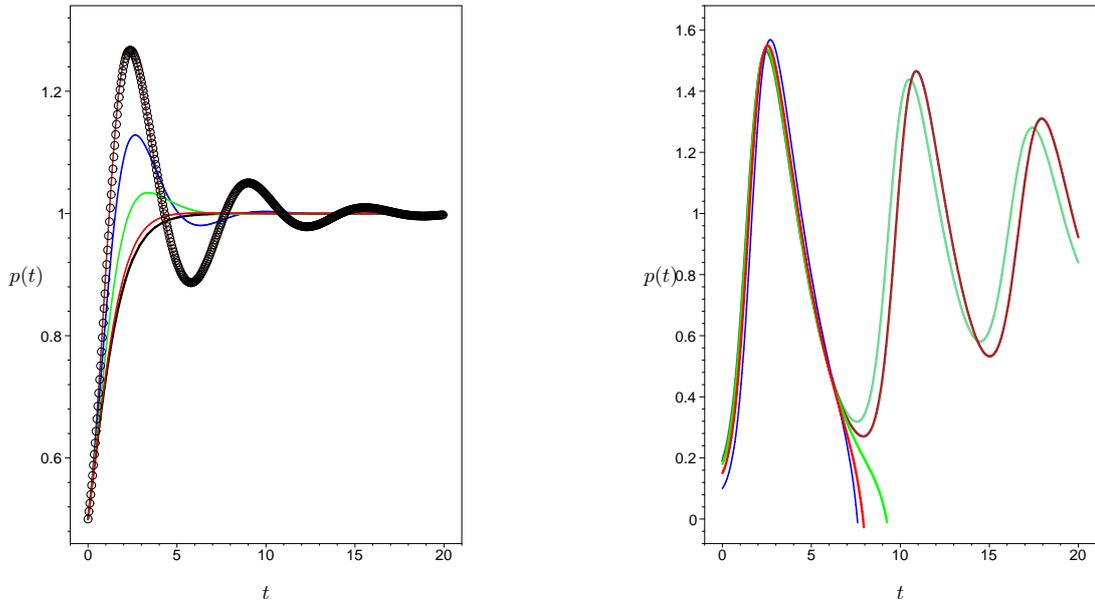
(d) $\varkappa = 0, 1; 0, 5; 1; 1, 5$ mit festem $\tilde{\lambda} = 1$ und $p_0 = 0, 5$

Abbildung 2.12: Numerische Berechnung von $p(t)$ bei Variation der Systemparameter p_0 und $\tilde{\lambda}$. Die Kreise markieren die numerisch berechneten Kurven $p(t)$ durch direkte Diskretisierung von Gleichung (2.32), während die durchgezogenen Kurven die ebenfalls numerisch berechneten Kurven der korrespondierenden Differentialgleichung (2.33) sind. Die Schrittweite beträgt für beide Varianten $\Delta t = 0, 05$.

Gleichung (2.23), womit man

$$\frac{dp(t)}{dt} = (1 - \varkappa) p(t) - p^2(t) + \varkappa p_0$$

schlussfolgern kann. Diese Gleichung kann exakt behandelt werden. Die zeitliche Entwicklung



(a) $\varkappa = 0; -0,1; -0,5; -1; -1,5$ mit festem $p_0 = 0,5$ und $\tilde{\lambda} = 1$

(b) $p_0 = 0,1; 0,15; 0,18; 0,19; 0,20$ mit festem $\varkappa = -1,8$ und $\tilde{\lambda} = 1,0$

Abbildung 2.13: Numerische Berechnung von $p(t)$ bei Variation der Systemparameter p_0 und $\tilde{\lambda}$. Die Kreise markieren die numerisch berechneten Kurven $p(t)$ durch direkte Diskretisierung von Gleichung (2.32), während die durchgezogenen Kurven die ebenfalls numerisch berechneten Kurven der korrespondierenden Differenzialgleichung (2.33) sind. Die Schrittweite beträgt für beide Varianten $\Delta t = 0,05$.

der Konzentration hängt direkt vom Startwert p_0 ab. Weiterhin ist die Wachstumsrate leicht modifiziert, denn es wurde $1 \rightarrow 1 - \varkappa$ ersetzt. Die allgemeine Lösung deduziert man zu

$$p(t) = \begin{cases} \frac{1-\varkappa}{2} + \frac{\hat{A}}{2} \tanh \left[\frac{1}{2} \hat{A} t + \hat{p} \right] & \text{für } \varkappa \neq 1 \\ \sqrt{p_0} \tanh \left[\sqrt{p_0} t + \frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sqrt{p_0}}{1-\sqrt{p_0}} \right) \right] & \text{für } \varkappa = 1 \end{cases}$$

mit

$$\hat{A} = \sqrt{(1 - \varkappa)^2 + 4 \varkappa p_0} \quad \text{und} \quad \hat{p} = \frac{1}{2} \ln \left[\frac{\hat{A} + 2 p_0 + \varkappa - 1}{\hat{A} - 2 p_0 - \varkappa + 1} \right] .$$

Eine charakteristische Breite der Kurve $p(t)$ in diesem Fall ist $\tau_0 = 2 \hat{A}^{-1}$, welche sowohl durch die Gedächtnisstärke als auch durch den Startwert bestimmt ist. Die stationären Werte ($t \rightarrow \infty$) sind im Gegensatz zu den schon behandelten anderen Beispielen des Gedächtniskerns \mathcal{K} nicht mehr $p_s = 0$ bzw. $p_s = 1$, sondern

$$p_s^{\tilde{\lambda}=0}(\varkappa, p_0) = \frac{1}{2} \left[1 - \varkappa \pm \hat{A}(\varkappa, p_0) \right] \quad (2.34)$$

wobei der negative Zweig vernachlässigt wird, denn p_s muss positiv sein.

Die Analyse kann für einen beliebigen Kern \mathcal{K} verallgemeinert werden. Dann bleiben die Fixpunkte p_s unverändert, wenn für den Laplace-transformierten Kern $\hat{\mathcal{K}}(z) = \int_0^\infty \mathcal{K}(t) e^{-zt} dt$ folgende Relation erfüllt ist:

$$\lim_{z \rightarrow 0} z \hat{\mathcal{K}}(z) = 0 \quad . \quad (2.35)$$

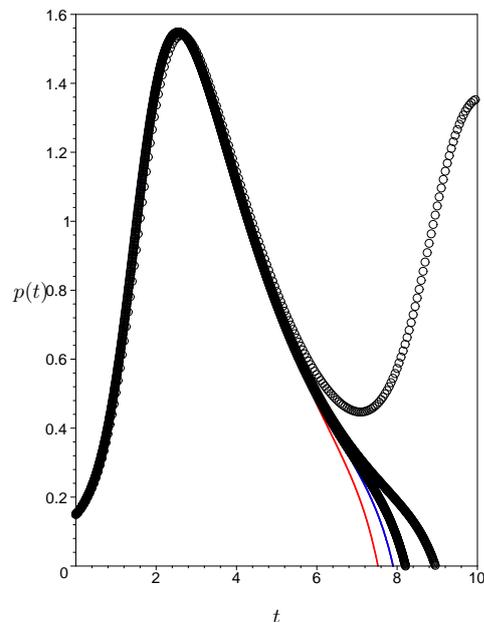


Abbildung 2.14: Vergleich verschiedener numerischer Methoden und Schrittweiten zur Berechnung von $p(t)$. Die durchgezogenen Kurven sind Lösungen der Gleichung (2.33) für $\Delta t = 0,05$, wobei die rote Kurve die Berechnung mit der klassischen Vorwärts-Euler-Methode darstellt, während die blaue Kurve eine mit einer kontinuierlichen Runge-Kutta-Methode 7.-8. Ordnung berechnete Lösung repräsentiert. Die durch die Kreise abgebildeten Kurven sind Diskretisierung der Gleichung (2.32) für verschiedene Schrittweiten $\Delta t = 0,05; 0,01; 0,005$ (von rechts nach links)

Für einen konstanten Kern gilt dies offensichtlich nicht und somit sind die Fixpunkte modifiziert, wie man Gleichung (2.34) entnehmen kann. Eine solche Situation der Änderung der Fixpunkte kann in Analogie zu der Betrachtungsweise bei stochastischen Prozessen gesetzt werden. Dort werden additives und multiplikatives Rauschen unterschieden. Während bei additivem Rauschen die Fixpunkte des deterministischen Anteils einer Langevin-Gleichung nicht verschoben werden, gilt dies bei multiplikativem Rauschen nicht mehr.

Die Kurven $p(t)$ bei variablen $\tilde{\lambda}$ in den Abbildungen 2.12(b) und 2.12(c) liegen genau zwischen den beiden Grenzkurven $\varkappa = 0$ (schwarze Kurve) und $\tilde{\lambda} = 0$ (gelbe Kurve). Sie sind damit einhüllende Kurven. Ist $\varkappa > 0$ (Abb. 2.12(b)), sind die Kurven streng monoton und durch die Rückkopplung erfolgt eine Dämpfung, während bei $\varkappa < 0$ (Abb. 2.12(c)) eine Verstärkung auftritt. In letzterem Fall wird ein Maximum durchlaufen, von welchem aus der Abfall auf $p_s = 1$ erfolgt. Dieser ist i. Allg. aber nicht streng monoton, sondern oszillatorisch. Die Oszillation, die man in Abbildung 2.12(c) nur ansatzweise erkennen kann, werden ausgeprägter, wenn $|\varkappa|$ größer wird (siehe dazu Abb. 2.13). In Abbildung 2.12(d) variiert man den Parameter $\varkappa > 0$, während der Rest der Parameter konstant gehalten wird. Auch hier verursacht die Rückkopplung eine Dämpfung, d. h. der Übergang vom Startwert $p_0 = 0,5$ zum Fixpunkt $p_s = 1$ erfolgt mit einer größeren Relaxationszeit, je größer $\varkappa (> 0)$ ist. Die schon erwähnten Oszillationen um $p_s = 1$ beobachtet man bei negativem \varkappa (s. Abb. 2.13). Je größer betragsmäßig dieser Parameter ist, desto größer ist die Amplitude dieser Oszillation (s. Abb. 2.13(a)). Dieses oszillatorische Verhalten geht bei weiterer Erhöhung in ein singuläres Verhalten über, d. h. $p(t)$ verschwindet zu einer endlichen Zeit. Dieser Übergang kann auch untersucht werden, wenn man $\varkappa (= -1,8)$ konstant hält und den Startwert ändert. So sind in Abbildung 2.13(b) mehrere Kurven für verschiedene p_0 aufgetragen. Der Übergang findet

bei Verkleinerung von p_0 statt.

Die Sensitivität der numerischen Verfahren bzw. bezüglich der gewählten Schrittweiten auf diesen Übergang des Verhalten werde in Abbildung 2.14 näher betrachtet. Während bei $\Delta t = 0,05$ noch oszillatorisches Verhalten auftritt, ist dies bei $\Delta t = 0,01$ schon nicht mehr der Fall. Hier beobachtet man das Verschwinden von $p(t)$. Erniedrigt man die Schrittweite weiter ($\Delta t = 0,005$), so verschiebt sich der Zeitpunkt zu früheren Zeiten. Auch wenn man verschiedene Verfahren mit gleicher Schrittweite verwendet, unterscheiden sich die Zeiten des Verschwindens. Dies zeigt, dass das Wechselspiel aus Nichtlinearität und Rückkopplung auch spezielle numerische Verfahren verlangt, die solche Übergänge korrekt erfassen.

2.3.3 Interne Rückkopplung - Zustandsabhängige Verzögerung

In diesem Abschnitt werde ein zustandsabhängiger Kern untersucht, der selbstorganisierte Verzögerungseffekte modellieren soll, d. h.

$$\mathcal{K}(t, t'; p(t)) \equiv \mathcal{K}[p(t - t')] \quad .$$

Die Größe $p(t - t')$ sei die Konzentration in dem Intervall $t - t'$, welche angekoppelt ist an die Änderungsrate $\partial_{t'} p(t')$ zu einem früheren Zeitpunkt t' , wie man Gleichung (2.23) entnehmen kann. Der Gedächtniskern charakterisiert die Art und Weise wie eine Anfangskonzentration akkumuliert wurde. Innerhalb des Zeitintervalls $\tau = t - t'$ reichert sich die Konzentration immer weiter an oder in anderen Worten gesagt zur Zeit t' ist die Reaktion unvollständig. Während des Zeitintervalls τ bewegen sich die übrig gebliebenen Teilchen zur Reaktionszone. Als eine einfache Realisierung der Zustandsabhängigkeit von \mathcal{K} wähle man die lineare Abhängigkeit von der Konzentration, weil für diese Wahl entweder eine Wettbewerbssituation zwischen dem konventionellen quadratischen Term und dem Rückkopplungsterm vorliegt, wenn $\varkappa < 0$ ist oder eine Verstärkung des quadratischen Verlustterms durch die Rückkopplung, wenn $\varkappa > 0$ gilt. Mit der obigen Annahme von \mathcal{K} werde die Evolutionsgleichung

$$\frac{dp(t)}{dt} = p(t) - p^2(t) - \varkappa \int_0^t p(t - t') \frac{dp(t')}{dt'} dt' \quad (2.36)$$

in dimensionsloser Form analysiert. Der letzte Term mit dem Kopplungsparameter \varkappa modelliere die Rückkopplung, die den Einfluss der Umgebung nachbilden soll. Bemerkt sei, dass der Gedächtniskern eine Kopplung von Zeitskalen produziert. So gilt für den Gedächtniskern in der Nähe der oberen Grenze des Integrals $t' \simeq t$ (also Zeiten in der Nähe der aktuellen Messzeit), dass die momentane Änderungsrate an den Startwert gekoppelt ist ($p(0) \partial_t p(t)$). Somit gibt es eine Kopplung zwischen der weiten Vergangenheit und dem momentanen Wert von $p(t)$. Im umgekehrten Fall, an der unteren Grenze $t' \simeq 0$, existiert eine direkte Kopplung zwischen der Änderungsrate zum Startzeitpunkt $\partial_t p(t = 0)$ und dem momentanen Wert $p(t)$. Also stellt ein solcher Gedächtniskern eine gewichtete Kopplung des Verhaltens zur Anfangszeit und zur Beobachtungszeit dar. Diese Kopplung führt zu einem anderen Langzeitverhalten, aber auch die Relaxation in die Fixpunkte wird dadurch verändert. Das generelle Verhalten, welches nun diskutiert werden soll, ändert sich auch nicht, wenn man andere Terme mit verschiedenen Potenzen von der Dichte $p(t)$ in der Abhängigkeit des Gedächtniskerns \mathcal{K} in Gleichung (2.36) verwendet.

Stationäre Lösungen

Wie für die vorangegangenen Beispiele sucht man auch für die obige Evolutionsgleichung (2.36) stationäre Lösungen, die das Langzeitverhalten der Größe $p(t)$ charakterisieren und deren Stabilität, welche von den Systemparametern abhängen. Auch hier ist der rückkopplungsfreie Fall $\varkappa = 0$ ein wichtiger Spezialfall, der in folgender Lösung

$$p(t) = \frac{p_0}{[e^{-t} + p_0 (1 - e^{-t})]} \quad \text{mit} \quad p(t = 0) = p_0$$

resultiert. Für große Zeiten erhält man einen nichttrivialen stationären und stabilen Wert $p_s(\varkappa = 0) = 1$ und die instabile triviale Lösung $p_s = 0$. Durch die Hinzunahme des Gedächtnisses wird dieses Verhalten drastisch geändert. So existiert neben der trivialen Lösung $p_s = 0$ auch eine nichttriviale, rückkopplungskontrollierte Lösung der Form

$$p_s(\varkappa, p_0) = \frac{1 + \varkappa p_0}{1 + \varkappa} \quad (\varkappa \neq 1) \quad .$$

Diese Änderung des Fixpunktes durch die Rückkopplung, die in der Abhängigkeit $p_s \equiv p_s(\varkappa, p_0)$ und somit i. Allg. $p_s \neq 1$ abzulesen ist, steht in voller Übereinstimmung mit der Bedingung (2.35) an den Gedächtniskern. Da wir hier $p(t)$ als Konzentration annehmen, muss diese positive sein. Dies gilt damit natürlich auch für den Startwert $p_0 \geq 0$ und der stationären Lösung $p_s \geq 0$, womit eine zusätzliche Restriktion gegeben ist, die den Parameterraum einschränkt. Die Änderung des stationären Wertes durch die Rückkopplung in Abhängigkeit von

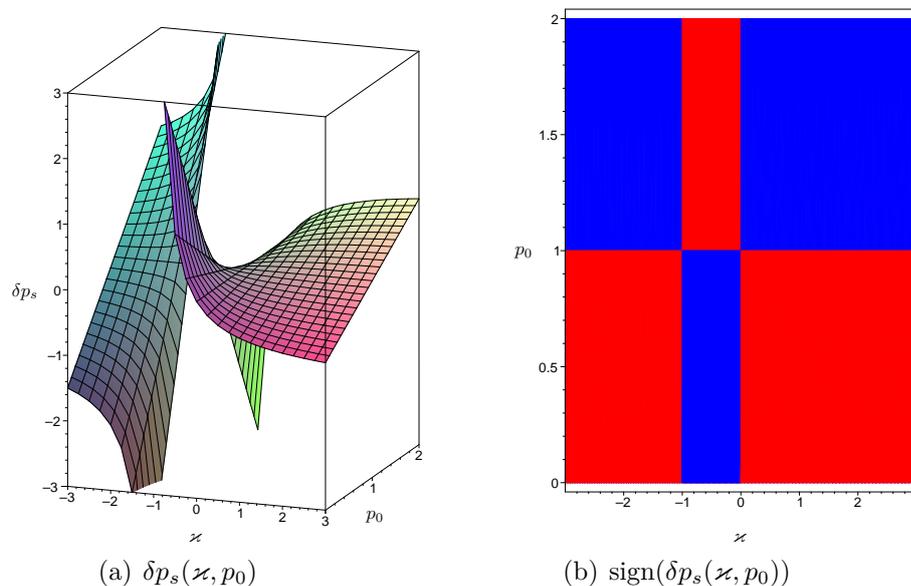


Abbildung 2.15: Der Unterschied $\delta p_s(\varkappa, p_0) \equiv p_s(\varkappa, p_0) - p_s(\varkappa = 0)$ in Abhängigkeit von der Kopplungsstärke \varkappa und dem Startwert p_0 . $\delta p_s(\varkappa, p_0) > 0$ sei durch die **blauen** Bereiche gekennzeichnet, während **rote** Bereiche negativen Werten von $\delta p_s(\varkappa, p_0)$ zugeordnet werden.

der Kopplungsstärke \varkappa und dem Startwert p_0 sei durch $\delta p_s(\varkappa, p_0) \equiv p_s(\varkappa, p_0) - p_s(\varkappa = 0) = p_s(\varkappa, p_0) - 1 = \varkappa (1 + \varkappa)^{-1} p_0$ gegeben. Das Vorzeichen der Größe $\delta p_s(\varkappa, p_0)$ bestimmt also die Relation der stationären Werte für den rückgekoppelten Fall mit einer nichtverschwindenden Kopplungsstärke $\varkappa \neq 0$ und den Fall $\varkappa = 0$. In Abbildung 2.15 sei diese Größe aufgetragen. Während in Abbildung 2.15(a) die Abhängigkeit von \varkappa und p_0 der Größe δp_s skizziert ist,

werde durch die farbig unterschiedenen Gebiete in Figur 2.15(b) die Projektion des Vorzeichens $\text{sign}[\delta p_s]$ auf die $\varkappa - p_0$ -Ebene dargestellt. So seien rote Gebiete, Bereiche in denen $\delta p_s < 0$ gilt, somit also $p_s(\varkappa, p_0) < 1$ ist, während für die blau verzeichneten Gebiete das umgekehrte der Fall ist ($p_s(\varkappa, p_0) > 1$). Es existieren verschiedene Linien, bei deren Überschreiten sich das Vorzeichen ändert. Neben der Linie $\varkappa = 0$ sind das die Linien $p_0 \equiv 1$ bzw. $\varkappa \equiv -1$, wie man Abbildung 2.15(b) entnehmen kann. Der Spezialfall $p_0 = 1$ bedeutet, dass $p(t) \equiv \text{const} = 1$ gilt. Gilt $p_0 > 1$, fällt die Funktion $p(t)$ zunächst, denn es gilt für $t \ll 1$, dass $\partial_t p(t) \simeq p_0(1 - p_0) < 0$ (für $p_0 < 1$ ist das Umgekehrte der Fall). Liegt der Fall $\varkappa = -1$ vor, so ist ein kritischer Spezialfall angenommen, bei dem der Zerfallsprozess, der durch den quadratischen Term in der Evolutionsgleichung (2.36) repräsentiert wird und der Rückkopplungsprozess in Konkurrenz stehen und von der gleichen Größenordnung sind.

Phasendiagramm

In diesem Abschnitt sei das Phasendiagramm¹ zum obigen Problem unter Verwendung einer linearen Stabilitätsanalyse vorgestellt, bei der eine kleine Störung $|\varphi(t)| \ll 1$ um den Fixpunkt $p_s(\varkappa, p_0)$ untersucht wird. In linearer Näherung gilt für den funktionalen Verlauf der Störung $\varphi(t) \propto \exp(-\Lambda t)$, wobei Λ der Stabilitätsexponent ist, für welchen man

$$\Lambda = \Lambda(\varkappa, p_0) = \begin{cases} -1 & , \text{ wenn } p_s = 0 \\ \frac{p_0 \varkappa^2 + 2p_0 \varkappa + 1}{1 + \varkappa} & , \text{ wenn } p_s \neq 0 \text{ und } \varkappa \neq -1 \end{cases}$$

erhält. Das Phasendiagramm definiert man in der $\varkappa - p_0$ -Ebene unter Ausschluss des trivialen

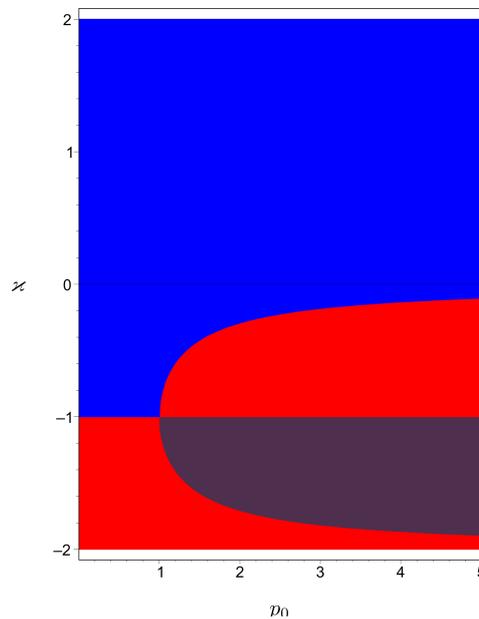


Abbildung 2.16: Stabilität der durch ein zustandsabhängiges Gedächtnis modifizierten stationären Lösung in der $p_0 - \varkappa$ -Ebene; Parameterpaare (\varkappa, p_0) in dem **blauen** Gebiet führen zu stabile Fixpunkte ($\Lambda > 0$), während in den **roten** Regionen Instabilität vorliegt ($\Lambda < 0$). Im **violetten** Bereich liegt zwar Stabilität vor, der Fixpunkt kann aber nicht erreicht werden.

Falls $p_0 = 1$. In der stabilen Region muss sowohl die Bedingung $p_s > 0$, als auch $\Lambda > 0$ erfüllt

¹ häufig auch Bifurkationsdiagramm bzw. Stabilitätsdiagramm genannt

sein. Es existieren zwar auch Gebiete, in denen $p_s \geq 0$ gilt, diese aber instabil sind, weil Λ negatives Vorzeichen hat. Die Figur 2.16 fasst die verschiedenen Fälle zusammen. Die nichttriviale stationäre Lösung $p_s(\varkappa, p_0)$ ist stabil für $\varkappa > -1$ im Intervall $0 < p_0 \leq 1$ und für $p_0 \geq 1$, wenn gilt $\varkappa \geq \varkappa_1(p_0) = -1 + \sqrt{1 - 1/p_0}$. Stabile Gebiete sind blau dargestellt. Es gibt eine weitere Region, in der die stationäre Lösung stabil sein sollte und die violett gekennzeichnet ist. Begrenzt wird das Gebiet durch die Kurven $\varkappa = -1$ und $\varkappa \geq \varkappa_2(p_0) = -1 - \sqrt{1 - 1/p_0}$. Nichtsdestotrotz kann die Trajektorie $p(t)$ nicht in den stationären Wert einlaufen für Parameterpaare (\varkappa, p_0) , denn $p_0 > 1$ bedeutet, dass $p_s(\varkappa, p_0) > p_0$, also liegt der Fixpunkt oberhalb des Startwertes. Dies steht aber im Widerspruch zum monotonen Abfall der Größe $p(t)$, den man aus der Evolutionsgleichung (2.36) ablesen kann.

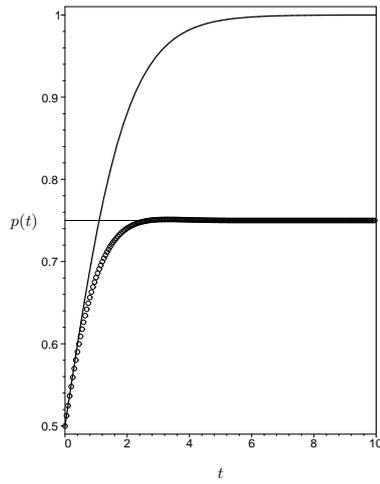
Typische Trajektorien

Die Einbeziehung eines zustandsabhängigen Gedächtnisses führt zu nichttrivialen stationären Werten, die vorrangig durch den Kopplungsparameter \varkappa gesteuert werden. Da die Rückkopplung, repräsentiert durch \mathcal{K} , von der Konzentration abhängt, wird die Bedingung (2.35) i. Allg. nicht erfüllt. Auch besteht für die zustandsabhängige Rückkopplung nicht die Möglichkeit, die rückgekoppelte Evolutionsgleichung auf eine gewöhnliche Differenzialgleichung höherer Ordnung zu reduzieren, wie es noch beim exponentiell abklingenden Gedächtnis möglich war.

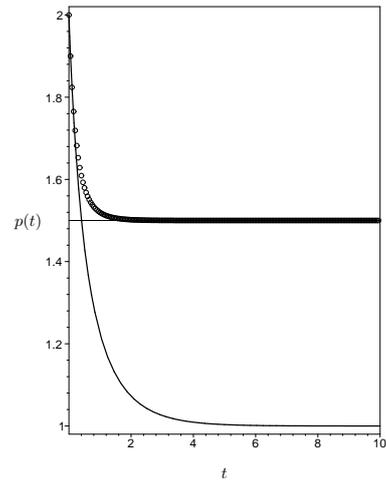
Einige typische Kurven seien in den Abbildungen 2.17 aufgetragen. Während die Grafiken 2.17(a) und 2.17(b) Trajektorien für positives \varkappa zeigen, werde in den Abbildungen 2.17(c) bis 2.17(f) die Variation der Systemparameter für negatives \varkappa durchgeführt. In Figur 2.17(a) wurde ein Beispiel für $p_0 < 1$ gewählt. Dies führt zu monoton wachsenden Trajektorien $p(t)$, wobei das Wachstum im Vergleich zum nichtrückgekoppelten Fall gedämpft ist und der stationäre Wert p_s unterhalb dessen liegt, welchen man für den nichtrückgekoppelten Fall erwarten kann ($p_s(\varkappa = 0) = 1$).

Gilt $p_0 > 1$ und $\varkappa > 0$, dann wird der Fall der Kurve $p(t)$ ebenfalls gedämpft und für große Zeiten läuft die Trajektorie in einem Fixpunkt ein, der oberhalb des nichtrückgekoppelten liegt, wie man Abbildung 2.17(b) entnehmen kann. Die Grafik 2.17(c) zeigt ein Beispiel zu dem zu Abbildung 2.17(a) umgekehrten Fall, d. h. \varkappa ist negativ und führt zu einer Verstärkung des monotonen Wachstums, resultierend in einem Fixpunkt, der oberhalb von $p_s(\varkappa = 0) = 1$ liegt. Ein repräsentatives Beispiel für den im Phasendiagramm 2.16 violett gekennzeichneten Bereich, wurde in Abbildung 2.17(d) aufgetragen. Die numerisch berechnete Trajektorie divergiert in diesem Fall. In den beiden Figuren 2.17(e) und 2.17(f) soll die Annäherung an die Stabilitätsgrenze illustriert werden. Man beobachtet bei dieser Annäherung an die Grenze ($\varkappa \rightarrow -1$), dass die zugehörigen Werte der Fixpunkte immer größer werden und auch die Relaxationszeiten, die die Zeit bis zum Erreichen des Fixpunktes charakterisieren, zeigen dieses Verhalten. Dies kann man besonders in Abbildung 2.17(f) ablesen, in der der Fixpunkt noch nicht einmal annähernd erreicht wird für (dimensionslose) Zeiten, die schon deutlich größer sind, als in den vorangegangenen Beispielen. Das beobachtete Verhalten erinnert an dem aus der Theorie der Phasenübergänge bekannten Phänomen des *kritischen Langsamwerdens*¹.

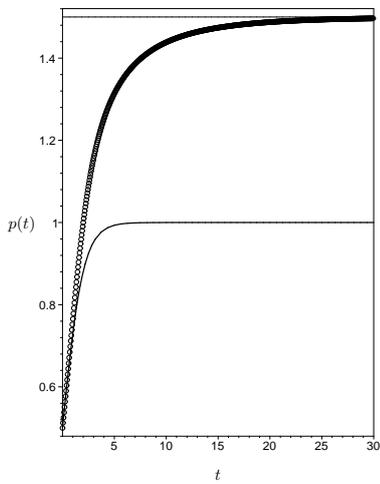
¹ engl. *critical slowing down*



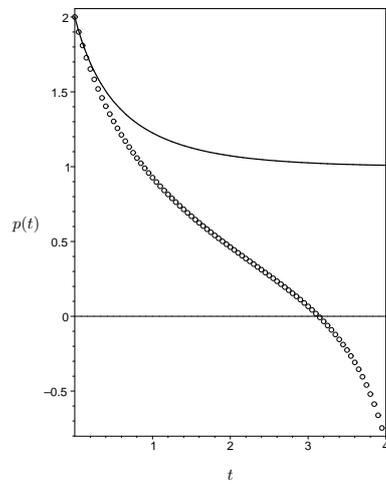
(a) $(\alpha, p_0) = (1, 0; 0, 5)$



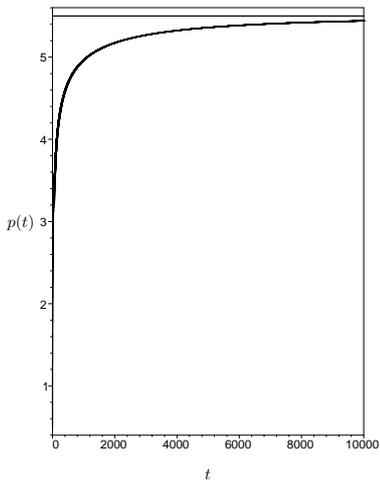
(b) $(\alpha, p_0) = (1, 0; 2, 0)$



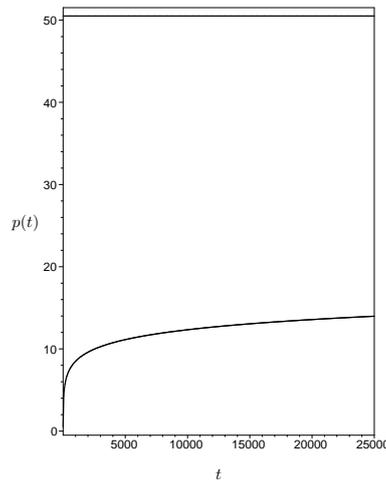
(c) $(\alpha, p_0) = (-0, 5; 0, 5)$



(d) $(\alpha, p_0) = (-0, 5; 2, 0)$



(e) $(\alpha, p_0) = (-0, 9; 0, 5)$



(f) $(\alpha, p_0) = (-0, 99; 0, 5)$

Abbildung 2.17: Numerische Lösung $p(t)$ (Kreise) für verschiedene Werte der Gedächtnisstärke α und des Startwertes p_0 . Die Lösung erfolgt durch Diskretisierung der Gleichung (2.36) nach dem Euler-Verfahren mit einer festen Schrittweite $\Delta t = 0,05$. Zum Vergleich sind die durchgezogenen Linien die Kurven für den nichtrückgekoppelten Fall ($\alpha = 0$) mit gleichem Startwert.

3 Reaktions-Diffusionsgleichungen mit Rückkopplung

3.1 Gedächtnisgetriebene Musterbildung

Wenn ein Transport nach einem raum-zeitlichen Akkumulationsprozess stattfindet, besteht die Möglichkeit, dass die zeitliche Entwicklung der den Zustand einer Probe beschreibenden Wahrscheinlichkeit von der Vorgeschichte der Probe selbst abhängt. So kann z. B. die momentane Änderungsrate der Wahrscheinlichkeit durch die Änderungsrate der Vergangenheit beeinflusst werden. Somit muss die Entwicklung der Wahrscheinlichkeit $p(\vec{r}, t)$ durch Gedächtnisterme erweitert werden. Solch ein Term modelliert dann z. B., in welcher Art und Weise eine anfängliche Anzahl von Teilchen zu einer bestimmten Zeit t' durch einen verzögerten Transportmechanismus, der durch die Umgebung des Teilchens verursacht wird, angereichert wurde. Im Allgemeinen sei die Änderungsrate der Größe p zur Zeit t bestimmt durch die Akkumulationsrate zu früheren Zeiten $t' < t$. Dazwischen, also im Intervall $\tau = t - t'$, werden die Teilchen angereichert, während sich die Wahrscheinlichkeit zum Zeitpunkt t' ändert. Neben diesem zeitverzögerten Prozess sei die Zahl der Teilchen zum Zeitpunkt t auch durch einen instantanen Transportterm bestimmt. Die allgemeine Evolutionsgleichung wird im Vergleich zur gewöhnlichen Diffusionsgleichung bzw. Fokker-Planck-Gleichungen wie folgt modifiziert

$$\partial_t p(\vec{r}, t) = \mathcal{M}(\vec{r}, t; p, \nabla p) + \int_0^t dt' \int_{-\infty}^{\infty} d^d r' \mathcal{K}(\vec{r} - \vec{r}', t - t'; p, \nabla p) \mathcal{N}(\vec{r}', t'; p, \nabla p) \quad . \quad (3.1)$$

Diese Gleichung ist eine Integro-Differenzialgleichung, wobei der integrale Teil vom Faltungstyp ist. Während der Operator \mathcal{M} den instantanen bzw. lokalen Prozess charakterisiert, repräsentieren die beiden Operatoren \mathcal{K} bzw. \mathcal{N} die verzögerten Prozesse. Im Allgemeinen können die Operatoren \mathcal{M} , \mathcal{K} und \mathcal{N} nichtlinear von $p(\vec{r}, t)$ und $\nabla p(\vec{r}, t)$ abhängen. Diese müssen dann dem konkret gestellten, physikalischen Problem angepasst werden. So wird gezeigt, dass es für die Operatoren Beschränkungen gibt, wenn die Größe $p(\vec{r}, t)$ erhalten bleiben soll.

3.1.1 Erhaltung

In diesem Abschnitt soll das Modell, welches in (3.1) definiert wurde, spezifiziert werden unter der Annahme, dass die zentrale Größe $p(\vec{r}, t)$ erhalten bleibt, d. h. es gilt

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{-\infty}^{\infty} d^d r p(\vec{r}, t) \quad .$$

Ist der instantane Term \mathcal{M} mit einem Strom verknüpft, $\mathcal{M} \propto \nabla \cdot \vec{j}$, so bedarf es der Betrachtung des Rückkopplungsterms, um zu entscheiden, ob die Erhaltung der Größe $p(\vec{r}, t)$

gewährleistet ist. Wählt man natürliche Randbedingungen ($p = 0$ am Rand), so findet man nach einer Laplace-Transformation mit $\mathcal{L}\{P(t)\}(z) = P(z)$ (siehe Anhang A.2.1)

$$zP(z) - P_0 = \hat{K}(z)\hat{N}(z) \quad \text{mit} \quad \hat{K}(z) = \int d^d r \mathcal{K}(\vec{r}, z) \quad \text{und} \quad \hat{N}(z) = \int d^d r \mathcal{N}(\vec{r}, z) \quad ,$$

wobei $P_0 = P(t = 0)$. Für einen beliebigen, polynomen Kern \hat{K} ist das Erhaltungsgesetz i. Allg. nicht erfüllt, es sei denn, der Operator \mathcal{N} wird definiert durch $\mathcal{N} \equiv -\partial_t p(\vec{r}, t)$ ¹. Wenn man diesen Ansatz macht, folgt

$$[zP(z) - P_0] [\hat{K}(z) + 1] = 0$$

und somit ist $P(t)$ erhalten.

Physikalisch bedeutet diese Annahme für \mathcal{N} , dass eine Kopplung zwischen den Raten besteht, d. h. die Entwicklung der Größe p zur Beobachtungszeit t ist direkt verknüpft mit der Änderungsrate der Größe zu einem früheren Zeitpunkt $t' < t$. Prozesse aus der Vergangenheit haben permanenten Einfluss auf die Evolution. Die gewählte Form des Gedächtnisses in Gleichung (3.1) führt zu einer Kopplung von Zeitskalen. In der Nähe der Beobachtungszeit $t' \simeq t$ gilt für den Rückkopplungsterm $\mathcal{K}[\vec{r}, 0; p(\vec{r}, 0), \nabla p(\vec{r}, 0)] \partial_t p(\vec{r}, t)$, somit besteht eine Verbindung zwischen der Änderungsrate zur Beobachtungszeit t und dem Wert von p zum Startzeitpunkt $t = 0$, deshalb ist die weite Vergangenheit verknüpft mit dem aktuellen Wert von $p(\vec{r}, t)$. Im umgekehrten Fall, zum Zeitpunkt $t' \simeq 0$, gilt, dass die Änderung der Größe $p(\vec{r}, t)$ nahe dem Anfangswert $\partial_t p(\vec{r}, t' = 0)$ direkt an den momentanen Wert von $p(\vec{r}, t)$ über den Gedächtniskern gekoppelt ist. Somit repräsentiert der Rückkopplungsteil eine gewichtete Kopplung des Verhaltens zur Anfangszeit und zur Beobachtungszeit. Durch diese Kopplung der Raten wird das Langzeitverhalten des Systems modifiziert. Ein mögliches Szenario, das eine solche Kopplung verursacht, ist ein sich bewegendes Teilchen, welches in einer Umgebung aller anderen Teilchen des Systems eingebettet ist. So kann durch die gegenseitige Wechselwirkung das Teilchen erst nach einer gewissen Wartezeit $t - t'$ freigelassen werden.

Besonders in hinreichend komplexen Reaktions-Diffusionssystemen sollten Rückkopplungs- bzw. Gedächtniseffekte relevant werden. Systeme, die eine solche Rückkopplung zeigen und zusätzliche Freiheitsgrade haben, findet man z. B. bei der Beschreibung von flexiblen Makromolekülen in Schmelzen [34], nematischen Elastomeren [105] oder in der Biologie [40]. In letzterem Kontext interessiert man sich z. B. für die Beschreibung von Prozessen, die durch Pflanzen in einem geschlossenen Wasserkreislauf verursacht werden. Diese Prozesse dienen z. B. der Ausbreitung von Abwasser. Ein spezielles Ökosystem von aeroben und anaeroben Mikroorganismen bildet sich im Klärbecken durch natürliche Einwanderung oder durch äußere Zugabe. Die Lebensbedingungen der Mikroorganismen sind durch Abbauzwischenprodukte untereinander verbunden. Jede Änderung der Konzentration einer Spezies wird gespeichert in der Nahrungskette und beeinflusst die Entwicklung dieser Spezies zu einem späteren Zeitpunkt. Dieser Effekt wird durch eine teilweise Vermischung der Teilchen im Klärbecken durch Konvektion und Diffusion im gesamten System verstärkt, sodass das Gedächtnisintegral, welches in Gleichung (3.1) definiert wurde, sowohl Zeit-, als auch Ortskoordinaten enthält, um diese Prozesse zu erfassen.

Dieses spezielle Beispiel kann auch für andere Prozesse aus der Biologie oder für chemische bzw. technische Probleme mit verschiedenen versteckten Freiheitsgraden, welche in der Lage sind, die Entwicklung einer ausgewählten Komponente signifikant zu verändern, erweitert werden. Solche Effekte, die nur teilweise zu beobachten sind, können zu Gedächtnisermern beitragen.

¹ das Minuszeichen ist nur Konvention

3.1.2 Allgemeine Eigenschaften

Ausgehend von Gleichung (3.1) kann man einige allgemeine Aussagen treffen, wenn für \mathcal{N} die spezielle Form $\mathcal{N}[\vec{r}; t; p(\vec{r}, t), \nabla p(\vec{r}, t)] = -\partial_t p(\vec{r}, t)$ angenommen wird, ohne jedoch dabei den Kern $\mathcal{K}[\vec{r}; t; p(\vec{r}, t), \nabla p(\vec{r}, t)]$ weiter zu spezifizieren. Wie schon erwähnt, garantiert die obige Wahl von \mathcal{N} , dass $p(\vec{r}, t)$ erhalten ist. Nach einer Fourier-Transformation für die räumliche Koordinate (siehe Anhang A.2.2) und der Laplace-Transformation bezüglich der Zeit (siehe Anhang A.2.1) erhält man mit Gleichung (3.1)

$$p(\vec{k}, z) = \frac{p_0(\vec{k})}{z + \hat{D}(\vec{k}, z) k^2} \quad \text{mit} \quad \hat{D}(\vec{k}, z) = \frac{D}{1 + \mathcal{K}(\vec{k}, z)} \quad , \quad (3.2)$$

wobei $\mathcal{K}(\vec{k}, z)$ der Fourier-Laplace-transformierte Kern ist¹. Die obige Gleichung (3.2) beschreibt einen Diffusionsprozess mit modifizierten Diffusionskoeffizienten $D \rightarrow \hat{D}(\vec{r}, t)$. Setzt man ein reguläres Verhalten des Kerns voraus, kann folgender Ansatz für den transformierten Kern benutzt werden

$$\mathcal{K}(\vec{k}, z) = \frac{b(\vec{k})}{z} + \Lambda(\vec{k}, z) \quad \text{mit} \quad \lim_{z \rightarrow 0} \Lambda(\vec{k}, z) = C < \infty \quad . \quad (3.3)$$

Hat der Kern einen endlichen stationären Wert, gilt also $\lim_{t \rightarrow \infty} \mathcal{K}(\vec{k}, t) \equiv b(\vec{k})$, dann hat auch $p(\vec{r}, t)$ eine stationäre Lösung. Setzt man Gleichung (3.3) in Gleichung (3.2) ein, so führt dies auf

$$p(\vec{k}, z) = \frac{p_s(\vec{k})}{z} + \varphi(\vec{k}, z) \quad \text{mit} \quad p_s(\vec{k}) = \frac{p_0(\vec{k}) b(\vec{k})}{b(\vec{k}) + D k^2}$$

und

$$\varphi(\vec{k}, z) = \frac{p_0(\vec{k}) D k^2 [1 + \Lambda(\vec{k}, z)]}{[b(\vec{k}) + D k^2] [z (1 + \Lambda(\vec{k}, z)) + b(\vec{k}) + D k^2]} \quad .$$

Zusammenfassend lässt sich schlussfolgern, dass bei gewissen Voraussetzungen, eine nichttriviale stationäre Lösung $p_s(\vec{k})$ bzw. äquivalent $p_s(\vec{r})$ erhalten wird, wenn der transformierte Kern $\mathcal{K}(\vec{k}, z)$ die Bedingung

$$\lim_{z \rightarrow 0} z \mathcal{K}(\vec{k}, z) \neq 0$$

erfüllt. Diese Relation stellt eine Verallgemeinerung zu der in Abschnitt 2.3.2 gestellten Bedingung (2.35) für zeitabhängige räumlich homogene Prozesse dar.

3.2 Diffusion mit zeitunabhängigen Gedächtnis

Im Folgenden soll die Evolutionsgleichung

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\vec{r}, t) - \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^t \mathcal{K}(\vec{r} - \vec{r}', t - t') \frac{\partial p(\vec{r}', t')}{\partial t'} dt' d\vec{r}' \quad (3.4)$$

¹ Angemerkt sei, dass $p(\vec{r}, t)$ und $p(\vec{k}, z)$ zwei verschiedene Funktionen sind (analog für andere transformierte Größen).

betrachtet werden, bei welcher im Gegensatz zu vorangegangenen Modellen mit Rückkopplungen, siehe z. B. in [40, 41], nicht die Kopplung an die relevante Größe selbst, sondern an die Änderungsrate erfolgt. Es findet im Zeitintervall $0 < t' < t$ eine Kopplung zwischen den Raten $\partial_t p(\vec{r}, t)$ und $\partial_t p(\vec{r}, t')$ statt. Weiterhin werden die Rückkopplungen nicht nur auf die zeitliche Domäne beschränkt, sondern auch eine allgemein mögliche Nichtlokalität in den räumlichen Koordinaten zugelassen. Solche Rückkopplungen verändern durch die Mischung der Zeitskalen die Dynamik des Systems, v. a. auch das Langzeitverhalten im Vergleich zu herkömmlichen Reaktions-Diffusionsmodellen. Diese Änderungen sollen anhand von Beispielen illustriert werden.

3.2.1 Räumlich lokales Gedächtnis

Als ein solches Beispiel soll die Rückkopplung, die durch einen strikt räumlich lokale, aber zeitunabhängige Kern der Form

$$\mathcal{K}(\vec{r}, t) = \mu \delta(\vec{r}) \quad (3.5)$$

gegeben ist, untersucht werden. Die Stärke dieses Gedächtnisses wird über den Parameter $\mu > 0$ gesteuert. In diesem Zugang sind in der Rückkopplung temporale und räumliche Variablen entkoppelt. Wenn Raum und Zeit gekoppelt sind, kann man verschiedene Effekte beobachten, die in [106, 107] untersucht wurden. Wird die Form des Kerns aus Gleichung (3.5) in die Grundgleichung (3.4) eingesetzt, verifiziert man

$$\frac{\partial p(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 p(\vec{r}, t) - \mu [p(\vec{r}, t) - p_0(\vec{r})] \quad \text{mit} \quad p_0(\vec{r}) \equiv p(\vec{r}, t = 0) \quad . \quad (3.6)$$

Da der Kern unabhängig von der Zeit ist, tragen alle vergangenen Raten gleichwertig zum Reaktionsterm bei, also alle Zustände in der Vergangenheit im Zeitintervall $0 < t' < t$ haben das gleiche Gewicht und es gibt eine direkte Rückkopplung zum Startwert. Diese Art der Berücksichtigung modelliert ein starkes Gedächtnis, denn zu jedem Zeitpunkt ist die Änderung der Dichte $p(\vec{r}, t)$ proportional zur Differenz der Dichte $p(\vec{r}, t)$ zum Startwert $p(\vec{r}, t = 0) = p_0(\vec{r})$ und somit spielt diese Startverteilung eine fundamentale Rolle in der Dynamik des Systems, indem sie jetzt auch zusätzlich direkt als Term in die Evolutionsgleichung eingeht und dort als treibende Kraft agiert.

Der Zeitpunkt $t = 0$ wurde o. B. d. A. als Startpunkt gewählt, denn durch Translation in der Zeit kann man einen beliebigen Zeitpunkt als Referenzpunkt wählen. Eine homogene Verteilung der Größe $p(\vec{r}, t) \equiv p_0$, führt zu

$$\dot{p}(t) = -\mu [p(t) - p_0] \quad \text{mit} \quad p(t = 0) = p_0 \quad .$$

Ist $l(t) := p(t) - p_0$ und löst die Gleichung nach $l(t)$ auf, kann man leicht verifizieren, dass $p(t) \equiv p_0$, d. h. für die homogene Verteilung findet keine Evolution statt. Die Dichte bleibt konstant beim gegebenen Startwert p_0 . Es handelt sich also um eine Erhaltungsgröße. Lässt man nun räumliche Inhomogenitäten (in der Anfangsverteilung) zu, findet auch eine zeitliche Evolution der Größe $p = p(\vec{r}, t)$ statt. Ohne die Kopplung an die Startverteilung könnte man $p(\vec{r}, t)$ als die Wahrscheinlichkeitsdichte eines sich diffusiv bewegenden Teilchens betrachten, welches auf einer Zeitskala μ^{-1} zerfällt. Obige Gleichung (3.6) ist linear. Eine analytische Lösung dieser Gleichung kann angegeben werden. Diese exakte Lösung, welche die Anfangsverteilung $p_0(\vec{r})$ enthält, dient als Grundlage zur Bestimmung allgemeiner Aussagen und lautet

$$p(\vec{r}, t) = e^{-\mu t} \int_{-\infty}^{\infty} d^d r' p_0(\vec{r}') \left[G(\vec{r} - \vec{r}', t) + \mu \int_0^t dt' G(\vec{r} - \vec{r}', t - t') e^{\mu t'} \right] , \quad (3.7)$$

wobei für die Greenschen Funktion (den Propagator) $G(\vec{r}, t)$ der konventionellen Diffusion folgende Relation in d räumlichen Dimensionen gilt

$$G(\vec{r}, t) = \frac{\Theta(t)}{(4\pi Dt)^{d/2}} \exp\left(-\frac{\vec{r}^2}{4Dt}\right) .$$

So kann man mit Hilfe der Lösung (3.7) leicht verifizieren, dass eine nichtnegative Startverteilung $p_0(\vec{r}) \geq 0$ ($\forall \vec{r}$) immer zu einer Lösung $p(\vec{r}, t) \geq 0$ führt, die nicht negativ ist ($\forall \vec{r}, t > 0$), wenn man $\mu > 0$ voraussetzt.

Die Darstellung (3.7) erlaubt es ebenfalls, das zweite Moment $s(t) = \langle \vec{r}^2 \rangle$ in allgemeiner Form abhängig von der Startverteilung $p_0(\vec{r})$

$$\langle \vec{r}^2 \rangle = s(t) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}^2 p(\vec{r}, t) d^d r = \frac{2dD(1 - e^{-\mu t})}{\mu} \int_{-\infty}^{\infty} p_0(\vec{r}) d^d r + \int_{-\infty}^{\infty} \vec{r}^2 p_0(\vec{r}) d^d r \quad (3.8)$$

zu berechnen. Sieht man vom konstanten Faktor in Gleichung (3.8) ab, der die Breite der Anfangsverteilung $s(t=0) = s_0$ darstellt, stellt man fest, dass die Evolutionsgleichung (3.6), welche man auch als verallgemeinerte Fokker-Planck-Gleichung bezeichnen kann, einen Prozess beschreibt, der mit einer Verlangsamung der Dynamik sich bewegender Teilchen verbunden ist. Man beobachtet einen Übergang von rein diffusivem Verhalten für kleine Zeiten, $[s(t) - s_0] \propto 2dDt$ für $t \ll 1$, zu einer Lokalisierung von Teilchen, denn im Langzeitgrenzwert gilt $[s(t) - s_0] \propto 2dD/\mu$ für $t \gg 1$. Wie zu erwarten, wird für den Übergang $\mu \rightarrow 0$ konventionelles diffusives Verhalten beobachtet, ablesbar an Gleichung (3.7) bzw. (3.8).

Offensichtlich gilt für das gewählte System mit Rückkopplung (3.6), dass es sensitiv bezüglich der Anfangsverteilung $p_0(\vec{r})$ ist. Prinzipiell kann auch ein beliebiger Zustand aus der Vergangenheit als eine Art Referenzzustand verwendet werden. Hier wurde der Startzeitpunkt $t = 0$ mit der Anfangsverteilung $p_0(\vec{r})$ als ein solcher Referenzzustand gewählt. Um dies heraus zu stellen, wurden verschiedene repräsentative Realisierungen von $p_0(\vec{r})$ untersucht. Die Berechnungen erfolgen dabei für den eindimensionalen Fall, wobei eine Verallgemeinerung auf höhere bzw. beliebige räumliche Dimensionen in analoger Weise ausgeführt werden kann.

Stark lokalisierte Anfangsverteilung

Als ein erstes Beispiel soll eine stark lokalisierte Anfangsverteilung mit $p_0(x) = p_0 \delta(x)$ dienen. Dafür berechnet man nach Substitution in Gleichung (3.7)

$$p(x, t) = \frac{p_0}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-\left(\mu t + \frac{x^2}{4Dt}\right)} + \frac{p_0 \kappa}{4} [f_+(x; D, \mu) + f_-(x; D, \mu)] \quad (3.9)$$

mit folgender Abkürzung

$$f_{\pm}(x; D, \mu) = e^{\pm \kappa x} \left[\operatorname{erf} \left(\frac{\pm x}{\sqrt{4Dt}} + \sqrt{\mu t} \right) - \operatorname{sgn}(\pm x) \right] , \quad (3.10)$$

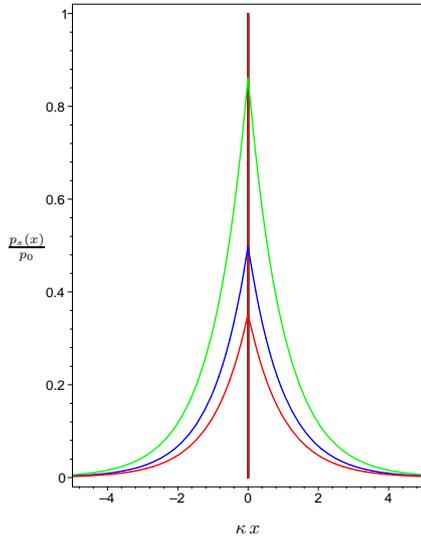
wobei $\operatorname{erf}(x)$ die Gaußsche Fehlerfunktion (siehe [74, 108, 109] und Anhang A.1.1) und der Parameter $\kappa = \sqrt{\mu/D}$ eine Kombination aus den in Gleichung (3.6) vorkommenden beiden Prozessparametern ist und welcher die Dimension einer inversen Länge hat.

Im ersten Teil der Lösung (3.9) erkennt man den schon erwähnten Prozess, bei dem Teilchen sich diffusiv bewegen und im zeitlichen Verlauf mit der Rate μ^{-1} zerfallen, womit im

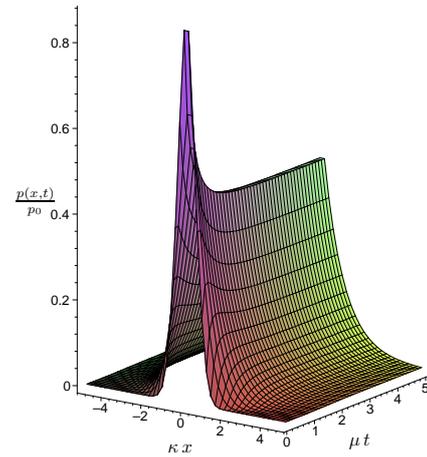
Langzeitlimes kein Teilchen übrig bleibt. Durch die Rückkopplung, woraus der zweite Teil der Lösung (3.9) resultiert, wird dieses Verhalten geändert und so ergibt sich eine nichttriviale stationäre Lösung

$$\lim_{t \rightarrow \infty} p(x, t) \equiv p_s(x) = \frac{p_0 \kappa}{2} e^{-\kappa|x|} \quad , \quad (3.11)$$

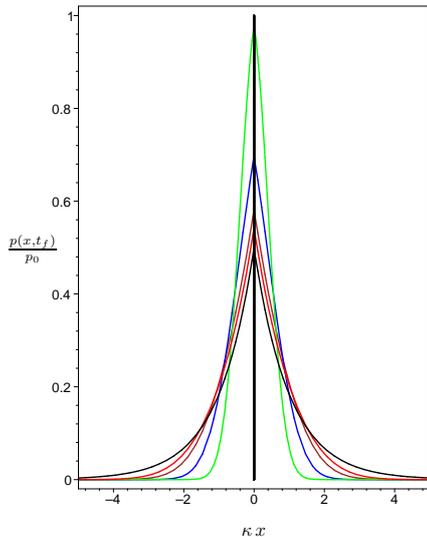
wenn $\mu > 0$ ist.



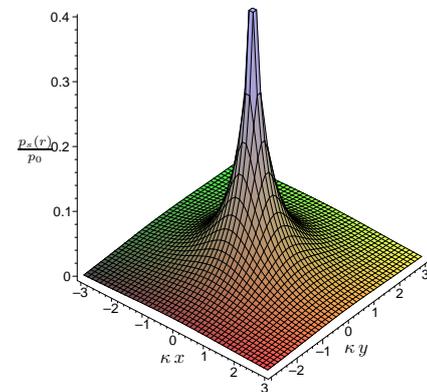
(a) Stationäre Verteilung $\frac{p_s(x)}{p_0}$ für $\kappa = \frac{1}{\sqrt{2}}$, $\kappa = 1$, $\kappa = \sqrt{3}$ und $p_0(x) = \delta(x)$



(b) Raum-Zeit-Lösung $p(x, t)$ für $\kappa = 1$



(c) $p(x, t_f)$ für $t_f = 0, 0, 1, 0, 25, 0, 5, 0, 75$, $p_s(x)$



(d) $p_s(r)$ für $\kappa = 1$ in zwei räumlichen Dimensionen

Abbildung 3.1: Die Lösung $p(x, t)$ der Gleichung (3.6), sowie die stationären Lösungen $p_s(\vec{r})$ nach Gleichung (3.11) für verschiedene κ bzw. räumliche Dimensionen mit $p_0(\vec{r}) = p_0 \delta^d(\vec{r})$.

Diese stationäre Lösung ist verursacht durch die Rückkopplung zwischen dem instantanen Zustand und dem Anfangszustand. Je größer $\kappa > 0$ ist, desto ausgeprägter sind die Veränderungen zum rein diffusiven Verhalten ($\kappa = 0$), (s. Abb. 3.1(a)). Zur Illustration verwendet man das dimensionslose Pendant zu Gleichung (3.9), welches z. B. durch den Übergang $t \rightarrow \mu t$, $x \rightarrow \kappa x$ und $p \rightarrow p/p_0$ erhalten wird. In Abbildung 3.1(b) ist die Lösung für $\kappa = 1$ aufgetragen.

Für den gleichen Wert seien in der Figur 3.1(c) die Profile $p(x, t_f)$ zu festen Zeiten dargestellt. Eine Verallgemeinerung der stationären Verteilung zu höheren Dimensionen und für beliebige Anfangsverteilungen kann ebenfalls direkt berechnet werden. Die Rechnung resultiert in

$$p_s(\vec{r}) = \frac{\kappa^{\frac{d+2}{2}}}{(2\pi)^{\frac{d}{2}}} \int d^d r' \frac{p_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^{\frac{d-2}{2}}} K_{\frac{d-2}{2}}(\kappa |\vec{r} - \vec{r}'|) , \quad (3.12)$$

wobei $K_\nu(z)$ eine modifizierte Besselfunktion ist (siehe [108] bzw. A.1.2). Diese kann für ungerade Dimensionen, z. B. $d = 1$ bzw. $d = 3$, durch Standardfunktionen ersetzt werden. Im zweidimensionalen Fall zeigt die Besselfunktion $K_0(z)$ logarithmisches Verhalten, welches man durch das Divergieren für $r = \sqrt{x^2 + y^2} \rightarrow 0$ in Abbildung 3.1(d) erkennen kann.

Gaußsche und exponentielle Anfangsbedingungen

Die Berechnung der Beziehung (3.12) erfolgt nun für weitere Anfangsverteilung, wie der Gaußschen Verteilung $p_0(x) = p_0 \exp(-\lambda x^2)$, welche die inhärente Längenskala $1/\sqrt{\lambda}$ besitzt. Die folgende stationäre Verteilung

$$p_s(x) = \frac{p_0 \kappa}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} e^{\beta^2} [g_+(x; \beta, \lambda, \kappa) + g_-(x; \beta, \lambda, \kappa)] \quad (3.13)$$

mit

$$g_{\pm}(x; \beta, \lambda, \kappa) = e^{\pm \kappa x} \operatorname{erfc}\left(\beta \pm x\sqrt{\lambda}\right) \quad \text{und} \quad \beta = \sqrt{\frac{\mu}{4\lambda D}} = \frac{\kappa}{2\sqrt{\lambda}} \quad (3.14)$$

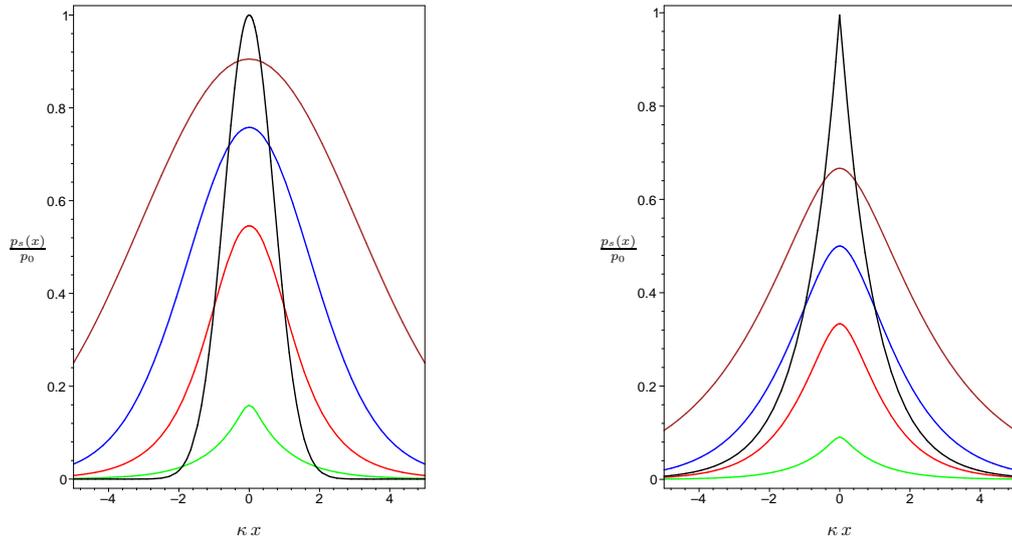
kann aus dieser Rechnung erhalten werden. Die in dieser Lösung enthaltene Funktion $\operatorname{erfc}(x)$ ist die komplementäre Gaußsche Funktion (siehe [74, 108, 109] und Anhang A.1.1). Mit β liegt ein dimensionsloser Parameter vor, der alle anderen Systemparameter in sich vereint und ins Verhältnis setzt.

Eine analoge Rechnung liefert für eine exponentiell fallende Anfangsverteilung $p_0(x) = p_0 \exp(-\lambda |x|)$ folgende stationäre Verteilung

$$p_s(|x|) = \begin{cases} p_0 \frac{\lambda \kappa^2}{\kappa^2 - \lambda^2} \left[\frac{e^{-\lambda |x|}}{\lambda} - \frac{e^{-\kappa |x|}}{\kappa} \right] & \text{für } \lambda \neq \kappa \\ p_0 \frac{1 + \kappa |x|}{2} e^{-\kappa |x|} & \text{für } \lambda = \kappa \end{cases} . \quad (3.15)$$

Auch hier kann eine dimensionslose Größe $\gamma = \kappa/\lambda$ eingeführt werden, die als Grundlage der Abhängigkeit der stationären Verteilung von den Systemparametern und deren grafische Darstellung dienen kann.

Die grafische Darstellung findet man in den Figuren 3.2. In der ersten Abbildung 3.2(a) ist die stationäre Verteilung ausgehend von einer Gaußschen Verteilung in Abhängigkeit vom dimensionslosen Parameter β aufgetragen. Man erkennt, dass beim Übergang von der Startverteilung zur stationären Verteilung, womit die gesamte zeitliche Entwicklung von $t = 0$ bis $t \rightarrow \infty$ umfasst ist, die Form der Verteilung unwesentlich verändert wird. Bei rein diffusivem Verhalten ($\mu = \beta = 0$), bei dem keine Teilchenerhaltung gilt, erfolgt im zeitlichen Verlauf eine homogene Verteilung der Teilchen über das gesamte Intervall, sodass im Langzeitgrenzwert die Verteilung verschwindet. Ist $\beta \neq 0$, bleibt die Teilchenzahl erhalten und man beobachtet nichttriviale stationäre Lösungen, die bei steigendem β sich der Anfangsverteilung nähern. Ein analoges Verhalten erkennt man auch, wenn man eine exponentielle Anfangsverteilung verwendet, für die in Abbildung 3.2(b) der Parameter γ variiert wird.



(a) Stationäre Verteilung für $p_0(x) = p_0 \exp(-\lambda x^2)$ (Gaußsche Anfangsverteilung, schwarze Kurve) mit $\beta = 0,5, 1$ und 2

(b) Stationäre Verteilung für $p_0(x) = p_0 \exp(-\lambda |x|)$ (exponentielle Anfangsverteilung, schwarze Kurve) mit $\gamma = 0,5, 1$ und 2

Abbildung 3.2: Stationäre Verteilung $\frac{p_s(x)}{p_0}$ für verschiedene Startverteilungen (siehe Gleichung (3.13) bzw. (3.15)) in Abhängigkeit von den dimensionslosen Parametern β (siehe Gleichung (3.14)) bzw. γ

Verbindung zur Fokker-Planck-Gleichung

Die im Folgenden gemachten Untersuchungen findet man im Detail in [110, 111]. Die konventionelle Form der Fokker-Planck-Gleichung, welche eine externe Kraft enthält, hat im eindimensionalen Fall die folgende Form

$$\frac{\partial p(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 p(x, t)}{\partial x^2} - \frac{\partial}{\partial x} [f(x) p(x, t)] \quad , \quad (3.16)$$

wobei D der Diffusionskoeffizient, der als konstant angenommen wird, und $f(x)$ der Drift ist, für welchen $f(x) = -dU/dx$ gilt mit $U(x)$ als korrespondierendem Potenzial. Auf der einen Seite misst der Diffusionskoeffizient D die Intensität des Rauschens und repräsentiert den stochastischen Teil der Bewegung, während der Driftkoeffizient $f(x)$ die Kraft, die das System erfährt, und somit den deterministischen Teil der Bewegung beschreibt. In diesem Unterpunkt wird die Kraft $f(x)$ und das korrespondierende Potenzial $U(x)$ für die verschiedenen Anfangsverteilungen $p_0(x)$ berechnet, sodass die Gleichung (3.6) äquivalent zur Fokker-Planck-Gleichung (3.16) ist.

Zu diesem Zweck werden die deterministischen Teile beider Gleichungen im Grenzwert großer Zeiten, im stationären Zustand, verglichen. Vorausgesetzt, dass $p_s(x) \neq 0$ ($\forall x$), findet man die formale Lösung via folgender Integration

$$f(x) = \frac{\mu \int_0^x [p_s(\xi) - p_0(\xi)] d\xi}{p_s(x)} + \frac{C}{p_s(x)} \quad , \quad (3.17)$$

wobei C eine Integrationskonstante ist, die man o. B. d. A. Null setzen kann. Um die Äquivalenz mathematisch korrekt zu zeigen ist, verwendet man ein Verfahren aus der Funktionsanalyse, bei dem der Vergleich der Funktionen über verallgemeinerte Funktionen (Distributionen)

benutzt wird [109, 112–114]. Dabei erfolgt die Verallgemeinerung der Funktionen über ein Funktional. Eine lokal integrable Funktion $g(x)$ wird das Funktional $l(g) = \int_{-\infty}^{\infty} g(x) h(x) dx$ zugeordnet. Der Vergleich der Funktionen wird dann wie folgt ausgeführt: Zunächst nimmt man eine beliebige Funktion $h(x)$ mit beschränktem Träger (Testfunktion), dann integriert man das Produkt aus $h(x)$ und dem deterministischen Teil von Gleichung (3.6) bzw. von Gleichung (3.16) über das komplette Intervall und vergleicht schlussendlich beide Ergebnisse. Sind beide Integrationen gleich, dann sind es auch die Funktionen. In Abbildung 3.3 sind die zu den untersuchten Anfangsverteilungen gehörigen Driftterme gezeigt. Für die δ -artige

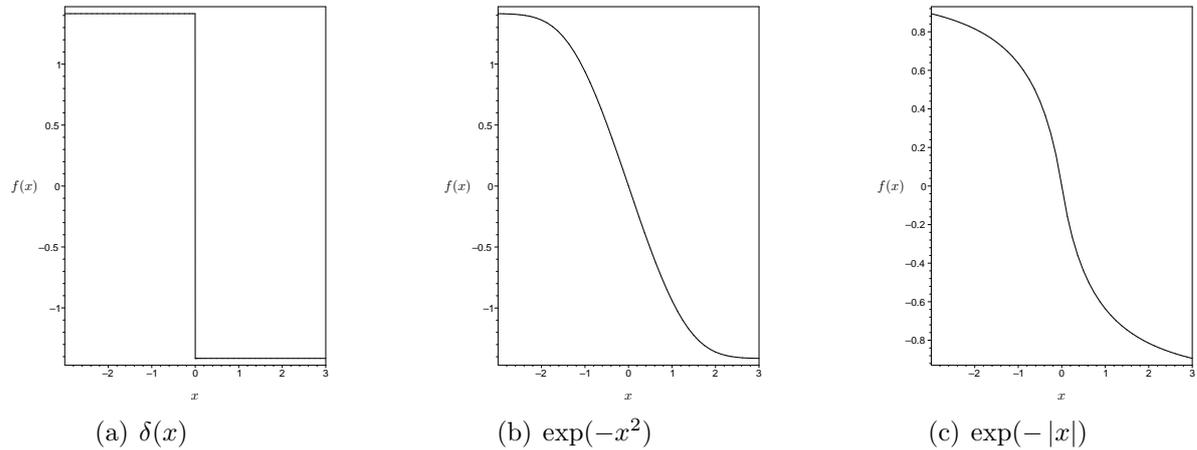


Abbildung 3.3: Der Drift Koeffizient $f(x)$ für verschiedene Anfangsverteilungen mit $\lambda = 1$, $D = 1$ und $\mu = 2$ bzw. $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und $\gamma = \sqrt{2}$

Anfangsverteilung führt die Berechnung des Driftterms auf

$$f(x) = -\sqrt{\mu D} \operatorname{sign}(x) \quad .$$

In der Abbildung 3.3(a) ist eine Realisierung dieses Driftterms aufgetragen. Nach räumlicher Integration führt dies zum korrespondierenden Potenzial (siehe Abb. 3.4(a))

$$U(x) = \sqrt{\mu D} |x| \quad .$$

In analoger Weise errechnet man den Driftterm für die Gaußsche Verteilung (siehe Abb. 3.3(b))

$$f(x) = \sqrt{\mu D} \frac{g_+(x; \beta, \lambda, \kappa) - g_-(x; \beta, \lambda, \kappa)}{g_+(x; \beta, \lambda, \kappa) + g_-(x; \beta, \lambda, \kappa)}$$

und für die exponentiell verlaufende Anfangsverteilung (siehe Abb. 3.3(c))

$$f(x) = \sqrt{\mu D} \operatorname{sign}(x) \lambda \begin{cases} \frac{e^{-\kappa|x|} - e^{-\lambda|x|}}{\kappa e^{-\lambda|x|} - \lambda e^{-\kappa|x|}} & \text{für } \kappa \neq \lambda \\ \frac{|x|}{1 + \kappa|x|} & \text{für } \kappa = \lambda \end{cases} \quad .$$

Die zugrundeliegenden Potenziale erhält man nach Integration. Sie sind in Figur 3.4 zu finden. Bemerkt sei, dass die Potenziale auch vom Diffusionskoeffizienten abhängen, welcher ein Maß für die Stärke der stochastischen Kraft ist und es somit eine Kopplung zwischen stochastischer und deterministischer Bewegung gibt. Die Bewegung in den berechneten Potenzialen wird im folgenden Unterabschnitt untersucht.

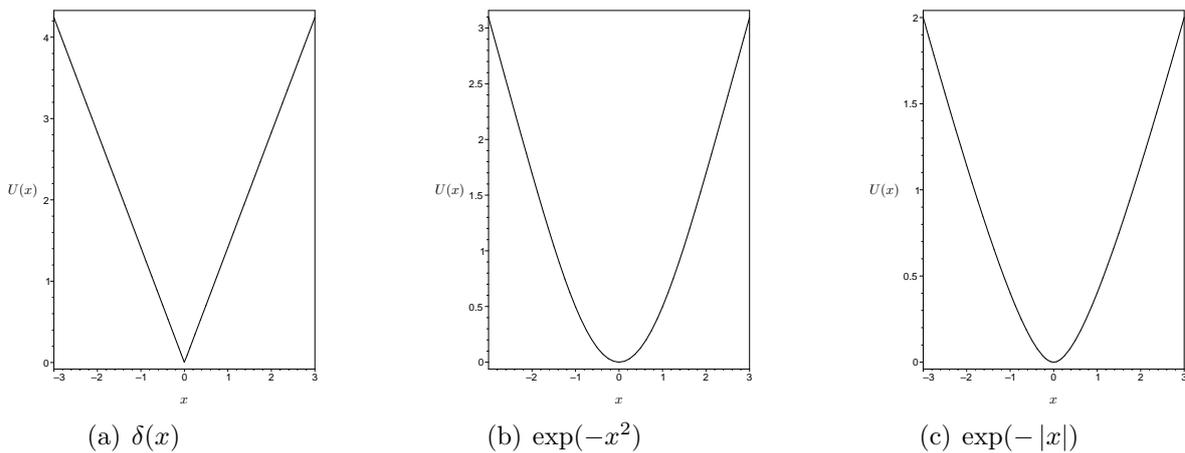


Abbildung 3.4: Das Potenzial $U(x)$ für verschiedene Anfangsverteilungen mit $\lambda = 1, D = 1$ und $\mu = 2$ bzw. $\beta = \frac{1}{\sqrt{2}}$ und $\gamma = \sqrt{2}$

Deterministische Bewegung in den Potenzialen

Wie gezeigt wurde ist ein Gedächtnisterm in einer Fokker-Planck-Gleichung ohne Driftterm (3.6) äquivalent zu einer konventionellen Fokker-Planck-Gleichung mit Driftterm und so kann eine inhärente Rückkopplung nach außen wie eine treibende Kraft wirken. Insofern scheint ein interessantes Problem zu sein, die Bewegungsgleichung

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t)] \quad (3.18)$$

zu studieren. Die Gleichung (3.18) enthält im Gegensatz zur Newtonschen Bewegungsgleichung $m\ddot{x} = F$ nur eine einfache Zeitableitung. Es handelt sich bei dieser Gleichung um den überdämpften Grenzfall, d. h. ein Teil der Kraft F wird der Reibung zugeordnet, die einen deutlich höheren Einfluss auf die Lösung hat, als der Trägheitsanteil. Wie schon erwähnt, enthält der Driftterm $f(x)$ den Diffusionskoeffizienten, der gewöhnlich im deterministischen Teil einer Fokker-Planck-Gleichung nicht auftritt. Weiterhin sei erwähnt, dass die deterministische Gleichung (3.18) nicht die makroskopische Gleichung einer zugrundeliegenden Langevin-Gleichung der Form

$$\frac{dx(t)}{dt} = f[x(t)] + \xi(t) \quad \text{mit } \langle \xi(t) \xi(t') \rangle = 2D \delta(t - t')$$

ist (siehe [8, 11])¹. Zur Berechnung wurden die in Abbildung 3.4 aufgetragenen Potenziale verwendet.

Für die δ -Verteilung gilt für die deterministische Trajektorie

$$x(t; \mu, D, x_0) = \Theta \left(t - \frac{|x_0|}{\sqrt{\mu D}} \right) \left[x_0 - \text{sign}(x_0) \sqrt{\mu D} t \right],$$

das heißt, die Größe x fällt ($x_0 > 0$) bzw. wächst ($x_0 < 0$) im Zeitintervall $0 \leq t \leq |x_0|/\sqrt{\mu D}$ bis der Fixpunkt $x \equiv 0$ erreicht ist. Nachdem dieser Fixpunkt erreicht ist, verbleibt das Teilchen dort, wenn kein Rauschen angenommen wird.

Für die Gaußsche Anfangsverteilung ist der Driftterm nichtlinear und die deterministische Gleichung kann deshalb nicht exakt gelöst werden. In Abbildung 3.5 wird zur Illustration das

¹ In der konventionellen Langevin-Gleichung findet man als zu betrachtende Variable die Geschwindigkeit $v(t)$ anstatt des Ortes $x(t)$. Hier wird der überdämpfte Grenzfall untersucht.

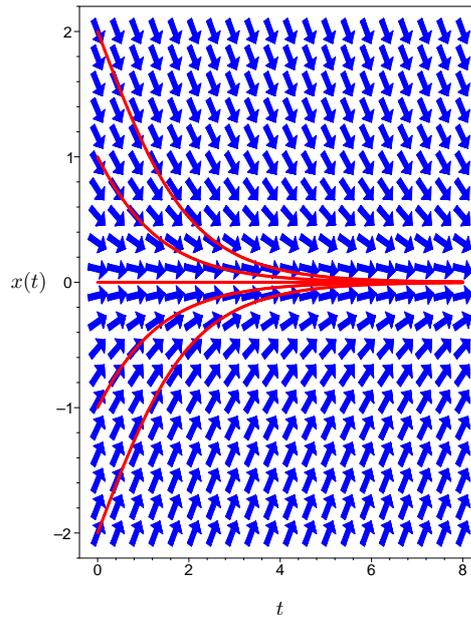


Abbildung 3.5: Numerisch berechnete Trajektorien im Richtungsfeld der Gleichung (3.18) (Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung, $dt = 0,05$) für die Gaußsche Anfangsverteilung $p_0(x) = \exp(-x^2)$ mit $D = 1, \mu = 1$ und verschiedenen Startwerten $x_0 = \pm 2; \pm 1; 0$

Richtungsfeld der Lösung der deterministischen Bewegung und Trajektorien darin für verschiedene Startwerte aufgetragen. Die numerischen Berechnungen erfolgten mit einem Runge-Kutta-Verfahren 4. Ordnung [74, 115], wobei die Schrittweite auf $dt = 0,05$ festgelegt wurde. Wie man in Abbildung 3.4(b) sehen kann, zeigt das Potenzial zwei verschiedene Regimes, zum einen ein parabolisches, wenn $|x| \ll 1$ gilt, zum anderen ein lineares $|x| \gg 1$. Somit ist eine stückweise Approximation, wie sie Abbildung 3.6 aufgetragen wurde, sinnvoll und es gilt

$$x_a(t) = \begin{cases} \begin{cases} x_0 + \sqrt{\mu D} t & \text{für } t \leq t_1 \\ \sqrt{\mu D} s \exp[s(t - t_1)] & \text{für } t > t_1 \end{cases} & , \text{ wenn } x_0 < \frac{\sqrt{\mu D}}{s} \\ x_0 \exp(st) & , \text{ wenn } \frac{\sqrt{\mu D}}{s} < x_0 < -\frac{\sqrt{\mu D}}{s} \\ \begin{cases} x_0 - \sqrt{\mu D} t & \text{für } t \leq t_2 \\ -\sqrt{\mu D} s \exp[s(t - t_2)] & \text{für } t > t_2 \end{cases} & , \text{ wenn } x_0 > -\frac{\sqrt{\mu D}}{s} \end{cases} \quad (3.19)$$

mit den Größen $s = \frac{df(0)}{dx} = -U''(0)$, der Krümmung des Potenzials im Fixpunkt, und den Zeiten $t_1 = s^{-1} - \frac{x_0}{\sqrt{\mu D}}$ und $t_2 = s^{-1} + \frac{x_0}{\sqrt{\mu D}}$.

In den äußeren Gebieten $|x| \gg 1$ fällt das Potenzial linear, während man in der Nähe des Fixpunktes $x = 0$ einen Übergang zum exponentiellen Verhalten beobachten kann. Da die stückweise Approximation gerade im Übergangsbereich ziemlich grob ist (s. Abb. 3.6(a)), wo der maximale relative Fehler bei ca. $\mathcal{E}_{max} \simeq 25\%$ liegt (s. Abb. 3.6(b)), wurde eine weitere Näherung studiert (s. Abb. 3.7(a)), wobei der Driftterm durch

$$f_a(x) = \sqrt{\mu D} \tanh\left(\frac{s}{\sqrt{\mu D}} x\right) \quad (3.20)$$

ersetzt wurde. Beide Regimes, sowohl für große Werte $x \rightarrow \pm\infty$ als auch kurze Distanzen $x \rightarrow 0$ werden damit wiedergegeben und der maximale relative Fehler liegt nur noch bei ca. $\mathcal{E}_{max} \simeq 6\%$ (s. Abb. 3.7(b)). Der so genäherte Driftterm führt zu folgenden Lösungen für die

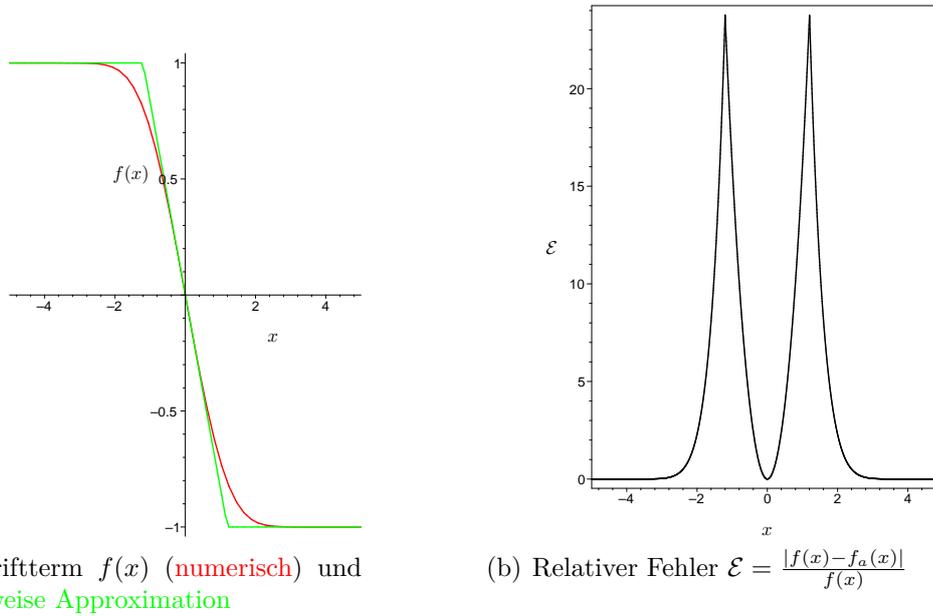


Abbildung 3.6: Der Vergleich zwischen Driftterm $f(x)$ und einer stückweisen Approximation dessen $f_a(x)$ bzw. der relative Fehler \mathcal{E} dieser Näherung.

Trajektorien

$$x_a(t) = \frac{\sqrt{\mu D}}{s} \operatorname{arsinh} \left[\sinh \left(\frac{s}{\sqrt{\mu D}} x_0 \right) \exp(st) \right] . \quad (3.21)$$

In Abbildung 3.8 sind diese Trajektorien (3.21) im Vergleich zu den numerisch berechneten Trajektorien aufgetragen. Da die Näherung (3.20) den eigentlichen Driftterm unterschätzt,

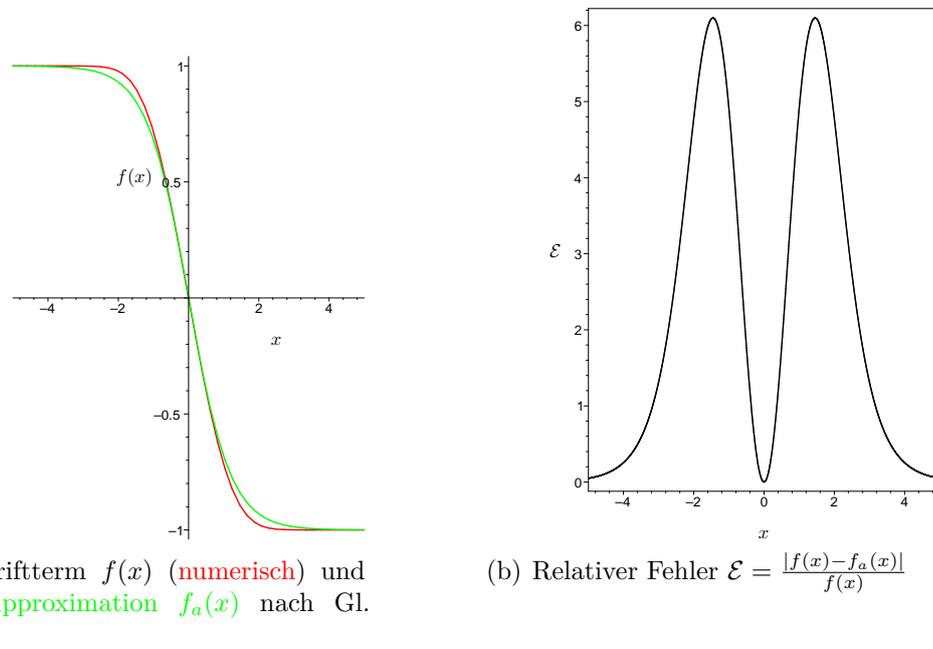
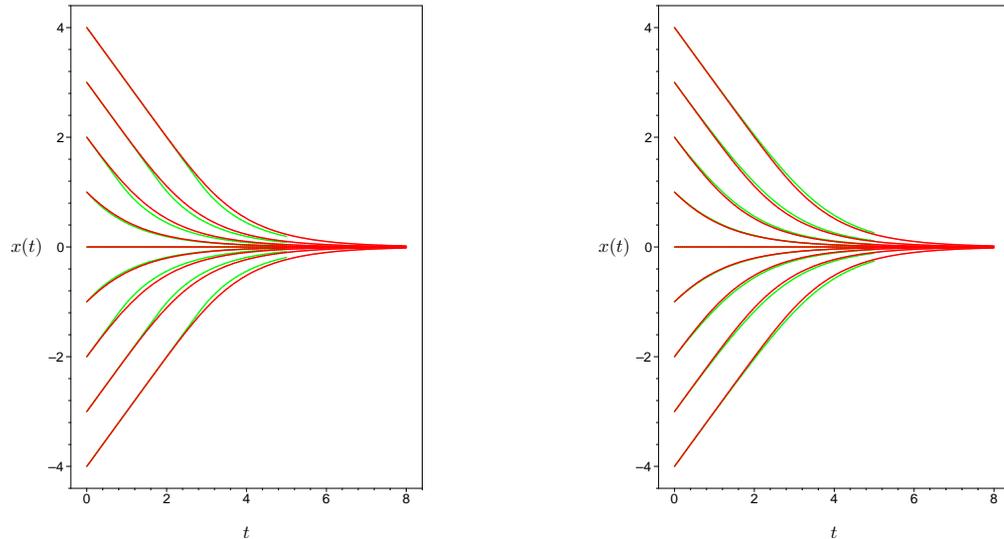


Abbildung 3.7: Der Vergleich zwischen Driftterm $f(x)$ und einer genaueren tanh-Approximation $f_a(x)$ (siehe Gl. (3.20)) bzw. der relative Fehler \mathcal{E} dieser Näherung



(a) Trajektorien $x(t)$ (numerisch) und die Approximation $x_a(t)$ nach Gleichung (3.19)

(b) Trajektorien $x(t)$ (numerisch) und die Approximation $x_a(t)$ nach Gleichung (3.21)

Abbildung 3.8: Der Vergleich der resultierenden Trajektorien $x(t)$ nach Gleichung (3.18) bzw. $x_a(t)$ nach (3.19) bzw. (3.21) für verschiedene Startwerte $x_0 = 0; \pm 1; \pm 2; \pm 3; \pm 4$ bei festem $\lambda = 1, \mu = 1$ und $D = 1$.

führt dies zu einer Überschätzung des Betrages von $x(t)$ im Übergangsbereich (s. Abb. 3.8(b)), wohingegen in der stückweisen Näherung der Driftterm überschätzt ist und somit der Betrag $x(t)$ unterschätzt wird (s. Abb. 3.8(a)). Ein ähnliches Verhalten beobachtet man, wenn man den Fall der exponentiellen Anfangsverteilung betrachtet, deshalb wird an dieser Stelle darauf verzichtet.

4 Die Silbernanopartikelbildung in Gläsern

In diesem Kapitel sollen Aspekte der Silbernanopartikelbildung im Glas, die mit Reaktions-Diffusionsgleichungen behandelt werden können, besprochen werden. Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Gleichungen sind die hier verwendeten ohne Rückkopplung. Da mehrere chemische Spezies an dem Transport bzw. der Reaktion beteiligt sind, benötigt man ein System von Gleichungen, die aber durchaus nichtlinear sein können oder es auch möglich ist, dass die Diffusionskoeffizienten konzentrationsabhängig sind. Dem Kompositsystem Glas/metallische Kolloide und dessen Beschreibung sind aktuell viele wissenschaftlichen Abhandlungen gewidmet, wobei die Zahl der experimentellen Arbeiten, die der theoretischen deutlich überwiegt. Durch Nanopartikel werden Gläser verfärbt. Dieser Effekt ist schon lange bekannt.

Die Geschichte der durch metallische Kolloide verfärbten Gläser kann bis in die Zeit des Römischen Reiches zurückverfolgt werden. Der deutsche Apotheker und Alchemist Johannes Kunckel schrieb im Jahre 1679 in einer der ersten bekannten Schriften über die Herstellung dieser Gläser mit dem Titel „*Ars Vitraria Experimentalis*“ [116], dass zunächst farblose Gläser, die das Edelmetall Gold enthalten, nach dem Erhitzen rubinrot werden. Verursacht wird diese Färbung durch Goldkolloide, deren Bildung in [117–122] beschrieben werden. Neben Gold können auch andere in das Glas eingebrachte Edelmetalle wie Kupfer, Platin oder Silber (oder Kombinationen dieser) eine Verfärbung bei eventueller Nachbehandlung hervorrufen [121, 123]. Beim Auftreffen von Licht auf einen glasartigen Festkörper wird ein Teil des Lichts absorbiert. Dabei nimmt die Intensität des Lichts, welche anfänglich I_0 betrug, entlang des durch das betreffende Medium durchlaufenden Weges x exponentiell nach dem *Lambert-Beerschen Gesetz* mit

$$I(x) = I_0 e^{-ax} = I_0 10^{-\alpha x}$$

oder

$$\ln\left(\frac{I_0}{I(x)}\right) = ax \quad \text{bzw.} \quad \lg\left(\frac{I_0}{I(x)}\right) = \alpha x$$

ab, wobei $\lg(I_0/I(x))$ Extinktion¹, α Extinktionskoeffizient und a Absorptionskoeffizient ge-

¹ wird auch optische Dichte oder auch Absorbanz oder Absorptivität genannt, Maß für die Abschwächung einer Strahlung in einem Medium, setzt sich i. Allg. aus Absorption, Reflexion, Beugung und Streuung zusammen



Titelblatt der „*Ars Vitraria Experimentalis*“ von 1743

nannt wird. Die Ursache der Absorption, die zur Verfärbung der Gläser führt, ist die Anregung einer kollektiven Schwingung der Leitungselektronen, wobei das Quant dieser Plasmaschwingung als *Oberflächenplasmon* bezeichnet wird. Die Plasmaresonanzfrequenz ω_p , die die Oberflächenplasmonenresonanz¹ charakterisiert, zeigt dabei vielfältige Abhängigkeiten. So hängt ω_p vor allem von geometrischen Parametern wie Größe, Form, Topologie, aber auch von der dielektrischen Umgebung ab. Durch die Veränderung dieser Eigenschaften können also die optischen Charakteristiken, wie Färbung, Brechzahl, elektrische Leitfähigkeit, Festigkeit etc., von Gläsern, die Metallpartikel enthalten, gezielt auf die durch die Anwendungen geforderten Funktionalitäten eingestellt werden. Ein Hauptanwendungsgebiet der mit Metallpartikeln dotierten Gläser ist der Einsatz in optoelektrischen Geräten, wie Wellenleitern [124–130], optische Schalter, Mikrolinsen (sog. Gradientenindex-Linsen, kurz GRIN-Linsen) [131] bzw. Geräten zur optischen Aufzeichnung. Bei letzteren werden die nichtlinearen optischen Eigenschaften, die z. B. zu einer Erhöhung der Suszeptibilität 3. Ordnung $\chi^{(3)}$ führen, ausgenutzt [117, 132]. Weitere Anwendungen sind die Markierung, Beschriftung und Dekoration von Gläsern bzw. die Benutzung des Kompositsystems als dichroitische Polarisatoren [133, 134]. All diese Anwendungen verlangen eine präzise Einstellung der oben genannten Parameter.

In den letzten Jahren stieg die Zahl an Arbeiten, die mit Metallpartikel eingebettete Gläser behandeln, aufgrund der technologischen Anwendungsmöglichkeiten rapide an. Da die Größe der Teilchen im Nanometerbereich liegt, werden sie *Nanopartikel* genannt. Eine vollständige theoretische Beschreibung der Bildungskinetik liegt derzeit noch nicht vor. Ein Grund dafür ist sicherlich, dass das die Nanopartikel umgebende Medium (Trägermedium), Glas, ebenfalls noch nicht vollständig erschlossen ist und auch nicht sein kann, denn der Begriff Glas umfasst eine Materialklasse, die sehr breit gefächert ist und aufgrund dieser Vielfalt in der Zusammensetzung kaum ganzheitlich erfasst werden kann.

4.1 Glas als Trägermaterial für Nanopartikel



Obsidian

Glas ist als traditioneller Werkstoff seit Jahrtausenden bekannt. In natürlicher Form existiert Glas sicher schon genauso lange wie die Erde selbst. Bei hohen Temperaturen wie z. B. der Eruption eines Vulkans, einem Blitzschlag bzw. dem Einschlag eines Meteorits und anschließender rascher Abkühlung kann sich das natürliche Gesteinsglas *Obsidian* bilden. Wegen seines scharfkantigen, muscheligen Bruches wurde Obsidian in der jüngeren Steinzeit bis in die Bronzezeit als Werkstoff und speziell auch

für Waffen wie Pfeil- und Speerspitzen genutzt. Der römische Gelehrte *Plinius der Ältere*² beschreibt in seinem Werk *Historia(e) naturalis*, wie 5000 v. Chr. in der Region von Syrien phönizische Händler, welche Steine transportierten, aus Zufall Glas entdeckten. Nachdem die Kaufleute ihr Lager an einem Strand mit nitrathaltigen Steinblöcken aufschlugen und dort ihre Kochtöpfe abstellten, verschmolzen die Blöcke mit dem Sand zu einer glasartigen Substanz. Wann genau zum ersten Mal Glas von Menschenhand geschaffen worden ist, lässt sich nicht genau sagen. Die ersten vom Mensch produzierten Objekte aus Glas waren hauptsächlich Glasperlen, deren Entstehung auf ungefähr 3500 v. Chr. datiert werden kann und die in Ägypten bzw. im östlichen Teil Mesopotamien gefunden worden sind.

¹ Abk. engl. SPR - surface plasmon resonance

² Gaius Plinius Secundus (23-79 n. Chr.), *lateinisch*: Plinius maior

Über die Rolle des reinen Kunst- und Schmuckobjekts entwickelte sich das Glas über die Jahrtausende zu einem fortschrittlichen Werkstoff, der unermessliche Einsatzmöglichkeiten liefert. Als alltäglicher Gebrauchsgegenstand ist Glas heutzutage unverzichtbar. Darüber hinaus haben glasartige Materialien ihren Platz neben der schon erwähnten Kunst auch schon in der Architektur, Optik, Elektronik bis hin zur Raumfahrt gefunden. Die heutige moderne Kommunikationsgesellschaft wäre ohne Glas undenkbar. Die schnelle Übermittlung von riesigen Datenströmen über Glasfaserkabel ist nur ein Beispiel für eine spezielle Anwendung des Glases.

Die für viele Anwendungen erforderlichen bzw. günstigen Eigenschaften des Glases sind in dessen grundlegender Struktur bestimmt. Mit dem Einsatz des Glases in der Optik begann auch die wissenschaftliche Untersuchungen des Werkstoffes Ende des 19. Jhd.. Dabei muss vor allem das Dreigestirn Otto Schott, Carl Zeiss und Ernst Abbe erwähnt werden, die von ihrer Wirkstätte Jena den Startschuss dieser Untersuchungen legten und deren Namen auch heute noch in Verbindung mit qualitativ hochwertiger Glasproduktion genannt werden [120].

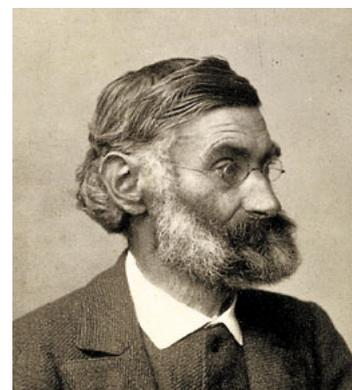
Der Begriff **Glas** kann sowohl im Sprachgebrauch als auch in der Zugehörigkeit zu einer bestimmten Werkstoffgruppe verschiedene Bedeutung haben je nach Blickwinkel des Betrachters. So kann man darunter den Zustand eines Körpers (glasig-amorph), einen Werkstoff (z. B. Fensterglas) oder einen Gegenstand (z. B. Bierglas) verstehen, wenn man die semantischen Unterschiede zu Grunde legt. Die Verwendung des Begriffes Glas im deutschen Sprachraum ist über die DIN-Norm 1259 (Begriffe für Glasarten und Glasgruppen, Begriffe der Glaserzeugung) festgeschrieben.

Auch die reine Definition von Glas hängt vom Betrachterstandpunkt ab. So würde ein Technologie Glas als ein anorganisches Schmelzprodukt, das nach Abkühlung ohne Kristallisation erstarrt¹, beschreiben. Bei dieser Definition sind andere Stoffklassen wie nichtkristalline Polymere oder metallische Gläser nicht enthalten. Vom thermodynamischen Standpunkt aus wird das Glas als eingefrorene, unterkühlte Flüssigkeit bezeichnet. Ganz allgemein spricht man beim Glas von einem nichtkristallinen Festkörper. Das bezieht nicht nur verschiedene Stoffklassen mit ein, sondern lässt auch noch die Herstellungsverfahren offen. Neben der Abkühlung von Schmelzen zur Herstellung von glasartigen amorphen Produkten gibt es auch noch das Sol-Gel-, das Polymer- und Fällungsverfahren, um nur einige zu nennen.

Die mechanischen Eigenschaften von Glas sind vergleichbar mit denen des Kristalls. Auch sind die einzelnen Atome(-gruppen) durch Kräfte verbunden wie im Kristall. Es treten Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtspeditionen auf. Ähnlich wie im Kristall kann das Glas als ein ausgedehntes dreidimensionales Netzwerk beschrieben werden. Die Röntgenbeugung einer Glasprobe zeigt jedoch, dass die Grundbausteine des Glases nicht periodisch und symmetrisch in diesem Netzwerk angeordnet sind, wie es im Kristall der Fall ist. Sie sind allerdings auch nicht rein zufällig angeordnet, denn die intermolekularen Abstände können einen bestimmten minimalen Wert nicht unterschreiten. Die so genannte Netzwerktheorie ist An-



Carl Zeiss (1816-1888)



Ernst Abbe (1840-1905)

¹ So wurde das Glas vom American Institute of Testing Materials 1945 definiert.

fang der 1930er Jahre von *William Zachariasen* [135] entwickelt und wenig später von *Bertram Eugene Warren* experimentell mittels Röntgenbeugung bestätigt worden [136–139].



Otto Schott (1851-1935)

Im Glas existieren i. Allg. keine zwei Atome, die strukturell äquivalent sind. Daraus resultiert der isotrope Charakter des Glases, der eine natürliche Konsequenz der fehlenden Symmetrie ist. Aufgrund der statistischen Verteilung wird die atomare Anordnung in allen Richtungen gleich sein. Da alle Atome im Glas i. Allg. strukturell verschieden sind, ist der jeweilige Energiebetrag, der benötigt wird, um das Atom aus dem Netzwerk zu lösen, verschieden groß. Bei steigenden Temperaturen nimmt auch die Anzahl der abgetrennten Atome zu, aber im Gegensatz zum Kristall, wo ein abrupter Zusammenbruch (bei einer festen Temperatur, der Schmelztemperatur) des Netzwerkes stattfindet, erfolgt dieser beim Glas kontinuierlich. Glas ist keine chemische Verbindung im üblichen Sinn, denn im Unterschied zum Kristall, wo man aufgrund der Periodizität des Netzwerkes eine Einheitszelle, die die gleiche Anzahl an Atomen enthält, definieren und eine einfache chemische Formel angeben kann, ist dies beim Glas nicht möglich. Die Einheitszelle des Glases ist unendlich groß.



Max von Laue (1879-1960)

Die ersten Untersuchungen der Struktur von Gläsern wurden mithilfe der Röntgenbeugung¹ durchgeführt. Diese Untersuchungsmethode fand ihre Anwendung nach der Entdeckung der Röntgenstrahlen am 8. November 1895 durch deren Namensgeber und ersten Physik-Nobelpreisträger *Wilhelm Conrad Röntgen*² zunächst für kristalline Materialien [140]. Am 21. April 1912 untersuchte das Team *Walter Friedrich*, *Paul Knipping* und *Max von Laue* im Arnold-Sommerfeld-Institut für theoretische Physik der Universität München erstmals die Beugung von Röntgenstrahlen durch Kristalle [141–148]. Einen geschichtlichen Abriss dieser Entdeckung und viele Zitate zu Orginalliteratur findet man in dem Artikel [143]. In der zweiten Dekade des 20. Jhd. wurden allein drei Physik-Nobelpreise verliehen, die unmittelbar mit der Anwendung der Röntgenstrahlen zur Strukturanalyse von Kristallen zu tun haben³. Dies zeigt deren Bedeutung zur Aufklärung der Struktur von kondensierter Materie. Da die Struktur der Festkörper maßgeblich die mechanischen Eigenschaften selbiger bestimmt und die Eigenschaften von Gläsern und Kristallen diesbezüglich vergleichbar sind, wurde die Röntgenbeugung auch für die Gläser eine wichtige

¹ Abk. engl. XRD - **X-Ray Diffraction**

² W.C. Röntgen erhielt den Nobelpreis 1901. Er nannte die von ihm entdeckten Strahlen aufgrund der unbekanntes Natur *X-Strahlen*. In der englischsprachigen Literatur werden sie heute noch so (engl. x-rays) genannt.

³ 1914 erhielt *Max von Laue* den Nobelpreis „für seine Entdeckung der Beugung von Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Kristallen“ [144]. Ein Jahr später, 1915, wurde diese Ehre *Sir William Henry Bragg* und seinem Sohn *Sir William Lawrence Bragg* „für ihre Verdienste um die Erforschung der Kristallstrukturen mittels Röntgenstrahlen“ zu Teil [145]. „Für seine Entdeckung der charakteristischen Röntgenstrahlung der Elemente“ wurde der Nobelpreis für Physik des Jahres 1917 an *Charles Glover Barkla* ein Jahr später 1918 verliehen [149].

Methode zur Strukturanalyse [137–139].

Glas hat sich als hervorragendes Medium etabliert, um nanoskalige Werkstoffe, die kleine wachsende Metallpartikel enthalten, zu produzieren und deren optische Eigenschaften zu studieren. Ein wesentlicher Schwerpunkt des Sonderforschungsbereich 418 „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“ ist durch die Untersuchungen der Bildung von Nanopartikeln in Gläsern und die damit verbundenen grundlegenden physikalischen Mechanismen [133, 134, 150–152] fixiert. So wurden und werden die strukturellen Relaxationsprozesse beim Einbau von Ionen, Ausbildung von Spannungszustände und chemische Bindungen an der Grenzflächen zwischen Partikel und Glas, sowie die Effekte nach mechanischer Deformation der Glasmatrix [153–158] bzw. laserstrahlinduzierte Änderung der Partikel studiert [159–164]. Die Betrachtungen wurden meist am speziellen Grundglas bzw. Trägermedium, dem Alkali-Silikatglas (Kalk-Natronglas), durchgeführt. Als eingebaute Metallpartikel erhielt Silber Ag den Vorzug vor den schon erwähnten anderen Edelmetallen Gold, Kupfer und Platin. Dafür gibt es zwei wesentliche Gründe.

Da bei den Anwendungen die optischen Eigenschaften im Vordergrund stehen, ist es die hohe Leitfähigkeit, weshalb Silber favorisiert wird. Sowohl die Maximumlage als auch die Breite der Oberflächenplasmonenresonanz im Extinktionsspektrum, wo man eine lorentzförmige Absorptionsbande beobachtet, hängen vom Material, der Größe und der Form des Partikels ab. Dass Silber die Plasmonenresonanz bei höheren Energien bzw. kleineren Wellenlängen $\lambda_{max} \approx 410\text{nm}$ (bei sphärischen Teilchen $R < 10\text{nm}$ [134, 158]) zeigt als Gold, bei dem die maximale Extinktion bei $\lambda_{max} \approx 540\text{nm}$ [117] auftritt, ist ein weiterer Grund, warum man Silber verwendet, denn durch gezielte Formänderung, z. B. durch Verstreckung des Glases und damit der Partikel bzw. durch laserstrahlinduzierte Formänderung der Partikel selbst [159–165], kann die Lage der Resonanz bei Silber durch das gesamte sichtbare Spektrum verschoben werden. Das Glas als umgebendes Medium verschiebt auch die Lage der Resonanz und zwar so, dass bei zunehmendem Brechungsindex n die Lage zu geringeren Energien im Vergleich zum Vakuum verschoben werden.

Der zweite Grund, warum Silber den anderen Edelmetallen Kupfer und Gold vorgezogen wird, liegt in den diffusiven Materialeigenschaften und dem Redoxpotenzial dieser Komponenten im Glas. So liegt Gold im Glas dreiwertig vor (Au^{3+}). Damit kann es ins Glas kaum durch (Tieftemperatur-) Ionenaustausch eingebracht werden und diffundiert wegen der Polyvalenz auch kaum in der Glasmatrix, da prinzipiell nur einwertige Ionen eine relevante Beweglichkeit zeigen. Diesem Aspekt, wie die Edelmetalle ins Glas eingebracht werden, kommt große Bedeutung in der Bildung der Nanopartikel zu. Auch hier unterscheidet man im Wesentlichen zwei Arten der Dotierung der Gläser mit den Edelmetallen [121, 134]. Zum einen können die Edelmetalle während der Glasherstellung, also in die Glasschmelze eingebracht werden, zum anderen kann die Dotierung nachträglich in die schon erstarrte Glasmatrix erfolgen. Die Menge an Silber, die man durch die erstgenannte Methode durch Zugabe von Silbersalz in die Schmelze einbringen kann, ist gering und liegt bei etwa 0,003 – 0,1 Gew.% Silbersalz im Glasgemenge [120, 134, 166]. Diese geringe Löslichkeit des Silbers führt bei zu hoher Silberkonzentration zu einer Übersättigung, welche bei Abkühlung zum Ausscheiden von metallischem Silber in Form von Tröpfchen und mikroskopischen Kristallen [121, 122, 166] führt. Bei Verhinderung der Reduktion der Silberionen durch eine oxidierende Atmosphäre wird eine Partikelbildung ausgeschlossen und die Silberionen liegen nach dem Erstarren der Schmelze gleichmäßig verteilt in der Glasmatrix vor.

Auch für die nachträgliche Dotierung des Silbers in Glas werden verschiedene Methoden unterschieden. Die wohl am häufigsten verwendete Methode ist der *Ionenaustausch*, bei dem das Glas in eine Salzsäure oder in Kontakt mit einer Schicht, z. B. Silberfolie [167], gebracht

wird und glaseigene Ionen durch Silberionen ersetzt werden [121, 124, 134, 158, 168–170]. Manchmal wird der Austausch auch durch ein äußeres elektrisches Feld unterstützt [124–126]. Auf den Ionenaustausch und dessen Kinetik wird im Folgenden eingegangen. Andere Methoden des Eintrags, die auch verwendet werden, aber hier nicht weiter erläutert werden sollen, sind die Ionenimplantation [165, 171–174] und das Sol-Gel-Verfahren [174]. Vorteil des nachträglichen Eintrags der Silberionen ist, dass eine deutlich höhere Menge an Silber ins Glas dotiert werden kann, als beim Eintrag während des Herstellungsprozesses. Da die Dotierung über die Oberfläche bzw. im oberflächennahen Bereich erfolgt, erwartet man auch eine heterogenere Verteilung der Silberionen im Glas, deren Charakter die Silbernanopartikelbildung maßgeblich beeinflusst.

Die Bildung der Silbernanopartikel erfolgt nach Reduktion der Silberionen und Agglomeration zu sphärischen Silberclustern mit metallischem Charakter. Die Elementarschritte, die zur Bildung der Nanopartikel führen, wurden und werden kontrovers diskutiert. Eine Übersicht zu verschiedenen Modellvorstellungen findet man in der Arbeit von Schicke [158]. Im Detail sind die verschiedenen Modelle und Ansätze in einer Vielzahl von weiteren Arbeiten behandelt worden [121–123, 133, 134, 150–156, 175–179]. Weiterhin sei zu beachten, dass die Partikelbildung meist durch äußere Quellen induziert bzw. beschleunigt wird, entweder thermisch aktiviert durch Tempern oder Mehrfachtempnern, durch Synchrotronstrahlung [117]¹ bzw. durch UV-Strahlung [180]. Durch diese äußere Einflussnahme werden die Transporteigenschaften der beteiligten Ionen und u. U. die Glasmatrix modifiziert. Auch unterschiedliche Atmosphären wie (reiner) Sauerstoff oder Wasserstoff beeinflussen die Bildungskinetik essenziell. So können die Gase ins Glas diffundiert und dort als (zusätzliches) Reduktionsmittel fungieren. Dieser Ausschnitt an diversen experimentspezifischen Faktoren, bei der die unzähligen möglichen Glaskompositionen noch nicht erwähnt wurden [120], macht deutlich, dass eine ganzheitliche theoretische Behandlung der Bildungskinetik, die alle genannten Aspekte erfasst, nicht bzw. kaum möglich ist.

In dieser Arbeit werden makroskopische Reaktions-Diffusionsgleichungen verwendet, um die Reduktion des Silberions zu beschreiben, d. h. hier interessieren die Transporteigenschaften der beteiligten Reaktanten und die Bildungskinetik, weniger die optischen Eigenschaften, die daraus resultieren. Die experimentellen Ergebnisse und Modellvorstellungen aus [134, 158, 178] dienen als Grundlage und Vergleichsmöglichkeit der aus den Gleichungen erhaltenen Lösungen.

4.2 Die strukturellen Eigenschaften und der Ionentransport im Alkali-Silikatglas

Im Silbernanopartikel/Glas-Kompositsystem kommt dem Glas als Trägermedium eine besondere Rolle zu. So kann man die Bildung von Silbernanopartikel als eine im Glas stattfindende Festkörperreaktion verstehen. Zur Beschreibung dieser Reaktion bedarf es der Kenntnis der im Glas ablaufenden Ladungsträgertransportprozesse, die durch die gegebene Struktur des Glases verursacht wird. In den experimentellen Untersuchungen wurden meist Alkali-Silikatgläser verwendet (siehe [134, 157, 158]). Netzworkebildner in der Netzwerktheorie nach William H. Zachariasen [135] und Bertram Eugene Warren [136–139] für Silikatgläser ist das SiO_2 , das tetraedrisch angeordnet ist, d. h. eine Struktureinheit ist der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, in dessen Zentrum ein Siliziumatom mit vier Sauerstoffatomen steht. Diese Struktur ist bedingt durch die Elektronenkonfiguration des Siliziums. Die 14 Elektronen des Siliziums $_{14}\text{Si}$

¹ hier bei der Bildung von Goldpartikeln

werden wie folgt aufgeteilt: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$. Es genügen relativ geringe Energien, um den Grundzustand $3s^2 3p^2$ in den Valenzzustand $3s^1 3p^3$ mit vier ungepaarten Elektronen überzuführen. Durch eine sp^3 -Hybridisierung [67], wobei vier gleichberechtigten Hybridorbitale entstehen, die in die Ecken eines Tetraeders weisen, werden die Sauerstoffatome gebunden. In der Abbildung 4.1 sei eine zweidimensionale Projektion des Netzwerks dargestellt. Hiermit soll der prinzipielle Unterschied zwischen kristallinem Festkörper (Quarz) und dem glasartigen (amorphen) Festkörper (Silikatglas) hervorgehoben werden. Für Quarz, als Kristall, ist sowohl eine Nah- als auch eine Fernordnung gewährleistet, deshalb kann es durch ein regelmäßiges Netzwerk (s. Abb. 4.1(a)) dargestellt werden. Im Gegensatz dazu wird das Silikatglas durch ein kontinuierliches Zufallsnetzwerk¹ wiedergegeben (s. Abb. 4.1(b), [135]). Durch Zugabe

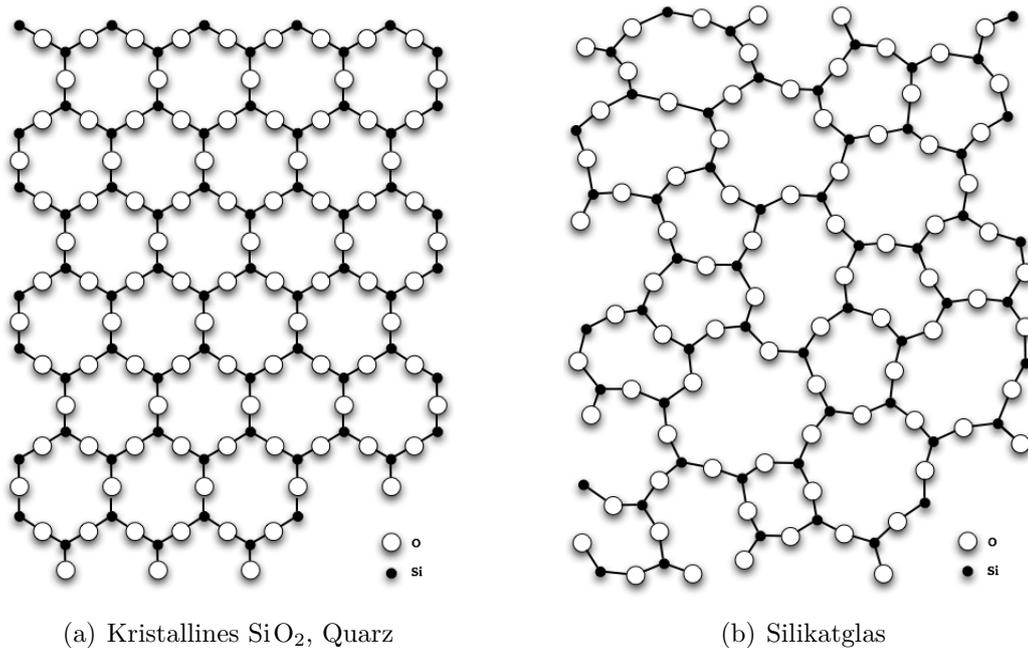


Abbildung 4.1: Silikate in kristalliner (Quarz) und glasartiger Form

von so genannten Netzwerkmodifizierern wird das SiO_2 -Netzwerk des Silikatglases verändert. Die von Greaves et al. entwickelte Theorie behandelt dieses modifizierte Zufallsnetzwerk² [120, 169, 181–192]. Die Kationen, z. B. Na^+ , sind dann in den Löchern des Netzwerkes zwischen den Sauerstofftetraedern positioniert (s. Abb. 4.2). Jedes Na_2O -Molekül, welches zum Silikatglas hinzugegeben wird, erzeugt zwei Trennstellensauerstoffe³, die zufällig im Netzwerk verteilt sind. Die Bewegung von Ionen wird durch Anwesenheit von NBO stark beeinflusst.

Die Diffusion im Festkörper stellt einen thermisch aktivierten Prozess dar [193]⁴, wobei für den Diffusionskoeffizienten

$$D = D_0 e^{-\frac{E_D}{k_B T}} \quad (4.1)$$

ein Arrhenius-Gesetz gilt. Der Vorfaktor D_0 enthält strukturelle Eigenschaften des Festkörpers, wobei für einen kristallinen (kubischen) Festkörper mit der Gitterkonstante a folgende Relation

$$D_0 = z_{in} \alpha e^{\frac{\Delta S}{R}} a^2 \nu$$

¹ engl. continuous random network, CRN

² engl. modified random network, MRN

³ engl. non-bridging oxygen, NBO

⁴ In dieser Arbeit wird die Zwischengitterdiffusion behandelt.

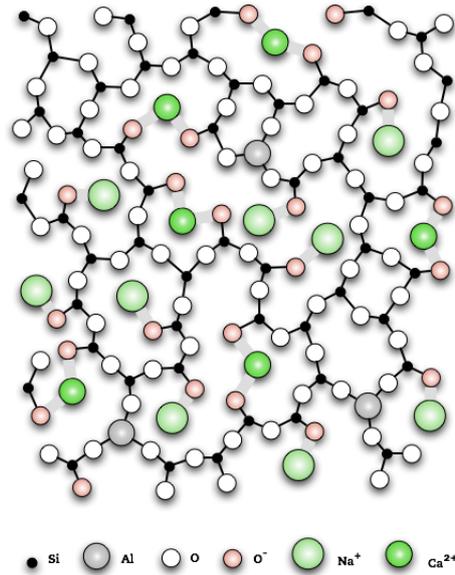


Abbildung 4.2: Kalk-Natron-Silikatglas als modifiziertes Netzwerk

angenommen wird. In dieser Gleichung ist z_{in} die Zahl der Zwischengitterpositionen der nächsten Nachbarn, während α ein numerischer Faktor ist, dessen Wert vom Ort möglicher Zwischenstellen im Gitter abhängt. Für ein kubisch raumzentriertes Gitter ermittelt man $z_{in} = 4$ und $\alpha = 1/24$, während für ein kubisch flächenzentriertes Gitter die Werte $z_{in} = 12$ und $\alpha = 1/12$ gelten [193]. Der Wert ν ist eine Schwingungsfrequenz, die man unter der Annahme, dass ein Atom sich von einem Zwischengitterpunkt zum nächsten in einem adequadaten Potenzial bewegt, berechnen kann. Mit dem Faktoren E_D sei die Aktivierungsenergie des Sprungprozesses bezeichnet. Der Entropiefaktor $\exp(\Delta S/R)$ gibt an, wie sich die freie Energie $\Delta F = \Delta E - T \Delta S$ mit der Temperatur ändert.

Auch im Glas bleibt die Diffusion der Ionen thermisch aktiviert nach (4.1). Ausführliche Darstellungen, Wertetabellen und weiterführende Literatur dazu findet man in [169, 194, 195]. Die Aktivierungsenergie E_D und der Frequenzfaktor D_0 (s. Gl. (4.1)) hängen in binären Gläsern, wie $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ von der Alkalikonzentration x ab. Sowohl D_0 als auch E_D fallen ziemlich schnell ab bei kleinen Alkalikonzentrationen x und laufen in einen Grenzwert für größere Werte von x (ab ca. 10-20 %) ein [169, 181]. Dies kann mit dem MRN-Modell erklärt werden, denn im Rahmen dieses Modells wurden zwei Transportmechanismen im Alkali-Silikatglas propagiert: Auf der einen Seite der *Intrakanalsprungprozess*¹, auf der anderen Seite der *Netzwerksprungprozess*² [169, 181–184]. Die Unterscheidung erfolgt über die Koordination der Kationen zum Trennstellensauerstoff (NBO) bzw. zum Brückensauerstoff (BO)³.

Im Silikatglas (s. Abb. 4.1(a)) ist ein Siliziumatom mit vier Brückensauerstoffatomen verbunden. Der korrespondierende Tetraeder wird Q^4 -Tetraeder und das Siliziumatom $Q^4 - \text{Si}$ genannt. Die Q^x -Terminologie wird verwendet, um die Umgebung des Siliziums zu charakterisieren, wobei x die Anzahl der BO im Tetraeder ist. Durch die Netzwerkmodifizierer wird die Zahl der BO reduziert. Ein Alkaliion verursacht ein neues NBO. Der Q^3 -Tetraeder enthält drei BO und ein NBO pro Silizium. Das $Q^2 - \text{Si}$ ist jeweils von zwei BO bzw. NBO umgeben, während beim $Q^1 - \text{Si}$ nur noch ein BO und drei NBO und beim $Q^0 - \text{Si}$ nur noch (vier)

¹ engl. intrachannel hopping

² engl. network hopping

³ engl. bridging oxygen

NBO und kein BO mehr in der Umgebung des betrachteten Siliziumatoms zu finden sind.

Für das Alkali-Silikatglas $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$, wobei x der Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Na_2O sei, gilt, dass die totale Zahl an Sauerstoff $2 - x$ beträgt. Durch das Alkalioxid R_2O

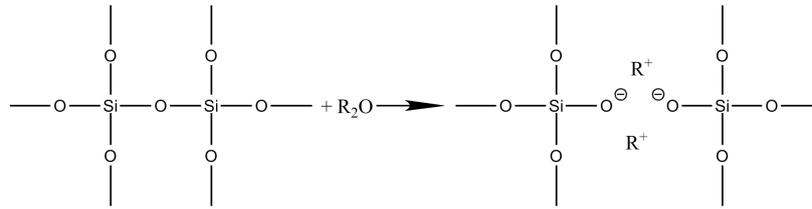
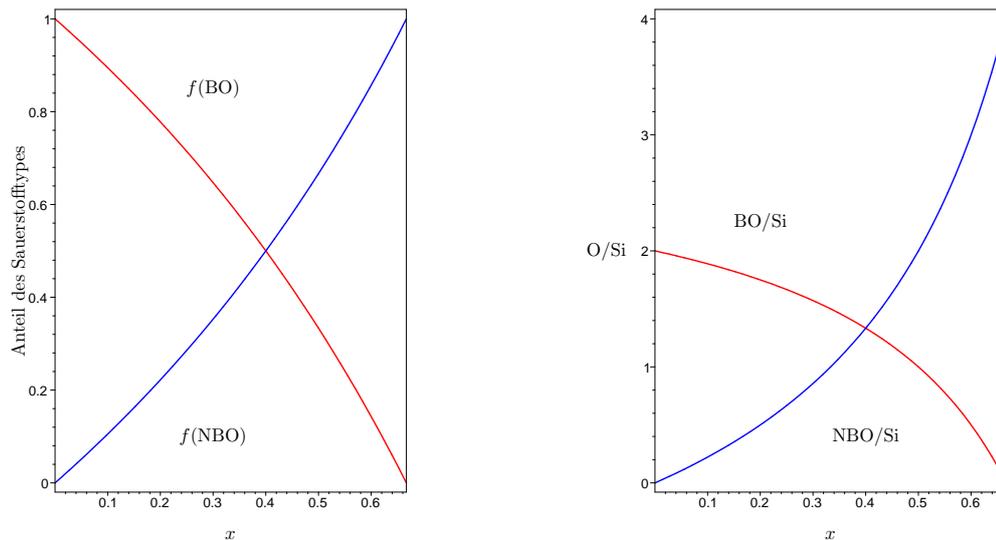


Abbildung 4.3: Modifizierung des Silikatglases durch Alkaliionen, wobei das R für das jeweilige Alkaliatom steht

werden zwei NBO gebildet (s. Abb. 4.3), also gibt es insgesamt $2x$ NBO. Der Anteil der NBO am Sauerstoff beträgt dann $2x/(2-x)$, während das Komplement $(2-3x)/(2-x)$ den Anteil der BO angibt. Die beiden Anteile in Abhängigkeit von Molenbruch x des R_2O sind in Abbildung 4.4(a) aufgetragen. Bezieht man das Ganze auf den Stoffmengenanteil des $\text{SiO}_2 = (1 - x)$, so findet man für das Verhältnis $\text{BO}/\text{Si} = (2-3x)/(1-x)$ und $\text{NBO}/\text{Si} = (2x)/(1-x)$, welche in Abbildung 4.4(b) dargestellt sind. Mit der Umwandlung von Brückensauerstoff in Trennstel-

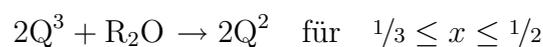


(a) Anteil der verschiedenen Sauerstofftypen

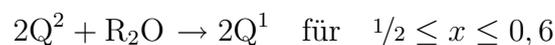
(b) Sauerstoff/Siliziumverhältnis

Abbildung 4.4: Anteil der verschiedenen Sauerstofftypen und Sauerstoff/Siliziumverhältnis in Abhängigkeit vom Alkaligehalt x im Alkali-Silikatglas $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$

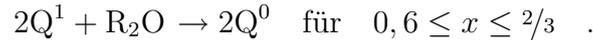
lensauerstoff durch Zugabe von Alkaliatomen wird also das Netzwerk depolymerisiert. Im Bereich $0 \leq x \leq 1/3$ werden die BO nach folgendem Schema $2\text{Q}^4 + \text{R}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Q}^3$ aufgelöst. Wird der Alkaligehalt weiter erhöht, dann werden weitere Bindungen gelöst



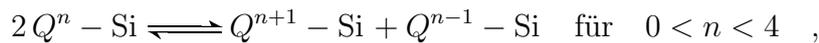
weiterhin gilt



bzw.



Der Transport der Alkaliionen, innerhalb der MRN-Theorie [169, 181–184], erfolgt entlang von Kanälen im modifizierten Netzwerk über eine Perkulations- bzw. ratschenartige Bewegung entlang des Trennstellensauerstoffes. Die Alkaliionen sind an einem NBO eines $Q^3 - Si$ koordiniert¹. Damit ein Alkaliion nun zu einer benachbarten Stelle springen kann, muss sich ein benachbartes $Q^3 - Si$ zu einem $Q^2 - Si$ rekonfigurieren, wobei ein $Q^4 - Si$ zurückbleibt. Wenn sich das Alkaliion bewegt hat, dann kehrt das $Q^2 - Si$ wieder in die ursprüngliche Form $Q^3 - Si$ zurück und das zurückgebliebene $Q^4 - Si$ kann erneut ein Alkaliion empfangen, um die Konfiguration $Q^3 - Si$ anzunehmen [181–184]. Zusammengefasst gilt allgemein



wobei also die Alkalimigration durch einen „Ratschen“-Mechanismus ausgeführt wird, bei dem Sauerstoff zwischen BO und NBO Anordnung hin und her bewegt wird, also Silizium zwischen $Q^{n\pm 1}$ -Konfigurationen alterniert. Dieser Transportvorgang ist das erwähnte Intra-kanalhüpfen. Die Perkulationskanäle können im Netzwerk gekennzeichnet werden, wenn die NBOs verbunden werden. Diese konformativen Änderungen der Netzwerkkomponenten konnten mittels strukturaufklärender Methoden wie XAFS und MAS-NMR festgestellt werden. Die Zahl der NBO um Alkaliionen ist größer als die der BO.

Ist die Zahl der NBO klein, so erfolgt der Transport der Alkaliionen durch das Netzwerk-hüpfen [183]. Solch eine kleine Zahl an NBO findet man, wenn z. B. die Alkalikonzentration niedrig ist. Eine weitere Möglichkeit die Anzahl der NBO niedrig zu halten, ist die Hinzugabe eines weiteren Netzwerkmodifizierers wie Al_2O_3 , der mit dem R_2O ausgetauscht wird. Dadurch werden NBO kompensiert und das resultierende Netzwerk wird deshalb kompensiertes (kontinuierliches) Zufallsnetzwerk² genannt (s. Abb. 4.5). Das Netzwerk-hüpfen ist mit wenig konformativer Änderung des Netzwerkes verbunden und die Alkaliionen sind isolierter. Beide Transportmechanismen unterscheiden sich also in der Verteilung der Alkaliionen.

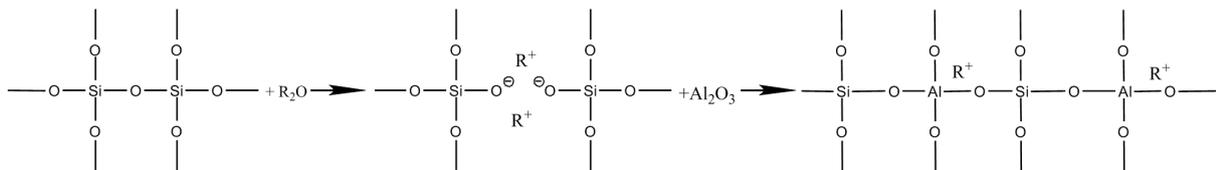


Abbildung 4.5: Kompensation des Trennstellensauerstoffs im Alkali-Silikatglas durch Aluminiumoxid Al_2O_3

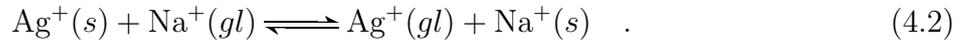
Während für das Intra-kanalhüpfen eine heterogene Verteilung mit alkalireichen und alkaliarmen Gebieten zu erwarten ist, sollte man beim Netzwerk-hüpfen eine homogene Verteilung der Alkaliionen beobachten können. Da die lokale chemische Umgebung ionendiffundierender Dotiersubstanzen im ionenausgetauschten Glas i. Allg. als dem ausgetauschten Ion ähnlich angesehen wird, ist zu erwarten, dass beim $Ag^+ - Na^+$ -Ionenaustausch gleiches gilt [184], also eine Korrelation zwischen NBO und Ag^+ vorliegt. Eine Anreicherung der Silberionen um den Trennstellensauerstoff könnte die Silbernanopartikelbildung induzieren bzw. befördern [131, 184, 196]. Umgekehrt wurde auch beobachtet, dass durch Verringerung der NBO die Partikelbildung verhindert werden kann [170, 184].

¹ Die folgende Betrachtung gilt für kleine Alkalikonzentrationen $0 \leq x \leq 1/3$.

² engl. compensated continuous random network, CCRN

4.3 Der $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Ionenaustausch

Schon früh im vergangenen Jahrhundert wurden Gläser untersucht, deren einwertige Alkaliionen durch andere einwertige Ionen (z. B. Silberionen) ausgetauscht wurden [168, 197]. Als Ionenspender, die die Ionen zum Austausch bereitstellen, können Salzschnmelzen dienen. In das Glas wandern aus der Salzschnmelze Silberionen Ag^+ , während aus dem Glas Natriumionen Na^+ in die Schnmelze wandern:



Treibende Kraft für den Fluss von Ionen in einem System ohne Konvektion ist der Gradient des chemischen Potentials¹, dessen prinzipiellen Elemente der Konzentrationsgradient ∇c und der Gradient des elektrischen Potentials $\nabla\varphi$ sind, die aus

$$\nabla\mu = \frac{k_B N_A T}{c} \nabla c \frac{\partial \ln a}{\partial \ln c} + z \mathcal{F} \nabla\varphi \quad ,$$

resultieren, wobei man mit k_B die Boltzmann-Konstante, N_A die Avogadro-Zahl², T die Temperatur, c die Konzentration, a die thermodynamische Aktivität, z die Ladung des beteiligten Ions, \mathcal{F} die Faraday-Konstante und φ das elektrische Potenzial bezeichnet.

Bei der $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Interdiffusion wird angenommen, dass sich die geladenen Ionen Ag^+ und Na^+ in einer festen, unbeweglichen ionischen Glasmatrix bewegen. Es findet eine Kompensation der Ladungen von Ag^+ und Na^+ durch entgegengesetzte Ladungen der Glasmatrix statt, sodass das System global neutral ist. Die Bewegung der Ionen im Glas kann durch die *Nernst-Planck-Gleichungen*

$$\vec{j}_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) = -D_{\text{Ag}^+} \left[\nabla c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) \frac{\partial \ln a_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)}{\partial \ln c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)} + c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) \frac{\mathcal{F}}{k_B N_A T} \nabla\varphi(\vec{x}, t) \right] \quad (4.3a)$$

bzw.

$$\vec{j}_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) = -D_{\text{Na}^+} \left[\nabla c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) \frac{\partial \ln a_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t)}{\partial \ln c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t)} + c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) \frac{\mathcal{F}}{k_B N_A T} \nabla\varphi(\vec{x}, t) \right] \quad (4.3b)$$

beschrieben werden [169, 198–201]. Diese Gleichungen wurden aus der Einstein-Gleichung,

$$\sigma = \frac{z^2 \mathcal{F}^2 D c}{k_B N_A T} \quad , \quad (4.4)$$

abgeleitet, welche den Selbstdiffusionskoeffizienten D eines Ions mit der elektrischen Leitfähigkeit σ eines Systems verknüpft, in welchem der Strom nur durch das Ion getragen wird.

In Gläsern gilt Gleichung (4.4) oft nicht exakt. Dort muss die Leitfähigkeit mit einem Faktor f multipliziert werden, der zwischen 0,25 und 0,65 liegt [183, 198]. Dieser Faktor f wird als *Haven-Verhältnis* bezeichnet und beschreibt den Grad der Nichtzufälligkeit im Transport von Ionen, verursacht durch korrelierte ionische Bewegung. Diese Abweichung kann in den Gleichungen (4.3a) und (4.3b) einbezogen werden, indem man die Selbstdiffusionskoeffizienten D_{Ag^+} bzw. D_{Na^+} durch f dividiert. Zusätzlich zu den Strömen in den Gleichungen (4.3a) und (4.3b) kann folgender Erhaltungssatz verwendet werden:

$$c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) + c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) \equiv C = \text{konst.} \quad , \quad (4.5)$$

¹ auch *elektrochemisches* Potenzial genannt

² In den Originalarbeiten wird häufig auch $k_B N_A := R$ als die universelle Gaskonstante verwendet.

der garantiert, dass Elektroneutralität gewährleistet ist. In Abwesenheit eines elektrischen Stromes gilt in Kombination mit (4.5) die folgende Bedingung:

$$\vec{j}_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) + \vec{j}_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) = 0 \quad . \quad (4.6)$$

Diese beiden Bedingungen (4.5) und (4.6) bieten eine Möglichkeit das Potenzial φ aus den Strömen (4.3a) und (4.3b) zu eliminieren. Der Gleichung für den Strom der Silberionen lautet dann:

$$\vec{j}_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) = - \left[\frac{D_{\text{Ag}^+} D_{\text{Na}^+}}{N_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) D_{\text{Ag}^+} + N_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) D_{\text{Na}^+}} \right] \frac{\partial \ln a_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)}{\partial \ln c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)} \nabla c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) \quad (4.7)$$

unter Verwendung der Abkürzungen

$$N_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) = \frac{c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)}{c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) + c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t)} \quad \text{und} \quad N_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t) = \frac{c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t)}{c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) + c_{\text{Na}^+}(\vec{x}, t)} \quad .$$

Der Wert in den eckigen Klammern in Gleichung (4.7) wird als **Interdiffusionskoeffizient** $D^I \equiv D^I(c_{\text{Ag}^+})$ bezeichnet und ist konzentrationsabhängig. Die Konzentrationsabhängigkeit der thermodynamische Aktivität wird meist in der Form

$$a(\vec{x}, t) = c^{n_{RK}}(\vec{x}, t) \quad , \quad (4.8)$$

angenommen, wobei n_{RK} der *Rothmund-Kornfeld-Parameter* sei [185, 198, 201–204]. Die Ableitung $\partial \ln a / \partial \ln c$ ist dann mit diesem Parameter identisch. Mit Abbildung 4.6 sei die Konzentrationsabhängigkeit (Abhängigkeit vom Konzentrationsanteil N_{Na^+}) des Interdiffusionskoeffizienten illustriert, wobei der Verlauf für verschiedene (hypothetische) Verhältnisse der Selbstdiffusionskoeffizienten aufgetragen wurde. Die Minorität der beiden Ionensorten bestimmt die

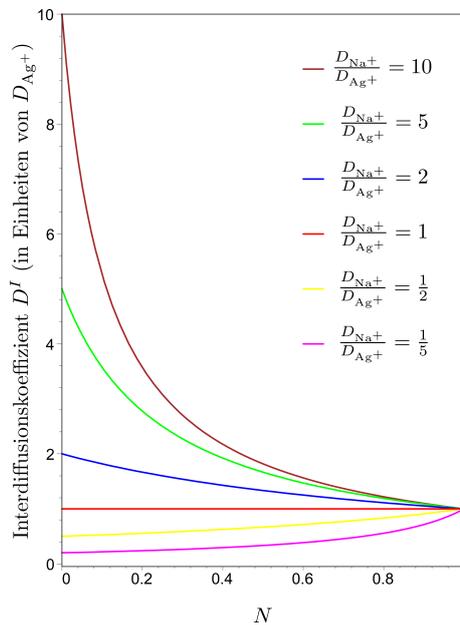


Abbildung 4.6: Der Interdiffusionskoeffizient D^I in Einheiten vom Selbstdiffusionskoeffizient D_{Ag^+} in Abhängigkeit vom Konzentrationsanteil des Natrium $N \equiv N_{\text{Na}^+}$ bei verschiedenen (hypothetischen) Verhältnissen der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{\text{Na}^+}/D_{\text{Ag}^+}$

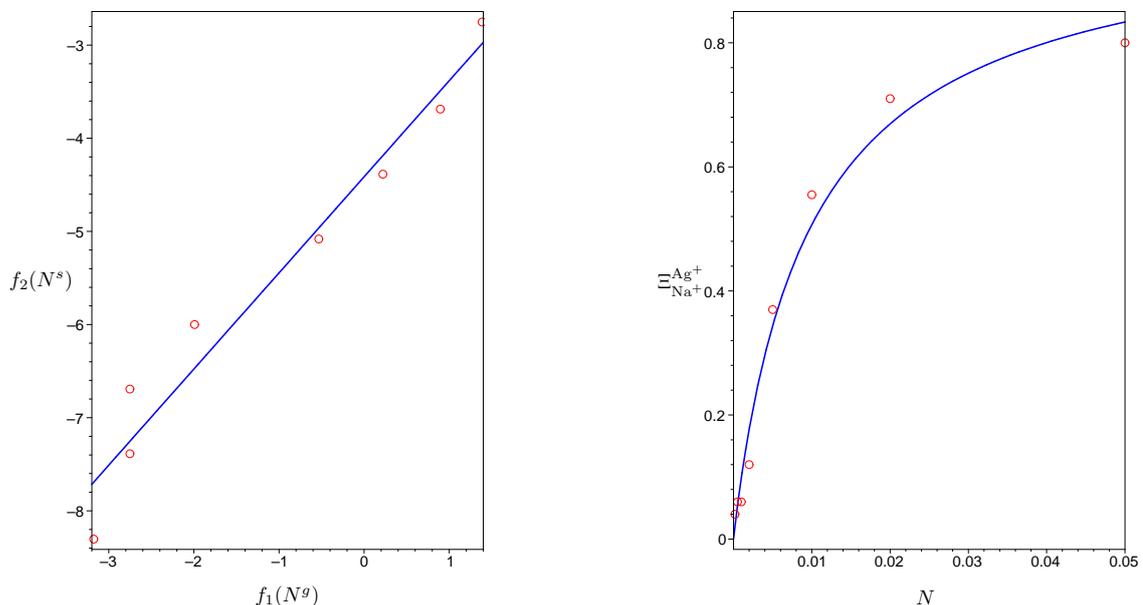
Größe des Interdiffusionskoeffizienten D^I wie man der Abbildung 4.6 entnehmen kann. Gilt $N_{\text{Na}^+} \ll 1$, so kann der Interdiffusionskoeffizient durch den Selbstdiffusionskoeffizienten des Natriums $D^I \simeq D_{\text{Na}^+}$ genähert werden. Wenn dagegen $N_{\text{Na}^+} \simeq 1$ bzw. $N_{\text{Ag}^+} = 1 - N_{\text{Na}^+} \ll 1$, so kann man $D^I \simeq D_{\text{Ag}^+}$ verifizieren.

4.3.1 Gleichgewicht in einer Silbernitrat-/Natriumnitrat-Salzschnelze

Zum Ionenaustausch von Na^+ -Ionen des Glases gegen Ag^+ -Ionen wird die Glasprobe in eine $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschnelze eingebracht. Der Temperaturbereich für diesen Austausch ist beschränkt, zum einen durch den Schmelzpunkt des NaNO_3 bei $T = 307^\circ\text{C}$, zum anderen durch die Zersetzungstemperatur des Silbernitrats bei $T = 440^\circ\text{C}$. In den experimentellen Arbeiten [158, 178] wurde deshalb die Austauschtemperatur auf $T = 330^\circ\text{C}$ festgelegt. Für den Austausch nach Gleichung (4.2) stellt sich an der Grenzfläche zwischen Glas und Salzschnelze ein Gleichgewicht ein, welches von der Zusammensetzung der Glasschnelze abhängt. Diese Abhängigkeit wurde von Garfinkel in [201] untersucht, wobei dazu die Austauschraten $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ bestimmt wurden, also der Anteil der mit Silberionen ausgetauschten Natriumionen bezogen auf dem Natriumanteil im Ausgangsglas. Die $N_{\text{Ag}^+} - \Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ -Kurve zeigt dabei einen typischen sigmoidalen Verlauf, welcher durch Araujo [204, 205] mit Hilfe eines kurzreichweitigen Potentials zwischen Ag^+ und Na^+ theoretisch nachgewiesen werden konnte. Die Werte

wt% AgNO_3	0,02	0,05	0,10	0,20	0,50	1,00	2,00	5,00
$\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ [%]	4,0	6,0	6,0	12,0	37,0	55,5	71,0	80
D_{Ag^+} [$10^{-15} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$]	2,45	2,00	3,42	3,55	-	4,63	5,39	6,69

Tabelle 4.1: Austauschraten $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ und Diffusionskoeffizienten für den Ionenaustausch in $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Mischschnelzen bei einer Temperatur von $T = 330^\circ\text{C}$ nach Klein [178]



(a) Rothmund-Kornfeld-Plot mit $f_1(N^g) = \ln(N_{\text{Ag}^+}^g/N_{\text{Na}^+}^g)$ bzw. die linke Seite von Gleichung (4.9) $f_2(N^s)$

(b) Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ in Abhängigkeit von $N \equiv N_{\text{Ag}^+}^s$

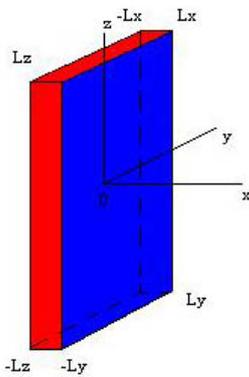
Abbildung 4.7: Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K und des Rothmund-Kornfeld-Parameters n_{RK} , daraus resultierend die Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ in Abhängigkeit vom Silberkationenanteil $N_{\text{Ag}^+}^s$ in der $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschnelze nach Werten von Klein [178] (siehe Tabelle 4.1)

in Tabelle 4.1 (siehe auch [134, 158, 178]) dienen dazu, den Rothmund-Kornfeld-Parameter n_{RK} und die Gleichgewichtskonstante K (Einstellung des Gleichgewichts (4.2)) für das in den experimentellen verwendete Glas zu berechnen. Es wird dabei der Methode Garfinkels gefolgt [201], in der für die Kationenanteile die Gleichung aufgestellt

$$\ln \left(\frac{N_{\text{Ag}^+}^s}{N_{\text{Na}^+}^s} \right) - \frac{A}{2,303 RT} (1 - 2 N_{\text{Na}^+}^s) = n_{RK} \ln \left(\frac{N_{\text{Ag}^+}^g}{N_{\text{Na}^+}^g} \right) - \ln K \quad (4.9)$$

und im Kontext des Ionenaustauschs zwischen Glas und Schmelze verwendet wurde. Die Kationenanteile in der Schmelze seien mit dem Superskript s ($N_{\text{Ag}^+}^s$ und $N_{\text{Na}^+}^s$) und die im Glas mit dem Index g ($N_{\text{Ag}^+}^g$ und $N_{\text{Na}^+}^g$) gekennzeichnet. Neben der universellen Gas-konstanten R und der Temperatur T enthält obige Gleichung (4.9) einen systemabhängigen Parameter A . Für das $\text{AgNO}_3 - \text{NaNO}_3$ -System wurde $A = 2,47 \text{ kJ mol}^{-1}$ angenommen¹. Trägt man nun $\ln(N_{\text{Ag}^+}^g/N_{\text{Na}^+}^g) = f_1(N^g)$ gegen die linke Seite der Gleichung (4.9) ($f_2(N^s)$) auf (s. Abb. 4.7(a)), kann man aus der linearen Anpassung, sowohl n_{RK} , als auch K extrahieren. Der Rothmund-Kornfeld-Parameter ist in der Größenordnung von Eins ($n_{RK} = 1,03$), während $K = 82,6$ berechnet wurde. Vergleicht man diese Werte mit denen in Garfinkels Arbeit [201], stellt man fest, dass n_{RK} in der gleichen Größenordnung, allerdings K deutlich größer ist. In Abbildung 4.7(b) wurde die Abhängigkeit der Austauschrate $\Xi_{\text{Na}^+}^{\text{Ag}^+}$ vom Silberkationenanteil $N_{\text{Ag}^+}^s$ in der $\text{AgNO}_3/\text{NaNO}_3$ -Salzschmelze aufgetragen, wobei die roten Kreise, die experimentell bestimmten Werte wiedergeben (siehe Tabelle 4.1), wohingegen die blaue Linie, die berechneten Werte für n_{RK} und K verwendet, um mit Hilfe der Relation (4.9) die Austauschrate anzupassen.

4.3.2 Die eindimensionale Interdiffusionsgleichung



Probengeometrie

Die Glasproben, die zum Ionenaustausch in die Schmelze gegeben werden, haben die Form eines Quaders, sind also dreidimensionale, und müssten damit prinzipiell auch in den Rechnungen dreidimensional behandelt werden. Nimmt man z. B. die Diffusion von Ionen in die bzw. aus der Probe an, kann bei den gegebenen Abmaßen $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 150 \mu\text{m}$ (siehe [133, 158]), leicht nachgewiesen werden, dass nur der Strom durch die großen Flächen (mit der Größe $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$) von Relevanz ist, weil er 10000 mal größer ist, als durch die anderen Flächen des Quaders. Die quasi-eindimensionale Betrachtung des Problems des Ionenaustausches ist somit möglich. Zur Behandlung dieses zeitabhängigen Prozess werde nun die Kontinuitätsgleichung eingeführt, die die Identität zwischen zeitlicher Änderung der Konzentration und der (negativen) Divergenz der Ströme widerspiegelt

$$\frac{\partial c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t) \quad .$$

Setzt man in diese Kontinuitätsgleichung den Strom \vec{j}_{Ag^+} nach Gleichung (4.7) ein, so führt dies auf die 2. Ficksche Gleichung [206],

$$\frac{\partial c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)}{\partial t} = n_{RK} \nabla \cdot [D^I(c_{\text{Ag}^+}) \nabla c_{\text{Ag}^+}(\vec{x}, t)] \quad (4.10)$$

¹ im Original [201] $A = 590 \text{ cal/mol}$

mit einem konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten, womit das zu behandelnde Problem kompliziert wird. Die Richtung, in der die Ionen ausgetauscht werden, sei o. B. d. A. die x -Richtung.

Der Nullpunkt der x -Achse wird in der Probenmitte gelegt. Die Oberfläche, von der aus die Ionen ein- bzw. auswandern, soll bei $x = \pm L$ sein, womit also gilt $2L = 150 \mu\text{m}$. Diese Wahl der Lage der Probe ist willkürlich, eine andere ändert aber nichts an der Form und Tiefe der entstehenden Profile. Bei der obigen Wahl können aber Symmetrieeigenschaften genutzt werden, die im Falle der numerischen Behandlung von Vorteil sind. Für die Lösung der Diffusionsgleichung (4.10) bedarf es noch der Angabe von Anfangs- und Randbedingungen. Zum Beginn des Experiments (Hineingabe der Glasplättchen in die Schmelze) sind im Inneren der Probe keine Silberionen und es gilt $c_{\text{Ag}^+}(x, t = 0) \equiv 0$ für $-L \leq x \leq L$. Am Rand sei die Konzentration der Silberionen konstant, d. h. $c_{\text{Ag}^+}(x = \pm L, t) \equiv c_s$. Das bedeutet, dass durch die Interdiffusion die Konzentration der Ionen im Behälter sich nicht ändern dürfte, also ein unendlich großes Reservoir vorhanden wäre. Dies ist in einem Experiment nicht gegeben, denn die Größe der Austauschgefäße ist endlich und eine Zugabe von außen zur Konstanthaltung der Konzentration erfolgt auch nicht, dennoch sieht man die Randkonzentration als ungefähr konstant an. Wie in einer Abschätzung in [158] gezeigt wurde, ist dies gerechtfertigt.

Die Gleichungen (4.10) und (4.7) werden dazu benutzt, die eigentliche Diffusionsgleichung in einer räumlichen Dimension aufzustellen. Sie lautet in dimensionsloser Form

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{n_{RK}}{1 - \alpha c(x, t)} \left[\frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} + \frac{\alpha}{1 - \alpha c(x, t)} \left(\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} \right)^2 \right]. \quad (4.11)$$

Die Größe α ist eine Abkürzung für $\alpha = 1 - D_{\text{Ag}^+}/D_{\text{Na}^+}$ und stellt somit die beiden Selbstdiffusionskoeffizienten ins Verhältnis. Die Anfangskonzentration der Natriumionen wurde als über die x -Richtung konstant angenommen und dazu benutzt, die Konzentration zu normieren, d. h. $c(x, t) = c_{\text{Ag}^+}(x, t)/c_{\text{Na}^+}^0$. Diese Annahme muss in weiterführenden Schritten bzw. Arbeiten fallen gelassen werden, wenn eine gewisse inhomogene Verteilung der Natriumionen bekannt ist. Für Gleichung (4.11) soll zunächst das grundlegende Verhalten studiert werden. Eine der Gleichung (4.11) analoge Problemstellung für eine radiale Symmetrie findet man in [200].

Für kleine Konzentrationen $\alpha c \ll 1$ kann Gleichung (4.11) durch

$$\frac{\partial c}{\partial t} = n_{RK} \left[\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \alpha \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)^2 \right]$$

genähert werden. Diese Gleichung wiederum stellt den deterministischen Teil einer für das Ober- und Grenzflächenwachstum sehr bedeutenden Gleichung, der *Kardar-Parisi-Zhang-Gleichung* [207, 208], dar, wobei $c(x, t)$ in diesem Zusammenhang als Höhenfunktion senkrecht zur Grenzfläche zu verstehen ist und somit das laterale Wachstum der Grenzfläche beschreiben kann. Mit der Substitution $u(x, t) = \exp[\alpha c(x, t)]$ lässt sich diese auf eine lineare Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = n_{RK} \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$$

abbilden und somit lösen.

Bei der Konstanz von $c_{\text{Na}^+}^0$ folgt aus dem Erhaltungssatz (4.5) $c_{\text{Ag}^+}(x, t) + c_{\text{Na}^+}(x, t) \equiv C = c_{\text{Na}^+}^0$, dass es genügt, $c_{\text{Ag}^+}(x, t)$ zu berechnen, da $c_{\text{Na}^+}(x, t) = c_{\text{Na}^+}^0 - c_{\text{Ag}^+}(x, t)$ gilt. Die Ortsvariable skaliert man mit L (dimensionslose Länge x/L). Zur Skalierung der Zeitvariablen wird sowohl die Diffusionskonstante der Silberionen D_{Ag^+} , als auch die Probenausdehnung L benutzt (dimensionslose Zeit $D_{\text{Ag}^+} t/L^2$). In den meisten Anwendungen nähert man (4.11),

indem $\alpha c \ll 1$ angenommen wird. Für den Interdiffusionskoeffizienten D^I kann dann in Gleichung (4.7) der Selbstdiffusionskoeffizient D_{Ag^+} eingesetzt und die erhaltene lineare Diffusionsgleichung $\partial_t c_{Ag^+} = D_{Ag^+} \partial_{xx} c_{Ag^+}$ gelöst werden [209]. Die approximierte Lösung lautet dann unter obiger Skalierung:

$$c_{Ag^+}^a(x, t) = c_s \left[1 + \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{2n+1} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{4} \pi^2 t\right) \cos\left(\frac{2n+1}{2} \pi x\right) \right] \quad (4.12)$$

Zur numerischen Behandlung von Gleichung (4.11) bietet sich die folgende Transformation $u(x, t) = \ln[1 - \alpha c(x, t)]$ an, die zu

$$\frac{\partial u(x, t)}{\partial t} = n_{RK} \exp[-u(x, t)] \frac{\partial^2 u(x, t)}{\partial x^2} \quad (4.13)$$

führt.

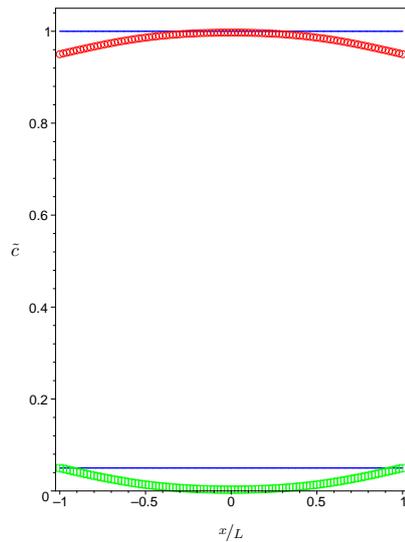
In Abbildung 4.8 sind die Profile der Ag^+ - bzw. Na^+ -Ionen sowohl als numerische Lösung der Gleichung (4.11) bzw. (4.13), als auch die approximative Lösung (4.13) aufgetragen. Die dimensionslose Zeit, für die die Profile dargestellt sind, beträgt $\tilde{t} = D_{Ag^+} t / L^2 = 0,1$. Verwendet man die experimentell bestimmten Größenordnungen der Länge $L \simeq 75 \cdot 10^{-6} \text{m}$ und $D_{Ag^+} \simeq 2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ [158, 178], so entspricht $\tilde{t} = 0,1$ einer Zeit von ca. 78 h. Im Langzeitlimit ist zu erwarten, dass die Profile ortsunabhängig, die Konzentrationen also konstant sind ($c(x, t) \equiv c_s$). In Abbildung 4.8(a) sind die numerisch berechneten Profile der Silberionen und Natriumionen aufgetragen (berechnet aus der Korrespondenz beider Profile $c_{Na^+}(x, t) = c_{Na^+}^0 - c_{Ag^+}(x, t)$), die durch Diskretisierung der nichtlinearen Gleichung (4.11) mit der örtlichen Schrittweite $\Delta x = 0,02$ und der zeitlichen $\Delta t = 1 \cdot 10^{-4}$ kalkuliert wurden. Der oben berechnete Wert für den Rothmund-Kornfeld-Parameter n_{RK} (siehe Abb. 4.7(a)) wurde verwendet, sowie $\alpha = 3/4$ angenommen, also ein Verhältnis der Selbstdiffusionskoeffizienten $D_{Ag^+}/D_{Na^+} = 1/4$ [184].

In den Untersuchungen von Schicke [158] wurden mehrere Proben mit unterschiedlichen (festen) Austauschzeiten zwischen 20 h und 1000 h untersucht, um den zeitlichen Verlauf der Partikelbildung zu charakterisieren. Somit stellen obige Profile die Konzentration der Ionen für in diesem Rahmen relativ kleine Austauschzeiten dar. Die Abbildung 4.8 enthält den Vergleich der numerischen Lösung mit der Näherung (4.12), die auch von Schicke [158] verwendet wurde. Für eine relative kleine Dichte an Ag^+ in der Mischschmelze (im Vergleich zu der Na^+ -Anfangskonzentration im Glas ($c_s = 0,05$)), stellt man fest, dass die Näherung in diesem Fall gerechtfertigt ist und verwendet werden kann, da die numerisch berechneten Profile denen der Approximation analog sind. Dass dies nicht mehr für größere Silberionenkonzentrationen in der Mischschmelze gilt, sei durch die Figur 4.8(c) illustriert, denn hier besteht eine deutliche Diskrepanz zwischen den numerisch berechneten Profilen und der Approximation.

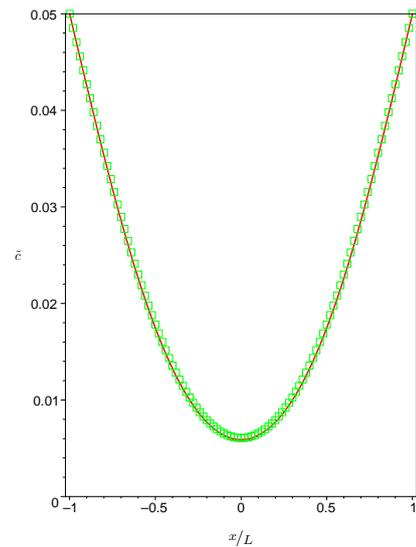
4.3.3 Die Bestimmung des konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten D_I

Wie im vorangehenden Abschnitt gezeigt wurde, hängt der Interdiffusionskoeffizient D_I i. Allg. von der Konzentration der beteiligten mobilen Kationen ab. Diese Konzentrationsabhängigkeit wirkt sich kritisch auf die endgültige Verteilung der Ionen im Glas aus und damit auch auf die optischen Eigenschaften. Weiterhin ist die Abhängigkeit ein Aspekt des vielstudierten *Mischkalkaliefekts*¹ [28, 78, 210–217], auf den in dieser Arbeit nicht weiter eingegangen werden kann. Hier soll die Berechnung des konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten

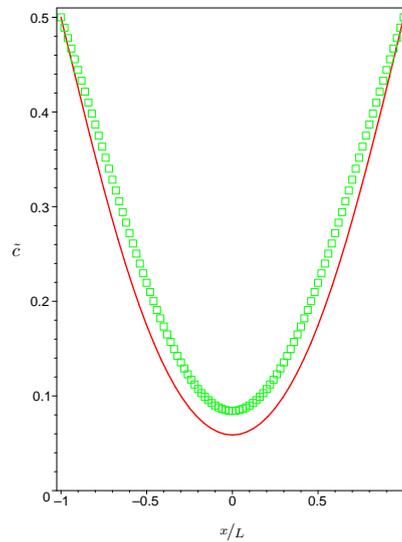
¹ engl. MAE - mixed alkali effect



(a) Profil der Ag^+ -Ionen (Boxen) und Na^+ -Ionen (Kreise) für $c_s = 0,05$



(b) Vergleich $c(x,t)$ (Boxen) und $c_{\text{Ag}^+}^a(x,t)$ (Linie) für $c_s = 0,05$



(c) Vergleich $c(x,t)$ (Boxen) und $c_{\text{Ag}^+}^a(x,t)$ (Linie) für $c_s = 0,5$

Abbildung 4.8: Profile der auf die Natriumanfangskonzentration $c_{\text{Na}^+}^0$ normierten Ionenkonzentration des Silbers bzw. des Natriums als numerische Lösung der Gleichungen (4.11) und (4.13) bzw. der approximativen Lösung (4.12) während des Ionenaustausches für verschiedene c_s zur Zeit $\tilde{t} = D_{\text{Ag}^+} t/L^2 = 0,1$.

aus der Analyse eines einzelnen Konzentrationsprofils mittels *Boltzmann-Matano-Methode* [218–220] erfolgen. Diese Methode wurde von mehreren Arbeiten dazu verwendet, die tiefenabhängige Brechzahl $n(x)$ von Wellenleitern bzw. optischen Mikrolinsen zu bestimmen, die durch einen thermischen Ionenaustausch von Ag^+ erzeugt wurde [129, 215, 221–223]. Diese Tiefenabhängigkeit der Brechzahl hängt direkt mit den Konzentrationsprofilen zusammen. Bei den genannten Arbeiten und den darin geforderten Eigenschaften für die Anwendungen soll gerade die Nanopartikelbildung verhindert werden, deshalb wurden dort Alumino-Alkali-Silikatgläser für verschiedene Verhältnisse $R_{\text{Al}/\text{Na}} = \text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}$ untersucht [215, 222]. Je

größer $R_{\text{Al}/\text{Na}}$ ist, desto weniger NBO ist im Glas zu finden und damit wird die Nanopartikelbildung eingeschränkt [131, 170].

Die Silberkonzentrationsprofile können mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX)¹ ermittelt werden. Die Bestimmung und Analyse solcher Profile war ein Schwerpunkt in der Arbeit von Schicke [158]. Hier soll anhand eines solchen Profilbeispiels der Interdiffusionskoeffizient aus diesem berechnet werden.

Bevor dies geschieht, soll die Methode dafür erläutert werden. Die Diffusionsgleichung [206] werde zunächst mit der Skalierung $\eta = x/\sqrt{t}$

$$-\frac{\eta}{2} \frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta} \left(D_I(c) \frac{dc}{d\eta} \right)$$

transformiert (Boltzmann-Transformation), wobei $c \equiv c_{\text{Ag}^+}$ erneut mit der Natriumkonzentration im ursprünglichen Glas normiert wurde. Zur Anwendung des Verfahrens müssen einige Bedingungen erfüllt werden. So muss die Diffusion in einem homogenen Glas beginnen. Die Konzentration der Silberionen am Rand sollte konstant sein. Abschließend sollte das Profil über den kompletten Konzentrationbereich ausgedehnt sein, d. h. die beiden Diffusionsflanken, die von $x = -L$ bzw. $x = L$ bei $t = 0$ ausgehen, dürfen noch nicht die Mitte der Probe erreicht haben. Das zur Zeit t_f aufgenommene Konzentrationsprofil werde zu $x(c)$ invertiert und dazu verwendet, den Interdiffusionskoeffizienten

$$D_I(c') = -\frac{1}{2t_f} \left. \frac{dx(c)}{dc} \right|_{c=c'} \int_0^{c'} x(c) dc \quad (4.14)$$

zu berechnen, wobei $0 \leq c' \leq c(x = 0)$ gilt und das Konzentrationsprofil $c_{\text{Ag}^+}(x, t_f)$ eine monotone Funktion von x ist. Zur Bestimmung von D_I mit Gleichung (4.14) wird ein EDX-Profil bzw. die Diffusionsflanke einer für 20 h ionenausgetauschten Probe ($t_f = 20$ h) verwendet. Eine genaue Analyse dieses Profils und anderer Profile mit höheren Austauschzeiten erfolgt im nächsten Abschnitt. Das ausgewählte Profil erfüllt die obige Bedingung, dass die beiden Diffusionsflanken die Mitte der Probe, die o. B. d. A. bei $x = 0$ festgelegt wurde, noch nicht erreicht haben. Die Ausdehnung der Probe von $-L$ bis L dient als Skalierung für die Ortsvariable, wobei für die gewählte Probe $2L = 163 \mu\text{m}$ gemessen wurde². In Gleichung (4.14) geht nur die Form der Flanke ein (Anstieg und Fläche unter der Flanke). In Abbildung 4.9(a) ist eine Diffusionsflanke dargestellt. Dieses ursprünglich stark verrauschte Profil bzw. ein Ausschnitt dieses Profils im Bereich $-1 \leq x \leq -0.6$ wurde zunächst gemittelt. Anschließend ist die Flanke derart verschoben worden, dass der linke Rand in $x = 0$ liegt. Um eine analytische Rechnung auszuführen wurde diese Flanke an die Funktionen

$$c_1^a(x) = (1 - Ax)^2 \quad \text{und} \quad c_2^a(x) = \left(1 - \frac{x}{0,4} \right)^B \quad (4.15)$$

gefittet. Die Analyse ergab für die Parameter $A = 1,84 \pm 0,02$ bzw. $B = 1,24 \pm 0,01$. Beide Approximationen sind zusätzlich in Abbildung 4.9(a) aufgetragen. Verwendet man nun diese Approximationen (4.15), so können mithilfe der Gleichung (4.14) die korrespondierenden Interdiffusionskoeffizienten berechnet werden, welche in der Abbildung 4.9(b) zu finden sind. Die Approximation $c_2^a(x)$ stellt die bessere der beiden Anpassungen dar. Zu beachten bei der

¹ engl. EDX - energy dispersive x-ray

² Dies weicht etwas von der ursprünglichen Annahme $2L = 150 \mu\text{m}$ ab.

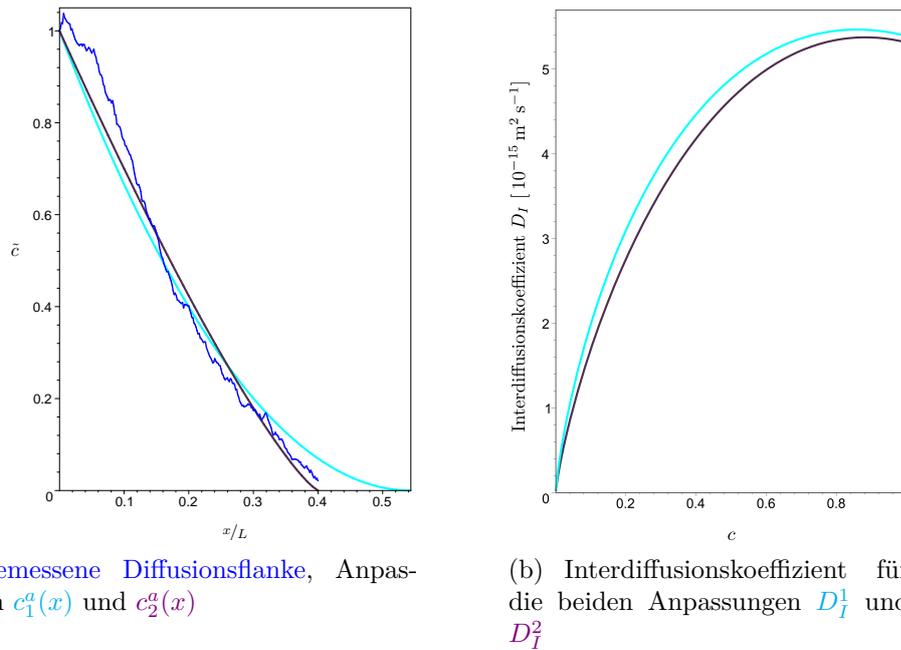


Abbildung 4.9: Experimentell bestimmtes, normiertes Konzentrationsprofil bzw. der nichtverschwindende Teil davon (Diffusionsflanke) und Anpassungen dieser, sowie die zu den Anpassungen nach Gleichung (4.14) berechneten konzentrationsabhängigen Interdiffusionskoeffizienten

beschriebenen Prozedur ist, dass sie sensitiv auf das im Experiment auftretende Rauschen reagiert, da in der Berechnung die Ableitung dx/dc verwendet wird und dies bei stark verrauschten Profilen zu großen Fehlern führen kann, dennoch konnte mit dem oben verwendeten Profil (s. Abb. 4.9(a)) die gleiche Größenordnung des Interdiffusionskoeffizienten berechnet werden, wie sie in [158] gemessen wurde.

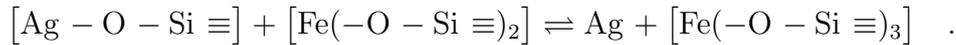
In diesem Abschnitt wurde der Ionenaustausch untersucht. Anzumerken wäre, dass zwar die Diffusion der Silberionen in das Glas betrachtet wurde, nicht aber eine mögliche Reaktion, die stattfindet, wenn es zu einer Bildung von Silbernanopartikeln kommt. Ein möglicher Reduktionsmechanismus der Silberionen, die in ionenausgetauschten Gläsern thermisch instabil sind, wird im nächsten Unterpunkt analysiert.

4.4 Die Reduktion der Silberionen

Nachdem die Silberionen in die Glasmatrix eingetragen sind, bedarf es einer Reduktion dieser, um metallisches Silber in Form von sphärischer Nanopartikel zu bilden. Es gibt verschiedene Theorien, wie die Bildung der Partikel erfolgen könnte. Zum einen wurde eine Redoxreaktion der Silberionen an glaseigenen polyvalenten Ionen zu Silberatomen mit der Konzentration c_{Ag^0} diskutiert. Beim Überschreiten einer Löslichkeitsgrenze der Konzentration dieser Silberatome $c_{\text{Ag}^0}^L$ findet eine Ausscheidung der Atome und damit eine Partikelbildung statt [121, 134, 175, 178]. Dieser Bildung von isolierten Silberatomen in der Glasmatrix mit nachfolgender Aggregation zu Partikeln steht eine Theorie gegenüber, die vor der Bildung von Partikeln das Entstehen einer nichtmetallischen subvalenten Silberspezies propagiert. Diese Silberspezies bildet eine metastabile Zwischenphase an der Reaktionsfront, die zu metallischen Partikeln transformiert wird [158]. Eine örtliche Korrelation zwischen der Lage der

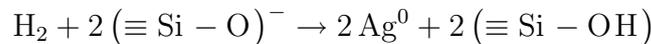
glaseigenen polyvalenten Ionen ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) und der Lage der Silbernanopartikel konnte in den experimentellen Arbeiten von Schicke nicht gefunden werden. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass die Redoxreaktion räumlich getrennt durch Ladungstransfer stattfindet. Da die Menge des Silbers, welches die Nanopartikel enthalten, die Menge des im Glas vorhandenen Eisens überschreitet [158], bedarf es einer zusätzlichen Möglichkeit der Reduktion, wie z. B. eine Reduktion der Silberionen am Trennstellensauerstoff [185, 196].

Wichtig zu beachten ist, dass die Reaktion im Glas stattfindet und die Reaktanten ins Glasnetzwerk eingebunden sind



Somit sind die thermodynamischen und elektrochemischen Größen wie die Reaktionsenthalpie und -entropie bzw. die Standardpotenziale verschieden von den allgemein tabellierten Werten. Die direkte Bestimmung der Redoxpotenziale $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ bzw. Ag^+/Ag^0 im Glas unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g ist bisher nicht gelungen. Voltametrische Untersuchungen zur Berechnung dieser Standardpotenziale in einer Glasschmelze wurden bei Temperaturen zwischen $T = 1200^\circ\text{C}$ bis $T = 1500^\circ\text{C}$ durchgeführt [224, 225]. Die Standardpotenziale zeigen eine Abhängigkeit von der Temperatur und der Glaszusammensetzung, wobei in der zitierten Literatur der Aluminiumgehalt in einem Alumino-Alkali-Silikatglas variiert wurde. Andere Studien zum Redoxgleichgewicht des Eisens in Glasschmelzen mit Mössbauer Spektroskopie konnten in [226, 227] dargelegt werden. Durch eine Abschätzung in [158] wurde die Bildung von isolierten Silberatomen ausgeschlossen. Eine direkte experimentelle Bestätigung, ob atomares Silber gebildet wird oder nicht, steht aus.

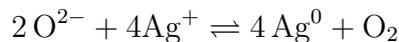
Eine weitere Möglichkeit der Reduktion der Silberionen ist der Einsatz verschiedener Atmosphären während des Ionenaustausches bzw. der thermischen Behandlung der Gläser. So wurde in den Arbeiten [128, 133, 157, 228] die Reaktion mit Wasserstoff



analysiert, während die besondere Rolle des Sauerstoffs in [196, 229] näher beleuchtet wurde. Das Gleichgewicht der folgenden Polymerisationsreaktion im Glasnetzwerk



kann durch die Einstellung der Sauerstoffkonzentration außerhalb der Probe verschoben werden. Das Produkt O^{2-} besitzt überschüssige Elektronen, die zur Reduktion ionischen Silbers nach folgenden Schema

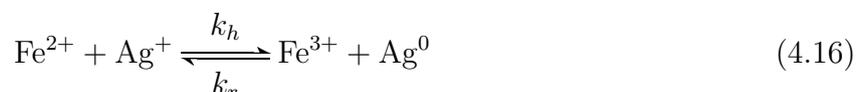


unter Bildung von Sauerstoff dienen könnten.

Dennoch soll hier hauptsächlich die Reduktion des Silbers durch glaseigene, polyvalente Ionen im Mittelpunkt stehen. In den Experimenten hat man diesbezüglich Gläser verwendet, die einen relativ hohen Eisengehalt haben, um die Bildung von Nanopartikeln zu befördern. Eine Zusammenstellung der Anteile der einzelnen Komponenten im Glas findet man in der Tabelle 4.2.

4.4.1 Reaktionslimitierter Fall

In der Vergangenheit wurde die Redoxreaktion, die schematisch durch



	SiO ₂	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	BaO	TiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Fe ²⁺ /Fe ³⁺
[wt-%]	71,86	13,30	8,69	4,15	0,59	0,31	0,01	0,08	0,15	0,86	0,299
	Si	Na	Ca	Mg	Al	K	Ba	Ti	S	Fe	O
[at-%]	24,79	8,90	3,21	2,13	0,24	0,14	0,001	0,02	0,04	0,22	60,30

Tabelle 4.2: Die chemische Zusammensetzung des verwendeten Glases (aus [158])

dargestellt werden kann, im reaktionslimitierten Grenzfall untersucht [134]. In diesem Grenzfall erfolgt die Berechnung der zeitlichen Entwicklung der integralen Dichten der Reaktanten.

Der zeitliche Verlauf der Oxidation der Fe²⁺-Ionen wurde mit der Elektronenspinresonanz (ESR)¹ gemessen. Anhand der gemessenen Werte sollen nun verschiedene Reaktionsmodelle diskutiert werden, bei denen der Transport einzelner Reaktanten zugelassen wird. Die Betrachtung eines Transportes erfordert eine orts aufgelöste Behandlung des Problems. Bevor die mit EDX gemessenen Profile und damit die Ortsabhängigkeit der Dichte betrachtet wird, sei der Abfall der integralen Konzentration der Fe²⁺-Ionen untersucht. Die einzelnen Messwerte für die Redoxreaktion findet man in Tabelle 4.3, wobei der Konzentrationswert zur Austauschzeit t_{ex} immer an einer separaten Probe gemessen wurde. Für die beiden Austauschzeiten $t_{ex} = 300$ h und $t_{ex} = 400$ h sei angemerkt, dass ein technischer Ausfall vorlag. Deshalb wurde die Temperung der Probe in einem anderen Ofen durchgeführt, der eine 20 K höhere Temperatur aufwies als bei den anderen Proben.

t_{ex} [h]	0	20	50	100	200	300	400	500	600	1000
$c_{Fe^{2+}}$ [at-%]	0,06724	0,06195	0,0575	0,05225	0,041	0,03888	0,03379	0,01724	0,01354	0,010814

 Tabelle 4.3: Der zeitliche Verlauf der Oxidation des Fe²⁺ bestimmt durch Elektronenspinresonanz (ESR), die Konzentration der Eisen-(II)-Ionen in Atom-Prozent zu verschiedenen Austauschzeiten t_{ex} entnommen aus [158]

Die Reaktion (4.16) ist i. Allg. eine reversible Reaktion, d. h. es besteht ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Hin- und Rückreaktion, wobei die Hinreaktion die Reduktion des Silberions ist. Das Gleichgewicht der Reaktion liegt auf Seiten dieser Reduktion des Silberions [134]. Die von Klein bestimmten Reaktionsraten ergeben ein Verhältnis von $k_h/k_r = 10/1$ [178], deshalb ist die Behandlung als eine irreversible Reaktion gerechtfertigt. Das Aufstellen der klassischen Ratengleichung ergibt für die Änderung der Konzentration der Eisen-(II)-Ionen

$$\frac{dc_{Fe^{2+}}(t)}{dt} = -k c_{Fe^{2+}}(t) c_{Ag^+}(t) \quad , \quad (4.17)$$

wobei $k \equiv k_h$ gesetzt wurde. Analog können die Ratengleichungen für die zeitliche Entwicklung der Konzentrationen $c_{Fe^{3+}}(t)$, $c_{Ag^+}(t)$ und $c_{Ag^0}(t)$ aufgestellt werden. Unter Verwendung von Erhaltungssätzen, wie die Gesamterhaltung der Konzentration an Silber bzw. Eisen, kann die Lösung der Gleichung (4.17) zu

$$c_{Fe^{2+}}(t) = \begin{cases} \frac{c_{Fe^{2+}}^0 (c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Ag^+}^0)}{c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Ag^+}^0 \exp[-k (c_{Fe^{2+}}^0 - c_{Ag^+}^0) t]} & , \text{ wenn } c_{Fe^{2+}}^0 \neq c_{Ag^+}^0 \\ \frac{c_{Fe^{2+}}^0}{1 + c_{Fe^{2+}}^0 k t} & , \text{ wenn } c_{Fe^{2+}}^0 = c_{Ag^+}^0 \end{cases} \quad . \quad (4.18)$$

¹ engl. electron spin resonance

bestimmt werden, wobei $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ bzw. $c_{\text{Ag}^+}^0$ die Anfangswerte der jeweiligen Konzentration sind. Die Erhaltungssätze stellen auch die Beziehung $c_{\text{Ag}^+}(t) = c_{\text{Fe}^{2+}}(t) - (c_{\text{Fe}^{2+}}^0 - c_{\text{Ag}^+}^0)$ bereit, womit mit der Lösung (4.18) und dieser Beziehung auch die Konzentration $c_{\text{Ag}^+}(t)$ bestimmt ist. Aus Gleichung (4.18) kann der Langzeitlimes $t \rightarrow \infty$ direkt ermittelt werden

$$\lim_{t \rightarrow \infty} c_{\text{Fe}^{2+}}(t) = \begin{cases} c_{\text{Fe}^{2+}}^0 - c_{\text{Ag}^+}^0 & \text{für } c_{\text{Fe}^{2+}}^0 > c_{\text{Ag}^+}^0 \\ 0 & \text{für } c_{\text{Fe}^{2+}}^0 \leq c_{\text{Ag}^+}^0 \end{cases} .$$

Die Relation der Anfangswerte entscheidet also, ob für große Zeiten eine endliche Konzentration der Reaktanten zu finden ist oder ob die Spezies komplett verbraucht wird. Die Werte der Tabelle 4.3 sind in Abbildung 4.10 aufgetragen. Weiterhin findet man in dieser Figur die Anpassung der Messwerte an die Lösung für die irreversible Reaktion nach (4.18). Dabei wurden beide Möglichkeiten des Langzeitverhaltens der Eisen-(II)-Ionen untersucht. Zu erwarten, wäre eine vollständige Oxidation der Fe^{2+} -Ionen, weil die Silberionen im hinreichenden Maße vorhanden sind. Allerdings wurden andere Reduktionsmöglichkeiten der Ag^+ -Ionen schon diskutiert, sodass eine komplette Oxidation der Fe^{2+} -Ionen nicht stattfinden muss, somit ein gewisser Anteil zurückbleiben kann. Dies ist sowieso der Fall, wenn man die Reversibilität der Reaktion zulässt, also sowohl Hin- als auch Rückreaktion (4.16). Dem Einfluss des eventuellen Fehlers bei den beiden Proben mit den Austauschzeiten $t_{ex} = 300$ h bzw. $t_{ex} = 400$ h wird Rechnung getragen, indem man die Anpassung sowohl mit diesen Werten, als auch ohne diese durchführt. Aus den Daten an sich kann man nicht erkennen, ob die Konzentration auf Null abfällt oder nicht. Dazu fehlen Werte für große Austauschzeiten. Die aus der Anpassung

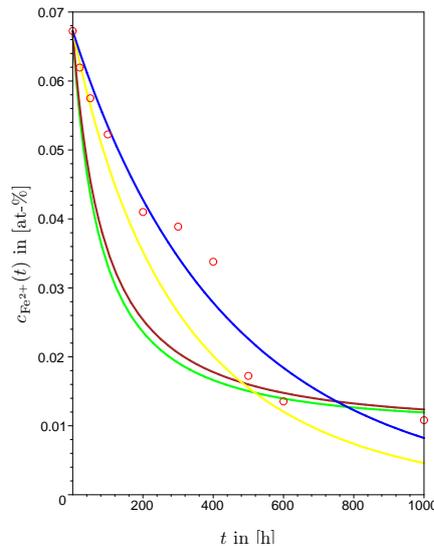


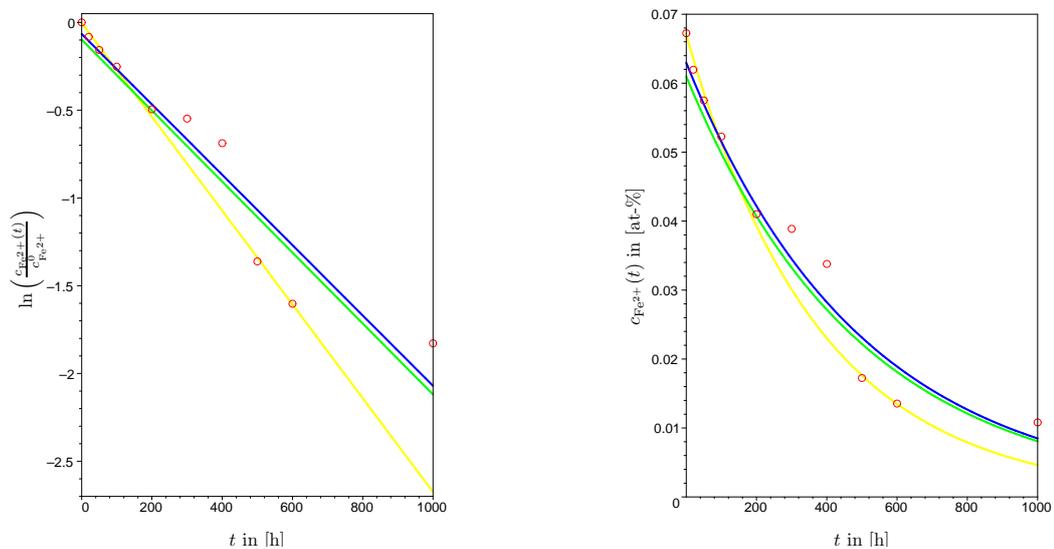
Abbildung 4.10: Abhängigkeit der Eisen-(II)-Konzentration von der Austauschzeit **gemessen** mit ESR (Werte in Tabelle 4.3) und verschiedene Anpassungen an die irreversible Reaktion (siehe Gleichung (4.18)). Anpassungen: **Kompletter Datensatz** nach Tabelle 4.3, **reduzierter Datensatz** ohne $t_{ex} = 300$ h, 400 h mit der Annahme eines trivialen stationären Wertes, **Kompletter Datensatz** und **reduzierter Datensatz** mit der Annahme eines nicht verschwindenden stationären Wertes

berechneten Werte für die Reaktionsrate werden in folgender Tabelle zusammengefasst. Die blaue Kurve scheint zwar die beste Anpassung zu sein, durch den großen Fehler ist die Benutzung dieser Reaktionsrate jedoch fragwürdig. Für die gelbe Kurve gilt, dass der Abstand zum Langzeitwert $t_{ex} = 1000$ h relativ groß ist. Die braune und grüne Kurve, für die eine von Null

Daten	k in $\text{h}^{-1} [\text{c}]^{-1}$
Kompletter Datensatz mit $\lim c_{\text{Fe}^{2+}}(t) = 0$	$0,4 \pm 1,1$
reduzierter Datensatz mit $\lim c_{\text{Fe}^{2+}}(t) = 0$	$0,2 \pm 0,1$
Kompletter Datensatz mit $\lim c_{\text{Fe}^{2+}}(t) \neq 0$	$0,18 \pm 0,05$
reduzierter Datensatz mit $\lim c_{\text{Fe}^{2+}}(t) \neq 0$	$0,20 \pm 0,05$

Tabelle 4.4: Werte der Reaktionsraten k aus der Anpassung der Daten aus Tabelle 4.3 an die Lösung (4.18) aufgetragen in Abbildung 4.10

verschiedene stationäre Konzentration des Eisen-(II)-Ions angenommen wurde, beschreiben zwar die Werte für große Austauschzeiten, allerdings besteht eine Diskrepanz zwischen den Kurven und Messwerten für die kleinen Austauschzeiten. Um eine Beschreibung des Abfalls



(a) Logarithmische Auftragung der auf den Anfangswert normierten Konzentration der Eisen-(II)-Ionen

(b) Zeitabhängige Konzentration der Eisen-(II)-Ionen

Abbildung 4.11: Abhängigkeit der Eisen-(II)-Konzentration von der Austauschzeit gemessen mit ESR (Werte in Tabelle 4.3) und die Anpassung an einen exponentiellen Abfall (siehe Gleichung (4.19)), Anpassung: Kompletter Datensatz, reduzierter Datensatz ohne $t_{ex} = 300$ h und $t_{ex} = 400$ h und reduzierter Datensatz ohne $t_{ex} = 300$ h, 400 h und $t = 1000$ h

der Konzentration der Eisen-(II)-Ionen zu erhalten, die diesen über den gesamten Bereich der Austauschzeiten qualitativ gut beschreibt, wurde eine Anpassung an einen exponentiellen Abfallgesetz

$$\frac{dc_{\text{Fe}^{2+}}(t)}{dt} = -\mu c_{\text{Fe}^{2+}}(t) \quad (4.19)$$

durchgeführt. Die Reaktionsrate μ kann dann durch Vergleich der Gleichungen (4.18) und (4.19) als $\mu = c_{\text{Ag}} k$ verstanden werden, wobei die Konzentration des Silbers als konstant angenommen wurde. Eine Illustration dieser Anpassung erfolgt durch Abbildung 4.11. Ähnlich wie bei der vorangegangenen Betrachtung wird neben der Anpassung an den kompletten Datensatz aus Tabelle 4.3 (blaue Kurve), auch eine Anpassung an die Daten ohne die Punkte für die Austauschzeiten $t_{ex} = 300$ h und $t_{ex} = 400$ h (grüne Kurve) bzw. Daten ohne die Punkte

für $t_{ex} = 300$ h, 400 h und $t = 1000$ h (gelbe Kurve) analysiert. In Tabelle 4.5 sind die für μ be-

Daten	μ in h^{-1}
Kompletter Datensatz	$0,002 \pm 0,0003$
reduzierter Datensatz ohne $t_{ex} = 300$ h und $t_{ex} = 400$ h	$0,002 \pm 0,0003$
reduzierter Datensatz ohne $t_{ex} = 300$ h, 400 h und $t = 1000$ h	$0,0026 \pm 0,0002$

Tabelle 4.5: Werte der Reaktionsraten μ aus der Anpassung der Daten aus Tabelle 4.3 an die Lösung (4.19) aufgetragen in Abbildung 4.11

rechneten Werte zu finden. Sie liegen alle nahezu in der gleichen Größenordnung. Die in [178] bestimmten Reaktionskonstante lagen zwischen $\mu \approx 0,0043$ h^{-1} und $\mu \approx 0,045$ h^{-1} bei relativ gleichen Bedingungen (Glaszusammensetzung, Konzentrationsverhältnis in der Schmelze, Austauschtemperatur) und sind somit etwas größer als die hier bestimmten Reaktionskonstanten.

4.4.2 Reaktions-Diffusionsgleichung

In Figur 4.12 sind die Querschnitte der Proben verschiedener Austauschzeiten abgebildet. Ausgehend vom Rand der Probe setzt nach ungefähr 10 h Austauschzeit, die Silbernanopartikelbildung ein. Dies erkennt man an der deutlichen Braunverfärbung des Glases. In der Probe sind verfärbte Bereiche von unverfärbten durch eine Reaktionsfront getrennt. Mit Erhöhung der Austauschzeit beobachtet man, dass die Reaktionsfronten in das Innere der Probe wandern. Da die Partikelbildung mit der Redoxreaktion verbunden ist, kann man davon ausgehen, dass diese zu den Partikeln führende Redoxreaktion diffusionslimitiert ist. Die



Abbildung 4.12: Zeitlicher Verlauf der Partikelbildung durch lichtoptische Querschnittsaufnahmen mit einer Farbdigitalkamera, Aufnahmen von elektronenmikroskopischen Untersuchungen nach Ionenaustausch bei $T = 330$ °C in einer $AgNO_3/NaNO_3$ -Schmelze mit 0,05 wt% $AgNO_3$ mit angegebenen Austauschzeiten (Abbildung entnommen aus [158])

Messung der Ortsauflösung der Konzentration des Silbers erfolgt durch die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) unterstützt durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS), welche die Bestimmung der integralen Dichte der Elemente zulässt und somit eine Kalibrierung der EDX-Signale ermöglicht (Details siehe [158]). In Abbildung 4.13 sind die ortsabhängigen Konzentrationen des Silbers für drei verschiedene Austauschzeiten aufgetragen. Zur Behandlung der Messwerte, die stark verrauscht sind, wie man in der Figur 4.13(a) beobachten kann, bedarf es einer Mittelung dieser Werte. Die gemittelten Profile findet man in Abbildung 4.13(b). Die Diffusionsflanke des Profils für eine Austauschzeit von $t_{ex} = 20$ h (blaue Kurve) wurde in Abschnitt 4.3.3 dazu verwendet die Interdiffusionskonstante D_I zu berechnen. In der Arbeit von Schicke erfolgte die Anpassung dieser EDX-Kurven an die Lösung einer reinen Diffusionsgleichung (4.12). Die Diffusion ist aber gepaart mit der parallel ablaufenden Redoxreaktion, die in [158] vernachlässigt wurde, weil die Konzentration des eingebrachten Silbers um ein Faktor 10 größer ist, als die Konzentration des Fe^{2+} . Dennoch kann ähnlich wie im reaktionslimitierten Fall eine lineare Näherung der Oxidation des Fe^{2+} , die mit einer exponentiellen Abnahme der Konzentration dieser Größe verbunden ist, verwendet werden, um

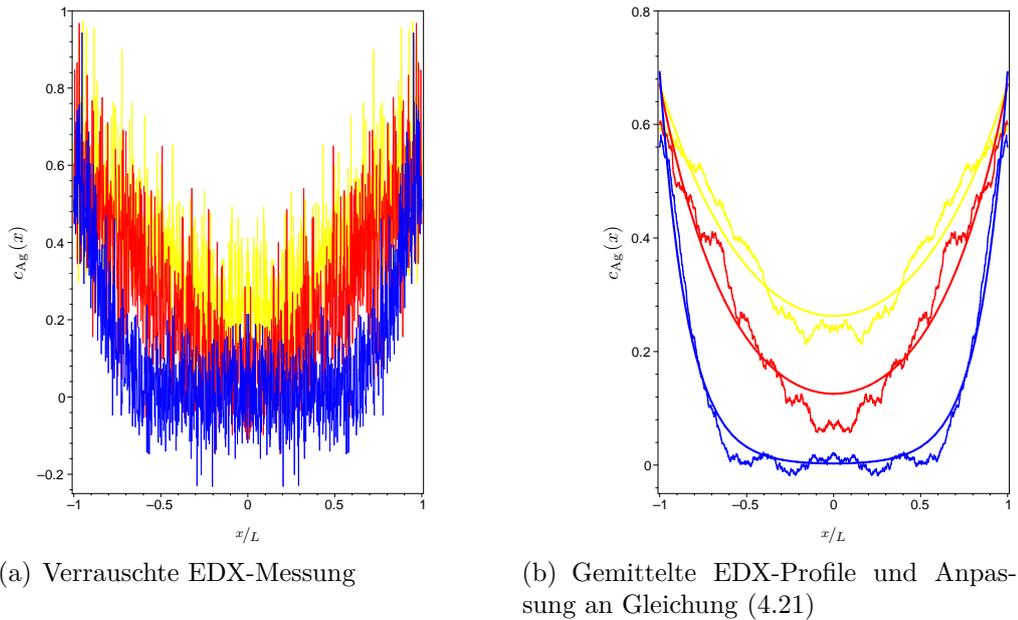


Abbildung 4.13: Konzentrationsprofile des Silbers gemessen mit EDX und kalibriert durch Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) für verschiedene Proben bzw. Austauschzeiten und Anpassung an Gleichung (4.21), Austauschzeiten **20 h**, **200 h** und **400 h**

die Redoxreaktion mit der Diffusion zu kombinieren. Die Kombination dieser beider Prozesse wird durch die Reaktions-Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} - \mu c(x, t) \quad (4.20)$$

beschrieben, wobei $c(x, t)$ die orts- und zeitaufgelöste Silberkonzentration ist. Die Lösung der Gleichung (4.20) kann exakt in Form einer Fourier-Reihe angegeben werden, die der Gleichung (4.12) ähnlich ist [209, 220]. Zusätzlich zur Gleichung (4.20) bedarf es Anfangs- und Randbedingungen. Wählt man eine konstante Konzentration von Silber am Rand und nimmt an, dass anfänglich kein Silber in der Probe war, kann die Konzentration $c(x, t)$ durch

$$c(x, t) \simeq \frac{\cosh(\varkappa x)}{\cosh(\varkappa)} \left\{ 1 - e^{-\left[\left(\frac{\pi}{2\varkappa}\right)^2 + 1\right] t} \right\} = c^a(x, t) \quad (4.21)$$

angenähert werden. Die Gleichung (4.20) wurde durch die Skalierung $c \rightarrow c/c_s$, $t \rightarrow \mu t$ und $x \rightarrow x/L$ in eine dimensionslose Form überführt, wodurch man die Zahl der Parameter reduziert. So erhält man als einen dimensionslosen Parameter

$$\hat{D} = \frac{D}{\mu L^2} \quad ,$$

der im dimensionslosen Pendant der Gleichung (4.20) vor der Ortsableitung steht. Er verknüpft sowohl die Prozesse, Diffusion und Reaktion, als auch den geometrischen Faktor der Ausdehnung der Probe miteinander. Der in Gleichung (4.21) auftretende Parameter \varkappa ist mit dem dimensionslosen Parameter \hat{D} in folgender Weise $\varkappa^2 = 1/\hat{D}$ in Relation gesetzt. Somit kann bei bekanntem $L = 75 \mu\text{m}$ und Verwendung der Zerfallsrate $\mu \approx 0,002 \text{ h}^{-1}$ aus \varkappa die Diffusionskonstante D nach dem Modell (4.20) bestimmt werden. Den Parameter \varkappa erhält man aus der Anpassung der EDX-Profile an die Gleichung (4.21). Diese Anpassung ist in Abbildung 4.13(b) aufgetragen und die Ergebnisse der Anpassung in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Austauschzeiten t_{ex} in [h]	\varkappa	D in [$10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
20	$6,15 \pm 0,05$	$0,08 \pm 0,01$
200	$2,36 \pm 0,02$	$0,56 \pm 0,08$
400	$1,59 \pm 0,01$	$1,2 \pm 0,2$

Tabelle 4.6: Werte des Parameters \varkappa aus der Anpassung der EDX-Profile an die Lösung (4.21) aufgetragen in Abbildung 4.13(b) und die daraus berechneten Diffusionskoeffizienten nach dem Modell (4.20)

4.4.3 Numerische Behandlung des nichtlinearen Problems

Die Ratengleichungen zur vollständigen Beschreibung der Redoxreaktion (4.16) haben nichtlinearen Charakter und sind deshalb nicht analytisch lösbar. Das komplette System der Reaktions-Diffusionsgleichungen lautet

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} &= D_{\text{Ag}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{Ag}^+}}{\partial x^2} - k_h c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} + k_r c_{\text{Ag}^0} c_{\text{Fe}^{3+}} \\
 \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} &= D_{\text{Fe}^{2+}} \frac{\partial^2 c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial x^2} - k_h c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} + k_r c_{\text{Ag}^0} c_{\text{Fe}^{3+}} \\
 \frac{\partial c_{\text{Ag}^0}}{\partial t} &= D_{\text{Ag}^0} \frac{\partial^2 c_{\text{Ag}^0}}{\partial x^2} - k_r c_{\text{Ag}^0} c_{\text{Fe}^{3+}} + k_h c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} \\
 \frac{\partial c_{\text{Fe}^{3+}}}{\partial t} &= D_{\text{Fe}^{3+}} \frac{\partial^2 c_{\text{Fe}^{3+}}}{\partial x^2} - k_r c_{\text{Ag}^0} c_{\text{Fe}^{3+}} + k_h c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} \quad .
 \end{aligned} \tag{4.22}$$

Neben den Reaktionsraten k_h und k_r , deren Verhältnis schon besprochen wurde, enthält obiges System noch die Diffusionskonstanten der jeweiligen Reaktanten als Parameter. Die polyvalenten Ionen haben eine sehr geringe Beweglichkeit in der Glasmatrix im Vergleich zu den Silberionen, deshalb werden die Diffusionskonstanten der Eisenionen in der Folge zu Null gesetzt und angenommen, dass die Eisenionen anfänglich gleichverteilt im Glas vorliegen. Erneut sei nur die Hinrichtung der Reaktion (4.16) einbezogen, also eine irreversible Reaktion mit $k_h \equiv k$ und $k_r \equiv 0$. Diese vereinfachenden Annahmen führen zu

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} &= D_{\text{Ag}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{Ag}^+}}{\partial x^2} - k c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} \\
 \frac{\partial c_{\text{Fe}^{2+}}}{\partial t} &= -k c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}} \quad ,
 \end{aligned}$$

wobei die Lösung der zweiten Gleichung durch Integration, also

$$c_{\text{Fe}^{2+}}(x, t) = c_{\text{Fe}^{2+}}^0 \exp \left[-k \int_0^t c_{\text{Ag}^+}(x, \xi) d\xi \right] \quad ,$$

verifiziert werden kann. Setzt man die so ermittelte Lösung in die Gleichung für die Zeitentwicklung der Silberionen ein, so erhält man eine effektive Gleichung

$$\frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} = D_{\text{Ag}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{Ag}^+}}{\partial x^2} - k c_{\text{Ag}^+} c_{\text{Fe}^{2+}}^0 \exp \left[-k \int_0^t c_{\text{Ag}^+}(x, \xi) d\xi \right] \quad , \tag{4.23}$$

in der nur noch die Konzentration $c_{\text{Ag}^+}(x, t)$ Orts- und Zeitabhängigkeit aufweist. Durch diese Reduktion eines Freiheitsgrades in einem System von Differenzialgleichung erhält man als Resultat eine Gleichung, in der auch vergangene Werte der Größe eingehen. Dies erfolgt in Gleichung (4.23) in kumulativer Art und Weise und ist somit ein weiteres Beispiel für Gleichungen mit Gedächtnis.

Für kleine Zeiten kann man

$$\frac{\partial c_{\text{Ag}^+}}{\partial t} \simeq D_{\text{Ag}^+} \frac{\partial^2 c_{\text{Ag}^+}}{\partial x^2} - k c_{\text{Fe}^{2+}}^0 c_{\text{Ag}^+} \quad (4.24)$$

als Approximation gelten lassen, welche im vorangegangenen Abschnitt mit Gleichung (4.20) untersucht wurde.

Durch die lichtoptischen Messung der Reaktionsfront $x_f(t)$ abhängig von der Austauschzeit $t = t_{ex}$ ist es möglich einen Vergleich zwischen dieser gemessenen Reaktionsfront (Werte in Tab. 4.7) und der aus den Reaktions-Diffusionsgleichungen berechneten Reaktionsfront durchzuführen. Neben den schon erwähnten Vereinfachungen (irreversible Reaktion, Unbeweglichkeit der polyvalenten Ionen) wurde weiterhin für die folgenden numerischen Betrachtungen angenommen, dass das Reaktionsprodukt Ag^0 ebenfalls unbeweglich ist. Bilden sich sofort nach der Reduktion Partikel bzw. Aggregate, wie die subvalenten Spezies Ag_2^+ bzw. Ag_6^{4+} , unterliegt das reduzierte Silber einer weiteren Reaktion, die zwar nicht explizit in dem System (4.22) erfasst ist, aber sie kann implizit durch eine verminderte Beweglichkeit ins System aufgenommen werden.

Analog der vorangegangenen Rechnungen werde eine Skalierung durchgeführt, die zu dimensionslosen Gleichungen führt und die Anzahl der freien Parameter reduziert. Die Skalierung des Ortes wird über die Länge L durchgeführt, $x \rightarrow x/L$, während die Zeit über die Kombination $k c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ skaliert wird, $t \rightarrow k c_{\text{Fe}^{2+}}^0 t$. Durch die konstante Eisen-(II)-Ionenverteilung $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ ist eine Skala für die Konzentrationen gegeben. Nach der Skalierung bleiben drei Parameter übrig

$$\hat{D} = \frac{D}{k c_{\text{Fe}^{2+}}^0 L^2}, \hat{c}_s = \frac{c_{\text{Ag}^+}^s}{c_{\text{Fe}^{2+}}^0} \quad \text{und} \quad c_{\text{Fe}^{2+}}^0, \quad ,$$

wobei $c_{\text{Ag}^+}^s$ die Konzentration der Silberionen an der Oberfläche $x = \pm L$ (bzw. $x = \pm 1$) ist. Der Wert $c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ wurde mithilfe von ESR-Messungen bestimmt (siehe Tabelle 4.3 bzw. [158]). Das Verhältnis aus der Oberflächenkonzentration der Silberionen und der Konzentration der Eisen-(II)-Ionen im Glas wurde auf $\hat{c}_s \approx 10$ abgeschätzt. Durch die Anpassung der numerisch berechneten Werte an die aus EDX erhaltenen Profile kann der Parameter \hat{D} extrahiert werden.

In Abbildung 4.14(a) ist ein Beispiel für die numerisch berechneten Profile des Systems (4.22) mit den beschriebenen Vereinfachungen aufgetragen.

Austauschzeiten t_{ex} in [h]	0	20	95,5	189,7	306,8	401,3	480
skalierte Austauschzeiten t	0	0,04	0,19	0,38	0,61	0,80	0,96
Reaktionsfront $x_f(t)$	± 1	$\pm 0,97$	$\pm 0,68$	$\pm 0,46$	$\pm 0,40$	$\pm 0,30$	0

Tabelle 4.7: Die Werte der Reaktionsfront $x_f(t)$, die verfärbte und unverfärbte Bereiche voneinander trennt und somit die Bildung der Silbernanopartikel widerspiegelt (Werte aus [158] bzw. Abb. 4.12), Skalierung der Zeit mit $k c_{\text{Fe}^{2+}}^0 \equiv \mu = 0,002 \text{ h}^{-1}$ (siehe Tabelle 4.5)

Für dieses Beispiel wurde eine Austauschzeit verwendet, in der die Mitte der Probe noch nicht von Silberionen erreicht wurde. Somit wird die Probe in zwei Bereiche geteilt. Zum

einen gibt es im Bereich $|x| \geq x_f(t)$ eine nichtverschwindende Konzentration von Silberionen ($c_{\text{Ag}^+} \neq 0$), während im Sektor $|x| \leq x_f(t)$ keine Silberionen zu finden sind ($c_{\text{Ag}^+} = 0$). Analog können die Reaktionsfronten der anderen beteiligten Reaktanten definiert werden. Da diese aber nicht diffundieren bzw. deren Diffusion vernachlässigt wird, erfolgt die Ausbildung einer Reaktionsfront dieser Reaktanten durch die Reaktion mit den diffundierenden Silberionen. Die Reaktionsfront der Eisen-(II)-Ionen bzw. des reduzierten Silbers läuft der Reaktionsfront der Silberionen nach. Diese *Verzögerung* der Reaktionsfront des reduzierten Silbers im Bezug

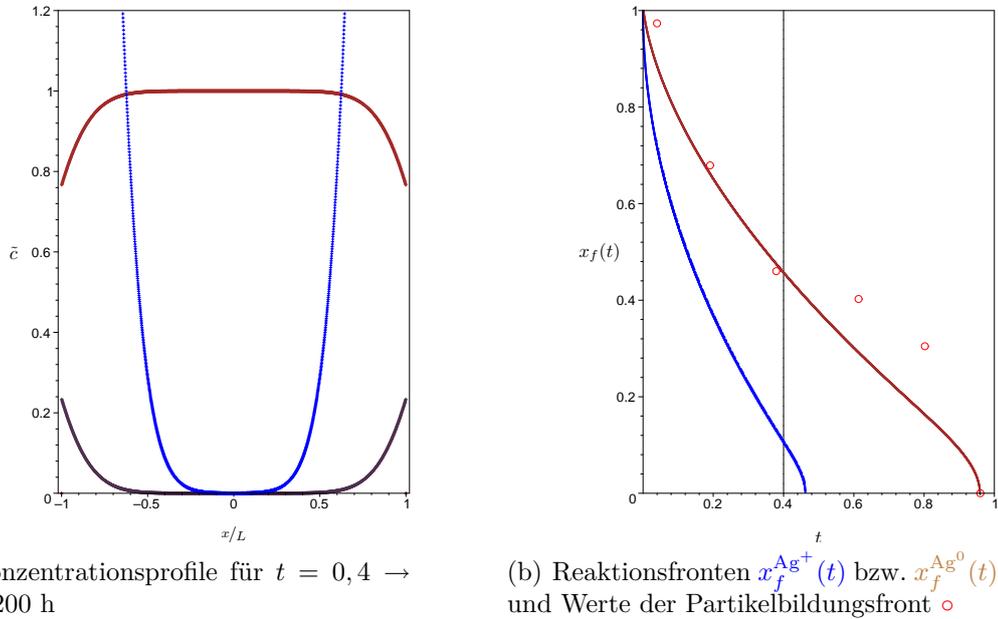
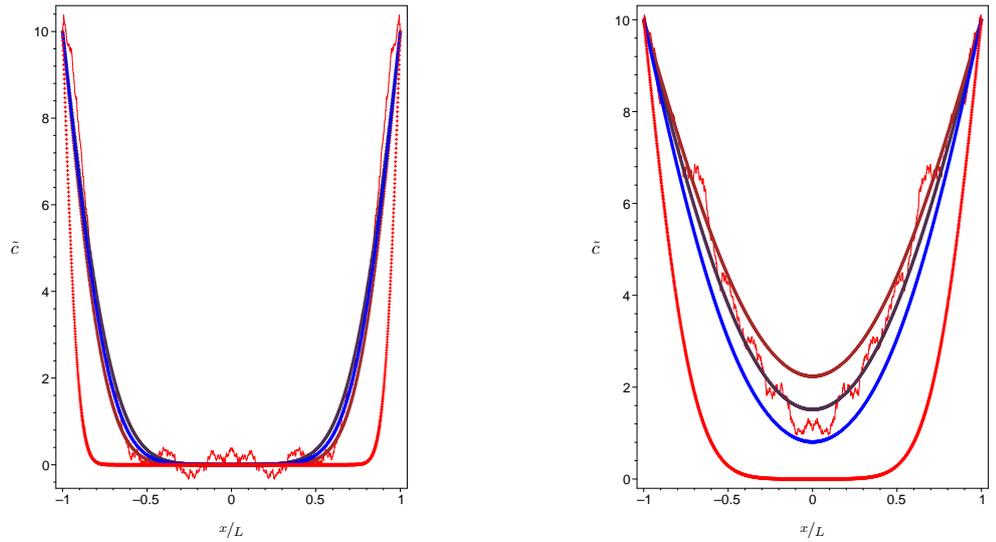


Abbildung 4.14: Konzentrationsprofile $c_{\text{Ag}^+}(x,t_{\text{ex}})/c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ (blau), $c_{\text{Fe}^{2+}}(x,t_{\text{ex}})/c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ (braun) und $c_{\text{Ag}^0}(x,t_{\text{ex}})/c_{\text{Fe}^{2+}}^0$ (violett) und die zugehörigen Reaktionsfronten $x_f^{\text{Ag}^+}(t)$ (blau) und $x_f^{\text{Ag}^0}(t)$ (braun) für $\hat{D} = 0,066$

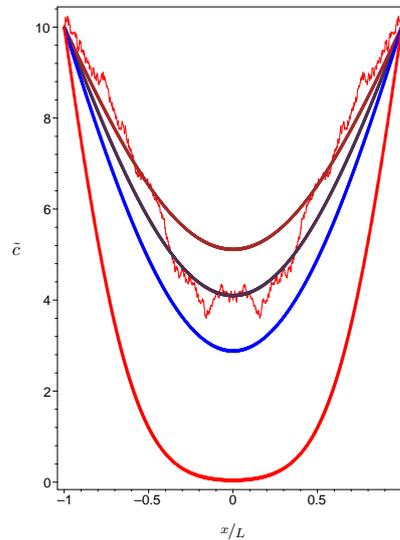
auf die Reaktionsfront der Silberionen kann der Abbildung 4.14(b) entnommen werden. Die Partikelbildung erreicht die Mitte der Probe nach ungefähr $t_{\text{ex}} = 480$ h ($t = 0,960$). Der Wert des Parameters \hat{D} wurde derart angepasst, dass die Reaktionsfront vom reduzierten Silber bzw. der Eisen-(II)-Ionen zu diesem Zeitpunkt die Mitte der Probe erreicht (siehe Abb. 4.14(b)). Man erhält für jenen Wert $\hat{D} = 0,066$, wobei dieser Wert einer Diffusionskonstante von $D_{\text{Ag}^+} = 0,2 \cdot 10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ entspricht.

Eine Anpassung an die EDX-Profile durch die numerische Berechnung des Systems (4.22) wird in Abbildung 4.15 verbildlicht. Vergleicht man die EDX-Profile (**gezackte Kurve**) zu den verschiedenen Austauschzeiten $t_{\text{ex}} = 20$ h, 200 h und 400 h mit der Kurve berechnet aus dem System (4.22) für $\hat{D} = 0,066$ (**glatte Kurve**), stellt man fest, dass diese nicht übereinstimmen, sondern zur Beschreibung der EDX-Profile ein höherer Wert für \hat{D} erforderlich ist. Die unterschiedlich ausgetesteten Werte von \hat{D} und die daraus resultierenden Profile findet man in Abbildung 4.15, während die dazu korrespondierenden Werte für die Diffusionskonstanten bei sonst konstanten Parametern ($k, L, c_{\text{Fe}^{2+}}^0$) in Tabelle 4.8 aufgetragen sind.



(a) $t = 0,04 \rightarrow t_{ex} = 20$ h, $\hat{D} = 0,5$,
 $\hat{D} = 0,6$ und $\hat{D} = 0,7$

(b) $t = 0,4 \rightarrow t_{ex} = 200$ h, $\hat{D} = 0,3$,
 $\hat{D} = 0,4$ und $\hat{D} = 0,5$



(c) $t = 0,8 \rightarrow t_{ex} = 400$ h, $\hat{D} = 0,3$,
 $\hat{D} = 0,4$ und $\hat{D} = 0,5$

Abbildung 4.15: Anpassung an die durch AAS kalibrierten EDX-Profile (**gezackte Kurve**) für verschiedene Austauschzeiten durch die numerische Lösung von (4.22) für verschiedene \hat{D} , wobei die roten (glatten) Kurven $\hat{D} = 0,066$ entsprechen

\hat{D}	0,066	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7
$D_{Ag^+} [10^{-15} \text{m}^2 \text{s}^{-1}]$	0,20	0,94	1,25	1,56	1,88	2,19

Tabelle 4.8: Der dimensionslose Parameter \hat{D} und die dazu korrespondierenden Diffusionskonstanten D_{Ag^+}

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigte sich mit Evolutionsgleichungen, die sowohl Transport- als auch Reaktionsprozesse beschreiben können.

Solche Prozesse werden durch Reaktions-Diffusionsmodelle mathematisch erfasst, wobei als Transportmechanismus die thermisch aktivierte bzw. nicht gerichtete Bewegung, die Diffusion, angenommen wurde. Komplexe Systeme aus den verschiedensten wissenschaftlichen Gebieten, nicht nur der Physik, sondern z. B. aus der Biologie, der Chemie, den Wirtschaftswissenschaften bzw. der Sozioökonomie etc. erfahren eine Beschreibung der in ihnen auftretenden, komplizierten Eigenschaften durch Methoden der statistischen Physik. Diese komplizierten Eigenschaften lassen sich auf das Zusammenwirken sehr vieler Teilchen bzw. Einheiten zurückführen. Grundlage von Reaktions-Diffusionsmodellen sind i. Allg. Systeme aus gewöhnlichen bzw. partiellen Differenzialgleichungen. Eine im Vergleich zur Zahl der Freiheitsgrade eines komplexen Systems geringe Anzahl an Parametern genügt meist, die makroskopischen Eigenschaften des Systems zu beschreiben. Dabei bedarf es häufig nur einfacher Regeln der Wechselwirkung zwischen den einzelnen Einheiten des Systems, um ein komplexes Verhalten zu generieren.

Durch das Wechselspiel der reaktiven bzw. diffusiven Prozesse können in solchen Systemen Struktur- bzw. Musterbildung auftreten. Auch das Wachstum und die räumliche Ausbreitung der Einheiten eines komplexen Systems sind mögliche Vorgänge, die in solchen Systemen stattfinden. So ist die Ausbreitung über Fronten, den so genannten Travelling waves, und Schockwellen ein experimentell häufig gefundenes und mit Reaktions-Diffusionsmodellen beschriebenes Phänomen. Oszillierende chemische Reaktionen, die räumlich periodische Muster zeigen, wobei sich die Reaktionsprodukte periodisch und wiederkehrend ändern, stellen ein System fernab vom thermischen Gleichgewicht dar. Neben den beiden wechselwirkenden Mechanismen, der Reaktion und der Diffusion, sind es v. a. Nichtlinearitäten, die solch ein komplexes Verhalten verursachen. Ein zusätzlicher Bestandteil, welcher zum reichhaltigen Spektrum des Verhaltens komplexer bzw. dynamischer Systeme beiträgt, ist die **Rückkopplung**.

Die Arbeit behandelte zwei Schwerpunkte. Zum einen wurde die Verallgemeinerung bekannter Modelle aus der Populationsdynamik und der kinetischen Beschreibung chemischer Reaktionen durch Rückkopplungs- bzw. Gedächtnisterme betrachtet. Die bei diesen Untersuchungen verwendeten Gleichungen sind **skalar**, haben aber **nichtlokalen** Charakter. Zum anderen wurden Aspekte der Silbernanopartikelbildung in Alkali-Silikatgläsern, deren Beschreibung mithilfe eines **Systems** von Reaktions-Diffusionsgleichungen möglich ist, näher beleuchtet. Das System besteht aus mehreren Gleichungen und kann somit in einem Zustandsvektor zusammengefasst werden. Die thematisierten Gleichungen sind dabei **lokal**. In Spezialfällen besteht aber die Möglichkeit, die Zahl der Gleichungen zu reduzieren. Die resultierenden, effektiven Gleichungen sind dann nichtlokal. Eine Vielzahl an zurückliegenden experimentellen Ergebnissen des Sonderforschungsbereichs 418 „*Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*“ diente als Basis dieser theoretischen Untersuchung [134, 158, 178]. Im Fokus der Analyse stand dabei v. a. der Ionenaustausch, die Bewegung und Reaktion der Silberionen in der Glasmatrix, die durch den Austausch mit einer Schmelze ins Glas eingebracht wurden.

Als einleitendes Beispiel galt die Vorstellung einer Verallgemeinerung des *Pearl-Verhulst-Modells*. In diesem Modell der Populationsdynamik werden die Systemparameter Geburtenrate r bzw. Sterberate u in der Regel als konstant angenommen. Die Verallgemeinerung besteht darin, die Geburtenrate als zeitabhängig zu betrachten ($r \equiv r(t)$). Für eine stückweise konstante Geburtenrate ($r = r \Theta(\tau - t)$) wurde die Populationsrate analytisch berechnet.

Ausgehend von diesem Beispiel erfolgte die Analyse genereller **zeitabhängiger** Prozesse unter dem Einfluss einer Rückkopplung bzw. Verzögerung. Zu diesem Zweck wurden bekannte Modelle, wie das besagte Pearl-Verhulst-Modell, verwendet und gezielt durch Rückkopplungsterme erweitert, um die Änderung durch diese zu studieren. Die gewählten Modelle sind alle nichtlinear in der Zustandsgröße. So ist das Pearl-Verhulst-Modell eines der einfachsten nichtlinearen Modelle der Populationsdynamik, welches jedoch analytisch lösbar ist. Eine Konkurrenz zwischen den Nichtlinearitäten und den Rückkopplungstermen führt zu einer Anreicherung der Komplexität des Verhaltens der Zustandsgröße in der zeitlichen Entwicklung.

In einem ersten Punkt wurde das Pearl-Verhulst-Modell durch ein **kumulatives** Gedächtnis erweitert. Diese Art der Rückkopplung erfasst die Vorgeschichte der relevanten Zustandsgröße durch Summation bzw. Integration der Größe über alle vergangenen Werte. Anhand einer formalen Lösung wurden allgemeine Eigenschaften der Größe diskutiert. Diese konnten auch mittels einer alternativen Lösung im Phasenraum verifiziert und erweitert werden. Die Diskussion von geeigneten, analytisch lösbaren Spezialfällen ermöglichte es, eine Wertung der Qualität von gewählten Approximationen und numerischen Berechnungen der Trajektorien vorzunehmen.

In einem weiteren Modell, dem gedächtnisgetriebenen *Ginzburg-Landau-Modell*, stand das Studium einer zustandsabhängigen verteilten Verzögerung im Fokus. Diese erfasst, im Gegensatz zum vorangegangenen Ansatz, die Rückkopplung nicht kumulativ, sondern vergangene Zustände gehen gewichtet in die Berechnung der Änderungsrate des Zustands ein. Das Gewicht wird durch den so genannten Gedächtniskern \mathcal{K} repräsentiert, welcher, wie im allgemeinen Fall zu erwarten, zustandsabhängig ist. Die Kopplung des Kerns erfolgt nicht wie in der Mehrzahl der Modelle an die Zustandsgröße selbst, sondern an deren Änderungsrate. Solche Modelle werden **neutral** verzögert genannt und sind bisher noch wenig untersucht. Die Zustandsabhängigkeit des Gedächtniskerns ist von besonderer Relevanz, wenn die Nichtlinearität im Wettbewerb mit dem Rückkopplungsterm steht. Neben Spezialfällen wurde die stationäre Lösung unter Verwendung der Laplace-Transformation berechnet. Mithilfe einer linearen Stabilitätsanalyse sind diese stationären Lösungen klassifiziert worden. Die Illustration des Stabilitätsverhaltens erfolgte über Phasendiagramme. Eine Diskussion spezieller numerischer Verfahren zur Behandlung verzögerter Differenzialgleichungen schloss sich dem an. Dabei wurden die Schrittweitenabhängigkeit und das Verhalten im Bistabilitätsgebiet anhand repräsentativer Trajektorien diskutiert.

Die Behandlung reiner zeitabhängiger Prozesse wurde durch die Anwendung der Verzögerung auf die Kinetik chemischer Reaktionen abgeschlossen. Dies ist ein klassisches Gebiet, in welchem Evolutionsgleichungen zur Beschreibung der zeitlichen Entwicklung des Systems benutzt werden. Das hier verwendete Beispiel dient dazu, eine Verknüpfung zwischen mathematischem Kontext und physikalischer Anwendung herzustellen. Es wurden Lösungsmethoden vorgestellt und die Rückkopplung klassifiziert.

Eine Verallgemeinerung der reinen zeitabhängigen Prozesse auf Prozesse mit räumlichen Inhomogenitäten ermöglichte es, Transportprozesse direkt zu behandeln. Rückkopplungs- und Gedächtniseffekte stellen einen weiteren Mechanismus der Bildung von Strukturen und Mustern in Reaktions-Diffusionsmodellen bereit. Dabei stand am Anfang der Betrachtung die Diskussion einer allgemeinen Gleichung, die Prozesse beschreibt, welche auf verschiedenen

Zeitskalen ablaufen. Die Änderungsrate der Zustandsgröße wurde in zwei Anteile zerlegt, in einem lokale Anteil, der konventionelle Reaktions- und Diffusionsterme enthält und in einem räumlich-zeitlich nichtlokalen Term, der die Rückkopplung repräsentiert, um die Konkurrenz-situation der Prozesse auf verschiedenen Zeitskalen hervorzuheben. Das System wurde so spezifiziert, dass eine globale Erhaltung der Zustandsgröße erfüllt ist. Zur Bestimmung der stationären Verteilung benutzte man eine Laplace-Transformation bezüglich der Zeit und eine Fourier-Transformation für die räumliche Domäne. Somit konnte abhängig vom transformierten Gedächtniskern eine Bedingung aufgestellt werden, die angibt, in welchem Fall man **nichttriviale** stationäre Verteilungen und damit Muster erhält. Am Spezialfall der Diffusion mit zeitunabhängigem und räumlich lokalem Gedächtnis, welcher auf eine lineare Reaktions-Diffusionsgleichung mit einer direkten Kopplung an die Startverteilung führt, wurde durch analytische Berechnungen, der Einfluss des Gedächtnisses illustriert. Weiterhin konnte eine Verbindung zu konventionellen Fokker-Planck-Gleichungen hergestellt und die korrespondierenden Driftterme bzw. Potentiale berechnet werden. Die Trajektorien der analytischen Bewegung in diesen Potentialen wurden exakt bzw. durch Approximationen ermittelt.

Im abschließenden Kapitel stand die Beschreibung des Ionenaustauschs bzw. des Transports von Ionen, sowie deren Reduktion in einer Alkali-Silikatglasmatrix durch Reaktions-Diffusionsgleichungen bzw. ein System aus solchen Gleichungen im Mittelpunkt. Dieser Austausch bzw. Transport ist ein Bestandteil der Silbernanopartikelbildung in solchen Gläsern, die im Rahmen des SFB 418 experimentell untersucht werden. Die durch vorangegangene Arbeiten erhaltenen Messwerte dienten als Grundlage der theoretischen Berechnungen. So wurde der $\text{Ag}^+ - \text{Na}^+$ -Ionenaustausch quantifiziert, indem die Gleichgewichtskonstante und der Rothmund-Kornfeld-Parameter berechnet wurden. Weiterhin sind die Nernst-Planck-Gleichungen dazu benutzt worden, eine Interdiffusionsgleichung für den Austausch aufzustellen, die i. Allg. nichtlinear ist. Aus den Flanken von Diffusionsprofilen, die mithilfe energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) gemessen wurden, erfolgte die Berechnung der Interdiffusionskoeffizienten durch die Matano-Boltzmann-Methode. Die nach dem Austausch erfolgende Reduktion der Silberionen, welche durch Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) bzw. Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) in vorangegangenen Arbeiten quantifiziert worden ist, wurde vielfältig diskutiert. Die optische Front der Silbernanopartikelbildung wurde mit der Front, die man aus der Lösung eines Systems aus Reaktions-Diffusionsgleichungen erhält, verglichen.

Diese Dissertation eröffnet ein weites Feld weiterführender Arbeiten. In den meisten wissenschaftlichen Veröffentlichungen werden Prozesse betrachtet, die entweder zeitlich **oder** räumlich nichtlokal sind. Eine Rückkopplung führt jedoch im Speziellen zu einer gegenseitigen Verbindung beider Prozesse. Die Betrachtung solcher Raum-Zeit-Kopplungen wurde durch Beispielrechnungen begonnen und sollen in der Zukunft verallgemeinert werden.

In dieser Arbeit wurden ausschließlich deterministische Gleichungen behandelt. Die Untersuchung eines zusätzlichen Rauschens stellt einen weiteren Beitrag dar, der von Interesse ist. Gerade das Verhalten in den Bistabilitätsgebieten, in welchen mehrere (zwei) stabile Fixpunkte existieren, sollte durch eine stochastische Kraft stark beeinflusst werden.

Für die Bildung von Silbernanopartikeln in Alkali-Silikatgläsern steht eine ganzheitliche orts- und zeitaufgelöste, theoretische Beschreibung aus. Die hier erfolgten Berechnungen zum Ionenaustausch und der Reduktion von Silberionen an polyvalenten Ionen im Glas kann als Ausgangspunkt von Simulationen dienen, welche die Bildung der Partikel nach erfolgter Reaktion beschreiben. Andere Bildungsmechanismen, die von Interesse sind, z. B. die Bildung von subvalenten Silberclustern bzw. metastabiler Zwischenphasen sind bisher noch nicht theoretisch erfasst. Das Einbeziehen solcher Prozesse ist ebenfalls eine offene Aufgabenstellung.

A Mathematischer Anhang

A.1 Spezielle Funktionen

In diesem Abschnitt des Anhanges sollen die speziellen Funktionen, vorwiegend ihr funktionaler Verlauf und ihre Eigenschaften zusammengestellt werden, die für diese Arbeit relevant sind. Detaillierte Ausführungen der Funktionen können in den Handbüchern nachgeschlagen werden [108, 109, 115].

A.1.1 Die Gaußsche Fehlerfunktion und die komplementäre Fehlerfunktion

Für diese Funktion werden auch synonym die Begriffe Gaußsches Fehlerintegral oder Errorfunktion¹ verwendet. Definiert wird das Fehlerintegral über

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x e^{-\xi^2} d\xi = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\xi^2} d\xi \quad .$$

Die Fehlerfunktion spielt eine zentrale Rolle in der Lösungsdarstellung von Diffusionsphänomenen (analog von Wärmeleitungsphänomenen in unendlich, halbunendlichen Geometrien bzw. dort wo als Randbedingungen die Heaviside-Funktion auftritt [209], da sie das Integral über den Propagator (Greensche Funktion) der freien Diffusion $\partial_t c(\vec{x}, t) = D \nabla_{\vec{x}}^2 c(\vec{x}, t)$

$$G(\vec{x}, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D t}} e^{-\frac{\vec{x}^2}{4Dt}}$$

in diesen Geometrien ist. Ebenso tritt die Fehlerfunktion in der Statistik von Messreihen zu Tage. Wenn es nämlich möglich ist die Werte der Messreihe durch eine Normalverteilung mit der Standardabweichung σ und dem Mittelwert 0 zu beschreiben, dann ist die Wahrscheinlichkeit, mit der der Messfehler einer einzelnen Messung zwischen $-a$ und a liegt, $\operatorname{erf}(a/\sigma\sqrt{2})$. Die Fehlerfunktion hat eine gewisse Ähnlichkeit mit der Verteilungsfunktion der Normalverteilung. Der Wertebereich der Fehlerfunktion geht von -1 bis 1 , während für eine Verteilungsfunktion jedoch gelten muss, dass die Werte zwischen 0 und 1 liegen. Die Verteilungsfunktion der Normalverteilung kann mithilfe der Fehlerfunktion wie folgt

$$\Phi(x) = \frac{1}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{\sqrt{2}} \right) \right]$$

ausgedrückt werden. Die Reihendarstellung, welche für $|x| < \infty$ konvergiert, lautet

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k x^{2k+1}}{k! (2k+1)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(x - \frac{x^3}{3} + \frac{x^5}{10} - \dots \right) \quad .$$

¹ *eng.* error function

Da diese Reihe nur ungerade Potenzen enthält, kann geschlossen werden, dass die Fehlerfunktion eine ungerade Funktion ist, d.h. $\operatorname{erf}(-x) = -\operatorname{erf}(x)$. Für kleine Argumente $|x| \ll 1$ verhält sich die Funktion linear. Für große Argumente $|x| \gg 1$ kann ein konstanter Wert angenommen werden, denn es gilt $\lim_{x \rightarrow \pm\infty} \operatorname{erf}(x) = \pm 1$. Neben der Fehlerfunktion findet man auch

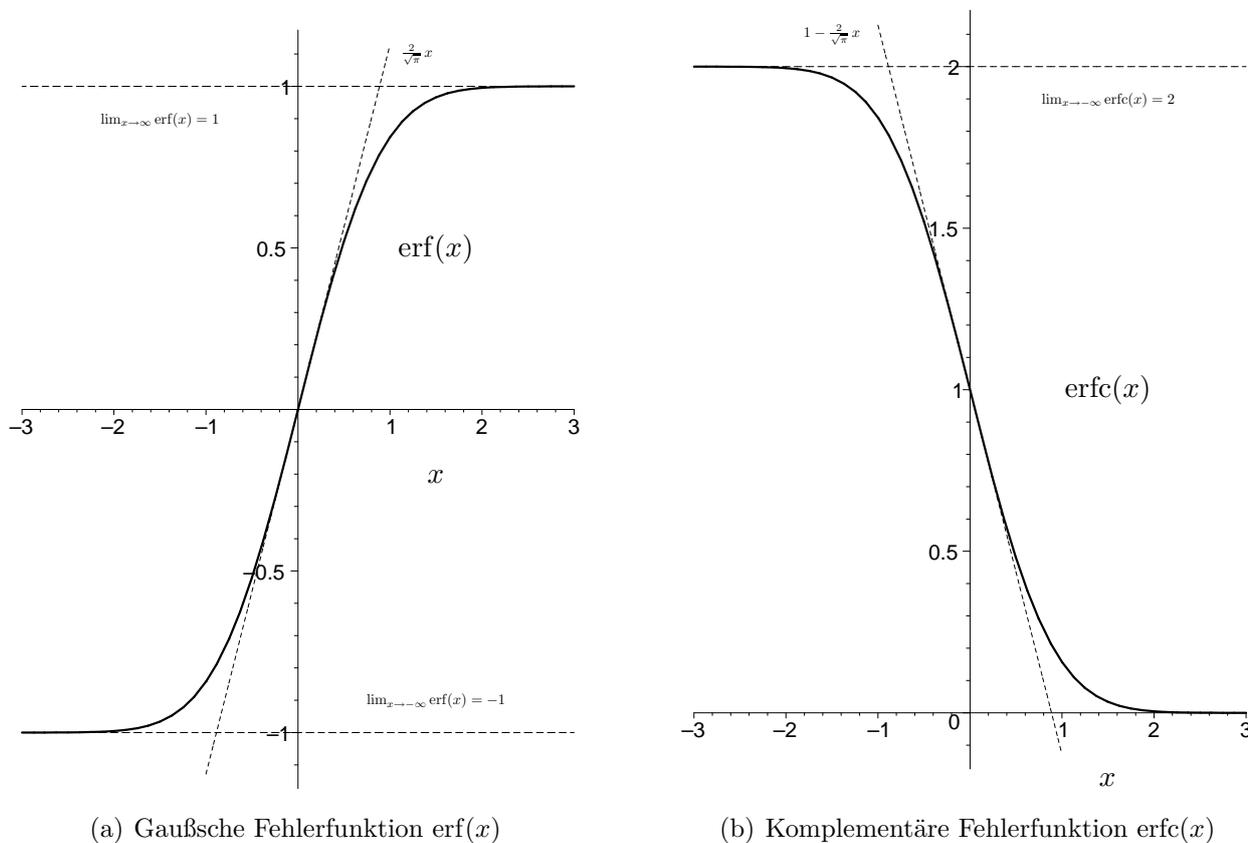


Abbildung A.1: Die Gaußsche Fehlerfunktion $\operatorname{erf}(x)$, komplementäre Fehlerfunktion $\operatorname{erfc}(x)$ und ihre Grenzwerte

häufig die komplementäre (oder auch konjugierte) Fehlerfunktion in den oben erwähnten Problemstellungen, deren Zusammenhang mit der Fehlerfunktion wie folgt lautet

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \quad .$$

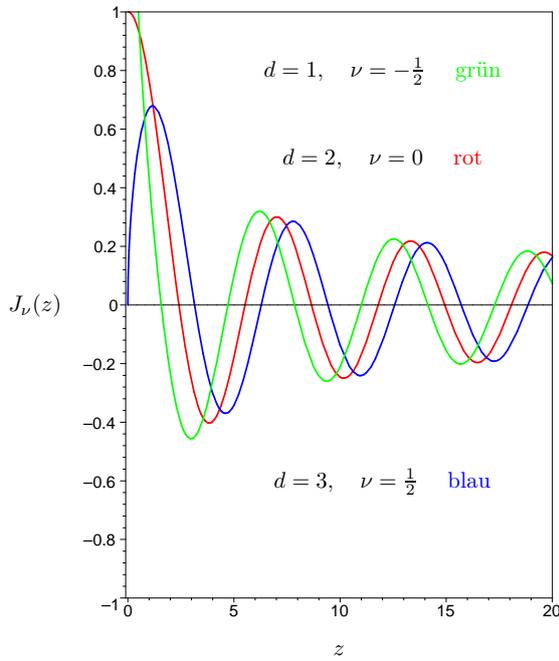
A.1.2 Die Besselfunktionen und die modifizierten Besselfunktionen

Die Besselfunktion $J_\nu(z)$

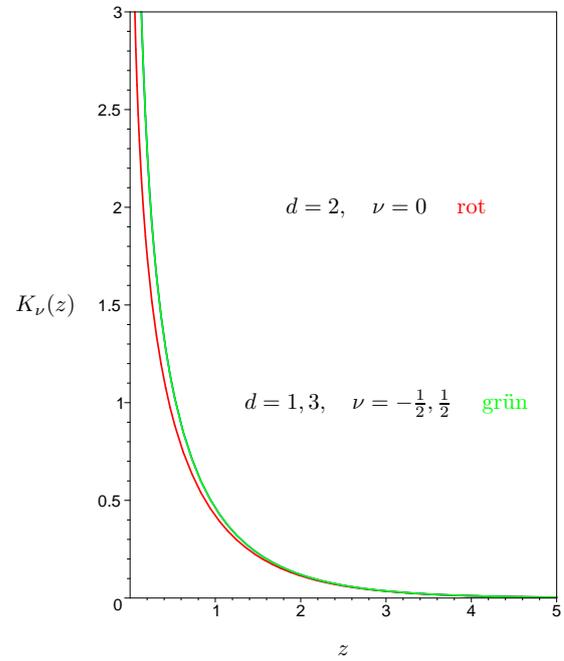
Die Besselfunktion $J_\nu(z)$ kann bezüglich des Index ν in zwei Klassen gruppiert werden, die verschiedene Eigenschaften haben. Eine Klasse sind die Funktionen, in denen der Index halbzahlig ist. In der anderen ist der Index ganzzahlig. In dieser Arbeit hängt der Index meist von der räumlichen Dimension ab, wie z. B. in folgender Form $J_{\frac{d-2}{2}}$. Bei den physikalischen Fragestellungen, in denen meist die räumlichen Dimensionen $d = 1, 2$ bzw. $d = 3$ von Interesse sind, treten also sowohl halbzahlige, als auch ganzzahlige Indizes auf. Für halbzahlige Indizes existieren Relationen zwischen den Besselfunktionen $J_\nu(z)$ und konventionellen Funktionen

[108]:

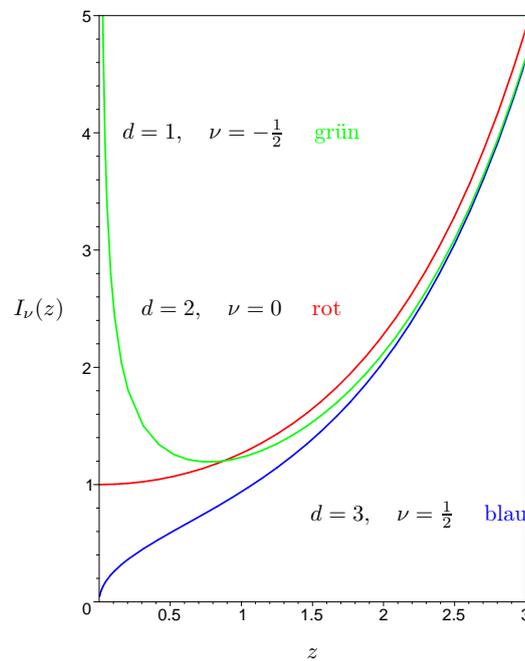
$$J_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cos(z) \quad \text{und} \quad J_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sin(z) \quad .$$



(a) Besselfunktion $J_\nu(z)$



(b) Besselfunktion $K_\nu(z)$



(c) Besselfunktion $I_\nu(z)$

Abbildung A.2: Besselfunktionen $J_\nu(z)$, $K_\nu(z)$ und $I_\nu(z)$ für verschiedene ν ($\nu = -1/2 \Rightarrow d = 1$ grün, $\nu = 0 \Rightarrow d = 2$ rot, $\nu = 1/2 \Rightarrow d = 3$ blau)

Die Besselfunktion $K_\nu(z)$

Auch für die Besselfunktion $K_\nu(z)$ gibt es solche Relationen:

$$K_{\frac{1}{2}}(z) = K_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \quad \text{und} \quad K_{\frac{3}{2}}(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} e^{-z} \left(1 + \frac{1}{z}\right) .$$

Rekursionsrelation

$$-\frac{2\nu}{z} K_\nu(z) = K_{\nu-1}(z) - K_{\nu+1}(z)$$

Integralrelation

$$\int_0^\infty \eta^{\nu-1} e^{-\beta^2 \eta - \frac{\gamma}{\eta}} d\eta = 2 \left(\frac{\gamma}{\beta^2}\right)^{\frac{\nu}{2}} K_\nu(2\sqrt{\gamma\beta^2})$$

Die Besselfunktion $I_\nu(z)$

Beziehung für halbzahlige Indices

$$I_{-\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \cosh(z) \quad \text{und} \quad I_{\frac{1}{2}}(z) = \sqrt{\frac{2}{\pi z}} \sinh(z)$$

Asymptotik

$$I_0(z) \sim 1 \quad \text{für} \quad |z| \rightarrow 0$$

Integraldarstellung

$$I_\nu(z) = \frac{\left(\frac{z}{2}\right)^\nu}{\sqrt{\pi} \Gamma\left(\nu + \frac{1}{2}\right)} \int_0^\pi e^{\pm z \cos \vartheta} \sin^{2\nu} \vartheta d\vartheta$$

A.2 Integraltransformationen

A.2.1 Laplace-Transformation

Die Laplace-Transformation (LT) ist eine Integraltransformation, die der Originalfunktion $f(t)$ mittels

$$\mathcal{L}\{f(t)\} = F(z) = \int_0^\infty f(t) e^{-zt} dt \tag{A.1}$$

die Bildfunktion $F(z)$ zuordnet, wobei $z = \delta + i\omega$ im Allgemeinen komplex ist ($z \in \mathbb{C}$). Die Lösung von Differentialgleichungen mittels der LT lässt sich in drei Schritte einteilen:

1. Laplace-Transformation

Transformation der Differentialgleichung mithilfe von Gleichung (A.1) in eine **algebraische** Gleichung.

2. Algebraische Lösung im Bildbereich

Die algebraische Gleichung wird im Bildbereich nach der Unbekannten $F(z)$ aufgelöst.

3. Rücktransformation

Man bilde die inverse Laplace-Transformation \mathcal{L}^{-1} von $F(z)$, um die Originalfunktion und somit die Lösung der Differentialgleichung im Originalbereich zu erhalten.

Nun wird eine kurze Zusammenfassung der Eigenschaften der LT gegeben.

• **Konvergenzbedingung**

Die Konvergenz ist i. Allg. sowohl abhängig von $f(t)$ als auch von z . Generelle Voraussetzung ist, dass gilt:

$$\int_0^T |f(t)| dt < \infty \quad \forall T > 0 \quad .$$

Es gibt drei verschiedene Möglichkeiten der Konvergenz:

1. Konvergenz $\forall z \in \mathbb{C}$ (Bsp: $f(t) = e^{-t^2}$)
2. Divergenz $\forall z \in \mathbb{C}$ (Bsp: $f(t) = e^{t^2}$)
3. Es existieren sowohl Divergenz- als auch Konvergenzpunkte.

Man kann beweisen $\exists z_0 = z_0(f) \in \mathbb{R}$ (**Konvergenzabzisse**), sodass Konvergenz $\forall z$ mit $\Re z > z_0$ (Konvergenzhalbene) und Divergenz $\forall z$ mit $\Re z < z_0$. Gilt weiterhin:

$$|f(t)| \leq K e^{ct} \quad \forall K > 0 \quad ,$$

so konvergiert das Integral (A.1) für $\Re z > c$.

• **Differenziationssatz für die n-te Ableitung**

Dies ist der fundamentale Satz, der es erlaubt, Differentialgleichungen (mit Anfangsbedingungen) in algebraische Gleichungen zu transformieren.

$$\boxed{\mathcal{L}\{f^{(n)}(t)\} = z^n F(z) - z^{n-1} f_0 - \dots - z f_0^{(n-2)} - f_0^{(n-1)}}$$

mit $f_0^{(n)} = \lim_{t \rightarrow 0} f^{(n)}(t)$. Für $n = 1$ gilt speziell:

$$\mathcal{L}\left\{\frac{df}{dt}(t)\right\} = z F(z) - f_0$$

• **Verschiebungssatz**

Dieser Satz findet Anwendung, wenn das Argument der zu transformierten Funktion $f(t)$ um einen festen Wert verschoben ist. Durch einfache Substitution zeigt man, dass

$$\mathcal{L}\{f(t - a)\} = e^{-az} \left\{ F(z) + \int_{-a}^0 f(t) e^{-zt} dt \right\}$$

bzw.

$$\mathcal{L}\{f(t + a)\} = e^{az} \left\{ F(z) - \int_0^a f(t) e^{-zt} dt \right\}$$

gilt.

• **Faltungssatz**

Die Faltung zweier Funktionen (bzgl. der LT) ist wie folgt definiert:

$$(f_1 * f_2)(t) := \int_0^t f_1(t - \tau) f_2(\tau) d\tau$$

Es gilt $f_1 * f_2 = f_2 * f_1$. Die Laplace-Transformierte der Faltung ist:

$$\mathcal{L} \left\{ \int_0^t f_1(t - \tau) f_2(\tau) d\tau \right\} = F_1(z) F_2(z)$$

• **Beispiel:** Sei $f(t) = C e^{-\Lambda t}$, dann erhält man die Laplace-Transformierte durch

$$\begin{aligned} \mathcal{L}\{f(t)\} &= \mathcal{L}\{C e^{-\Lambda t}\} = \int_0^{\infty} C e^{-\Lambda t} e^{-zt} dt \\ &= C \int_0^{\infty} e^{-(\Lambda+z)t} dt = C \left[\frac{e^{-(\Lambda+z)t}}{-(\Lambda+z)} \right]_{t=0}^{t \rightarrow \infty} \\ &= \frac{C}{\Lambda+z} \quad \text{für } \Re(\Lambda+z) > 0 \end{aligned}$$

A.2.2 Fourier-Transformation

Die Fourier-Transformation gilt wohl als die bekannteste Integraltransformation. Neben der Anwendung der Fourier-Transformation zur Lösung von gewöhnlichen und partiellen Differentialgleichungen, tritt diese auf natürliche Weise in der Festkörperphysik auf [230–233]. Zur Strukturanalyse werden in der Physik Streuexperimente durchgeführt, durch die man sich Rückschlüsse auf die Anordnung der Atome in der Basiseinheit, der Struktur der Elektronenhülle eines Atoms dieser Basis und eventuelle thermische Abweichungen von den Positionen erhalten kann. Es gibt dabei natürlich Unterschiede zwischen Röntgen- und Neutronenstreuung. Photonen werden hauptsächlich an den Hüllenelektronen kaum an den Kernen gestreut. Bei Neutronen ist dies dagegen umgekehrt, denn diese werden vorrangig an Kerne gestreut, besonders, wenn die Kerne leicht sind. Während man also bei der Röntgenbeugung Rückschlüsse auf die Elektronen-Dichteverteilung erhält, bietet die Neutronenstreuung eine Möglichkeit, die Verteilung der Kerne in der Probe zu analysieren.

In (Neutronen-)Streuexperimenten wird der dynamische Strukturfaktor $S(\vec{q}, \omega)$ experimentell bestimmt, der sowohl in der Orts- als auch Zeitdomäne die Fourier-Transformierte der verallgemeinerten Paarverteilungsfunktion $G(\vec{r}, t)$ ist [234, 235]. In solchen Experimenten treffen Neutronen mit der Energie E_0 und dem Wellenvektor \vec{k}_0 auf die Probe und verlassen diese mit der veränderten Energie E_1 und dem veränderten Wellenvektor \vec{k}_1 . Während des Streuprozesses der Neutronen an den Kernen der Probe findet also i. Allg. sowohl ein Impulsübertrag $\Delta \vec{p} =: \hbar \vec{q} = \hbar (\vec{k}_0 - \vec{k}_1)$, als auch ein Energieübertrag $\Delta E =: \hbar \omega = E_0 - E_1 = \hbar^2 / 2m_N (\vec{k}_0^2 - \vec{k}_1^2)$ statt, wobei m_N die Neutronenmasse ist. Bei der quasielastischen Neutronenstreuung beträgt der Energieübertrag zwischen 10^{-7} eV und 10^{-3} eV. Dies entspricht Übergangszeiten von 0, 1

ps bis 10 ns. Die Wellenzahlen $|\vec{q}|$ liegen zwischen $0,1\text{\AA}^{-1}$ und 5\AA^{-1} . Der reziproke Wert $1/q$ ist somit im Bereich atomarer Distanzen, weshalb die Streuung von Neutronen zur Strukturanalyse von solch großer Bedeutung ist. Als ein Vorteil dieser Methode kann ausgemacht werden, dass gleichzeitig räumliche und zeitliche Aspekte diffusiver Prozesse beobachtet werden können. Die gestreute Intensität ist dem dynamischen Strukturfaktor direkt proportional, der, wie der Name schon erahnen lässt, strukturelle und dynamische Eigenschaften der Probe als Funktion des Streuvektors \vec{q} und des Energieübertrages ω repräsentiert. Der Vergleich zwischen experimentellen Untersuchungen und theoretischen Betrachtungen gibt Aufschlüsse zu strukturellen Eigenschaften der Probe.

Definition

Die Fourier-Transformierte einer zeitabhängigen Funktion ist wie folgt definiert [236, 237]:

Definition 1. Für eine gegebene Funktion $f : \mathbb{R} \rightarrow \mathbb{C}$ ist die Funktion $F(\omega)$ (für $\omega \in \mathbb{R}$), welche über das Integral

$$F(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i\omega t} dt$$

definiert ist, vorausgesetzt, dieses Integral existiere als uneigentliches Riemann-Integral, die **Fourier-Transformierte** der Funktion $f(t)$ oder auch das **Spektrum** von $f(t)$.

Wenn $f(t)$ absolut integrierbar ist, dann existiert $F(\omega)$. Manchmal wird $F(\omega)$ auch als **spektrale Dichte** der Funktion $f(t)$ bezeichnet. Die Fourier-Transformierte kann auch alternativ als $\mathcal{F}\{f(t)\}$ bzw. $\hat{f}(\omega)$ bezeichnet werden. Die Funktion $f(t)$ ist in der Zeitdomäne definiert, während die Funktion $F(\omega)$ in der Frequenzdomäne definiert und i. Allg. eine komplexwertige Funktion ist. Man kann $F(\omega)$ also aufsplitten in Real- und Imaginärteil. Häufig wird mit $|F(\omega)|$ und $\arg F(\omega)$ das so genannte Amplitudenspektrum bzw. Phasenspektrum studiert. Mit $|F(\omega)|^2$ bezeichnet man in der Signaltheorie das Energiespektrum oder auch die spektrale Energiedichte.

- Transformation in der Orts- und Zeitdomäne:

$$\mathcal{F}\{A(\vec{x}, t)\} = \hat{A}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} A(\vec{x}, t) e^{-i(\vec{k}\vec{x} - \omega t)} d^d x dt$$

- Beispiele:

$$\mathcal{F}\{e^{-\kappa|x|}\}(k) = \frac{2\kappa}{k^2 + \kappa^2} \Rightarrow \mathcal{F}\{p_\infty(x)\}(k) = \frac{\mu p_0}{D k^2 + \mu} = \frac{\kappa^2 p_0}{k^2 + \kappa^2}$$

$$P_0(k) = \mathcal{F}\{p_0 e^{-\lambda x^2}\}(k) = p_0 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} e^{-\frac{k^2}{4\lambda}} \Rightarrow P_\infty(k) = p_0 \sqrt{\frac{\pi}{\lambda}} \frac{\kappa^2 e^{-\frac{k^2}{4\lambda}}}{k^2 + \kappa^2}$$

- Transformation radialer Funktionen: Zur Transformation bzw. Rücktransformation benutzt man die bekannten Formeln für radiale Funktionen, d. h. $f(\vec{x}) = f(|\vec{x}|) = f(r)$

Transformation:

$$F(k) = \frac{(2\pi)^{\frac{d}{2}}}{k^{\frac{d-2}{2}}} \int_0^\infty f(r) r^{\frac{d}{2}} J_{\frac{d-2}{2}}(kr) dr \tag{A.2}$$

Rücktransformation:

$$f(r) = \frac{1}{(2\pi)^{\frac{d}{2}} r^{\frac{d-2}{2}}} \int_0^{\infty} F(k) k^{\frac{d}{2}} J_{\frac{d-2}{2}}(kr) dk \quad (\text{A.3})$$

Oberflächenterm:

$$S_d = \frac{2\pi^{d/2}}{\Gamma\left(\frac{d}{2}\right)} \quad (\text{A.4})$$

Literaturverzeichnis

- [1] WIGNER, EUGENE: *The Unreasonable Effectiveness of Mathematics in the Natural Sciences*. Communications in Pure and Applied Mathematics, 13(1), 1960. Online. 1
- [2] PEAT, F. DAVID: *Mathematics and the Language of Nature*. In MICKENS, RONALD E. (editor): *Mathematics and Sciences*. World Scientific, August 1990. Inhalt. 1
- [3] EINSTEIN, ALBERT: *Ideas and Opinions*. Condor Books. Souvenir Press Ltd., 2005. Details. 1
- [4] *Herder Lexikon Physik*. Verlag Herder, Freiburg, 7. Auflage, 1991. 1
- [5] HEUSER, HARRO: *Gewöhnliche Differentialgleichungen - Einführung in Lehre und Gebrauch*. Mathematische Leitfäden. Teubner-Verlag, 5. Auflage, 2006. 2, 16, 25
- [6] HEUSER, HARRO: *Lehrbuch der Analysis*, Band 1 der Reihe *Mathematische Leitfäden*. Teubner Verlag, Stuttgart, 11. Auflage, 1994. 2
- [7] RISKEN, HANNES: *The Fokker-Planck equation*. Springer series in synergetics. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 2. Auflage, 1989. 3, 14
- [8] KAMPEN, NICO G. VAN: *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*. Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam, The Netherlands, 3. edition, 2007. 3, 36, 66
- [9] LANGEVIN, PAUL: *Sur la théorie du mouvement brownien*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 146:530–533, 1908. 3
- [10] LEMONS, DON S. and ANTHONY GYTHIEL: *Paul Langevin's 1908 paper: „On the Theory of Brownian Motion“*. American Journal of Physics, 67(11):1079–1081, 1997. Online. 3
- [11] ZWANZIG, ROBERT: *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press Inc., 198 Madison Avenue, New York, New York 10016, 2001. 3, 5, 66
- [12] FRANK, TILL DANIEL: *Nonlinear Fokker-Planck Equations*. Springer Series in Synergetics. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005. 3, 14
- [13] MALTHUS, THOMAS ROBERT: *Das Bevölkerungsgesetz - An Essay on the Principles of Population. As it affects the future improvement of society with remarks on speculations of Mr. Godwin, M. Condorcet and other writers*. Klassiker. Verlag Wirtschaft und Finanzen, 1986. Erstausgabe London 1798 in Englisch. 3, 8, 14, 15
- [14] PEARL, RAYMOND: *The Biology of Population Growth*. A.A. Knopf, New York, 1925. 3, 8, 14, 37

- [15] WOOLSTON, HOWARD: *Raymond Pearl: The Biology of Population Growth*. The American Journal of Sociology, 35(3):403–410, November 1929. 3, 8, 14, 37
- [16] VERHULST, PIERRE FRANÇOIS: *Notice sur la loi que la population poursuit dans son accroissement*. Correspondance mathématique et physique, 10:113–121, 1838. 3, 8, 14, 37
- [17] VERHULST, PIERRE FRANÇOIS: *Recherches Mathematiques sur La Loi D' Accroissement de la Population*. Nouveaux Memoires de l'Academie Royale des Sciences et Belles-Lettres de Bruxelles, 18:1–45, 1845. Mathematical Researches into the Law of Population Growth Increase. 3, 8, 14, 37
- [18] HANAU, ARTHUR: *Die Prognose der Schweinepreise*. Doktorarbeit, Landwirtschaftliche Hochschule, Berlin, 1927. Online. 4
- [19] MORI, HAZIME: *Transport, Collective Motion, and Brownian Motion*. Progress of Theoretical Physics, 33(3):423–455, March 1965. Online. 5, 23
- [20] FICK, EUGEN und GÜNTER SAUERMAN: *Quantenstatistik dynamischer Prozesse - Generelle Aspekte*, Band 1. Akademische Verlagsgesellschaft Geest& Portig K.-G., Leipzig, 1. Auflage, 1983. 5, 23, 24
- [21] FICK, EUGEN und GÜNTER SAUERMAN: *Quantenstatistik dynamischer Prozesse - Antwort- und Relaxationstheorie - Kleine Störung des Gleichgewichts*, Band 2a. Akademische Verlagsgesellschaft Geest& Portig K.-G., Leipzig, 1. Auflage, 1985. 5, 23, 24
- [22] LEUTHEUSSER, E.: *Dynamical model of the liquid-glass transition*. Physical Review A, 29(5):2765, May 1984. Online. 5, 23, 24
- [23] CATTANEO, C.: *Sulla condizione de calore*. Atti del Seminario Mathematico e Fisico dell' Università de Modena, 3:3–21, 1948. 5
- [24] CATTANEO, C.: *Sur une form l'equation de la chaleur éliminant le paradoxe d'une propagation instantané*. Comptes rendus de l'Académie des Sciences, 247:431–433, 1958. 5
- [25] DENTZ, MARCO and DANIEL M. TARTAKOVSKY: *Delay mechanisms of non-Fickian transport in heterogeneous media*. Geophysical Research Letters, 33:L16406, August 2006. Online. 5
- [26] JOSEPH, D. D. and LUIGI PREZIOSI: *Heat waves*. Reviews of Modern Physics, 61(1):41–73, January 1989. Online. 6
- [27] ÖZISIK, M. N. and D. Y. TZOU: *On the wave theory in heat conduction*. Journal of heat transfer, 116(3):526–535, 1994. 6
- [28] SCHULZ, BEATRIX MERCEDES: *Diffusion in Gläsern und anderen Komplexen Systemen*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Februar 2000. Online. 6, 86
- [29] BROCKMANN, DIRK: *Superdiffusion in Scale-Free Inhomogeneous Environments*. PhD thesis, Georg-August-Universität Göttingen, Göttingen, 2003. 6

-
- [30] SCHULZ, BEATRIX MERCEDES and STEFFEN TRIMPER: *Random walks in two-dimensional glass-like environments*. Physics Letters A, 256(4):266–271, June 1999. Online. 6, 23
- [31] SCHULZ, BEATRIX MERCEDES, STEFFEN TRIMPER, and MICHAEL SCHULZ: *Random walks in one-dimensional environments with feedback-coupling*. The European Physical Journal B, 15(3):499–505, June 2000. Online. 6, 23
- [32] SCHULZ, BEATRIX MERCEDES, MICHAEL SCHULZ, and STEFFEN TRIMPER: *Random walks with feedback on fractal lattices*. Physical Review E, 66(3):031106, September 2002. Online. 6
- [33] MORGADO, RAFAEL, FERNANDO A. OLIVEIRA, G. GEORGE BATROUNI, and ALEX HANSEN: *Relation between Anomalous and Normal Diffusion in Systems with Memory*. Physical Review Letters, 89(10):100601, September 2002. Online. 6
- [34] GENNES, PIERRE-GILLES DE: *Kinetics of diffusion-controlled processes in dense polymer systems. I. Nonentangled regimes*. The Journal of Chemical Physics, 76(6):3316–3321, March 1982. Online. 6, 58
- [35] FEDOTOV, SERGEI and YUKI OKUDA: *Non-Markovian random processes and traveling fronts in a reaction-transport system with memory and long-range interactions*. Physical Review E, 66(2):021113, August 2002. Online. 6
- [36] YUSTE, SANTOS B. and KATJA LINDENBERG: *Subdiffusion-Limited A+A Reactions*. Physical Review Letters, 87(11):118301, September 2001. Online. 6
- [37] HENRY, BRUCE I. and SUSAN L. WEARNE: *Fractional reaction–diffusion*. Physica A, 276(3-4):448–455, February 2000. Online. 6
- [38] VOLTERRA, VITO: *Sulle equazioni integrodifferenziali della theorie dell' elasticita*. Atti Accad. Lincei, 18:295, 1909. 6
- [39] VOLTERRA, VITO: *Théorie Mathématique de la lutte pour la vie*. Gauthier-Villars, Paris, 1931. 6, 8
- [40] MURRAY, JAMES DICKSON: *Mathematical Biology - I: An Introduction*, volume 17 of *Interdisciplinary Applied Mathematics*. Springer-Verlag, Berlin, 3. edition, 2000. 7, 13, 14, 36, 38, 39, 58, 60
- [41] BANKS, ROBERT B.: *Growth and Diffusion Phenomena - Mathematical Frameworks and Applications*, volume 14 of *Texts in Applied Mathematics*. Springer-Verlag, Berlin, 1994. 7, 13, 14, 38, 39, 60
- [42] DROSSEL, BARBARA: *Biological Evolution and Statistical Physics*. Advances in Physics, 50(2):209–295, March 2001. Online. 7, 13, 14
- [43] NELSON, PHILIP: *Biological Physics: Energy, Information, Life*. W.H. Freeman & Company, 2003. 7
- [44] KUANG, YANG: *Delay Differential Equations - with Applications in Population Dynamics*, volume 191 of *Mathematics in Science and Engineering*. Academic Press, 1250 Sixth Avenue, San Diego, CA 92191-4311, 1993. 7, 32, 38, 39, 40, 42

- [45] DIEKMANN, ODO and J. A. P. HEESTERBEEK: *Mathematical Epidemiology of Infectious Diseases - Model building, Analysis and Interpretation*. Wiley Series in Mathematical and Computational Biology. John Wiley & Sons, New York, 2000. 7
- [46] LOTKA, ALFRED JAMES: *Contribution to the Energetics of Evolution*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 8:147–151, 1922. 8, 14
- [47] ZABROCKI, KNUD: *Rückkopplungen in dynamischen Evolutionsmodellen*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), August 2001. 13, 15, 22, 23, 25, 29
- [48] TRIMPER, STEFFEN, KNUD ZABROCKI, and MICHAEL SCHULZ: *Evolution model with a cumulative feedback coupling*. Physical Review E, 65:056106, May 2002. Online. 13, 15, 22
- [49] TRIMPER, STEFFEN, KNUD ZABROCKI, and MICHAEL SCHULZ: *Memory driven Ginzburg-Landau model*. Physical Review E, 66:026114, August 2002. Online. 13, 23, 25, 29
- [50] TRIMPER, STEFFEN and KNUD ZABROCKI: *Delay-controlled reactions*. Physics Letters A, 321:205–215, 2003. Online bzw. arXiv: cond-mat/0303067v1. 13, 37, 38
- [51] TRIMPER, STEFFEN and KNUD ZABROCKI: *Feedback Coupling and Chemical Reactions*. In TOKUYAMA, MICHIO and IRWIN OPPENHEIM (editors): *Third International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems*, volume 708 of *AIP Conference Proceedings*, pages 410–413, Sendai, Japan, 2004. AIP. Online. 13, 37, 38
- [52] GALAM, SERGE: *Application of statistical physics to politics*. Physica A, 274(1-2):132–139, December 1999. Online. 13
- [53] PAUL, WOLFGANG and JÖRG BASCHNAGEL: *Stochastic Processes: From Physics to Finance*. Springer-Verlag, Berlin, 1999. 13
- [54] MANTEGNA, ROSARIO N. and H. EUGENE STANLEY: *An Introduction to Econophysics: Correlations and Complexity in Finance*. Cambridge University Press, Cambridge, 1999. 13
- [55] MANTEGNA, ROSARIO N., ZOLTÁN PALÁGYI, and H. EUGENE STANLEY: *Applications of statistical mechanics to finance*. Physica A, 274(1-2):216–221, December 1999. Online. 13
- [56] BOUCHAUD, JEAN-PHILIPPE and MARC POTTERS: *Theory of Financial Risk and Derivative Pricing: From Statistical Physics to Risk Management*. Cambridge University Press, 2. edition, 2003. 13, 14
- [57] HAVLIN, SHLOMO, S.V. BULDYREV, ARMIN BUNDE, A.L. GOLDBERGER, P. CH. IVANOV, C.-K. PENG, and H. EUGENE STANLEY: *Scaling in nature: from DNA through heartbeats to weather*. Physica A, 273(1-2):46–69, November 1999. Online. 13
- [58] OLIVEIRA, PAULO MURILO DE, SUZANA MOSS DE OLIVEIRA, DIETRICH STAUFFER, and STANISLAW CEBRAT: *Penna ageing model and improvement of medical care in 20th century*. Physica A, 273(1-2):145–149, November 1999. Online. 13

-
- [59] BANAVAR, JAYANTH R., JESSICA L. GREEN, JOHN HARTE, and AMOS MARITAN: *Finite Size Scaling in Ecology*. Physical Review Letters, 83(20):4212–4214, November 1999. Online. 13
- [60] BLACK, FISCHER and MYRON S. SHOLES: *The Pricing of Options and Corporate Liabilities*. Journal of Political Economy, 81(3):637–654, May-June 1973. Online Abstrakt. 13
- [61] GOPIKRISHNAN, PARAMESWARAN, VASILIKI PLEROU, LUÍS A. NUNES AMARAL, and H. EUGENE STANLEY: *Scaling of the distribution of fluctuations of financial market indices*. Physical Review E, 60(5):5305–5316, November 1999. Online. 13
- [62] PLEROU, VASILIKI, PARAMESWARAN GOPIKRISHNAN, BERND ROSENOW, LUÍS A. NUNES AMARAL, and H. EUGENE STANLEY: *Econophysics: financial time series from a statistical physics point of view*. Physica A, 279(1-4):443–456, May 2000. Online. 13
- [63] BAK, PER, SIMON F. NØRRELYKKE, and MARTIN SHUBIK: *Dynamics of money*. Physical Review E, 60(3):2528–2532, September 1999. Online. 13
- [64] AVRAHAM, DANIEL BEN and SHLOMO HAVLIN: *Diffusion and Reactions in Fractals and Disordered Systems*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005. Online. 14, 36
- [65] GARDINER, CRISPIN W.: *Handbook of Stochastic Methods for Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, volume 13 of *Springer Series in Synergetics*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2. edition, 1994. 3. Auflage. 14
- [66] NÄSER, KARL-HEINZ, DIETER LEMPE und OTFRIED REGEN: *Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 18. Auflage, 1988. 14, 36
- [67] HAUPTMANN, SIEGFRIED: *Struktur und Reaktion in der Chemie*. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1988. 14, 36, 77
- [68] SCHLÖGL, FRIEDRICH: *Chemical Reaction Models for Non-Equilibrium Phase Transitions*. Zeitschrift für Physik A, 253(2):147–161, 1972. Online. 14, 37
- [69] HÄNGGI, PETER, PETER TALKNER, and MICHAEL BORKOVEC: *Reaction-rate theory: fifty years after Kramers*. Reviews of Modern Physics, 62(2):251–341, April 1990. Online. 14, 36
- [70] LOTKA, ALFRED JAMES: *Natural Selection as a Physical Principle*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 8:151–154, 1922. 14
- [71] TEBEEST, KEVIN G.: *Classroom Note: Numerical and Analytical Solution of Volterra's Population Model*. SIAM Review, 39(3):484–493, 1997. Online. 14, 15, 16, 20
- [72] SMALL, ROBERT D.: *Population Growth in a Closed System*. SIAM Review, 25(1):93–95, January 1983. Online. 14, 15, 16, 20

- [73] SMALL, ROBERT D.: *Population Growth in a Closed System*. In KLAMKIN, M. S. (editor): *Mathematical Modelling: Classroom Notes in Applied Mathematics*, pages 317–320, Philadelphia, PA, 1989, 1989. SIAM. 14, 15, 16, 20
- [74] STÖCKER, HORST: *Taschenbuch mathematischer Formeln und moderner Verfahren*. Plastiktaschenbücher. Verlag Harri Deutsch, Gräfstr. 47/51, Frankfurt am Main, 1993. 17, 25, 61, 63, 67
- [75] CARDY, JOHN L.: *Field theoretic formation of an epidemic process with immunisation*. Journal of Physics A: Mathematical and General, 16:L709–L712, 1983. Online. 21
- [76] JIMÉNEZ-DALMARONI, ANDREA and HAYE HINRICHSSEN: *Epidemic processes with immunization*. Physical Review E, 68:036103, September 2003. Online. 21, 22
- [77] ZWANZIG, ROBERT: *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, 198 Madison Avenue, New York, New York 10016, 2001. 23
- [78] SCHULZ, MICHAEL and SEMJON STEPANOW: *Random walks in glasslike environments*. Physical Review B, 59(21):13528, June 1999. Online. 23, 86
- [79] GÖTZE, WOLFGANG: *Recent tests of the mode-coupling theory for glassy dynamics*. Journal of Physics: Condensed Matter, 11(10A):A1–A45, March 1999. Online. 23, 24
- [80] GÖTZE, WOLFGANG: *Aspects of structural glass transitions*. In HANSEN, JEAN-PIERRE, D. LEVESGUE, and JEAN ZINN-JUSTIN (editors): *Liquids, Freezing and the Glass Transition*, volume 1 of *Les Houches Summer School Proceedings*, chapter 5. North-Holland, Amsterdam, 1991. 23, 24
- [81] SCHULZ, MICHAEL, STEFFEN TRIMPER, and BEATRIX MERCEDES SCHULZ: *Variations of the asset prices*. Physical Review E, 64(2):026104, August 2001. Online. 24
- [82] BELLEN, ALFREDO and MARINO ZENARO: *Numerical Methods for Delay Differential Equations*. Numerical Mathematics and Scientific Computation. Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, 2003. 29, 30, 32, 43, 44
- [83] MEINARDUS, GÜNTER and GÜNTHER NÜRNBERGER (editors): *Delay equations, approximation and application: international symposium at the University of Mannheim*, volume 74 of *International Series of Numerical Mathematics*, Stuttgart, 1985. Birkhäuser Verlag. 29, 32, 38
- [84] FORD, NEVILLE J., CHRISTOPHER T.H. BAKER, and JASON A. ROBERTS: *Nonlinear Volterra integro-differential equations - Stability and numerical stability of Θ methods*. Journal of Integral Equations and Applications, 10:397, 1998. also available as Numerical Analysis Report No. 311 of Manchester Centre for Computational Mathematics. 29, 30, 32
- [85] BAKER, CHRISTOPHER T.H., GENNA A. BOCHAROV, CHRISTOPHER A. H. PAUL, and FATHALLA ALI RIHAN: *Modelling and analysis of time-lags in some basic patterns of cell proliferation*. Journal of Mathematical Biology, 37(4):341–371, 1998. Online. 29, 32, 43

- [86] BAKER, CHRISTOPHER T. H., G. A. BOCHAROV, A. FILIZ, NEVILLE J. FORD, CHRISTOPHER A. H. PAUL, F. A. RIHAN, RUTH M. THOMAS A. TANG, H. TIAN, and DAVID R. WILLÉ: *Numerical Modelling by Retarded Functional Differential Equations*. Technical Report 335, Manchester Centre for Computational Mathematics, University of Manchester, Department of Mathematics, University of Manchester, Manchester M13 9 PL, England, October 1998. 29, 32, 43
- [87] BAKER, CHRISTOPHER T. H., CHRISTOPHER A. H. PAUL, and DAVID R. WILLÉ: *A Bibliography on the numerical Solution of Delay Differential Equations*. Technical Report 269, Manchester Centre for Computational Mathematics, University of Manchester, Department of Mathematics, University of Manchester, Manchester M13 9 PL, England, June 1995. 29, 32, 43
- [88] BAKER, CHRISTOPHER T. H., CHRISTOPHER A. H. PAUL, and D. R. WILLÉ: *Issues in the Numerical Solution of Evolutionary Delay Differential Equations*. *Advances of Computational Mathematics*, 3(1):171–196, 1995. Online. 29, 32, 43
- [89] LIU, YUNKANG: *Numerical Solution of Implicit Neutral Functional Differential Equations*. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 36(2):516–528, 1999. 32, 39, 43
- [90] BADER, G.: *Numerische Behandlung von Randwertproblemen für Funktionaldifferentialgleichungen*. Doktorarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1983. 32
- [91] HALLER, V.: *Ein Mehrschrittverfahren mit variabler Schrittweite und variabler Ordnung zur Integration von Systemen retardierter Differentialgleichungen mit zustandsabhängiger Verzögerung*. Diplomarbeit, Universität Heidelberg, Heidelberg, 1983. 32
- [92] TAYLOR, S. RICHARD and SUE ANN CAMPBELL: *Approximating chaotic saddles for delay differential equations*. *Physical Review E*, 75:046215, April 2007. Online. 32
- [93] FARMER, J. DOYNE: *Chaotic attractors of an infinite-dimensional dynamical system*. *Physica D*, 4(3):366–393, March 1982. Online. 32
- [94] WRIGHT, EDWARD MAITLAND: *A non-linear difference-differential equation*. *Journal für die reine und angewandte Mathematik*, 194:66–87, 1955. Online. 38
- [95] BELLMAN, RICHARD and KENNETH L. COOKE: *Differential-Difference Equations*. United States Air Force Project RAND, The RAND Corporation, Santa Monica, California, January 1963. 38, 39
- [96] HALE, JACK K. and SJOERD M. VERDUYN LUNEL: *Introduction to Functional Differential Equations*, volume 99 of *Applied Mathematical Sciences*. Springer-Verlag, New York, 1993. 38, 39, 40, 44
- [97] DRIVER, RODNEY D.: *Existence and Continuous Dependence of Solutions of a Neutral Functional-Differential Equation*. *Archive for Rational Mechanics and Analysis*, 19(2):149–166, January 1965. Online. 38, 39
- [98] BAKER, CHRISTOPHER T.H. and CHRISTOPHER A.H. PAUL: *Discontinuous solutions of neutral delay differential equations*. *Applied Numerical Mathematics*, 56:284–304, 2006. Online. 39, 43, 44

- [99] HALE, JACK K.: *Theory of Functional Differential Equations*. Springer-Verlag, New York, 1977. 39
- [100] KOLMANOVSKII, VLADIMIR BOSIROVIC and ANATOLIJ DIMITREVIEVIC MYSHKIS: *Applied Theory of Functional Differential Equations*, volume 85 of *Mathematics and its Applications - Soviet series*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1992. 39, 46
- [101] BELLEN, ALFREDO, ZDZISŁAW JACKIEWICZ, and MARINO ZENNARO: *Stability Analysis of One-Step Methods for Neutral Delay-Differential Equations*. *Numerische Mathematik*, 52:605–619, 1988. 43
- [102] CRYER, COLIN W. and LUCIO TRAVERNINI: *The Numerical Solution of Volterra Functional Differential Equations by Euler's Method*. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 9(1):105–129, March 1972. 43
- [103] JACKIEWICZ, ZDZISŁAW: *One-Step Methods of any Order for Neutral Functional Differential Equations*. *SIAM Journal on Numerical Analysis*, 21(3):486–511, June 1984. 43
- [104] FUNG, YUAN CHENG and PIN TONG: *Classical and Computational Solid Mechanics*, volume 1 of *Advanced Series in Engineering Science*. World Scientific, Singapore, 2001. 46
- [105] XING, X. and L. RADZIHOVSKY: *Thermal fluctuations and anomalous elasticity of homogeneous nematic elastomers*. *Europhysics Letters*, 61(6):769–775, March 2003. Online. 58
- [106] SCHULZ, MICHAEL, STEFFEN TRIMPER, and KNUD ZABROCKI: *Spatiotemporal memory in a diffusion-reaction system*. *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*, 40(13):3369–3378, March 2007. Online, arXiv: cond-mat/0609724. 60
- [107] TRIMPER, STEFFEN, KNUD ZABROCKI, and MICHAEL SCHULZ: *Memory-controlled diffusion*. *Physical Review E*, 70:056133, November 2004. Online, arXiv: cond-mat/0303067. 60
- [108] *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables*. Dover Publications, Inc., 180 Varick Street, New York, N.Y. 10014, 10 edition, 1972. 61, 63, 105, 107
- [109] BRONSTEIN, ILJA N. und KONSTANTIN A. SEMENDJAJEW: *Teubner - Taschenbuch der Mathematik*, Band 1. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig, 1996. 61, 63, 65, 105
- [110] ZABROCKI, KNUD, SVETLANA TATUR, STEFFEN TRIMPER, and REINHARD MAHNKE: *Relationship Between Non-Markovian- and Drift-Fokker-Planck Equation*. In SCHADSCHNEIDER, ANDREAS, THORSTEN PÖSCHEL, REINHART KÜHNE, MICHAEL SCHRECKENBERG, and DIETRICH E. WOLF (editors): *Traffic and Granular Flow'05*, chapter Part V, pages 613–619. Springer-Verlag, March 2007. Online. 64
- [111] ZABROCKI, KNUD, SVETLANA TATUR, STEFFEN TRIMPER, and REINHARD MAHNKE: *Relationship between a Non-Markovian process and Fokker-Planck Equation*. *Physics Letters A*, 359(5):349–356, December 2006. Online, arXiv: cond-mat/0603252. 64

- [112] VEKUA, ILJA NESTOROVIC: *Verallgemeinerte analytische Funktionen*, Band 15 der Reihe *Mathematische Lehrbücher und Monographien: 2. Abt., Mathematische Monographien*. Akademie Verlag, Berlin, 1963. 65
- [113] GELFAND, IZRAIL MOISEEVIC und GEORGIJ EVGENEVIC SHILOV: *Verallgemeinerte Funktionen und das Rechnen mit ihnen*, Band 47 der Reihe *Hochschulbücher für Mathematik*. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1960. 65
- [114] BERZ, EDGAR: *Eine Charakterisierung der Schwartzschen Distributionen*. *Mathematische Annalen*, 167(1):56–63, März 1966. Online. 65
- [115] BRONSTEIN, ILJA N. und KONSTANTIN A. SEMENDJAJEW: *Taschenbuch der Mathematik*. B. G. Teubner Verlagsgesellschaft, Leipzig und Verlag Nauka, Moskau, 21. Auflage, 1979. 67, 105
- [116] KUNCKEL, JOHANNES: *Ars Vitrarya Experimentalis oder vollkommene Glasmacher-Kunst*. Leipzig, 1679. 71
- [117] EICHELBAUM, MAIK, KLAUS RADEMANN, RALF MÜLLER, MARTIN RADTKE, HEINRICH RIESEMEIER und WOLF GÖRNER: *Zur Chemie des Goldes in Silicatgläsern: Untersuchungen zum nicht-thermisch aktivierten Wachstum von Goldclustern*. *Angewandte Chemie*, 117:8118–8122, Oktober 2005. Online. 71, 72, 75, 76
- [118] RAO, PRATIMA and ROBERT H. DOREMUS: *Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 203:202–205, August 1996. Online. 71
- [119] WAGNER, FRIEDRICH E., SIEGFRIED HASLBECK, L. STIEVANO, S. CALOGERO, Q.A. PANKHURST, and K.-P. MARTINEK: *Before striking gold in gold-ruby glass*. *Nature*, 407(6805):691–692, October 2000. Online. 71
- [120] VOGEL, WERNER: *Glaschemie*. Springer-Verlag, Berlin, 3. Auflage, 1992. 71, 73, 75, 76, 77
- [121] WEYL, WOLDEMAR A.: *Coloured Glasses*. Society of glass technology, Sheffield, 1951. reprinted 1992. 71, 75, 76, 89
- [122] WEYL, WOLDEMAR A.: *Metals in the Atomic State in Glasses*. *Journal of Physical Chemistry*, 57(8):753–757, November 1953. Online. 71, 75, 76
- [123] STOOKEY, STANLEY DONALD: *Photosensitive Glass*. *Industrial and Engineering Chemistry*, 41(4):856–861, April 1949. Online. 71, 76
- [124] RAMASWAMY, RAMU V., H.C. CHENG, and RAMAKANT SRIVASTAVA: *Process optimization of buried Ag^+ - Na^+ ion exchanged waveguides: theory and experiment*. *Applied Optics*, 27(9):1814–1819, May 1988. Online. 72, 76
- [125] ALBERT, JACQUES and JOHN W.Y. LIT: *Full modeling of field-assisted ion exchange for graded index buried channel optical waveguides*. *Applied Optics*, 29(18):2798–2804, June 1990. Online. 72, 76
- [126] KAPILA, DIXIT and JOEL L. PLAWSKY: *Diffusion Processes for Integrated Waveguide Fabrication in Glasses: A Solid-State Electrochemical Approach*. *Chemical Engineering Science*, 50(16):2589–2600, 1995. Online. 72, 76

- [127] KAPILA, DIXIT and JOEL L. PLAWSKY: *Solid-State Film Diffusion for the Production of Integrated Optical Waveguides*. AICHE Journal, 39(7):1186–1195, July 1993. Online. 72
- [128] MARCHI, G. DE, F. CACCAVALE, F. GONELLA, G. MATTEI, P. MAZZOLDI, G. BATTAGLIN, and A. QUARANTA: *Silver nanoclusters formation in ion-exchanged waveguides by annealing in hydrogen atmosphere*. Applied Physics A, 63(4):403–407, September 1996. Online. 72, 90
- [129] LI, GUANGYU, KIM A. WINICK, HENRY C. GRIFFIN, and JOSEPH S. HAYDEN: *Systematic modeling study of channel waveguide fabrication by thermal silver ion exchange*. Applied Optics, 45(8):1743–1755, March 2006. Online. 72, 87
- [130] BELKHIR, ABDELHAK: *Detailed Study of Silver Metallic Film Diffusion in a Soda-Lime Glass Substrate for Optical Waveguide fabrication*. Applied Optics, 41(15):2888–2893, May 2002. Online. 72
- [131] HORNSCHUH, SANDRA: *Untersuchungen an Gläsern aus dem $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ -System im Hinblick auf deren Eignung zur Herstellung von Gradientenindexmikrooptiken*. Doktorarbeit, Friedrich-Schiller-Universität, Jena, November 2004. Online. 72, 80, 88
- [132] MARCHI, G. DE, F. GONELLA, P. MAZZOLDI, G. BATTAGLIN, E. J. KNYSTAUTAS, and C. MENEGHINI: *Non-linear glasses by metal cluster formation: synthesis and properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 196:79–83, March 1996. Online. 72
- [133] BERG, GUNNAR: *Transportphänomene und Partikelbildung in Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1996-1999), Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 1999. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 72, 75, 76, 84, 90
- [134] RAINER, THOMAS: *Laserstrahlinduzierte Bildung von Silbernanopartikeln in Glas - Modell der Partikelbildung*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), November 2002. Online. 72, 75, 76, 84, 89, 91, 101
- [135] ZACHARIASEN, WILLIAM H.: *The Atomic Arrangement in Glass*. Journal of the American Chemical Society, 54:3841–3851, October 1932. Online. 74, 76, 77
- [136] WARREN, BERTRAM EUGENE. *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie*, 86:349, 1933. 74, 76
- [137] WARREN, BERTRAM EUGENE: *The Diffraction of X-Rays in Glass*. The Physical Review - Second Series, 45(10):657–661, May 1934. Online. 74, 75, 76
- [138] WARREN, BERTRAM EUGENE: *X-Ray Determination of the Structure of Liquids and Glass*. Journal of Applied Physics, 8(10):645–654, October 1937. Online. 74, 75, 76
- [139] WARREN, BERTRAM EUGENE and J. BISCCCE: *The Structure of Silica Glass by X-Ray Diffraction Studies*. Journal of the American Ceramic Society, 21(2):49–54, 1938. Online. 74, 75, 76
- [140] JAUNCEY, GEORGE ERIC MACDONELL: *The Scattering of X-Rays by Crystals*. Physical Review, 20(5):405–420, November 1922. Online. 74

- [141] FRIEDRICH, WALTER, PAUL KNIPPING und MAX VON LAUE: *Inteferenzererscheinungen bei Röntgenstrahlen*. Bayerische Akademie der Wissenschaften zu München, Sitzungbericht mathematisch-physikalischer Klasse, Seiten 303–322, 1912. Reprint in *Annalen der Physik* [142]. 74, 123
- [142] FRIEDRICH, WALTER, PAUL KNIPPING und MAX VON LAUE: *Inteferenzererscheinungen bei Röntgenstrahlen*. *Annalen der Physik*, 41:971–989, 1913. Online, Reprint von [141]. 74, 123
- [143] FORMAN, PAUL: *The Discovery of the Diffraction of X-Rays by Crystals; A Critique of the Myths*. *Archive for History of Exact Sciences*, 6(1):38–71, January 1969. Online. 74
- [144] LAUE, MAX VON: *Concerning the detection of X-ray interferences*. Nobel lectures, Physics 1901-1921. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967. Online. 74
- [145] BRAGG, WILLIAM LAWRENCE: *The Diffraction of X-Rays by Crystals*. Nobel Lectures, Physics 1901-1921. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967. Online. 74
- [146] WOLLAN, ERNEST OMAR: *X-Ray Scattering and Atomic Structure*. *Reviews of Modern Physics*, 4(2):205–258, April 1932. Online. 74
- [147] DEBYE, PETER: *Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung*. *Annalen der Physik*, 43:49–95, 1914. Online. 74
- [148] DEBYE, PETER: *Zerstreuung von Röntgenstrahlen*. *Annalen der Physik*, 46:809–823, 1915. Online. 74
- [149] BARKLA, CHARLES GLOVER: *Characteristic Röntgen Radiation*. Nobel lectures, Physics 1901-1921. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1967. Online. 74
- [150] BERG, GUNNAR: *Metallpartikel-Bildung in Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1999-2002) , Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [151] BERG, GUNNAR: *Bildung metallischer Nanopartikel in Mikrobereichen anorganischer Gläser*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den Zeitraum 2003-2005, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [152] BERG, GUNNAR: *Bildung metallischer Nanopartikel in Mikrobereichen anorganischer Gläser*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den Zeitraum 2006-2008, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2005. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [153] DUBIEL, MANFRED: *Atomare Struktur nanoskaliger Silberteilchen in Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1996-1999) , Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 1999. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76

- [154] DUBIEL, MANFRED: *Nanoskalige Teilchen in Gläser - Struktur und Grenzflächenreaktionen*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1999-2002) , Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [155] DUBIEL, MANFRED und HERBERT HOFMEISTER: *Struktur-Eigenschafts-Korrelationen nanoskaliger Metallteilchen in Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den Zeitraum 2003-2005, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [156] DUBIEL, MANFRED und HERBERT HOFMEISTER: *Atomare Struktur komplex konfigurierter Metallnanopartikel und ihres Grenzflächenbereiches in Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den Zeitraum 2006-2008, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2005. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75, 76
- [157] BRUNSCH, SVEN: *Strukturuntersuchungen zum Einbau von Fremdionen und nanoskaligen Silberteilchen in Silikatgläser mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Juli 2000. Online. 75, 76, 90
- [158] SCHICKE, KLAUS-DIETER: *Untersuchungen zur Bildung von Silbrenanopartikeln in Natronkalk-Silikatgläsern durch Ionenaustausch*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Dezember 2007. 75, 76, 83, 84, 85, 86, 88, 89, 90, 91, 94, 97, 101
- [159] GRAENER, HEINRICH: *Nichtlineare optische Eigenschaften und ultraschnelle Dynamik von Metallpartikel-dotierten Gläsern*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1996-1999) , Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 1999. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75
- [160] GRAENER, HEINRICH: *Metallpartikel-dotierte Gläser: Laserinduzierte Deformationen, nichtlineare optische Eigenschaften und ultraschnelle Dynamik*. In: TRIMPER, STEFFEN (Herausgeber): *Arbeits- und Ergebnisbericht des SFB 418 (1999-2002), Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75
- [161] GRAENER, HEINRICH: *Metallpartikel-dotierte Gläser: Laserinduzierte Deformationen, nichtlineare optische Eigenschaften und ultraschnelle Dynamik*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den Zeitraum 2003-2005, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2002. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75
- [162] GRAENER, HEINRICH: *Metallpartikel-dotierte Gläser: Laserinduzierte Deformationen, nichtlineare optische Eigenschaften und ultraschnelle Dynamik*. In: TRIMPER, STEFFEN und MARIAN BRANDAU (Herausgeber): *Antrag auf Finanzierung des SFB 418 für den*

- Zeitraum 2006-2008, Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie*, Halle (Saale), 2005. Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg. 75
- [163] KÄMPFE, MONIKA: *Laserinduzierte Deformation metallischer Nanopartikel in Gläsern*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Juli 2000. Online. 75
- [164] PODLIPENSKY, ALEXANDER V.: *Laser assisted modification of optical and structural properties of composite glasses with silver nanoparticles*. PhD thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), April 2005. Online. 75
- [165] STEPANOV, ANDREY L.: *Modification of Implanted Metal Nanoparticles in the Dielectrics by High-Power Laser Pulses*. *Reviews on Advanced Material Science*, 4(2):123–138, 2003. Online. 75, 76
- [166] WEYL, WOLDEMAR A., JAMES H. SCHULMAN, ROBERT J. GINTHER, and LYLE W. EVANS: *On the Fluorescence of Atomic Silver in Glasses and Crystals*. *Journal of the Electrochemical Society*, 95(2):70–79, 1949. 75
- [167] HALBERSTADT, JOSEPH: *Über die Diffusion von Silber und Kupfer in Glas*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 211(1-2):185–194, 1933. Online. 75
- [168] SCHULZE, GÜNTHER: *Versuche über die Diffusion von Silber in Glas*. *Annalen der Physik*, 40:335–367, 1913. Online. 76, 81
- [169] FRISCHAT, GÜNTHER HEINZ: *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, volume 3/4 of *Diffusion and Defect Monograph Series*. Trans Tech Publications, 1975. 76, 77, 78, 80, 81
- [170] ARAUJO, ROGER J.: *Colorless glasses containing ion-exchanged silver*. *Applied Optics*, 31(25):5221–5224, September 1992. Online. 76, 80, 88
- [171] STEPANOV, ANDREY L., DAVID E. HOLE, and PETER D. TOWNSEND: *Formation of silver nanoparticles in soda-lime silicate glass by ion implantation near room temperature*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 260:65–74, 1999. Online. 76
- [172] ARNOLD, G. W. and J. A. BORDERS: *Aggregation and migration of ion-implanted silver in lithia-alumina-silica glass*. *Journal of Applied Physics*, 48(4):1488–1496, April 1977. Online. 76
- [173] DUBIEL, MANFRED, HERBERT HOFMEISTER, and ELKE WENDLER: *Formation of nanoparticles in soda-lime glasses by single and double ion implantation*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007. Online. 76
- [174] ARMELAO, LIDIA, RENZO BERTONCELLO, ELTI CATTARUZZA, STEFANO GIALANELLA, SILVIA GROSS, GIOVANNI MATTEI, PAOLO MAZZOLDI, and EUGENIO TONDELLO: *Chemical and physical routes for composite materials synthesis: Ag and Ag₂S nanoparticles in silica glass by sol-gel and ion implantation techniques*. *Journal of Materials Chemistry*, 12:2401–2407, 2002. Online. 76
- [175] BERGER, ANDREAS: *Zur Kinetik der Silberkolloid-Bildung*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 1985. 76, 89

- [176] BERGER, ANDREAS: *Erzeugung und optische Eigenschaften von Silberkolloiden in technischem Borosilikatglas*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), Mai 1988. 76
- [177] BERGER, ANDREAS: *Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium silver ion-exchange*. Journal of Non-Crystalline Solids, 151:88–94, 1992. Online. 76
- [178] KLEIN, EBERHARD: *Zur Silberkolloidbildung in Natrium-Kalk-Silikatglas nach Natrium-Silber-Ionenaustausch*. Doktorarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), September 1986. 76, 83, 84, 86, 89, 91, 94, 101
- [179] PRECHT, ULRICH: *Einfluß der Glaszusammensetzung auf Natrium-Silber-Ionenaustausch und Silberkolloid*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle (Saale), 1996. 76
- [180] GLEBOV, LEONID B.: *Kinetics modeling in photosensitive glass*. Optical Materials, 25:413–418, 2004. Online. 76
- [181] GREAVES, G. NEVILLE: *EXAFS and the structure of glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 71(1-3):203–217, May 1985. Online. 77, 78, 80
- [182] GREAVES, G. NEVILLE, S. J. GURMAN, C. R. A. CALTOW, A. V. CHADWICK, SUSAN N. HOUDE-WALTER, C. M. B. HENDERSON, and B. R. DOBSON: *A structural basis for ionic diffusion in oxide glasses*. Philosophical Magazine A, 64(5):1059–1072, November 1991. Online. 77, 78, 80
- [183] GREAVES, G. NEVILLE and KIA L. NGAI: *Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses*. Physical Review B, 52(9):6358–6380, September 1995. Online. 77, 78, 80, 81
- [184] HOUDE-WALTER, SUSAN N., JASON M. INMAN, A.J. DENT, and G. NEVILLE GREAVES: *Sodium and Silver Environments and Ion-Exchange Processes in Silicate and Aluminosilicate Glasses*. Journal of Physical Chemistry, 97(37):9330–9336, June 1993. Online. 77, 78, 80, 86
- [185] ROMANOV, VYACHESLAV N.: *Formation and spectral properties of silver clusters in sintered glass composites*. Journal of Non-Crystalline Solids, 351:2433–2439, 2005. Online. 77, 82, 90
- [186] MCGRIL, B.P., J.P. ICENHOWER, D.K. SHUH, P. LUI, J.G. DARAB, D.R. BAER, S. THEVUTHASEN, V. SHUTTHANANDAN, M.H. ENGELHARD, C.H. BOOTH, and P. NACHIMUTHU: *The structure of Na₂O – Al₂O₃ – SiO₂ glass: impact on sodium ion exchange in H₂O and D₂O*. Journal of Non-Crystalline Solids, 296(1-2):10–26, 2001. Online. 77
- [187] ROLING, B., C. MARTINY, and S. BRÜCKNER: *Ion transport in glass: Influence of glassy structure on spatial extent of nonrandom ion hopping*. Physical Review B, 63(21):214203, May 2001. Online. 77
- [188] SMITH, W., G. NEVILLE GREAVES, and M.J. GILLAN: *Computer simulation of sodium disilicate glass*. Journal of Chemical Physics, 103(8):3091–3097, August 1995. Online. 77

- [189] SUNYER, EMMANUEL, PHILIPPE JUND, and RÉMI JULLIEN: *Matrix-controlled channel diffusion of sodium in amorphous silica*. Journal of Physics: Condensed Matter, 15:L432–L437, 2003. Online. 77
- [190] OVIEDO, JAIME and JAVIER FERNÁNDEZ SANZ: *Molecular-dynamics simulations of $(\text{NaO}_2)_x(\text{SiO}_2)_{1-x}$ glasses: Relation between distribution and diffusive behavior of Na atoms*. Physical Review B, 58(14):9047–9053, October 1998. Online. 77
- [191] JUND, PHILIPPE, WALTER KOB, and RÉMI JULLIEN: *Channel diffusion of sodium in a silicate glass*. Physical Review B, 64:134303, September 2001. Online. 77
- [192] JUND, PHILIPPE, EMMANUEAL SUNYER, and RÉMI JULLIEN: *Sodium diffusion in an artificially frozen silica glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352:5188–5191, 2006. Online. 77
- [193] WERT, CHARLES A. and CLARENCE MELVIN ZENER: *Interstitial Atomic Diffusion Coefficients*. Physical Review, 76(8):1169–1175, 1949. Online. 77, 78
- [194] BRADY, JOHN B.: *Diffusion Data for Silicate Minerals, Glasses, and Liquids*. In AHRENS, THOMAS J. (editor): *Mineral Physics and Crystallography - A Handbook*, volume 3 of *Handbook of Physical Constants*, chapter 17, pages 269–290. American Geophysical Union, AGU Reference Shell Online 2 edition, 1995. Online. 78
- [195] ZHABREV, VALENTIN ALEKSANDROVICH and S.I. SVIDOROV: *Ion Diffusion in Oxide Glasses and Melts: I. Bibliography*. Glass Physics and Chemistry, 29(2):140–159, 2003. Online. 78
- [196] WANG, PAUL W., LIPENG ZHANG, YING TAO, and CHENGYU WANG: *Thermal Behavior of Silver in Ion-Exchanged Soda-Lime Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 80(9):2285–2293, February 1997. Online. 80, 90
- [197] WARBURG, EMIL GABRIEL: *Über die Diffusion von Metallen in Glas*. Annalen der Physik, 40:327–334, 1913. Online. 81
- [198] DOREMUS, ROBERT H.: *Exchange and Diffusion of Ions in Glass*. The Journal of Physical Chemistry, 68(8):2212–2218, August 1964. Online. 81, 82
- [199] RUBINSTEIN, ISAAK: *Electro-Diffusion of Ions*, volume 11 of *SIAM Studies in Applied Mathematics*. Society of Industrial and Applied Mathematics, Philadelphia, 1990. 81
- [200] HELFFERICH, FRIEDRICH G. and MILTON S. PLESSET: *Ion Exchange Kinetics. A Nonlinear Diffusion Problem*. The Journal of Chemical Physics, 28(3):418–424, March 1958. Online und Errata. 81, 85
- [201] GARFINKEL, HARMON M.: *Ion-Exchange Equilibria between Glass and Molten Salts*. The Journal of Physical Chemistry, 72(12):4175–4181, 1968. Online. 81, 82, 83, 84
- [202] ROTHMUND, V. und G. KORNFELD: *Der Basenaustausch im Permutit. I. Zeitschrift für allgemeine und anorganische Chemie*, 103(1):129 – 163, Mai 1918. Online. 82
- [203] KARREMAN, GEORGE and GEORGE EISENMAN: *Electrical potentials and ionic fluxes in ion exchangers: I. „n type“ non-ideal systems with zero current*. Bulletin of Mathematical Biology, 24(4):413–427, December 1962. Online. 82

- [204] ARAUJO, ROGER J., S. LIKITVANICHKUL, Y. THIBAUT, and D.C. ALLAN: *Ion Exchange equilibria between glass and molten salts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 318:262–267, 2003. Online. 82, 83
- [205] ARAUJO, ROGER: *Thermodynamics of ion exchange*. Journal of Non-Crystalline Solids, 349:230–233, 2004. Online. 83
- [206] FICK, ADOLF: *Ueber Diffusion*. Annalen der Physik und Chemie, 94:59–87, 1855. Online. 84, 88
- [207] KARDAR, MEHRAN, GIORGIO PARISI, and YI-CHENG ZHANG: *Dynamic Scaling of Growing Interfaces*. Physical Review Letters, 56(9):889–892, March 1986. Online. 85
- [208] BARABÁSI, ALBERT-LÁSZLÓ and HARRY EUGENE STANLEY: *Fractal Concepts in Surface Growth*. Cambridge University Press, The Pitt Building, Trumpington Street, Cambridge, CB2 1RP, 1995. 85
- [209] CARSLAW, HARATIO SCOTT and JOHN CONRAD JAEGER: *Conduction of Heat in Solids*. Oxford at the Clarendon Press, Oxford University Press, Amen House, London E.C.4, 2. edition, 1959. Neuauflage 1986. 86, 95, 105
- [210] DAY, DELBERT E.: *Mixed alkali glasses — Their properties and uses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 21(3):343–372, August 1976. Online. 86
- [211] BUNDE, ARMIN, MALCOLM D. INGRAM, PHILIPP MAASS, and KIA L. NGAI: *Mixed alkali effects in ionic conductors: a new model and computer simulations*. Journal of Non-Crystalline Solids, 131-133(2):1109–1112, June 1991. Online. 86
- [212] MAASS, PHILIPP and ROBBY PEIBST: *Ion diffusion and mechanical losses in mixed alkali glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352:5178–5187, 2006. Online. 86
- [213] MAASS, PHILIPP, MARTIN MEYER, ARMIN BUNDE, and WOLFGANG DIETRICH: *Microscopic Explanation of the Non-Arrhenius Conductivity in Glassy Fast Ionic Conductors*. Physical Review Letters, 77(8):1528–1531, August 1996. Online. 86
- [214] SCHULZ, MICHAEL and BEATRIX MERCEDES SCHULZ: *Disorder induced anomalous behavior: Cation conductivity of glasses and amorphous solids*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352:5224–5227, 2006. Online. 86
- [215] INMAN, JASON M., SUSAN N. HOUE-WALTER, B.L. MCLNTYRE, Z.M. LIAO, R.S. PARKER, and V. SIMMONS: *Chemical structure and the mixed mobile ion effect in silver-for-sodium ion exchange in silicate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 194(1):85–92, January 1996. Online. 86, 87
- [216] PEIBST, ROBBY: *Theorie anormaler Diffusions- und innerer Reibungsprozesse beim Mischalkaliefekt in Gläsern*. Diplomarbeit, Technische Universität Ilmenau, Ilmenau, Juli 2005. Online. 86
- [217] VESSAL, B., G. NEVILLE GREAVES, P. T. MARTEN, A. V. CHADWICK, R. MOLE, and SUSAN HOUE-WALTER: *Cation microsegregation and ionic mobility in mixed alkali glasses*. Nature, 356(6369):504–506, April 1992. Online. 86

- [218] BOLTZMANN, LUDWIG: *Zur Integration der Diffusionsgleichung bei variablen Diffusionskoeffizienten*. Annalen der Physik und Chemie, 53:959–964, 1894. 87
- [219] MATANO, CHUJIRO: *The relation between the diffusion coefficients and concentrations of solid metals (the nickel-copper system)*. Japanese Journal of Physics, 8(3):109–113, 1933. 87
- [220] CRANK, JOHN: *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Great Clarendon Street, Oxford OX2 6DP, 2. edition, 1975. 87, 95
- [221] INMAN, JASON M., J.L. BENTLEY, and SUSAN N. HOUDE-WALTER: *Modeling ion-exchanged glass photonics: the modified quasi-chemical diffusion coefficient*. Journal of Non-Crystalline Solids, 191(1):209–215, November 1995. Online. 87
- [222] MESSERSCHMIDT, BERNHARD, B. L. MCINTYRE, and SUSAN N. HOUDE-WALTER: *Desired concentration-dependent ion exchange for micro-optic lenses*. Applied Optics, 35(28):5670–5676, October 1996. Online. 87
- [223] MESSERSCHMIDT, BERNHARD, B.L. MCLNTYRE, SUSAN N. HOUDE-WALTER, RICHARD R. ANDRE, and C.H. HSIEB: *Temperature dependence of silver-sodium interdiffusion in micro-optic glasses*. Optical Materials, 7(4):165–171, May 1997. Online. 87
- [224] GERLACH, SANDRA, OLAF CLAUSSEN, and CHRISTIAN RÜSSEL: *A voltammetric study on the thermodynamics of the Fe^{3+}/Fe^{2+} -equilibrium in alkali–lime–alumosilicate melts*. Journal of Non-Crystalline Solids, 248(1):92–98, June 1999. Online. 90
- [225] CLAUSSEN, OLAF and CHRISTIAN RÜSSEL: *A voltammetric study of the Ag^+/Ag^0 -equilibrium in soda-alumina-silicate melts*. Journal of Molecular Liquids, 83(1-3):295–302, December 1999. Online. 90
- [226] MYSEN, BJØRN O., DAVID VIRGO, ELSE-RAGNHILD NEUMANN, and FRIEDRICH A. SEIFERT: *Redox equilibria and structural states of ferric and ferrous iron in melts in the system $CaO - MgO - Al_2O_3 - SiO_2 - Fe - O$: relationships between redox equilibria, melt structure and liquidus phase equilibria*. American Mineralogist, 70(1-2):317–331, 1985. Online. 90
- [227] DYAR, MELINDA DARBY: *A review of Mössbauer data on inorganic glasses: the effects of composition on iron valency and coordination*. American Mineralogist, 70(1-2):304–316, 1985. Online. 90
- [228] KAGANOVSKII, YURY, ANDREY A. LIPOVSKII, MICHAEL ROSENBLUH, and V. ZHURIKHINA: *Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: The model*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353:2263–2271, 2007. Online. 90
- [229] BELOSTOTSKY, VLADIMIR: *Ion-exchange processes in silicate glasses: the role of oxygen*. Journal of Non-Crystalline Solids, 238:171–174, 1998. Online. 90
- [230] CHAIKIN, PAUL M. and TOM C. LUBENSKY: *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, 2000. 110

- [231] HESS, SIEGFRIED: *Einfache Flüssigkeiten*. In: RAITH, WILHELM (Herausgeber): *Vielteilchen-Systeme*, Band 5 der Reihe *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Kapitel 3. Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1992. 110
- [232] LUGER, PETER: *Kristallstrukturen*. In: RAITH, WILHELM (Herausgeber): *Festkörper*, Band 6 der Reihe *Lehrbuch der Experimentalphysik*, Kapitel 2. Walter de Gruyter, Berlin - New York, 1992. 110
- [233] KOPITZKI, KONRAD: *Einführung in die Festkörperphysik*. Teubner Taschenbücher Physik. B. G. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1989. 110
- [234] WILMER, DIRK: *Transportmechanismen in kristallinen schnellen Ionenleitern*. Habilitationsschrift an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster, Januar 2000. 110
- [235] HOVE, LÉON VAN: *Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles*. *Physical Review*, 95(1):249–262, July 1954. Online. 110
- [236] BEERENDS, RENÉ J., H.G. TER MORSCHE, J.C. VAN DEN BERG, and E.M. VAN DE VRIE: *Fourier and Laplace Transform*. Cambridge University Press, The Edinburgh Building, Cambridge CB2 2RU, UK, 2003. 111
- [237] WIENER, NORBERT and RAYMOND EDWARD ALAN CHRISTOPHER PALEY: *Fourier Transforms in the Complex Domain*, volume 19 of *Colloquium Publications*. American Mathematical Society, New York, NY, 1934. Online Ausschnitte. 111

Veröffentlichungen

1. Steffen Trimper, Knud Zabrocki und Michael Schulz,
Evolution model with a cumulative feedback coupling,
Physical Review E **65**, 056106, 2002,
DOI: 10.1103/PhysRevE.65.056106
2. Steffen Trimper, Knud Zabrocki und Michael Schulz,
Memory driven Ginzburg-Landau model,
Physical Review E **66**, 026114, 2002,
DOI: 10.1103/PhysRevE.66.026114
3. Steffen Trimper und Knud Zabrocki,
Delay-controlled reactions,
Physics Letters A **321**, 205-215, 2003,
DOI: 10.1016/j.physleta.2003.12.045, arXiv: cond-mat/0303067v1
4. Steffen Trimper und Knud Zabrocki,
Memory driven pattern formation,
Physics Letters A **321**, 423-431, 2004
DOI: 10.1016/j.physleta.2004.09.018, arXiv: cond-mat/0406269
5. Steffen Trimper und Knud Zabrocki:
Feedback Coupling and Chemical Reactions,
in Michio Tokuyama und Irwin Oppenheim (Editoren):
Third International Symposium on Slow Dynamics in Complex Systems,
Band 708 der *AIP Conference Proceedings*, S. 410-413, Sendai, Japan 2004
DOI: 10.1063/1.1764187
6. Steffen Trimper, Knud Zabrocki und Michael Schulz,
Memory-controlled diffusion,
Physical Review E **70**, 056133, 2004,
DOI: 10.1103/PhysRevE.70.056133, arXiv: cond-mat/0403554
7. Steffen Trimper und Knud Zabrocki:
Memory in diffusive systems,
in Derek Abbott, Sergey M. Bezrukov, Andras Der und Angel Sanchez (Edit.):
Fluctuations and Noise in Biological, Biophysical, and Biomedical Systems II,
Band 5467 der *Proceedings of SPIE*, Gran Canaria, Spanien 2004,
DOI: 10.1117/12.546351
8. Julia M. Wesselinowa, Steffen Trimper und Knud Zabrocki,
Impact of layer defects in ferroelectric thin films,
Journal of Physics: Condensed Matter, **17** (29), 4687-4699, 2006
DOI: 10.1088/0953-8984/17/29/010, arXiv: cond-mat/0508287

9. Julia M. Wesselinowa, Thomas Michael, Steffen Trimper und Knud Zabrocki,
Influence of layer defects on the damping in ferroelectric thin films,
Physics Letters A **348** (3-6), 397-404, 2006
DOI: 10.1016/j.physleta.2005.08.044, arXiv: cond-mat/0411099
10. Knud Zabrocki, Svetlana Tatur, Steffen Trimper und Reinhard Mahnke,
Relationship between a Non-Markovian process and Fokker-Planck Equation,
Physics Letters A **359** (5), 349-356, 2006
DOI: 10.1016/j.physleta.2006.06.063, arXiv: cond-mat/0603252
11. Michael Schulz, Steffen Trimper und Knud Zabrocki,
Spatiotemporal memory in a diffusion-reaction system,
Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical **40** (13), 3369-3378, 2007,
DOI: 10.1088/1751-8113/40/13/005, arXiv: cond-mat/0609724
12. Knud Zabrocki, Svetlana Tatur, Steffen Trimper und Reinhard Mahnke:
Relationship Between Non-Markovian- and Drift-Fokker-Planck Equation,
in A. Schadschneider, T. Pöschel, R. Kühne, M. Schreckenberg
und D. E. Wolf (Editoren):
Traffic and Granular Flow'05,
Springer-Verlag Berlin, Teil V, 2007,
DOI: http://dx.doi.org/10.1007/978-3-540-47641-2_60
13. Knud Zabrocki, Steffen Trimper und Michael Schulz,
Retardation effects in a finite diffusion-reaction system,
eingereicht beim International Journal of Physics, 2007

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, herzlich danken:

Der größte Dank gebührt dabei meinem Doktorvater und Betreuer, Herrn Prof. Dr. Steffen Trimper. Durch seine vielfältige, engagierte Unterstützung hat er einen maßgeblichen Anteil am Gelingen dieser Arbeit. Hervorzuheben sei die große Freiheit, die er mir bei der Bearbeitung des Themas ließ, während er immer ein offenes Ohr für Probleme hatte und auch keine Zeit und Mühen scheute, mich in Phasen des Leerlaufs immer wieder zu ermuntern und neue Anregungen zu geben.

Herrn Dr. Klaus-Dieter Schicke möchte ich für die stete Diskussionsbereitschaft, für die Anregungen und die breit gefächerten, zur Verfügung gestellten experimentellen Daten im Zusammenhang mit der Silbernanopartikelbildung danken.

Herrn Prof. Dr. Dr. Gunnar Berg, Herrn Dr. Klaus-Jürgen Berg und Herrn Doz. Dr. Manfred Dubiel bin ich für das Heranführen an das Thema der Partikelbildung in Gläsern und den Gedankenaustausch diesbezüglich dankbar.

Herrn Prof. Dr. Michael Schulz danke ich für die anregende Zusammenarbeit im Zusammenhang mit den Rückkopplungsmodellen, in deren Resultat mehrere gemeinsame Veröffentlichungen entstanden.

Für die Unterstützung in programmiertechnischen Fragen danke ich Herrn Marian Brandau, Herrn Dr. Christian Panse, Herrn Dr. Markus Däne, Frau Dr. Beatrix M. Schulz und Herrn Peter Bose.

Den Korrekturen dieser Arbeit, meinen Bürokollegen, Herrn Marian Brandau, Herrn Thomas Michael und Herrn Michael Strauch bin ich zu Dank verpflichtet. Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Erwin Fütterer für das schnelle, kurzfristige und sorgfältige Korrekturlesen aussprechen.

Allen Kollegen der Fachgruppe Theorie danke ich für das sehr angenehme Arbeitsklima und für alle geleisteten Beiträge, die hier noch unerwähnt geblieben sind.

Schließen möchte ich mit einem Dank an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die mir im Rahmen des SFB 418, die Anfertigung dieser Arbeit ermöglicht hat.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel zur Erstellung meiner Dissertation verwendet habe. Den benutzten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

Knud Zabrocki

Halle (Saale), den 14. Januar 2008

Lebenslauf

Name: Knud Zabrocki

Geburtsdatum: 12.02.1977

Geburtsort: Blankenburg (Harz)

Familienstand: ledig

Ausbildung:

1982 bis 1991 Polytechnische Oberschule „Geschwister Scholl“, Thale (Harz)

1991 bis 1995 Europagymnasium „Richard von Weizsäcker“, Thale (Harz)

Juni 1995 Abschluss: Abitur

1996 bis 2001 Physikstudium, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg,
Fachbereich Physik

Diplom *Rückkopplung in dynamischen Evolutionsmodellen*

seit 2001 wissenschaftlicher Mitarbeiter im SFB 418,
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg