

- [124c] J. Sobczak, J. J. Ziolkowski, J. Mol. Catal. 3, 165 (1977/78).
 [124d] G. L. Linden, M. F. Farona, J. Catal. 48, 284 (1977).
 [125] S. N. Massie, US-Pat. 3810849 (1972), Universal Oil Products; Chem. Abstr. 81, 54839w (1974).
 [126a] G. G. Allan, A. N. Neogie, J. Phys. Chem. 73, 2093 (1969).
 [126b] G. G. Allan, A. N. Neogie, J. Catal. 19, 256 (1970).
 [127a] N. A. Filippov, V. O. Reikhsfel'd, T. N. Zaslavskaya, G. A. Kuz'mina, Zh. Obshch. Khim. 47, 1374 (1977).
 [127b] V. O. Reikhsfel'd, N. A. Filippov, T. N. Zaslavskaya, G. A. Kuz'mina, Zh. Obshch. Khim. 47, 1488 (1977).
 [127c] V. O. Reikhsfel'd, N. A. Filippov, A. V. Nikitin, Zh. Obshch. Khim. 47, 959 (1977).
 [128] H. P. Angstadt, US-Pat. 4034047 (1977), Suntech. Inc.; Chem. Abstr. 87, 134594b (1977).
 [129a] H. V. Holler, DOS 2445366 (1975), Shell International Research; Chem. Abstr. 83, 28812d (1975).
 [129b] H. Arai, M. Yashiro, J. Mol. Catal. 3, 427 (1977/78).
 [130a] P. L. Ragg, DOS 1937232 (1970), Imperial Chemical Industries; Chem. Abstr. 72, 796312 (1970).
 [130b] C. Carlini, G. Braca, F. Ciardelli, G. Sbrana, J. Mol. Catal. 2, 379 (1977).
 [131a] E. Tsuchida, H. Nishide, Adv. Polym. Sci. 24 (Mol. Prop.), 1 (1977).
 [131b] E. M. Cernia, M. Graziani, J. Appl. Polym. Sci. 18, 2741 (1974).
 [132] W. O. Haag, D. D. Whitehurst, 2nd North Am. Meet. Cat. Soc. 1971; vgl. [11], dort S. 2733.
 [133] A. L. Robinson, Science 194, 1151 (1976).
 [134] Y. Dror, J. Manassen, J. Mol. Catal. 2, 219 (1977).
 [135] E. Bayer, V. Schurig, Angew. Chem. 87, 484 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 493 (1975).
 [136a] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, T. E. Lester, S. McKenzie, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Catal. 43, 331 (1976).
 [136b] L. Horner, F. Schumacher, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 633.
 [136c] M. Bartholin, J. Conan, A. Guyot, J. Mol. Catal. 2, 307 (1977).
 [137] R. H. Grubbs, S.-C. H. Su, J. Organomet. Chem. 122, 151 (1976).
 [138] J. P. Collman, Acc. Chem. Res. 1, 137 (1968).
 [139a] I. Dietzmann, D. Tomanova, J. Hetflejš, Collect. Czech. Chem. Commun. 39, 123 (1974).
 [139b] Z. Michalska, J. Mol. Catal. 3, 125 (1977/78).
 [140] K. G. Allum, R. D. Hancock, I. V. Howell, R. C. Pitkethly, P. J. Robinson, J. Organomet. Chem. 87, 189 (1975).
 [141a] C. U. Pittman, Jr., R. L. Smith, R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc. 97, 1742 (1975).
 [141b] C. U. Pittman, Jr., R. M. Hanes, J. Am. Chem. Soc. 98, 5402 (1976).
 [142a] A. R. Sanger, L. R. Schallig, J. Mol. Catal. 3, 101 (1977/78).
 [142b] H. Arai, J. Catal. 51, 135 (1978).
 [143a] M. S. Scurrrell, Platinum Met. Rev. 21, 92 (1977).
 [143b] K. M. Webber, B. C. Gates, W. Drenth, J. Mol. Catal. 3, 1 (1977/78).
 [144] G. Braca, G. Sbrana, C. Carlini, F. Ciardelli in B. Delmon, G. James: Catal., Proc. Int. Symp. 1974, S. 307. Elsevier, Amsterdam 1975.
 [145a] N. Kawata, T. Mizoki, A. Ozaki, J. Mol. Catal. 1, 275 (1975/76).
 [145b] G. O. Evans, C. U. Pittman, Jr., R. McMillan, R. T. Beach, R. Jones, J. Organomet. Chem. 67, 295 (1974).
 [145c] K. Kaneda, M. Terasawa, T. Iminaka, S. Teranishi, Tetrahedron Lett. 1977, 2957.
 [146a] C. U. Pittman, Jr., S. K. Wu, S. E. Jacobson, J. Catal. 44, 87 (1976).
 [146b] C. U. Pittman, Jr., S. E. Jacobson, J. Mol. Catal. 3, 293 (1977/78).
 [147] R. H. Grubbs, L. C. Kroll, E. M. Sweet, J. Macromol. Chem., Polym. Chem. Ed. A7, 1047 (1973).
 [148] W. D. Bonds, Jr., C. H. Brubaker, Jr., E. S. Chandrasekaran, C. Gibbons, R. H. Grubbs, L. C. Kroll, J. Am. Chem. Soc. 97, 2128 (1975).
 [149] E. S. Chandrasekaran, R. H. Grubbs, C. H. Brubaker, Jr., J. Organomet. Chem. 120, 49 (1976).
 [150] W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang, H. B. Kagan, J. Am. Chem. Soc. 95, 8295 (1973).
 [151a] N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bartelo, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 98, 5400 (1976); 100, 264 (1978).
 [151b] T. Masuda, J. K. Stille, J. Am. Chem. Soc. 100, 268 (1978).
 [152] G. Strukul, P. D'Olimpio, M. Bonivento, F. Pinna, J. Mol. Catal. 2, 179 (1977).
 [153] C. U. Pittman, Jr., R. H. Hanes, Ann. N. Y. Acad. Sci. 239, 76 (1974).
 [154] C. U. Pittman, Jr., L. R. Smith, J. Am. Chem. Soc. 97, 1749 (1975).

Zeit, Struktur und Fluktuationen (Nobel-Vortrag)**

Von Ilya Prigogine[*]

Wir haben uns mit den grundsätzlichen Problemen einer thermodynamischen Konzeption befaßt, die sich aus den mikroskopischen und makroskopischen Aspekten des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik ergeben. Es wird gezeigt, daß Nichtgleichgewicht eine Quelle für Ordnung werden kann und daß irreversible Prozesse zu einer neuen Art von dynamischen Zuständen der Materie führen können, den „dissipativen Strukturen“. Die thermodynamische Theorie solcher Strukturen wird skizziert. Eine mikroskopische Definition der irreversiblen Prozesse wird vorgestellt, und es wird eine Transformationstheorie entwickelt, die es uns ermöglicht, nicht-unitäre Bewegungsgleichungen einzuführen, welche explizit Irreversibilität und Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht erkennen lassen. Die Arbeiten der Brüsseler Gruppe auf diesem Gebiet sollen hier in einer Übersicht zusammengefaßt werden. Wir glauben, daß wir erst am Anfang einer neuen Entwicklung der theoretischen Chemie und Physik stehen, in der thermodynamische Konzeptionen eine immer größere Rolle spielen werden.

1. Einführung

In Physik und Chemie steht das Zeitproblem in enger Beziehung zur Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermo-

dynamik. So könnte der Titel dieses Vortrages auch anders lauten: „Die makroskopischen und mikroskopischen Aspekte des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik“.

Es ist eine bemerkenswerte Tatsache, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik in der Geschichte der Naturwissenschaft eine grundlegende Rolle weit jenseits seines ursprünglichen Geltungsbereiches gespielt hat. Es genügt, Boltzmanns Arbeit über die kinetische Theorie, Plancks Entdeckung der Quantentheorie oder Einsteins Theorie der spontanen Emission zu erwähnen, die alle auf dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik basieren.

Es ist die Hauptthese dieses Vortrages, daß wir erst am Anfang einer neuen Entwicklung der theoretischen Chemie

[*] Prof. Dr. I. Prigogine
 Université Libre de Bruxelles, Faculté des Sciences
 Brüssel (Belgien)

und

Center of Statistical Mechanics and Thermodynamics
 The University of Texas at Austin
 Austin, Texas (USA)

[**] Copyright © The Nobel Foundation 1978. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

und Physik stehen, in der thermodynamische Konzeptionen eine noch wichtigere Rolle spielen werden als zuvor. Wegen der Komplexität des Gegenstandes werden wir uns hier hauptsächlich auf konzeptionelle Probleme beschränken. Diese Probleme haben sowohl makroskopische als auch mikroskopische Aspekte. So ist zum Beispiel aus makroskopischer Sicht der Begriff der Gleichgewichtsstrukturen, etwa der Kristalle, durch die klassische Thermodynamik größtenteils geklärt.

Das thermodynamische Gleichgewicht kann durch das Minimum der Helmholtzschen freien Energie beschrieben werden, die gewöhnlich durch

$$F = E - TS \quad (1.1)$$

definiert wird. Haben die meisten Formen von „Organisation“ in unserer Umgebung diese Beschaffenheit? Es genügt schon eine solche Frage um einzusehen, daß die Antwort negativ ist. In einer Stadt, in einem lebenden System, haben wir offenbar eine ganz andere Art von funktioneller Ordnung. Um für diese Art von Struktur eine thermodynamische Theorie zu bekommen, müssen wir zeigen, daß Nichtgleichgewicht eine *Quelle für Ordnung* sein kann. Irreversible Prozesse können zu einer neuen Art von dynamischen Zuständen der Materie führen, die ich „dissipative Strukturen“ genannt habe. Die Abschnitte 2–4 sind der thermodynamischen Theorie solcher Strukturen gewidmet.

Chemie und Biologie haben heutzutage ein spezielles Interesse an diesen Strukturen. Sie offenbaren einen einheitlichen, übermolekularen Charakter, der seinerseits zu neuen, recht spektakulären Erscheinungen führt, beispielsweise in biochemischen Zyklen mit oszillierenden Enzymen.

Wie entstehen solche einheitliche (kohärente) Strukturen als Ergebnis reaktionsfähiger Zusammenstöße? Diese Frage wird in Abschnitt 5 kurz diskutiert. Wir betonen, daß die herkömmliche chemische Kinetik einer Molekularfeldtheorie wie etwa der van der Waals'schen Theorie der Zustandsgleichung oder der Weiß'schen Theorie des Ferromagnetismus entspricht. Genau wie in diesen Fällen versagt die Molekularfeldtheorie in Instabilitätsnähe, wo die neuen dissipativen Strukturen entstehen. Hier spielen (wie in der Gleichgewichtstheorie) statistische Schwankungen (Fluktuationen) eine wesentliche Rolle.

In den beiden letzten Abschnitten wenden wir uns mikroskopischen Aspekten zu. Wir fassen die neueren Arbeiten unserer Gruppe auf diesem Gebiet kurz zusammen. Diese Arbeiten führen zu einer mikroskopischen Definition der irreversiblen Prozesse. Das wird allerdings nur durch eine Transformationstheorie möglich, die die Einführung neuer nichtunitärer Bewegungsgleichungen gestattet, welche explizit Irreversibilität und Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht zeigen.

Die Einbeziehung thermodynamischer Elemente führt zu einer Neuformulierung sowohl der klassischen als auch der Quantenmechanik. Das überrascht außerordentlich. Seit der Jahrhundertwende waren wir darauf gefaßt, neue theoretische Strukturen in der Mikrowelt der Elementarteilchen oder in der Makrowelt kosmischer Dimensionen zu finden. Nunmehr sehen wir, daß sogar für Erscheinungen in unserem Größenbereich die Einbeziehung thermodynamischer Elemente zu neuen theoretischen Strukturen führt. Das ist der Preis, den wir für eine Formulierung von theoretischen Methoden zahlen müssen, in denen die Zeit in ihrer vollen Bedeutung erscheint,

in denen sie mit Irreversibilität oder sogar mit „Geschichte“ verknüpft ist und nicht nur als geometrischer Parameter mit der Bewegung verbunden auftritt.

2. Entropieerzeugung

Die grundlegende Unterscheidung von „reversiblen“ und „irreversiblen“ Prozessen ist das Kernstück des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik^[1]. Das führt schließlich zur Einführung der Entropie S und zur Formulierung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die klassische Formulierung nach *Clausius* bezieht sich auf isolierte Systeme, die weder Energie noch Materie mit der Außenwelt austauschen. Der zweite Hauptsatz stellt dann lediglich die Existenz einer Funktion, der Entropie S , fest, die solange monoton ansteigt, bis sie im thermodynamischen Gleichgewichtszustand ihr Maximum erreicht

$$\frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (2.1)$$

Diese Formulierung läßt sich leicht auf Systeme ausdehnen, die Energie und Materie mit der Außenwelt austauschen (siehe Abb. 2.1).

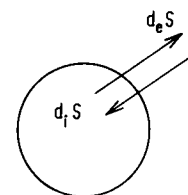


Abb. 2.1. Der Entropieaustausch zwischen außen und innen.

Bei der Entropieänderung dS müssen wir dann zwei Terme unterscheiden: der erste, $d_e S$, ist die Entropieüberführung durch die Systemgrenzen, und der zweite, $d_i S$, ist die innerhalb des Systems erzeugte Entropie. Der zweite Hauptsatz setzt dann voraus, daß die Entropieerzeugung innerhalb des Systems positiv (oder Null) ist

$$d_i S \geq 0 \quad (2.2)$$

Hier ist grundsätzlich zwischen „reversiblen Prozessen“ und „irreversiblen Prozessen“ zu unterscheiden. Nur irreversible Prozesse tragen zur Entropieerzeugung bei. Der zweite Hauptsatz drückt klar den Tatbestand aus, daß irreversible Prozesse eine Richtung der Zeit einführen. Die positive Zeitrichtung ist mit dem Anstieg der Entropie verbunden. Wir wollen die deutliche und sehr spezifische Art hervorheben, in der die Richtung der Zeit im zweiten Hauptsatz erkennbar wird. Entsprechend seiner Formulierung führt er zur Existenz einer Funktion mit recht spezifischen Eigenschaften, etwa der, daß sie für ein isoliertes System im Verlauf der Zeit nur zunehmen kann. Solche Funktionen spielen eine große Rolle in der modernen Stabilitätstheorie, die durch das klassische Werk von *Ljapunow* begonnen wurde. Aus diesem Grund werden sie *Ljapunow-Funktionen* (oder -Funktionale) genannt.

Die Entropie S ist eine *Ljapunow-Funktion* für isolierte Systeme. Wie in allen Lehrbüchern gezeigt wird, sind die thermodynamischen Potentiale wie die Helmholtzsche oder Gibbs'sche freie Energie auch *Ljapunow-Funktionen* für ande-

re „Grenzbedingungen“ (wie etwa aufgeprägte Werte der Temperatur oder des Volumens).

In all diesen Fällen bewegt sich das System zu einem Gleichgewichtszustand, der durch die Existenz eines thermodynamischen Potentials charakterisiert ist. Dieser Gleichgewichtszustand hat eine „Anziehungskraft“ für Nichtgleichgewichtszustände. Dies ist ein wichtiger, von Planck mit Recht betonter Aspekt^[1].

Jedoch existieren die thermodynamischen Potentiale nur für Ausnahmesituationen. Die Ungleichung (2.2), die kein totales Differential einer Funktion enthält, ermöglicht es im allgemeinen nicht, eine Ljapunow-Funktion zu definieren. Bevor wir auf diese Frage zurückkommen, möchten wir hervorheben, daß der zweite Hauptsatz der Thermodynamik 150 Jahre nach seiner Formulierung immer noch eher ein Programm als eine wohldefinierte Theorie im üblichen Sinne ist, da (außer dem Vorzeichen) nichts Präzises über die Entropieerzeugung ausgesagt wird. Sogar der Gültigkeitsbereich dieser Ungleichung blieb unbestimmt. Das ist einer der Hauptgründe, weshalb die Anwendungen der Thermodynamik im wesentlichen auf das Gleichgewicht beschränkt geblieben sind.

Um die Thermodynamik auf Nichtgleichgewichtsprozesse auszudehnen, benötigen wir einen expliziten Ausdruck für die Entropieerzeugung. Einen Fortschritt in dieser Hinsicht brachte die Annahme, daß die Entropie auch außerhalb des Gleichgewichts von denselben Variablen wie im Gleichgewicht abhängt. Das ist die Annahme des „lokalen“ Gleichgewichts^[2]. Sobald wir diese Annahme gelten lassen, erhalten wir für P , die Entropieerzeugung pro Zeiteinheit,

$$P = \frac{d_i S}{dt} = \sum_p J_p X_p \geq 0 \quad (2.3)$$

wobei die J_p die Flüsse der verschiedenen irreversiblen Prozesse sind (chemische Reaktionen, Wärmestrom, Diffusion ...), und die X_p die entsprechenden verallgemeinerten Kräfte (Affinitäten, Temperaturgradienten, Gradienten der chemischen Potentiale ...). Dies ist die grundlegende Formel der makroskopischen Thermodynamik irreversibler Prozesse.

Es sei betont, daß wir zur Ableitung des expliziten Ausdrucks (2.3) für die Entropieerzeugung Hilfsannahmen benutzt haben. Diese Formel kann nur für eine gewisse Nähe des Gleichgewichts aufgestellt werden (siehe ^[3]). Diese Nachbarschaft definiert das Gebiet des „lokalen“ Gleichgewichts, welches wir in Abschnitt 7 vom Standpunkt der statistischen Mechanik diskutieren werden.

Im thermodynamischen Gleichgewicht haben wir gleichzeitig für *alle* irreversiblen Prozesse

$$J_p = 0 \text{ und } X_p = 0 \quad (2.4)$$

Es ist deshalb – wenigstens in Gleichgewichtsnähe – ganz natürlich, lineare homogene Beziehungen zwischen den Flüssen und den Kräften anzunehmen. Eine solche Darstellung schließt automatisch empirische Gesetze wie das Fouriersche Gesetz ein, welches besagt, daß der Wärmestrom proportional dem Temperaturgradienten ist, oder das Ficksche Gesetz der Diffusion, welches aussagt, daß der Diffusionsstrom proportional dem Konzentrationsgradienten ist. Auf diese Weise erhalten wir die lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse, die durch die Beziehungen

$$J_p = \sum_{p'} L_{pp'} X_{p'} \quad (2.5)$$

charakterisiert ist^[4].

Die lineare Thermodynamik irreversibler Prozesse wird von zwei wichtigen Ergebnissen beherrscht. Das erste wird durch die Onsagerschen Reziprozitätsbeziehungen ausgedrückt^[5], welche besagen, daß

$$L_{pp'} = L_{p'p} \quad (2.6)$$

Wenn der dem irreversiblen Prozeß p entsprechende Fluß J_p von der Kraft $X_{p'}$ des irreversiblen Prozesses p' abhängig ist, dann ist auch der Fluß $J_{p'}$ von der Kraft X_p abhängig, und zwar beide vermöge *desselben* Koeffizienten.

Die Bedeutung der Onsagerschen Beziehungen beruht auf deren Allgemeingültigkeit. Sie sind vielen experimentellen Prüfungen unterworfen worden. Ihre Gültigkeit hat erstmals gezeigt, daß die Thermodynamik des Nichtgleichgewichts genau wie die des Gleichgewichts zu allgemeinen Ergebnissen kommt, die von allen spezifischen molekularen Modellen unabhängig sind. Die Entdeckung der Reziprozitätsbeziehungen war in der Tat ein Wendepunkt in der Geschichte der Thermodynamik.

Ein zweites interessantes Theorem, das in Gleichgewichtsnähe gilt, ist die Theorie der minimalen Entropieerzeugung^[6]. Es besagt, daß für stationäre Zustände („steady states“), die sich in hinreichender Gleichgewichtsnähe befinden, die Entropieerzeugung ihren minimalen Wert annimmt. Zeitabhängige Zustände (die denselben Randbedingungen entsprechen) bewirken eine höhere Entropieerzeugung. Es muß betont werden, daß das Theorem der minimalen Entropieerzeugung sogar stärker einschränkende Bedingungen verlangt als die linearen Beziehungen (2.5). Das Theorem gilt im Rahmen einer „exakt“ linearen Theorie, in der die Abweichungen vom Gleichgewicht so klein sind, daß die phänomenologischen Koeffizienten $L_{pp'}$ als Konstanten behandelt werden können.

Das Theorem der minimalen Entropieerzeugung bringt eine Art „Trägheits“-Eigenschaft des Nichtgleichgewichtssystems zum Ausdruck. Wenn die gegebenen Randbedingungen das System daran hindern, das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen (was verschwindende Entropieerzeugung bedeutet), geht das System in den Zustand der „geringsten Dissipation“ über.

Es war seit der Formulierung dieses Theorems klar, daß diese Eigenschaft nur in der Nachbarschaft des Gleichgewichts streng gültig ist. Viele Jahre lang wurden große Anstrengungen unternommen, um dieses Theorem für Situationen zu verallgemeinern, die weiter vom Gleichgewicht entfernt sind. Es war eine große Überraschung, als schließlich gezeigt wurde, daß das thermodynamische Verhalten in großer Entfernung vom Gleichgewicht ganz anders, ja sogar entgegengesetzt sein konnte, als nach dem Theorem der minimalen Entropieerzeugung zu erwarten gewesen wäre.

Bemerkenswert ist, daß diese neue Verhaltensweise schon bei typischen Situationen auftritt, wie sie in der klassischen Hydrodynamik untersucht werden. Das Beispiel, das unter diesem Gesichtspunkt zuerst analysiert wurde, ist die sogenannte „Bénard-Instabilität“. Man betrachte eine horizontale Flüssigkeitsschicht zwischen zwei unendlichen parallelen Ebenen in einem konstanten Gravitationsfeld; die untere Begrenzung möge auf der Temperatur T_1 und die obere Begren-

zung auf der Temperatur T_2 gehalten werden, wobei $T_1 > T_2$ sei. Bei einem hinreichend hohen Wert des „entgegengesetzten“ Gradienten $(T_1 - T_2)/(T_1 + T_2)$ wird der Ruhezustand instabil, und es tritt Konvektion auf. Die Entropieerzeugung nimmt dann zu, weil die Konvektion eine neue Möglichkeit für den Wärmetransport bietet. Ferner ist der Strömungszustand, der jenseits der Instabilität auftritt, im Vergleich zum Ruhezustand ein geordneter Zustand. Um die Strömungsfiguren zustandezubringen, muß sich eine wirklich große Zahl von Molekülen über makroskopische Zeitspannen in kohärenter Form bewegen.

Wir haben damit ein gutes Beispiel für die Tatsache, daß Nichtgleichgewicht eine Quelle für Ordnung sein kann. In den Abschnitten 3 und 4 werden wir sehen, daß diese Situation nicht auf hydrodynamische Sachverhalte beschränkt ist, sondern auch in chemischen Systemen auftritt, sofern den kinetischen Gesetzen wohldefinierte Bedingungen auferlegt werden.

Interessant ist es zu erwähnen, daß das durch die kanonischen Gleichungen ausgedrückte Boltzmannsche Ordnungsprinzip dem Auftreten der Bénard-Konvektion eine Wahrscheinlichkeit nahe Null zuschreibt. Immer wenn weit entfernt vom Gleichgewicht neue kohärente Zustände auftreten, versagt die Wahrscheinlichkeitsvorstellung, die bloß auf dem Abzählen der statistischen Möglichkeiten beruht. Wir können uns im Fall der Bénard-Konvektion vorstellen, daß es immer kleine Konvektionsströme gibt, die Fluktuationen um den Durchschnittszustand sind; allerdings werden diese statistischen Schwankungen unterhalb eines bestimmten kritischen Wertes des Temperaturgradienten gedämpft und verschwinden. Oberhalb eines kritischen Wertes werden jedoch manche Fluktuationen verstärkt und verursachen einen makroskopischen Strom. Es entsteht eine neue übermolekulare Ordnung, die im Grunde einer gewaltigen Fluktuation entspricht, welche durch den Energieaustausch mit der Außenwelt stabilisiert wird. Das ist die charakteristische Ordnung, wenn „dissipative Strukturen“ auftreten.

Bevor wir die Möglichkeit der dissipativen Strukturen weiter diskutieren, wollen wir einen kurzen Überblick über einige Aspekte der thermodynamischen Stabilitätstheorie in bezug auf die Theorie der Ljapunow-Funktionen geben.

3. Thermodynamische Stabilitätstheorie

Automatisch stabil sind diejenigen Zustände, die entweder dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechen oder in der linearen Thermodynamik des Nichtgleichgewichts einem Zustand mit minimaler Entropieerzeugung. In Abschnitt 2 haben wir bereits den Begriff der Ljapunow-Funktion eingeführt. Die Entropieerzeugung ist im streng linearen Gebiet in Gleichgewichtsnähe gemäß ihrem Minimaltheorem genau eine solche Ljapunow-Funktion. Wenn man das System stört, wird die Entropieerzeugung ansteigen, das System reagiert jedoch darauf, indem es zum Minimalwert der Entropieerzeugung zurückkehrt.

In ähnlicher Weise sind Gleichgewichtszustände geschlossener Systeme stabil, wenn die Entropie den größten Wert annimmt. Wenn wir das System stören und aus seinem Gleichgewichtswert bringen, erhalten wir

$$S = S_0 + \delta S + \frac{1}{2} \delta^2 S. \quad (3.1)$$

Da der Gleichgewichtszustand einem Maximum entsprach, verschwindet jedoch der Term erster Ordnung, und daher wird die Stabilität durch das Vorzeichen des Terms zweiter Ordnung $\delta^2 S$ bestimmt.

Wie Glansdorff und der Autor gezeigt haben, ist $\delta^2 S$ in der Nachbarschaft des Gleichgewichts eine Ljapunow-Funktion *unabhängig von den Randbedingungen*^[7].

Die klassische Thermodynamik ermöglicht es, diesen wichtigen Ausdruck explizit zu berechnen. Man erhält^[8]

$$T \delta^2 S = - \left[\frac{C_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)^2 + \sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} \right] < 0 \quad (3.2)$$

Hier ist ρ die Dichte, $v = 1/\rho$ das spezifische Volumen (der Index N_γ bedeutet, daß die Zusammensetzung während der Variation von v konstant gehalten wird), χ die isothermale Kompressibilität, N_γ der Molenbruch der Komponente γ und $\mu_{\gamma\gamma'}$ die Ableitung

$$\mu_{\gamma\gamma'} = \left(\frac{\partial \mu_\gamma}{\partial N_{\gamma'}} \right)_{p,T} \quad (3.3)$$

Die grundlegenden, von Gibbs zuerst formulierten Stabilitätsbedingungen der klassischen Thermodynamik sind:

$C_v > 0$	(thermische Stabilität)
$\chi > 0$	(mechanische Stabilität)
$\sum_{\gamma\gamma'} \mu_{\gamma\gamma'} \delta N_\gamma \delta N_{\gamma'} > 0$	(Stabilität bezüglich Diffusion)

Diese Bedingungen implizieren, daß $\delta^2 S$ eine negative quadratische Funktion ist. Durch elementare Rechnungen kann ferner gezeigt werden, daß die zeitliche Ableitung von $\delta^2 S$ mit der Entropieerzeugung durch

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_j J_p X_p = P > 0 \quad (3.4)$$

verknüpft ist^[7] (siehe 2.3).

Die Ungleichungen (3.2) und (3.4) sind der eigentliche Grund dafür, daß $\delta^2 S$ eine Ljapunow-Funktion ist. Ihre Existenz gewährleistet die Dämpfung aller statistischen Schwankungen. Aus diesem Grund reicht für große Systeme in der Nähe des Gleichgewichts eine makroskopische Beschreibung aus. Fluktuationen können nur eine untergeordnete Rolle spielen, sie treten als Korrekturen zu den makroskopischen Gesetzen auf und können für große Systeme vernachlässigt werden (siehe Abb. 3.1).

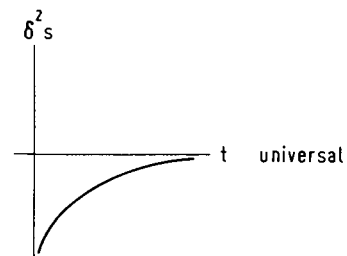


Abb. 3.1. Zeitliche Entwicklung der Überschußentropie zweiter Ordnung $(\delta^2 S)_{eq}$ in Gleichgewichtsnähe.

Wir sind nun für die Untersuchung der fundamentalen Fragen vorbereitet: Können wir diese Stabilitätseigenschaft für weiter vom Gleichgewicht entfernte Gebiete extrapolieren?

Spielt $\delta^2 S$ die Rolle einer Ljapunow-Funktion, wenn wir größere Abweichungen vom Gleichgewicht betrachten, aber noch im Rahmen der makroskopischen Beschreibung bleiben? Wir berechnen wieder die Störung $\delta^2 S$, jetzt aber in der Nähe eines Nichtgleichgewichtszustandes. Die Ungleichung (3.2) bleibt im Bereich der makroskopischen Beschreibung noch gültig. Die zeitliche Ableitung von $\delta^2 S$ hängt jedoch nicht mehr von der totalen Entropieerzeugung ab wie in (3.4), sondern von der Störung dieser Entropieerzeugung. Mit anderen Worten: Wir haben nunmehr^[9]

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \delta^2 S = \sum_p \delta J_p \delta X_p \quad (3.5)$$

Die rechte Seite ist das, was wir „Überschuß-Entropieerzeugung“ genannt haben. Es sei wiederum hervorgehoben, daß die δJ_p und δX_p die Abweichungen von den Werten J_p und X_p im stationären Zustand sind, deren Stabilität wir durch eine Störung untersuchen wollen. Im Gegensatz zu den Situationen im Gleichgewicht oder in Gleichgewichtsnähe hat nun die rechte Seite von (3.5), die der Überschuß-Entropieerzeugung entspricht, im allgemeinen kein eindeutig definiertes Vorzeichen. Wenn für alle t größer t_0 , wobei t_0 die Zeit des Störungsbeginns ist, gilt

$$\sum_p \delta J_p \delta X_p \geq 0 \quad (3.6)$$

dann ist $\delta^2 S$ in der Tat eine Ljapunow-Funktion, und die Stabilität ist gewährleistet (siehe Abb. 3.2). Man beachte, daß die Überschuß-Entropieerzeugung im linearen Gebiet das gleiche Vorzeichen wie die Entropieerzeugung selbst hat; wir kommen wieder auf das gleiche Ergebnis wie mit dem Theorem der minimalen Entropieerzeugung. Die Situation ändert sich jedoch im weit vom Gleichgewicht entfernten Gebiet. Dort spielt die Art der chemischen Kinetik eine wesentliche Rolle.

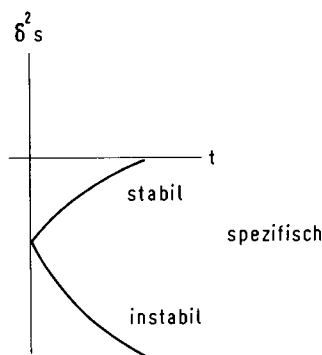


Abb. 3.2. Zeitliche Entwicklung der Überschußentropie zweiter Ordnung ($\delta^2 S$) bei stabilen, randstabilen und instabilen Situationen.

Im nächsten Abschnitt werden wir einige Beispiele betrachten. Wenn die chemische Kinetik eine geeignete Charakteristik aufweist, kann das System instabil werden. Das zeigt, daß es zwischen den Gesetzen des Gleichgewichts und denen der Gleichgewichtsferte einen wesentlichen Unterschied gibt. Die Gleichgewichtsgesetze sind universal. In großer Entfernung vom Gleichgewicht kann das Verhalten jedoch sehr spezifisch werden. Das ist natürlich ein willkommener Umstand, erlaubt er uns doch eine Unterscheidung im Verhalten von physikalischen Systemen einzuführen, was in einer Welt des Gleichgewichts unverständlich wäre.

Man muß beachten, daß all diese Erwägungen sehr allgemein sind. Sie können auf Systeme ausgedehnt werden, in denen eine makroskopische Bewegung erzeugt wird, oder auf Probleme, bei denen die Oberflächenspannung oder der Effekt eines äußeren Feldes beteiligt sind^[10]. Beispielsweise müssen wir, wenn wir makroskopische Bewegung einbeziehen, den Ausdruck (siehe Glansdorff und Prigogine^[9])

$$\delta^2 Z = \delta^2 S - \frac{1}{2} \int \frac{\rho u^2}{T} dV \leq 0 \quad (3.7)$$

betrachten, wobei u die makroskopische Geschwindigkeit der Konvektion ist. Wir haben über das Volumen integriert, um die Ortsabhängigkeit aller u zu berücksichtigen. Wir können wieder die Zeitableitung von $\delta^2 Z$ berechnen, die nunmehr eine kompliziertere Form annimmt. Da das Ergebnis an anderer Stelle^[9] zu finden ist, werden wir es hier nicht wiedergeben. Wir wollen lediglich erwähnen, daß eine Spontananregung der inneren Konvektion nicht von einem im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Ruhezustand ausgehen kann. Im Spezialfall bezieht sich das natürlich auf die Bénard-Instabilität, die wir in Abschnitt 2 erwähnt haben.

Wir wollen nun zum Fall chemischer Reaktionen zurückkehren.

4. Anwendung auf chemische Reaktionen

Es ergibt sich allgemein, daß wir autokatalytische Reaktionen benötigen, um die Ungleichung (3.6) zu verletzen. Genauer: Autokatalytische Schritte sind notwendige (aber nicht hinreichende) Bedingungen für das Zusammenbrechen der Stabilität auf dem thermodynamischen Zweig. Wir wollen uns ein einfaches Beispiel ansehen. Es ist dies der sogenannte „Brüselator“, der folgendem Reaktionsschema entspricht^[11]:



Ausgangsstoffe und Endprodukte sind A, B, D und E, die konstant gehalten werden, während sich die Konzentrationen der intermediären Komponenten, X und Y, zeitlich ändern dürfen. Wenn wir die kinetischen Konstanten gleich 1 setzen, erhalten wir das Gleichungssystem

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= A + X^2 Y - BX - X \\ \frac{dY}{dt} &= BX - X^2 Y \end{aligned} \quad (4.2)$$

das den stationären Zustand

$$X_0 = A, \quad Y_0 = \frac{B}{A} \quad (4.3)$$

zuläßt.

Wenn wir das thermodynamische Stabilitätskriterium oder die Normalmoden-Analyse anwenden, können wir zeigen, daß die Lösung (4.3) instabil wird, sobald gilt

$$B > B_c = 1 + A^2 \quad (4.4)$$

Jenseits dieses kritischen Wertes von B erhalten wir einen „Grenzyklus“, d. h. jeder beliebige Anfangspunkt im $X-Y$ -Raum nähert sich derselben periodischen Bahnkurve. Der springende Punkt ist also die Tatsache, daß im Gegensatz zu oszillierenden chemischen Reaktionen des Lotka-Volterra-Typs die Frequenz der Oszillationen eine eindeutig definierte Funktion der makroskopischen Variablen wie Konzentrationen, Temperatur ... ist. Die chemische Reaktion führt zu kohärentem zeitlichem Verhalten; sie wird eine chemische Uhr. In der Fachliteratur nennt man dies oft eine Hopfsche Verzweigung.

Wenn man die Diffusion mit in Betracht zieht, wird die Mannigfaltigkeit der Instabilitäten erst recht verblüffend, und aus diesem Grund wurde das Reaktionsschema (4.1) in den letzten Jahren von vielen Autoren untersucht. Es wurde sogar ein Spezialbegriff geprägt – man nennt es allgemein Brüsselator. Bei Anwesenheit von Diffusion wird Gleichung (4.2) nun zu

$$\begin{aligned}\frac{\partial X}{\partial t} &= A + X^2 Y - BX - X + D_x \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} \\ \frac{\partial Y}{\partial t} &= BX - X^2 Y + D_y \frac{\partial^2 Y}{\partial r^2}\end{aligned}\quad (4.5)$$

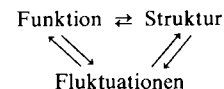
Zuzüglich zum Grenzyklus haben wir nun die Möglichkeit uneinheitlicher stationärer Zustände. Wir wollen sie „Turing-Verzweigung“ nennen, weil *Turing* der erste war, der in seiner klassischen Arbeit über Morphogenese 1952 die Möglichkeit solcher Verzweigungen in der chemischen Kinetik bemerkte^[12]. Bei Anwesenheit von Diffusion kann der Grenzyklus auch ortsabhängig werden und zu chemischen Wellen führen.

Man kann die Ergebnisse etwas ordnen, wenn man die Lösung, die dem thermodynamischen Zweig entspricht, als die „Grundlösung“ ansieht. Andere Lösungen kann man dann als aufeinanderfolgende Verzweigungen von dieser Grundlösung bekommen oder als Verzweigungen höherer Ordnung von einem nichtthermodynamischen Zweig, was dann der Fall ist, wenn man sich weiter vom Gleichgewicht entfernt.

Allgemein interessant ist die Tatsache, daß dissipative Strukturen sehr empfindlich gegenüber den globalen Bedingungen sind, die die chemischen Systeme charakterisieren, wie etwa deren Größe und Form, die Randbedingungen auf der Oberfläche usw. Alle diese Bedingungen beeinflussen entscheidend die Art der Instabilitäten, die zu dissipativen Strukturen führen.

Weit entfernt vom Gleichgewicht kommt demnach eine unerwartete Beziehung zwischen der chemischen Kinetik und der „Raum-Zeit-Struktur“ von reagierenden Systemen zum Vorschein. Zwar rühren die Wechselwirkungen, die die Werte der relevanten kinetischen Konstanten und Transportkoeffizienten bestimmen, von kurzreichweitigen Wechselwirkungen her (Valenzkräfte, Wasserstoffbindungen, van-der-Waals-Kräfte), doch hängen die Lösungen der kinetischen Gleichungen außerdem von globalen Verhältnissen ab. Diese Abhängigkeit, die auf dem thermodynamischen Zweig in der Nähe des Gleichgewichts eigentlich trivial ist, wird in chemischen Systemen, die sich in größerer Gleichgewichtsferne befinden, ausschlaggebend. Beispielsweise erfordert das Auftreten dissipativer Strukturen allgemein, daß die Größe des Systems einen bestimmten Wert überschreitet. Dieser Wert ist eine komplexe Funktion der Parameter, die den Reaktions-Diffusions-Prozess beschreiben. Deswegen können wir sagen, daß an chemischen Instabilitäten eine Fernordnung beteiligt ist, durch die das System als ein Ganzes wirkt.

Es gibt drei Aspekte, die bei dissipativen Strukturen immer miteinander verknüpft sind: die Funktion, wie sie durch die chemischen Gleichungen zum Ausdruck kommt, die Raum-Zeit-Struktur, die sich aus den Instabilitäten ergibt, und die Fluktuationen, die die Instabilitäten auslösen. Die gegenseitige Beeinflussung dieser drei Aspekte



führt zu höchst unerwarteten Erscheinungen, so auch zur „Ordnung durch Fluktuationen“, die wir in den nächsten Abschnitten untersuchen werden.

Im allgemeinen erhalten wir aufeinanderfolgende Verzweigungen, wenn wir den Wert irgendeines charakteristischen Parameters erhöhen (wie B im Brüsselator-Schema).

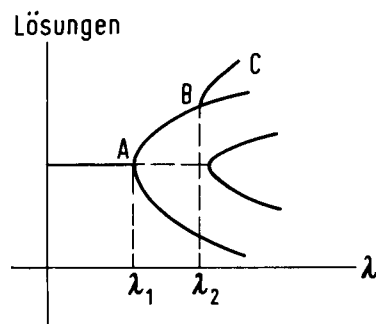


Abb. 4.1. Aufeinanderfolgende Verzweigungen.

In Abbildung 4.1 haben wir eine einzige Lösung für den Wert λ_1 , jedoch viele Lösungen für den Wert λ_2 .

Interessant ist, daß die Verzweigung in gewissem Sinn „Geschichte“ in die Physik bringt. Wir wollen annehmen, daß eine Beobachtung ergibt, daß sich das System, dessen Verzweigungsdiagramm in Abbildung 4.1 dargestellt ist, im Zustand C befindet und dorthin durch Zunahme des Wertes von λ gelangt ist. Die Interpretation dieses Zustandes C impliziert die Kenntnis der Vorgeschichte des Systems, das durch die Verzweigungspunkte A und B gegangen sein muß. Auf diese Weise führen wir in die Physik und Chemie ein „historisches“ Element ein, welches bis heute lediglich den Wissenschaften vorbehalten zu sein schien, die sich mit biologischen, sozialen und kulturellen Erscheinungen befassen.

Jede Beschreibung eines Systems, in dem Verzweigungen vorkommen, wird sowohl notwendige (deterministische) als auch zufällige Elemente enthalten. Wie wir in Abschnitt 5 detaillierter sehen werden, gehorcht das System zwischen zwei Verzweigungspunkten deterministischen Gesetzen wie etwa den Gesetzen der chemischen Kinetik, während in der Nähe der Verzweigungspunkte die Fluktuationen eine wesentliche Rolle spielen und den „Zweig“ bestimmen, auf dem sich das System weiter bewegen wird.

Wir werden hier nicht weiter in die Theorie der Verzweigungen eindringen und auch ihre Aspekte, beispielsweise die Katastrophentheorie von *René Thom*^[13], nicht näher betrachten. Diese Fragen werden in einer neuen Monographie diskutiert, die ich in Zusammenarbeit mit *G. Nicolis* verfaßt habe^[11]. Wir werden auch die gegenwärtig bekannten Beispiele kohärenter Strukturen in Chemie und Biologie nicht aufzählen. Viele Beispiele können wiederum in der Monographie^[11] gefunden werden.

5. Das Gesetz der großen Zahlen und die statistische Beschreibung chemischer Reaktionen

Wir wollen uns nun den statistischen Gesichtspunkten der Bildung dissipativer Strukturen zuwenden. Die herkömmliche chemische Kinetik beruht auf der Berechnung der durchschnittlichen Zahl der Zusammenstöße, genauer der durchschnittlichen Zahl der reaktionsfähigen Zusammenstöße. Diese Zusammenstöße ereignen sich zufällig. Wie kann nun ein solches chaotisches Verhalten überhaupt einheitliche Strukturen herbeiführen? Offenbar muß eine neue Eigenschaft ins Spiel kommen. Kurz gesagt ist dies die Aufhebung der Gültigkeitsbedingungen des Gesetzes der großen Zahlen; als Folge davon ist die Verteilung der reaktionsfähigen Teilchen in Instabilitätsnähe nicht mehr zufällig.

Wir wollen zunächst zeigen, was wir mit dem Gesetz der großen Zahlen meinen. Dazu betrachten wir eine typische Wahrscheinlichkeitsverteilung, die auf vielen Gebieten von Wissenschaft und Technik große Bedeutung besitzt, die Poisson-Verteilung. Diese Verteilung enthält eine Variable X , die ganze positive Werte $X=1, 2, 3, \dots$ annehmen kann. Nach der Poisson-Verteilung gilt für die Wahrscheinlichkeit von X

$$\text{pr}(X) = e^{-\langle X \rangle} \frac{\langle X \rangle^X}{X!} \quad (5.1)$$

Man fand, daß dieses Gesetz für viele Situationen gültig ist, so etwa für die Verteilung der Telefongespräche, der Wartezeit in Restaurants oder der Teilchenfluktuationen in einem Medium gegebener Konzentration. In Gleichung (5.1) entspricht $\langle X \rangle$ dem Mittelwert von X . Eine wichtige Eigenschaft der Poisson-Verteilung ist, daß $\langle X \rangle$ der einzige Parameter ist, der in die Verteilung eingeht. Durch seinen Mittelwert ist die Wahrscheinlichkeitsverteilung vollständig bestimmt.

Von (5.1) erhält man ohne Mühe die sogenannte „Varianz“, die die Streuung um den Mittelwert angibt

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle (X - \langle X \rangle)^2 \rangle \quad (5.2)$$

Charakteristisch ist, daß die Streuung nach der Poisson-Verteilung gleich dem Mittelwert selbst ist

$$\langle (\delta X)^2 \rangle = \langle X \rangle \quad (5.3)$$

Wir wollen eine Situation betrachten, wo X eine extensive Größe proportional der Teilchenzahl N (in einem gegebenen Volumen) oder proportional dem Volumen V ist. Wir erhalten für die relativen statistischen Schwankungen das berühmte Quadratwurzelgesetz

$$\frac{\sqrt{\langle (\delta X)^2 \rangle}}{\langle X \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle X \rangle}} \sim \frac{1}{\sqrt{N}} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\sqrt{V}} \quad (5.4)$$

Die Größenordnung dieser relativen Fluktuationen ist umgekehrt proportional der Quadratwurzel des Mittelwertes. Deshalb bekommen wir für die extensiven Variablen eines Systems aus N Teilchen relative Abweichungen der Größenordnung $N^{-1/2}$. Das ist die charakteristische Eigenschaft des Gesetzes der großen Zahlen. Als Folge dürfen wir für große Systeme die Fluktuationen vernachlässigen und eine makroskopische Beschreibung verwenden.

Für andere Verteilungen ist die mittlere quadratische Abweichung nicht mehr gleich dem Mittelwert wie in (5.3). Wenn allerdings das Gesetz der großen Zahlen angewendet wird, bleibt die Größenordnung der mittleren quadratischen Abweichung immer noch erhalten, und wir haben

$$\frac{\langle (\delta X)^2 \rangle}{V} \sim \text{endlich für } V \rightarrow \infty \quad (5.5)$$

Wir wollen nun ein stochastisches Modell für chemische Reaktionen untersuchen. Entsprechend der bisherigen Praxis ist es naheliegend, einer chemischen Reaktion einen Markowschen „Geburten- und Todesprozeß“ zuzuordnen^[14]. Das führt unmittelbar zu einer Master-Gleichung für die Wahrscheinlichkeit $P(X, t)$ des Vorfindens von X Molekülen der Spezies X zur Zeit t

$$\frac{dP(X, t)}{dt} = \sum_r W(X - r \rightarrow X) P(X - r, t) - \sum_r W(X \rightarrow X + r) P(X, t) \quad (5.6)$$

Auf der rechten Seite haben wir einen Wettbewerb zwischen „Gewinn“- und Verlusttermen. Ein charakteristischer Unterschied zum Problem der klassischen Brownschen Bewegung ist, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten $W(X - r \rightarrow X)$ oder $W(X \rightarrow X + r)$ nichtlinear in den Besetzungszahlen sind. Chemische Spiele sind nichtlinear, und das führt zu wichtigen Unterschieden. Zum Beispiel kann leicht gezeigt werden, daß die stationäre Verteilung von X , die der linearen chemischen Reaktion



entspricht, durch eine Poisson-Verteilung gegeben ist (für vorgegebene Mittelwerte von A und F)^[15]. Aber es war eine große Überraschung, als *Nicolis* und der Autor 1971 zeigten^[16], daß die stationäre Verteilung von X , das intermediär in der Kette



auftritt, nicht mehr durch eine Poisson-Verteilung bestimmt wird. Das ist vom Gesichtspunkt der makroskopischen kinetischen Theorie sehr wichtig. Wie *Malek-Mansour* und *Nicolis*^[17] zeigten, müssen die makroskopischen chemischen Gleichungen allgemein mit Termen korrigiert werden, die mit den Abweichungen von der Poisson-Verteilung zusammenhängen. Das ist der Hauptgrund, warum der stochastischen Theorie der chemischen Reaktionen heute so große Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Zum Beispiel ist die Schlögl-Reaktion^[18]



von *Nicolis* und *Turner*^[19] umfassend untersucht worden. Sie haben gezeigt, daß dieses Modell zu einem „Nichtgleichgewichts-Phasenübergang“ führt, der dem durch die klassische van-der-Waals-Gleichung beschriebenen recht ähnlich ist. Sowohl in der Nähe des kritischen Punktes als auch in der

Nähe der Koexistenzkurve versagt das durch (5.5) gegebene Gesetz der großen Zahlen, weil $\langle(\delta X)^2\rangle$ einer höheren Potenz des Volumens proportional wird. Wie bei den Gleichgewichts-Phasenübergängen kann dieses Versagen durch kritische Indizes ausgedrückt werden.

Im Fall der Gleichgewichts-Phasenübergänge haben Fluktuationen in der Nähe des kritischen Punktes nicht nur eine große Amplitude, sondern erstrecken sich auch über große Entfernungen. Lemarchand und Nicolis^[20] haben das gleiche Problem für Nichtgleichgewichts-Phasenübergänge untersucht. Um die Berechnungen zu ermöglichen, betrachteten sie eine Folge von Kästen. In jedem Kasten findet eine Brüsselator-Reaktion (4.1) statt. Zusätzlich tritt Diffusion von einem Kasten zum anderen auf. Unter Anwendung der Markowschen Theorie berechneten sie dann die Korrelation zwischen den Besetzungszahlen von X in zwei Kästen. Man sollte erwarten, daß chemische inelastische Zusammenstöße in Verbindung mit Diffusion zu chaotischem Verhalten führten. Aber so ist es nicht. In den Abbildungen 5.1 bis 5.3 sind die Korrelationsfunktionen unterhalb und in der Nähe des kritischen Zustandes

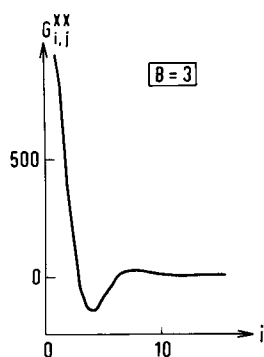


Abb. 5.1. Abstandsabhängigkeit der Korrelationsfunktion des Ortes $G_{i,j}^{xx}$ weit unterhalb des kritischen Punktes. $A=2$, $d_1=1$, $d_2=4$.

graphisch dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, daß in der Nähe des kritischen Punktes weitreichende Korrelationen vorliegen. Trotz der kurzreichweitigen chemischen Wechselwirkungen wirkt das System wieder als ein Ganzes. Chaos bewirkt Ordnung.

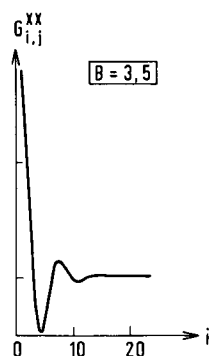


Abb. 5.2. Wenn sich der Verzweigungsparameter dem kritischen Wert nähert, nimmt die Reichweite von $G_{i,j}^{xx}$ verglichen mit dem in Abb. 5.1 gezeigten Verhalten leicht zu.

Darüber hinaus zeigen numerische Simulationen, daß wir zu einer zeitlichen „Fern“-Ordnung nur im Grenzfall der Teilchenzahl $N \rightarrow \infty$ gelangen.

Um dieses Ergebnis wenigstens qualitativ zu verstehen, wollen wir die Analogie mit den Phasenübergängen betrachten. Wenn wir eine paramagnetische Substanz abkühlen, kommen wir zum Curie-Punkt, unterhalb dessen sich das System wie ein Ferromagnet verhält. Oberhalb des Curie-Punktes spielen alle Richtungen dieselbe Rolle. Unterhalb gibt es eine bevorzugte Richtung, die der Magnetisierungsrichtung entspricht.

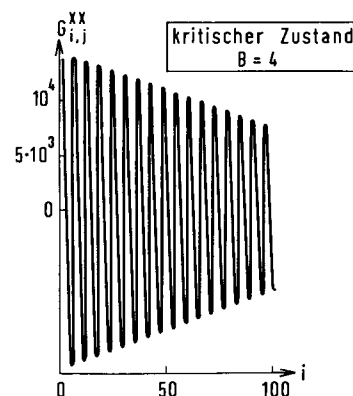


Abb. 5.3. Kritisches Verhalten der Korrelationsfunktion des Ortes $G_{i,j}^{xx}$ für dieselben Werte der Parameter wie in Abb. 5.1. Die Korrelationsfunktion läßt sowohl lineare Dämpfung mit zunehmendem Abstand erkennen als auch räumliche Oszillationen mit einer Wellenlänge, die gleich der makroskopischen Konzentrationsverteilung ist.

Aus den makroskopischen Gleichungen geht nicht hervor, welche Richtung die Magnetisierung einnehmen wird. Im Prinzip sind alle Richtungen gleich wahrscheinlich. Enthielte der Ferromagnet eine endliche Teilchenzahl, würde die bevorzugte Richtung zeitlich nicht konstant bleiben. Sie würde rotieren. Wenn wir allerdings ein unendliches System betrachten, sind Fluktuationen absolut außerstande, die Richtung des Ferromagneten zu verschieben. Die Fernordnung ist ein für allemal festgelegt.

Dieser Fall hat eine auffällige Ähnlichkeit mit den oszillierenden chemischen Reaktionen. Wenn wir den Abstand zum Gleichgewicht vergrößern, beginnt das System zu oszillieren. Es wird sich längs des Grenzzyklus bewegen. Die Phase des Grenzzyklus ist durch die Anfangsfluktuation bestimmt und spielt dieselbe Rolle wie die Magnetisierungsrichtung. Wenn das System endlich ist, werden die Fluktuationen allmählich überhand nehmen und die Rotation stören. Ist das System jedoch unendlich, dann können wir eine zeitliche Fernordnung bekommen, die der räumlichen Fernordnung im ferromagnetischen System sehr ähnelt. Wir sehen also, daß das Auftreten einer periodischen Reaktion ein Prozeß ist, der die Zeitsymmetrie bricht, genauso wie der Ferromagnetismus ein Prozeß ist, der die Raumsymmetrie bricht.

6. Die dynamische Interpretation der Ljapunow-Funktion

Wir werden nun die dynamische Bedeutung der Entropie und besonders der oben benutzten Ljapunow-Funktion $\delta^2 S$ genauer untersuchen.

Wir wollen mit einer sehr kurzen Zusammenfassung der Boltzmannschen Behandlung dieses Problems beginnen. Noch heute ist Boltzmanns Werk ein Meilenstein. Ein wesentliches Element in der Boltzmannschen Herleitung des \mathcal{H} -Theorems

war bekanntlich der Ersatz der exakten mechanischen Gleichungen (wie sie durch die Liouville-Gleichung ausgedrückt werden, auf die wir später zurückkommen werden) durch die kinetische Gleichung für die Geschwindigkeits-Verteilungsfunktion f der Moleküle

$$\frac{\partial f}{\partial t} + v \frac{\partial f}{\partial x} = \int dw dv, \sigma [ff_1 - ff_1] \quad (6.1)$$

in der die Standardbezeichnungen verwendet wurden.

Bei Gültigkeit dieser Gleichung läßt sich zeigen, daß die Boltzmannsche Größe

$$\mathcal{H} = \int dv f \log f \quad (6.2)$$

die Ungleichung

$$\frac{d\mathcal{H}}{dt} \leq 0 \quad (6.3)$$

erfüllt und somit die Rolle einer Ljapunow-Funktion spielt.

Der Fortschritt, der durch die Boltzmannsche Betrachtungsweise erreicht wurde, ist bahnbrechend. Dennoch bleiben viele Schwierigkeiten^[21]. Zunächst bereitet es uns „praktische Schwierigkeiten“, etwa die Boltzmannschen Ergebnisse auf allgemeinere Situationen auszudehnen (beispielsweise auf dichte Gase). In den letzten Jahren ist die kinetische Theorie eindrucksvoll vorangekommen; wenn man allerdings neuere Veröffentlichungen über die kinetische Theorie oder die statistische Mechanik des Nichtgleichgewichts prüft, findet man kein Analogon zum Boltzmannschen \mathcal{H} -Theorem, das in allgemeineren Fällen gültig bliebe. So bleibt das Boltzmannsche Theorem ziemlich isoliert im Gegensatz zu der Allgemeingültigkeit, die wir dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik beimessen.

Außerdem haben wir „theoretische Schwierigkeiten“. Wohl am meisten ernst zu nehmen ist das Loschmidtsche Reversibilitätsparadoxon (Loschmidtscher Umkehrinwand). In Kürze: Wenn wir die Geschwindigkeiten der Moleküle umkehren, kommen wir zum Ausgangszustand zurück. Während dieser Annäherung an den Ausgangszustand wird das Boltzmannsche \mathcal{H} -Theorem (6.3) verletzt. Wir haben „antithermodynamisches Verhalten“. Diese Schlußfolgerung kann z. B. durch Computersimulationen verifiziert werden.

Die physikalische Ursache für die Verletzung des Boltzmannschen \mathcal{H} -Theorems sind die fernwirkenden Korrelationen, die durch die Geschwindigkeitsumkehr ins Spiel gebracht werden. Man würde gern dahingehend argumentieren, daß solche Korrelationen der Ausnahmefall sind und vernachlässigt werden können. Wie sollte man jedoch ein Kriterium für die Unterscheidung zwischen „abnormalen“ und normalen Korrelationen finden, zumal wenn dichte Systeme untersucht werden?

Die Lage wird noch schlimmer, wenn wir anstelle der Geschwindigkeitsverteilung eine Gibbssche Gesamtheit mit der Phasendichte ρ betrachten. Ihre zeitliche Entwicklung ist durch die Liouville-Gleichung gegeben

$$i \frac{\partial \rho}{\partial t} = L\rho \quad (6.4)$$

wobei gilt

$$L\rho \begin{cases} \text{Poisson-Klammer } i\{H, \rho\} \text{ in der klassischen Mechanik} \\ \text{Kommutator } [H, \rho] \text{ in der Quantenmechanik} \end{cases} \quad (6.4')$$

Wenn wir positive konvexe Funktionale betrachten wie etwa

$$\Omega = \int \rho^2 dp dq > 0 \quad (6.5)$$

oder in der Quantenmechanik

$$\Omega = \text{tr} \rho^+ \rho > 0 \quad (6.6)$$

so kann leicht gezeigt werden, daß als Folge der Liouville-Gleichung (6.4)

$$\frac{d\Omega}{dt} = 0 \quad (6.7)$$

ist.

Mithin ist das in (6.5) oder in (6.6) definierte Ω keine Ljapunow-Funktion, und es scheint, daß die Gesetze der klassischen und der Quantenmechanik die Konstruktion eines Ljapunow-Funktionals, das die Rolle der Entropie spielen könnte, überhaupt vereiteln.

Aus diesem Grund wurde oft behauptet, daß Irreversibilität in die mechanischen Theorien der Physik nur durch Hilfsnäherungen (wie Grobkorn) eingeführt werden kann, die man den Gesetzen der Mechanik hinzufügt^[22].

Ich fand es stets schwierig, diese Schlußfolgerung zu akzeptieren, vor allem wegen der konstruktiven Funktion der irreversiblen Prozesse. Können denn dissipative Strukturen das Ergebnis von Fehlern sein?

Einen Hinweis auf die Richtung, in der die Lösung dieses Paradoxons liegen könnte, erhalten wir, wenn wir uns fragen, warum die Boltzmannsche Kinetik die Ableitung eines \mathcal{H} -Theorems gestattet, während das die Liouville-Gleichung nicht tut. Die Liouville-Gleichung (6.4) ist offenbar Lt -invariant. Wenn wir sowohl das Vorzeichen von L (das kann in der klassischen Mechanik durch Geschwindigkeitsumkehr getan werden) als auch das Vorzeichen von t umkehren, bleibt die Liouville-Gleichung unverändert. Andererseits kann ohne Mühe gezeigt werden^[21], daß der Stoßterm in der Boltzmann-Gleichung die Lt -Symmetrie bricht, da er gerade in L ist. Wir können somit unsere Frage neu formulieren: Wie können wir die der klassischen und der Quantenmechanik anhaftende Lt -Symmetrie brechen? Unser Standpunkt war folgender: Die mechanische und die thermodynamische Beschreibung sind in einem gewissen Sinn „äquivalente“ Darstellungen der Entwicklung des Systems, die durch eine nichtunitäre Transformation miteinander verbunden sind. Wir wollen kurz zeigen, wie wir vorankommen können. Die folgende Methode ist in enger Zusammenarbeit mit meinen Kollegen in Brüssel und Austin entwickelt worden^[23–25].

7. Theorie nichtunitärer Transformationen

Da sich der Ausdruck (6.6) als unzureichend erwiesen hat, beginnen wir mit einer Ljapunow-Funktion der Form

$$\Omega = \text{tr} \rho^+ M \rho \geq 0 \quad (7.1)$$

(wobei M ein positiver Operator ist) mit einer nicht zunehmenden zeitlichen Ableitung

$$\frac{d\Omega}{dt} \leq 0 \quad (7.2)$$

Das ist mit Sicherheit nicht immer möglich. In einfachen mechanischen Situationen, wenn die Bewegung entweder im klassischen oder quantenmechanischen Sinne periodisch ist, kann keine Ljapunow-Funktion existieren, da das System nach einiger Zeit in seinen Ausgangszustand zurückkehrt. Die Existenz von M hängt von der Art des Spektrums des Liouville-Operators ab. Diese Frage ist kürzlich von *Misra*^[26] im Rahmen der klassischen Ergodentheorie untersucht worden. Wir werden hier bestimmten Konsequenzen aus der möglichen Existenz des Operators M in (7.1) nachgehen, der als eine „mikroskopische Darstellung der Entropie“ angesehen werden kann. Da diese Größe positiv ist, ermöglicht es uns ein allgemeines Theorem, sie als Produkt eines Operators, den wir Λ^{-1} nennen wollen, und seiner Konjugierten $(\Lambda^{-1})^+$ darzustellen (das entspricht dem Ziehen der „Quadratwurzel“ eines positiven Operators).

$$M = (\Lambda^{-1})^+ \Lambda^{-1} \quad (7.3)$$

Wenn wir dies in (7.1) einsetzen, erhalten wir

$$\Omega = \text{tr } \tilde{\rho}^+ \tilde{\rho} \quad (7.4)$$

mit

$$\tilde{\rho} = \Lambda^{-1} \rho \quad (7.5)$$

Das ist ein höchst interessantes Ergebnis, weil der Ausdruck (7.4) genau von der Art ist, wie wir ihn vor allem suchen. Aber wir sehen, daß dieser Ausdruck nur in einer „neuen“ Darstellung existieren kann, die mit der vorigen durch die Transformation (7.5) verbunden ist.

Zuerst wollen wir die neuen Bewegungsgleichungen hinschreiben. Wenn wir (7.5) berücksichtigen, erhalten wir

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = \Phi \tilde{\rho} \quad (7.6)$$

mit

$$\Phi = \Lambda^{-1} L \Lambda. \quad (7.7)$$

Nun wollen wir die Lösung der Bewegungsgleichung (6.4) verwenden. Wir können (7.1) und (7.2) durch Ungleichungen mit stärker explizitem Charakter ersetzen

$$\Omega(t) = \text{tr } \rho^+(o) e^{iL t} M e^{-iL t} \rho(o) \geq 0 \quad (7.8)$$

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\text{tr } \rho^+(o) e^{iL t} i(ML - LM) e^{-iL t} \rho(o) \leq 0 \quad (7.9)$$

Der mikroskopische „Entropie-Operator“ M kann somit nicht mit L kommutieren. Der Kommutator ist genau das, was man die „mikroskopische Entropieerzeugung“ nennen könnte.

Wir werden natürlich an die Heisenbergsche Unschärferelation sowie an das Bohrsche Komplementaritätsprinzip erinnert. Es ist überaus interessant, hier ebenfalls Nichtkommutati-

vität zu finden, allerdings nunmehr zwischen Mechanik, dargestellt durch den Operator L , und „Thermodynamik“, dargestellt durch M . Wir haben somit eine neue und höchst interessante Art von Komplementarität zwischen Mechanik, die die Kenntnis von Bahnen oder Wellenfunktionen enthält, und Thermodynamik, die die Entropie enthält.

Wenn die Transformation in die neue Darstellung vollzogen ist, erhalten wir für die Entropieerzeugung (7.9)

$$\frac{d\Omega}{dt} = -\text{tr } \tilde{\rho}^+(o) e^{i\Phi^+ t} i(\Phi - \Phi^+) e^{-i\Phi t} \tilde{\rho}(o) \leq 0 \quad (7.10)$$

Das besagt, daß die Differenz zwischen Φ und seiner hermiteschen Adjungierten Φ^+ nicht verschwindet

$$i(\Phi - \Phi^+) \geq 0 \quad (7.11)$$

So kommen wir zu dem wichtigen Schluß, daß der neue Bewegungsoperator, der in der transformierten Liouville-Gleichung auftritt, nicht länger hermitesch sein kann, wie es der Liouville-Operator L war. Das zeigt, daß wir die gewöhnliche Klasse der unitären (oder antiunitären) Transformationen verlassen und zu einer Erweiterung der Symmetrie des quantenmechanischen Operators übergehen müssen. Glücklicherweise läßt sich die nun zu untersuchende Klasse der Transformationen leicht bestimmen. Mittelwerte können sowohl in der alten als auch in der neuen Darstellung berechnet werden. Das Ergebnis sollte das gleiche sein; mit anderen Worten, wir fordern, daß

$$\langle A \rangle = \text{tr } A^+ \rho = \text{tr } \tilde{A}^+ \tilde{\rho} \quad (7.12)$$

Überdies sind wir an Transformationen interessiert, die explizit vom Liouville-Operator abhängen. Das ist eigentlich die tiefere physikalische Motivation der Theorie. Wir haben gesehen, daß die Gleichungen vom Boltzmann-Typ eine gebrochene L -Symmetrie haben. Genau diese neue Symmetrie soll durch unsere Transformation realisiert werden^[23]. Das kann nur geschehen, indem man L -abhängige Transformationen $\Lambda(L)$ betrachtet. Zieht man schließlich die Tatsache in Betracht, daß die Dichte ρ und die Observablen die gleichen Bewegungsgleichungen haben, wobei lediglich L durch $-L$ ersetzt ist, erhalten wir die fundamentale Bedingung

$$\Lambda^{-1}(L) = \Lambda^+(-L) \quad (7.13)$$

die hier die gewöhnliche Unitaritätsbedingung ersetzt, die den quantenmechanischen Transformationen auferlegt ist.

Daß wir tatsächlich ein nichtunitäres Transformationsgesetz finden, überrascht nicht. Unitäre Transformationen gleichen Koordinatentransformationen, die die Physik des Problems nicht beeinflussen. Welches Koordinatensystem man auch immer verwenden mag, die Physik des Systems bleibt unverändert. Aber hier beschäftigen wir uns mit einem ganz anderen Problem. Wir wollen von einer Beschreibungsform, der dynamischen (mechanischen), zu einer anderen, der „thermodynamischen“ übergehen. Das ist genau der Grund, weshalb wir eine drastischere Änderung in der Darstellung benötigen, wie sie das neue Transformationsgesetz (7.13) ausdrückt.

Wir haben diese Transformation eine „stern-unitäre“ Transformation genannt und die Bezeichnung eingeführt

$$\Lambda^*(L) = \Lambda^+(-L) \quad (7.14)$$

Wir werden Λ^* den Λ zugeordneten „stern-hermiteschen“ Operator nennen (Stern bedeutet immer die Inversion $L \rightarrow -L$). Dann zeigt (7.13), daß für stern-unitäre Transformationen das Inverse der Transformation gleich seiner stern-hermiteschen Konjugierten ist.

Wir wollen uns nun (7.7) ansehen. Wenn wir uns den Umstand zunutze machen, daß sowohl L als auch (7.13) und (7.14) hermitesch sind, erhalten wir

$$\Phi^* = \Phi^\dagger(-L) = -\Phi(L) \quad (7.15)$$

oder

$$(i\Phi)^* = i\Phi \quad (7.16)$$

Der Bewegungsoperator ist „stern-hermitesch“. Das ist ein außerordentlich interessantes Ergebnis. Um stern-hermitesch zu sein, kann ein Operator entweder gerade sein bei L -Inversion (d.h. er ändert sein Vorzeichen nicht, wenn L durch $-L$ ersetzt wird) oder antihermitesch und ungerade (ungerade heißt, daß er das Vorzeichen ändert, wenn L durch $-L$ ersetzt wird). Ein allgemeiner stern-hermitescher Operator kann also dargestellt werden durch

$$i\Phi = (i\Phi^e) + (i\Phi^o) \quad (7.17)$$

Hier beziehen sich die hochgestellten Indizes e und o auf den geraden bzw. ungeraden Teil des neuen Operators Φ der zeitlichen Entwicklung. Die Dissipationsbedingung (7.11), die gleichbedeutend ist mit der Existenz einer Ljapunow-Funktion Ω , wird nun zu

$$i\Phi^e > 0 \quad (7.18)$$

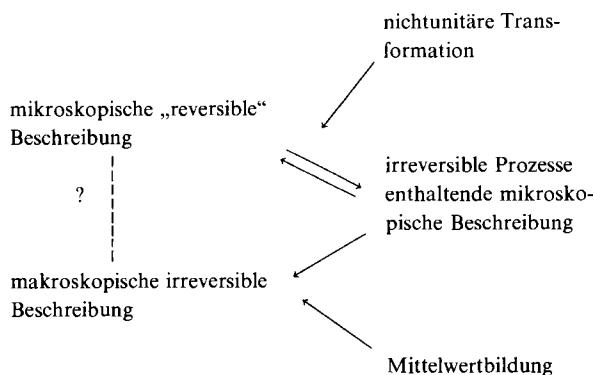
Es ist der gerade Anteil, welcher die „Entropieerzeugung“ liefert.

Wir wollen nun das Erreichte zusammenfassen. Wir erhalten eine neue Form einer mikroskopischen Gleichung (wie es die Liouville-Gleichung in der klassischen oder Quantenmechanik ist), die aber explizit einen Anteil aufweist, der mit einer Ljapunow-Funktion verknüpft werden kann. Mit anderen Worten: die Gleichung

$$i \frac{\partial \tilde{\rho}}{\partial t} = (\Phi^e + \Phi^o) \tilde{\rho} \quad (7.19)$$

enthält einen „reversiblen“ Anteil Φ^e und einen „irreversiblen“ Anteil Φ^o . Die Symmetrie dieser neuen Gleichung ist genau die gleiche wie die der Boltzmannschen phänomenologischen kinetischen Gleichung, da bei L -Inversion der Flußterm ungerade und der Stoßterm gerade ist.

Auf diese Weise ist die makroskopische thermodynamische Unterscheidung zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen in die mikroskopische Beschreibung transponiert worden. Wir haben das gefunden, was als das fehlende Bindeglied oder „missing link“ zwischen der mikroskopischen reversiblen Mechanik und der makroskopischen irreversiblen Thermodynamik angesehen werden könnte. Das Schema lautet wie folgt:



Die erfolgreiche Konstruktion der Ljapunow-Funktion Ω (7.1) vermöge der Transformation Λ schließt eine sorgfältige Untersuchung der Singularitäten der Gleichungen ein, die den Liouville-Operator enthalten^[24].

In Zusammenarbeit mit *Grecos* und *Theodosopulu*^[27] konnte kürzlich bewiesen werden, daß sich das Ljapunow-Funktional Ω (7.1) für kleine Abweichungen vom thermodynamischen Gleichgewicht genau auf die makroskopische Größe $\delta^2 S$ (3.2) reduziert, wenn dazu nur die zeitliche Veränderung der erhaltenen Größen festgehalten wird. Wir haben dadurch ganz allgemein die Verbindung zwischen der Nichtgleichgewichts-Thermodynamik und der statistischen Mechanik zumindest im linearen Bereich hergestellt. Es ist dies eine Erweiterung der Ergebnisse, die im Rahmen der für verdünnte Gase gültigen Boltzmannschen Theorie vor langer Zeit erzielt wurden^[28].

8. Schlußbemerkungen

Nun noch einige Schlußbemerkungen.

Die Einbeziehung der thermodynamischen Irreversibilität vermöge einer Theorie nichtunitärer Transformationen führt zu einer tiefgehenden Änderung der Struktur der Mechanik (Dynamik). Wir gelangen von Gruppen zu Semigruppen, von Bahnen zu Prozessen. Diese Entwicklung befindet sich im Einklang mit einigen wesentlichen Änderungen unserer Beschreibung der physikalischen Welt in diesem Jahrhundert.

Einer der wichtigsten Aspekte von *Einsteins* Relativitätstheorie ist, daß wir die Probleme von Raum und Zeit nicht unabhängig vom Problem der Lichtgeschwindigkeit diskutieren können, welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Signalen begrenzt. In ähnlicher Weise spielte der Verzicht auf „Nichtobservable“ eine wichtige Rolle bei der durch *Heisenberg* begonnenen Herleitung der Quantentheorie.

Einstein und *Bohr* haben die Analogie zwischen Relativität und Thermodynamik oft hervorgehoben. Wir können Signale nicht mit beliebiger Geschwindigkeit aussenden, wir können kein durch den zweiten Hauptsatz verbotenes Perpetuum mobile konstruieren.

Vom mikroskopischen Standpunkt bedeutet letzteres Verbot, daß Größen, die aus mechanischer Sicht streng definiert sind, keine Observablen sein können, wenn das System dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik genügt.

Zum Beispiel kann die Bahn des Systems als Ganzes keine Observable sein. Wäre das nämlich der Fall, könnte man in jedem Moment zwischen zwei Bahnen unterscheiden, und der Begriff des thermodynamischen Gleichgewichts verlöre

seine Bedeutung. Mechanik (Dynamik) und Thermodynamik schließen einander aus.

Interessant ist, daß gegenwärtig auch andere Befunde darauf hinzudeuten scheinen, daß die Beziehung zwischen dynamischen Wechselwirkungen und Irreversibilität eine tiefere Bedeutung hat, als man bisher dachte.

In der klassischen Theorie integrierbarer Systeme, die für die Formulierung der Quantenmechanik so wichtig gewesen ist, können alle Wechselwirkungen durch eine geeignete kanonische Transformation eliminiert werden. Ist das wirklich das richtige Vorbild für die Betrachtung dynamischer Systeme, besonders wenn Situationen mit Elementarteilchen und deren Wechselwirkung berücksichtigt werden? Müssen wir nicht primär zu einer nichtkanonischen Darstellung übergehen, die es zuläßt, auf mikroskopischer Ebene reversible und irreversible Prozesse zu entflechten, und danach nur den reversiblen Anteil abspalten, um wohldefinierte, aber noch wechselwirkende Einheiten zu bekommen?

Diese Fragen werden wahrscheinlich in den kommenden Jahren geklärt werden.

Schon jetzt ermöglicht es uns aber die Entwicklung der Theorie, mehrere Zeitebenen zu unterscheiden: mit klassischer oder Quantenmechanik assoziierte Zeit, mit Irreversibilität durch eine Ljapunow-Funktion assoziierte Zeit und mit „Geschichte“ durch Verzweigungen assoziierte Zeit. Ich glaube, daß diese Mannigfaltigkeit des Zeitbegriffs die Verständigung der theoretischen Physik und Chemie mit Disziplinen erleichtert, die sich mit anderen Aspekten der Natur befassen.

Dieser Vortrag gibt einen Überblick über Ergebnisse, die in enger Zusammenarbeit mit meinen Kollegen in Brüssel und Austin erzielt worden sind. Es ist unmöglich, ihnen allen einzeln zu danken. Ich möchte jedoch meine Dankbarkeit gegenüber Professor G. Nicolis und Professor J. Mehra für ihre Hilfe bei der Vorbereitung der endgültigen Fassung dieses Vortrages zum Ausdruck bringen.

Eingegangen am 14. März 1978 [A 237]
Übersetzt von Dr. Günter Fritzsche, Frankfurt/Main

- [1] *M. Planck*: Vorlesungen über Thermodynamik. Leipzig 1930 (englische Übersetzung: Dover).
- [2] *I. Prigogine*: Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles. Thèse, Bruxelles 1945; erschienen bei Desoer, Liège 1947.
- [3] Die Annahme wird diskutiert in *P. Glansdorff, I. Prigogine*: Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations. Wiley-Interscience, New York 1971, Kap. II, S. 14.
- [4] Die Standardliteratur für die lineare Theorie der irreversiblen Prozesse ist die Monographie von *S. R. de Groot, P. Mazur*: Non-Equilibrium Thermodynamics. North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1969.
- [5] *L. Onsager*, Phys. Rev. 37, 405 (1931).
- [6] *I. Prigogine*, Bull. Acad. Roy. Belg. Cl. Sci. 31, 600 (1945).
- [7] *P. Glansdorff, I. Prigogine*: Thermodynamics of Structure, Stability and Fluctuations. Wiley-Interscience, New York 1971, Kap. V.
- [8] Siehe [7], dort S. 25.
- [9] Siehe [7], dort Kap. VII.
- [10] *R. Defay, I. Prigogine, A. Sanfeld*, J. Colloid Interface Sci. 58, 498 (1977).
- [11] Die Originalliteratur zu diesem Reaktionsschema und seinen Eigenschaften findet man bei *G. Nicolis, I. Prigogine*: Self-Organization in Nonequilibrium Systems. Wiley-Interscience, New York 1977. Siehe besonders Kap. VII.
- [12] *A. M. Turing*, Phil. Trans. Roy. Soc. London B 237, 37 (1952).
- [13] *R. Thom*: Stabilité Structurale et Morphogénèse. Benjamin, New York 1972.
- [14] Zur Standardliteratur gehört *A. T. Barucha-Reid*: Elements of the Theory of Markov Processes and Their Applications. McGraw-Hill, New York 1960.
- [15] *G. Nicolis, A. Babloyantz*, J. Chem. Phys. 51, 2632 (1969).
- [16] *G. Nicolis, I. Prigogine*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 68, 2102 (1971).
- [17] *M. Malek-Mansour, G. Nicolis*, J. Stat. Phys. 13, 197 (1975).
- [18] *F. Schlögl*, Z. Phys. 248, 446 (1971); 253, 147 (1972).
- [19] *G. Nicolis, J. W. Turner*, Physica A (1977).
- [20] *H. Lemarchand, G. Nicolis*, Physica 82 A, 521 (1976).
- [21] *I. Prigogine*: The Statistical Interpretation of Entropy, in: *E. G. D. Cohen, W. Thirring*: The Boltzmann Equation. Springer-Verlag, Berlin 1973, S. 401–449.
- [22] Eine elegante Darstellung dieses Gesichtspunktes ist enthalten in *G. E. Uhlenbeck*: Problems of Statistical Physics, in *J. Mehra*: The Physicist's Conception of Nature. D. Reidel Publishing Co., Dordrecht 1973, S. 501–513.
- [23] *I. Prigogine, C. George, F. Henin, L. Rosenfeld*, Chem. Scr. 4, 5 (1973).
- [24] *A. Grecos, T. Guo, W. Guo*, Physica 80 A, 421 (1975).
- [25] *I. Prigogine, F. Mayné, C. George, M. de Haan*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 74, 4152 (1977).
- [26] *B. Misra*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1978, im Druck.
- [27] *M. Theodosopulu, A. Grecos, I. Prigogine*, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1978, im Druck; *A. Grecos, M. Theodosopulu*, Physica, im Druck.
- [28] *I. Prigogine*, Physica 14, 172 (1949); 15, 272 (1949).