

В. Эбелинг

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР ПРИ НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССАХ

Введение в теорию
диссипативных структур

Перевод с немецкого
А. С. Доброславского
под редакцией
проф. Ю. Л. Климонтовича

Издательство «Мир»
Москва 1979

**STRUKTURBILDUNG
BEI IRREVERSIBLEN
PROZESSEN**

**Eine Einführung in die Theorie
dissipativer Strukturen**

**Von Dr. Werner Ebeling
o. Prof. a. d. Wilhelm-Pieck-Universität
Rostock**

**BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft
1976**

Книга представляет собой введение в теорию возникновения структур при необратимых процессах. На простых примерах из физики, химии и биологии автор знакомит читателя с основными идеями и результатами теории, формулирует общие законы, которым подчиняются процессы, протекающие в самых различных системах.

Рассчитана на широкий круг читателей — физиков, химиков, биологов, интересующихся явлениями, связанными с необратимыми процессами.

Редакция литературы по физике

1704020000

Э $\frac{20402-051}{041 (01)-79}$ 51-79

© BSB B. G. Teubner Verlagsgesellschaft,
Leipzig, 1976

© Перевод на русский язык, с авторскими
изменениями, «Мир», 1979

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие	8
Глава 1. Введение	11
Глава 2. Структура и энтропия	16
2.1. Понятие структуры	16
2.2. Вероятность и энтропия	18
2.3. Термодинамика открытых систем. Текущее равновесие	24
2.4. Диссипативные структуры	29
Глава 3. Устойчивость и нелинейность	41
3.1. Основные понятия	41
3.2. Динамические системы с одной степенью свободы	49
3.3. Динамические системы с двумя степенями свободы	51
3.4. Поля	59
3.5. Критерии устойчивости	64
Глава 4. Нелинейные механические и электрические системы	70
4.1. Системы первого порядка	70
4.2. Механические автоколебания	74
4.3. Электрические автоколебательные цепи	82
4.4. Бистабильные системы	88
Глава 5. Диссипативные структуры в гидродинамических системах	93
5.1. Уравнения гидродинамических полей	93
5.2. Гидродинамические неустойчивости	95
5.3. Теория эффекта Бенара	101

Глава 6. Нелинейные реакции в гомогенных химических системах	107
6.1. Основы кинетики реакций и экспериментальные результаты	107
6.2. Реакции, имеющие одну степень свободы	115
6.3. Химические осцилляции	126
6.4. Автоколебания и предельные циклы	133
6.5. Бистабильное поведение химических систем	139
Глава 7. Диссипативные структуры негомогенных химических систем	147
7.1. Метод ячеек	147
7.2. Модель Пригожина — Лефевра — Николиса («брюселятор»)	155
7.3. Непрерывные системы с диффузией	161
7.4. Химические фронты и волны	169
Глава 8. Нелинейная термодинамика необратимых процессов и критерии эволюции	179
8.1. Производство энтропии в гомогенных системах	179
8.2. Гомогенные химические реакции	192
8.3. Уравнения баланса и производство энтропии в негомогенных системах	195
8.4. Локальные принципы устойчивости и эволюции	199
Глава 9. Процессы отбора в молекулярных системах	205
9.1. Конкурентные реакции	205
9.2. Биополимеры как носители структуры	210
9.3. Динамические модели отбора	216
9.4. Стохастические неограниченные модели отбора	219
9.5. Возникновение «сложности» в математической модели процесса отбора цепных молекул	226
Приложение. Введение в стохастическую теорию	238
П.1. Стохастические модели необратимых процессов	238
П.2. Асимптотическое поведение распределения вероятностей	243
П.3. Вероятностные поверхности непрерывных систем	248
П.4. Распределение вероятностей в дискретных системах	259
Библиография	263
Именной указатель	272
Предметный указатель	275

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

В последние годы становится известным все большее число сравнительно простых примеров (в физике, химии, биологии) *спонтанного* возникновения в неупорядоченных системах пространственных и временных структур, т. е. процессов *самоорганизации* при необратимых процессах. При этом оказывается возможным выявить общность процессов, происходящих в самых различных системах. Это означает, что процессы самоорганизации в различных системах подчиняются некоторым общим законам. Одним из основателей теории возникновения структур при необратимых процессах — «диссипативных структур» — является проф. Илья Пригожин (Бельгия). В 1977 г. за работы по термодинамике он был удостоен Нобелевской премии.

На русском языке имеются только три книги, в которых рассматривается теория возникновения диссипативных структур [1—3]. Готовится перевод недавно опубликованной книги Г. Николиса и И. Пригожина «Самоорганизация в неравновесных системах» [4]. Из новых книг по термодинамике необратимых процессов можно отметить книгу К. П. Гурова [5].

Следует подчеркнуть, что во всех известных примерах образования диссипативных структур процесс самоорганизации идет в системах, состоящих из большого числа взаимодействующих объектов и, следовательно, определяется совместным, кооперативным действием. В связи с этим проф. Г. Хакен (ФРГ) ввел специальный термин «синергетика» (от греческого слова *synergeia* — совместное, или кооперативное,

действие). По проблемам синергетики в последние годы регулярно проводятся международные симпозиумы [6]. Написана первая книга по синергетике [7].

Книга В. Эбелинга (ГДР, Ростокский университет) помогает читателю составить представление о современном состоянии теории диссипативных структур. Ее цель — изложить на простых примерах основные идеи и результаты теории.

После краткого введения (гл. 1), где освещаются история вопроса и задачи книги, автор переходит к определению используемых в книге важнейших физических представлений о термодинамической и информационной энтропии, диссипативных структурах (гл. 2), освещает общие математические понятия, которые иллюстрируются на конкретных примерах систем с одной, двумя и бесконечным числом степеней свободы (гл. 3).

Следующие две главы посвящены нелинейным автоколебательным системам (гл. 4) и системам, в которых возможны гидродинамические неустойчивости (гл. 5). Здесь особое внимание уделяется структурам, возникающим при конвективном движении (эффект Бенара). Наряду с чисто физическими явлениями, автор рассматривает возникновение пространственных и временных структур в химических системах (гл. 6 и 7).

Изложению общих результатов нелинейной термодинамики необратимых процессов посвящена гл. 8, где на конкретных примерах демонстрируется справедливость основных принципов. В последней главе приводятся результаты теории самоорганизации Эйгена и рассматриваются модели процессов отбора. Книгу завершает написанное специально для русского издания приложение, знакомящее читателя с основными положениями стохастической теории.

Благодаря удачно подобранному и разнообразному материалу книга представляет интерес для широкого круга читателей, открывая им доступ к оригинальным работам. При этом, однако, следует иметь в виду, что используемая в книге терминология не является строгой и может показаться непривычной специалисту в той или иной узкой области.

Русское издание книги заметно отличается от исходного немецкого издания. Автор внес ряд улучшений в текст книги и написал для русского издания специальные дополнения. Обновлен список литературы. Автор также просмотрел рукопись перевода. Пользуясь случаем, чтобы поблагодарить проф. Вернера Эбелинга за внимание к русскому изданию его книги.

Ю. Л. Климонтович

Литература

1. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. — М.: «Мир», 1973.
2. Жаботинский А. М. Концентрационные автоколебания. — М.: 1974.
3. Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С. Математическое моделирование в биофизике. — М.: 1975.
4. Nicolis G., Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems. — New York: 1977. (Готовится русский перевод.)
5. Гуров К. П. Феноменологическая термодинамика необратимых процессов. — М.: 1978.
6. Synergetics. A Workshop/ed. H. Haken: Proceedings of the International Workshop on Synergetics at Schloss Elmau, Bavaria, May 2—7, 1977. — Berlin — Heidelberg — New York, 1977.
7. Haken H. Synergetics: An Introduction: Nonequilibrium Phase Transitions and Self-Organization in Physics, Chemistry and Biology. — Berlin — Heidelberg — New York: 1977. (Готовится русский перевод.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие физики в последние годы породило ряд новых идей, имеющих фундаментальное значение для многих смежных наук, в особенности химии и биологии, а также для решения некоторых проблем мироздания. К числу таких идей принадлежит и представление о диссипативных структурах, которое с 1967 г. разрабатывается главным образом Пригожиным и его школой. Эта концепция связана с изучением упорядоченных структур, спонтанно возникающих при значительном отклонении от равновесия. Автор впервые столкнулся с этим кругом проблем в 1971 г. во время полугодичной стажировки в Московском университете у проф. Ю. Л. Климонтовича на кафедре проф. С. П. Стрелкова и был захвачен широкими возможностями, которые открывает использование представления о нелинейных неравновесных структурах. Интерес, проявленный к его докладам на семинарах в Лейпциге и Берлине, а также в физическом отделении Академии наук ГДР, побудил автора прочитать в осеннем семестре 1973 г. курс лекций в Ростокском университете, который затем был повторен в Рижском университете им. Петра Стучки и в университете им. Н. Коперника в городе Торунь (ПНР). Конспект этих лекций составил основу предлагаемого введения в теорию диссипативных структур.

Поскольку наука о диссипативных структурах развивается очень быстро, настоящая книга не может претендовать на полное освещение вопроса. Однако читатель, познакомившись с приведенными в книге

примерами и основными принципами, сможет перейти к изучению более глубоких оригинальных работ. Книга адресована в первую очередь физикам, хотя может быть интересна для химиков, биологов, метеорологов, геологов и астрономов.

В интересах доступности отдано предпочтение индуктивному изложению, чтобы и менее искушенные в математике читатели могли на многочисленных примерах уяснить физические основы формирования структур.

Вернер Эбелинг

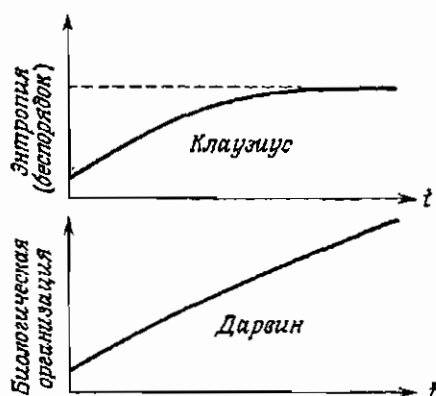
Росток, январь 1976

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия наблюдается проникновение методов теоретической физики во все разделы естествознания. Одна из причин этого заключается в высокой степени математизации физики, которая в этом отношении может служить примером для других научных дисциплин. Другая важная причина состоит в том, что идеи теоретической физики имеют ключевое значение для других наук. В качестве примера можно привести квантовомеханическую теорию химических связей, созданную *Гайтлером* и *Лондоном*, и вклад в теорию образования биологических структур, внесенный *Тьюрингом*, *Пригожиным*, *Эйгеном* и другими. В то время как интерпретация химических связей заняла прочное место в науке, проблема *формирования структур из гомогенной недифференцированной среды*, которая не менее фундаментальна, исследована до сих пор лишь частично, и последние достижения еще недостаточно знакомы широкому кругу физиков, химиков и биологов. В сущности, здесь речь идет об устранении противоречия между открытым более ста лет назад *Клаузиусом* вторым законом термодинамики и высокой степенью организованности окружающего нас мира.

Наиболее резкое кажущееся противоречие наблюдается между вторым законом термодинамики и эволюционной теорией *Дарвина*. Как известно, термодинамика предсказывает увеличение энтропии — и, следовательно, беспорядка — в замкнутой системе. Дарвиновская же теория эволюции постулирует, что в

основе принципа отбора лежит повышение степени организованности биологических систем (фиг. 1.1). Противоречие между обоими предположениями кажется очевидным. До открытия диссипативных структур многие авторы придерживались односторонней точки зрения. В представлениях Клаузиуса и его последователей главенствующую роль играл второй закон; по их мнению, существование нашего мира носит эпизодиче-



Фиг. 1.1. Рост беспорядка в соответствии со вторым законом термодинамики и рост степени организованности в соответствии с законом эволюции Дарвина.

ский характер, оно имеет начало во времени и неизбежно заканчивается абсолютным хаосом. В противоположность этому представители биологического идеализма Спенсер, Бергсон и другие ставили в основу принцип эволюции. Еще шире были распространены воззрения, исходящие из разделения мира на органический и неорганический. Кроме того, теория витализма предполагала существование определенных сил в живом организме; даже некоторые более поздние авторы сомневались в применимости принципов термодинамики к живым системам. В настоящее время все эти концепции не имеют научного значения.

Ряд авторов исследовал возможность спонтанного формирования структур в результате *чисто статистического процесса*, т. е. в результате макроскопических

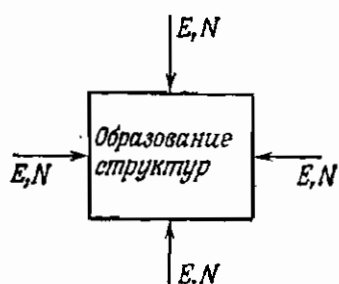
флуктуаций равновесных систем [1, 2]. Однако все оценки дают столь малую вероятность возникновения макроскопических флуктуаций, что эту теорию следует признать безуспешной.

Существенный вклад в понимание биологической эволюции впервые внесло развитие кибернетических представлений и понятий (например, теории информации, автоматического регулирования, обратной связи). Прочитаем Чизека и Годанову [3]:

«С точки зрения современной науки эволюция является направленным процессом адаптации, ведущим к прогрессивной организации живой материи. Необходимость процесса эволюции и его необратимость определяются отбором. Речь идет об автоматическом саморегулирующемся процессе, при котором в результате различного выживания и воспроизведения некоторые нежелательные генетические комбинации устраняются, а другие комбинации, выгодные с точки зрения адаптации организма и вида, сохраняются». Кибернетическое моделирование процессов эволюции как *саморегулирующихся, самоорганизующихся процессов* в кибернетическом понимании позволило понять важные аспекты вышеупомянутого противоречия между вторым законом термодинамики и теорией эволюции Дарвина (см., например, [3—11]).

Условия *самоорганизации и самовоспроизведения в кибернетических системах*, основанные на фундаментальных работах Тьюринга и Неймана [12, 13], в настоящее время хорошо известны. Показано [9, 13, 14], что при определенных предпосылках (например, наличии кумулятивной обратной связи) в кибернетических системах возникают спонтанные структуры [9]. Кибернетический подход играет важную роль и в физике процессов формирования структур. Не следует, однако, ожидать, что с помощью кибернетики можно разрешить все проблемы формирования структур. Как общая наука о структуре, абстрагирующаяся от конкретных материальных форм, кибернетика не дает, например, ответов на вопрос о физических основах существования определенных соотношений,

обратных связей и т. п. Вопросы спонтанного формирования структуры в системе, состоящей из молекул, имеют, следовательно, и такие аспекты, которые может разрешить лишь физика. Эти *физические основы спонтанного формирования структур* и составляют основной предмет настоящей книги. В центре внимания стоит вопрос, каким образом можно объяснить образование спонтанных структур в молекулярной



Фиг. 1.2. Потенциальная возможность спонтанного образования структуры в открытой системе.

системе, не впадая в противоречие со вторым законом термодинамики. Подчеркнем, что мы *ограничиваемся именно молекулярными структурами*, так как сейчас хорошо известны и другие типы структур, например когерентные состояния в лазерах [15—18].

Пониманию процессов формирования структур в молекулярных системах мы обязаны прежде всего работам Шредингера, Тюринга, Берталанфи, Пригожина, Жаботинского, Гленсдорфа и Эйгена [12, 19—24]. Сегодня мы знаем, что в *открытых системах* (фиг. 1.2), которые постоянно получают из внешней среды отрицательную энтропию и вещество, могут возникать *стационарные неравновесные состояния с высокой степенью упорядоченности*. Предпосылкой для этого является координированное (кооперативное) поведение подсистем, которое при определенных условиях может возникнуть в некоторых системах вдали от равновесия. Поскольку *большие отклонения от равновесия описываются нелинейными уравнениями*, возможно существование нескольких стационарных решений. Исследуя их *устойчивость*, находят решение, которое имеет физический смысл, т. е. устойчиво по отношению к флуктуациям. Нестабильные состояния, напротив, характеризуются увеличением флуктуаций (усилением), и система стремится перейти в новое стабильное состояние. Конечное состояние вполне может обладать более высокой степенью упорядоченно-

сти и, соответственно, более низкой симметрией. Переход в стабильное стационарное состояние называется физической эволюцией и подчиняется принципу эволюции Пригожина — Гленсдорфа [23]. Проявление этих эффектов в макромолекулярных системах, обладающих громадными структурными резервами, приводит к явлениям, которые могут быть названы отбором и самоорганизацией [24—27]. Перечислим кратко идеи, принципы и понятия, играющие роль в процессах формирования структур.

1. Постоянный приток отрицательной энтропии.
2. Большие отклонения от равновесия.
3. Нелинейность описывающих систему уравнений.
4. Кооперативное поведение подсистем.
5. Усиление отклонений от неустойчивых состояний.
6. Отбор и спонтанная самоорганизация в макромолекулярных системах.

7. Принцип эволюции Пригожина — Гленсдорфа.

С помощью этих представлений физики, химики и биологи сумели за последние 25 лет приблизиться к пониманию процессов формирования простых структур в открытых системах. Однако мы еще далеки от четкого научного понимания происхождения многообразных структур, наблюдаемых в природе. Это в особенности относится к чрезвычайно сложным структурам биологических систем. Само собой разумеется, что объяснение структуры живых систем является лишь одной из задач физики формирования структур. В круг проблем входят также специфические химические, метеорологические, геологические и космологические структуры. Вполне возможно, что при этом будут найдены также эффекты и методы, имеющие значение для техники.

Без преувеличения можно сказать, что вопросы формирования структур относятся к фундаментальным проблемам естественных наук, а изучение возникновения структур является одной из важнейших целей научного познания,

СТРУКТУРА И ЭНТРОПИЯ

2.1. Понятие структуры

Попробуем теперь дать определение понятиям «структура» и «формирование структуры». Понятие структуры часто употребляется в науке, однако, к сожалению, далеко не всегда оно определяется однозначно. С другой стороны, трудно переоценить его важность для современной науки. Нет ни одной отрасли знания, где в той или иной форме не использовалось бы представление о структуре. Для современной математики идея структуры принадлежит к числу важнейших представлений. Группа исследователей, выступающих под коллективным псевдонимом Бурбаки, считает, что понятие структуры лежит в основе современной математики. В фундаментальном труде «Элементы математики», который сейчас насчитывает более 30 томов, математика последовательно изложена как учение о структурах; вся современная математика систематически «алгебраизирована». Вначале формируются простые структуры, на основе которых далее строятся все более и более сложные. Математики исходят из предположения о существовании множества некоторых определенных различных элементов. Какие именно элементы составляют множество, вообще говоря, несущественно. Главное заключается в том, что множества состоят из элементов совершенно произвольной природы. Если a является элементом множества M , то пишут $a \in M$. Существование такого отношения является первым важным признаком структуры. Определения других отношений, элементов и действий над ними можно найти в любом учебнике

алгебры или теории множеств. Математическое понятие структуры неотделимо от понятий «множество», «элемент», «отношение», «операция» и т. д. Природа элементов не играет существенной роли, их же отношения определяют характер данной структуры (алгебраические, топологические, метрические структуры и т. п.). Понятие структуры для реальных систем можно определить подобным же образом. Здесь мы ограничимся формулировкой Кребера:

«Каждая система состоит из элементов, упорядоченных определенным образом и связанных определенными отношениями. Под структурой системы мы понимаем способ организации элементов и характер связи между ними. При этом не существенно, какова природа элементов. Говоря о структуре системы, мы не обращаем внимания на то, какие элементы составляют систему, а рассматриваем лишь совокупность отношений между ними. Структура системы, определенная как совокупность отношений, задает связь между элементами системы».

Чрезвычайно удобным аппаратом для анализа и моделирования типов структур оказалась разработанная в последнее время теория графов [28, 29].

В реальных системах, рассматриваемых в физике, обнаруживаются *пространственные и временные структуры*. Структуры пространственного типа изучаются с древних времен; сегодня они составляют специальный раздел кристаллографии. Элементами множества являются здесь атомы и молекулы, которые рассматриваются как точки, а предметом исследования — пространственные переносы. Анализ структур этого типа приводит к понятию симметрии, тесно связанному с представлениями о структуре и упорядоченности. Временная структура неотделима от динамики системы, иначе говоря, от законов движения; здесь особенно важны принципы однонаправленности времени и причинности. Наличие пространственно-временной структуры является всеобщим и фундаментальным свойством материи, однако пространственные и временные свойства материальных структур пока что до конца не раскрыты. В частности, при изучении

сложных систем приходится иметь дело с кибернетическими структурами. Процессы регулирования имеют структуру, элементами которой являются информационные единицы и операции управления.

Приведенные примеры дают общее представление о том, насколько широко понятие структуры. Под формированием структуры мы будем понимать возникновение новых свойств и соотношений в множестве элементов системы. В частности, мы будем говорить о формировании структуры при уменьшении степени симметрии системы — скажем, при утрате системой однородности или зеркальной симметрии — или при уменьшении энтропии системы.

2.2. Вероятность и энтропия

В качестве особенно важного *примера структуры* рассмотрим *пространство возможных состояний* системы. Ограничимся сначала дискретным конечным множеством состояний X_i , где $i = 1, 2, \dots, W$.

Пусть

$$p_i = P\{X_i\}, \quad 0 \leq p_i \leq 1$$

есть вероятность состояния X_i . Если все состояния различны, то, как известно,

$$\sum_{i=1}^W p_i = 1.$$

Следуя Колмогорову, мы рассматриваем p_i как объективное (и аксиоматически заданное) свойство состояния X_i . Вероятность p_i есть мера определенности появления (реализации) состояния X_i . Например, $p_i = 1$ означает достоверность появления X_i , а $p_i = 0$ — минимальную возможность реализации X_i . Мерой неопределенности состояния X_i считают величину [30]

$$-\log_b p_i.$$

Для достоверного состояния ($p_i = 1$) неопределенность состояния X_i равна нулю, а при $p_i = 0$ она равна бесконечности. Основание логарифма b мы пока не опре-

деляем. Можно, в частности, перейти к натуральным логарифмам:

$$-\log_b p_i = -k \ln p_i, \quad \text{где} \quad k = 1/\ln b.$$

В соответствии с теорией Больцмана и Планка *статистическая энтропия* системы определяется как *математическое ожидание неопределенности*

$$S^B = M[-k \ln p_i] = -k \sum_{i=1}^W p_i \ln p_i. \quad (2.1)$$

Здесь постоянная k имеет величину

$$k = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

и называется постоянной Больцмана.

Важный частный случай представляют системы с W равновероятными состояниями. В этом случае $p_1 = p_2 = \dots = p_w = 1/W$, и согласно соотношению (2.1) статистическая энтропия равна

$$S^B = k \ln W. \quad (2.2)$$

Шеннон определил *информационную энтропию* системы выражением

$$H = - \sum_{i=1}^W p_i \log_b p_i. \quad (2.3)$$

Величина H есть мера информации, которую мы получаем при полном выяснении того, какое именно состояние реализовалось. Здесь обычно выбирают $b=2$ и выражают информацию в битах. Для частного случая $p_k = 1$, $p_i = 0$, $i \neq k$ величина H оказывается равной нулю; иначе говоря, если результат был известен заранее, информация равна нулю. В случае равномерного распределения, когда $p_i = 1/W$, количество информации при полном выяснении состояния максимально и равно

$$H = \log_b W. \quad (2.4)$$

Сравнивая выражения (2.1) и (2.2) с выражениями (2.3) и (2.4), легко обнаружить, что информационная

и больцмановская энтропии пропорциональны друг другу:

$$S^B = \text{const} \cdot H.$$

Статистическую энтропию системы мы интерпретируем как меру неупорядоченности системы и вместе с тем как меру структурной организованности системы. При этом максимум статистической энтропии (равномерное распределение) соответствует низшей степени организованности.

Рассмотрим теперь физическую систему с непрерывным множеством состояний $\{X\}$. В классической системе многих частиц состояние X определяется полным набором координат и импульсов:

$$X = \{q_1, \dots, q_f, p_1, \dots, p_f\}$$

(f — число степеней свободы; $f \approx 10^{23}$). Пусть $\rho(X)$ есть плотность вероятности, т. е. $\rho(X)dX$ есть вероятность состояния X , лежащего в интервале dX . Статистическая энтропия, согласно Больцману и Гиббсу (ср. [31]), определяется выражением

$$S^B = -k \int \rho(X) \ln \rho(X) dX, \quad (2.5)$$

причем интегрирование производится по всему пространству состояний.

В квантовомеханической статистике состояние системы описывается так называемым статистическим оператором ρ . Согласно Нейману, справедливо следующее равенство (см. также [31]):

$$S^B = -k \text{Sp}(\rho \ln \rho). \quad (2.6)$$

Во всех трех случаях (2.1), (2.5), (2.6) статистическая энтропия обладает замечательным свойством *аддитивности*. Это означает, что при объединении двух независимых систем их энтропии складываются:

$$S^B = S_1^B + S_2^B. \quad (2.7)$$

Мы докажем свойство аддитивности только для случая двух дискретных систем с вероятностями $p_i^{(1)}$ и $p_j^{(2)}$. Из предположения о независимости следует, что

вероятности состояний системы удовлетворяют соотношению

$$p_{ij} = p_i^{(1)} \cdot p_j^{(2)}.$$

Тогда энтропия составной системы равна

$$\begin{aligned} S^B &= -k \sum_{i=1}^{W_1} \sum_{j=1}^{W_2} p_{ij} \ln p_{ij} = -k \sum_i \sum_j p_i^{(1)} p_j^{(2)} \ln (p_i^{(1)} p_j^{(2)}) = \\ &= -k \sum_i \sum_j p_i^{(1)} p_j^{(2)} (\ln p_i^{(1)} + \ln p_j^{(2)}) = \\ &= -k \sum_i p_i^{(1)} \ln p_i^{(1)} - k \sum_j p_j^{(2)} \ln p_j^{(2)} = S_1^B + S_2^B, \end{aligned}$$

что и требовалось доказать.

Свойство аддитивности послужило Больцману основанием для отождествления статистической энтропии с термодинамической энтропией S , введенной Клаузиусом (1864 г.). В современной формулировке [32, 33] энтропия S определяется как экстенсивная функция состояния, зависящая от энергии системы U , объема V и числа молей n_i компонентов $i = 1, 2, \dots$, S

$$S = S(U, V, n_i) \quad (2.8)$$

и обладающая следующими свойствами:

1. При разделении системы на две подсистемы с энтропиями S_1 и S_2 выполняется правило аддитивности

$$S = S_1 + S_2. \quad (2.9)$$

2. Для дифференциала энтропии справедливо соотношение

$$TdS = dU + pdV - \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.10)$$

где температура T , давление p и химический потенциал μ_i суть интенсивные параметры состояния.

3. При любом изменении состояния изменение энтропии можно разложить на две части:

$$dS = d_e S + d_i S, \quad (2.11)$$

где через $d_e S$ обозначено изменение энтропии за счет обмена теплом и веществом с внешней средой, а через $d_i S$ — изменение энтропии в результате процессов внутри самой системы.

4. Всегда справедливо неравенство

$$d_i S \geq 0, \quad (2.12)$$

причем для *обратимых* процессов

$$d_i S = 0, \quad (2.13)$$

а для *реальных* (необратимых) процессов

$$d_i S > 0. \quad (2.14)$$

Для *замкнутых систем*, т. е. систем, у которых отсутствует обмен теплом и веществом со средой, справедливы соотношения

$$d_e S = 0; \quad dS = d_i S \geq 0. \quad (2.15)$$

Энтропия замкнутой системы никогда не может уменьшаться. Состояние термодинамического равновесия характеризуется максимальным значением энтропии:

$$S(U, V, n_i) = \max, \quad dS = 0. \quad (2.16)$$

Аналогия между *термодинамической энтропией*, *статистической энтропией Больцмана* и *информационной энтропией* наводит на мысль об отождествлении этих величин:

$$S = S^B = \text{const} \cdot H. \quad (2.17)$$

Окончательное подтверждение этой правдоподобной гипотезы может дать только эксперимент. Все экспериментальные данные подтверждают такое предположение, так что равенство

$$S = -k \sum_i p_i \ln p_i$$

или, соответственно, равенства

$$S = - \int \rho(X) \ln \rho(X) dX; \quad S = -k \text{Sp}(\rho \ln \rho) \quad (2.18)$$

рассматриваются сегодня как *основные постулаты статистической теории вещества*. Исходя из этих пред-

ставлений, можно заключить, что условия равновесия $S = \max$, $dS = 0$ позволяют составить некоторое представление о структуре системы. *Максимальная энтропия означает низшую степень организованности* и, соответственно, наибольшую неупорядоченность, которые возможны при заданных условиях (например, при заданных энергии, объеме и массе). С этим в основном связаны и все трудности теоретического понимания встречающихся в природе высокоорганизованных систем, например живых организмов. Согласно формулам (2.18), состояниям с высокой степенью организованности соответствует низкая энтропия системы, т.е. с точки зрения термодинамики весьма неблагоприятная ситуация [7, 34, 35].

Условие термодинамического равновесия можно представить также и в других эквивалентных формах, если, как обычно, мы определим свободную энергию и потенциал Гиббса системы формулами

$$\begin{aligned} F &= U - TS, \\ G &= U + pV - TS. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Переходя к дифференциалам и используя уравнение (2.10), сразу же получаем

$$\begin{aligned} dF &= -SdT - pdV + \sum_k \mu_k dn_k, \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_k \mu_k dn_k. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Для системы, температура и объем которой заданы, условия равновесия имеют вид

$$F(V, T, n_i) = \min; \quad dF = 0, \quad (2.21)$$

а для системы с заданными температурой и давлением

$$G(p, T, n_i) = \min; \quad dG = 0. \quad (2.22)$$

Основное соотношение (2.10) называется фундаментальным уравнением Гиббса. Если разделить обе его части на массу системы, то получится уравнение для удельных величин:

$$Tds = de + pdv - \sum_k \mu_k dv_k. \quad (2.23)$$

Как показывает практика, условия равновесия, отвечающие различным ситуациям, приводят всегда к одним и тем же макроскопическим равновесным структурам.

Повторим еще раз важнейшее утверждение этого раздела: при заданных условиях *термодинамическое равновесие* соответствует *наибольшей степени неупорядоченности*. Поэтому сравнительно высоко организованные состояния должны быть неравновесными. Хотя для всякого неравновесного процесса по-прежнему справедлив второй закон термодинамики,

$$d_i S \geq 0$$

(теперь уже со знаком строгого неравенства), для неравновесного состояния

$$S < S_{\text{макс}}. \quad (2.24)$$

Это означает, что *неравновесные состояния* являются *более высоко организованными*, чем равновесные. В неравновесных системах вместо энтропии следует рассматривать *производство энтропии*

$$P = \frac{d_i S}{dt} > 0; \quad (2.25)$$

эта величина в силу (2.14) положительна для всех необратимых процессов.

Ниже мы покажем, что для производства энтропии можно сформулировать вариационные принципы, определяющие характер и течение произвольного необратимого процесса.

2.3. Термодинамика открытых систем. Текущее равновесие

В разд. 2.2 мы определили замкнутую систему как систему, полностью изолированную от среды, т. е. не обменивающуюся энергией и веществом со средой. Такую систему, во всех отношениях отделенную от среды, называют также *изолированной системой*. Условие полной изоляции на практике, естественно, можно выполнить лишь частично, например поместив систему

в сосуд Дьюара. Система, которая отделена от внешнего мира стенкой, совершенно непроницаемой для вещества, называется закрытой. *Закрытые системы* могут обмениваться энергией со средой, например, путем теплопередачи или совершения работы. Наконец, *открытые системы* характеризуются тем, что могут обмениваться со средой как энергией, так и веществом. Обмен веществом со средой, который по определению обязательно имеет место в открытой системе, может происходить как свободно (через отверстие, вентиль и т. п.), так и через граничные поверхности, обладающие избирательным пропусканием (мембраны, сита и т. п.). Необходимо четко различать понятия замкнутой (полностью изолированной), закрытой (не имеющей обмена веществом) и открытой (обменивающейся веществом) систем. Далее будет предполагаться, что термодинамические функции имеют смысл и для открытых систем. Для открытой системы изменение экстенсивной величины Z за время dt может быть представлено в виде суммы двух вкладов: $d_e Z$, обусловленного внешними факторами, и $d_i Z$, связанного с внутренними свойствами самой системы, т. е.

$$dZ = d_e Z + d_i Z. \quad (2.26)$$

Применительно к внутренней энергии U , молярному числу k -го компонента n_k и энтропии S это выражение принимает вид

$$dU = d_e U + d_i U, \quad (2.27)$$

$$dn_k = d_e n_k + d_i n_k, \quad (2.28)$$

$$dS = d_e S + d_i S. \quad (2.29)$$

Упомянем также, что между изменениями тепла и работы невозможно провести четкое разграничение, поэтому здесь необходимо сделать целесообразные допущения [32].

В то время как внешние вклады $d_e U$, $d_e n_k$ и $d_e S$ за интервал времени dt могут иметь любой знак и величину, на внутренние налагаются определенные ограничения. Из первого закона термодинамики следует

$$d_i U = 0, \quad (2.30)$$

т. е. внутри системы энергия не вырабатывается и не исчезает; это фундаментальный закон сохранения энергии. Внутри системы энергия может лишь преобразовываться из высших форм в низшие. Молярные числа могут изменяться внутри системы только за счет химических реакций. Пронумеруем возможные реакции $1, 2, \dots, R$ (R — любое число). Если обозначить через ν_{kr} стехиометрические коэффициенты k -го вещества в r -й реакции, то получим (ср. разд. 6.1)

$$d_i n_k = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} d\xi_r. \quad (2.31)$$

Здесь ξ_r — число оборотов r -й реакции, показывающее, насколько хорошо протекает реакция; $\xi_r = 0$ означает, что в результате r -й реакции не образуется ни одного моля вещества; $\xi_r = 1$ указывает, что в r -й реакции образуется ν_{kr} молей k -го вещества. Более подробные сведения о реакциях и числах оборотов можно найти в учебниках по химической термодинамике и химической кинетике (например, [33, 36]). Наконец, изменение энтропии, обусловленное процессами внутри системы, в соответствии со вторым законом термодинамики [уравнение (2.12)] должно быть неотрицательной величиной:

$$d_i S \geq 0. \quad (2.32)$$

Какое значение имеют вышеприведенные утверждения для проблемы формирования структуры? Равенства и неравенства (2.30) — (2.32) касаются только «внутренних дел» открытой системы и никак не затрагивают ее «внешних сношений». Внутренняя энергия, молярное число и энтропия открытой системы могут как увеличиваться, так и уменьшаться, не нарушая этим законов термодинамики.

В разд. 2.2 мы познакомились с энтропией как с мерой неупорядоченности системы, теперь же нас особенно интересует вопрос, при каких условиях энтропия системы может уменьшаться. Ответ на этот вопрос заключается в фундаментальных зависимостях

(2.29) и (2.32). Изменение энтропии произвольной системы состоит из двух компонент, причем «внутренний» вклад должен быть всегда положительным ($d_i S \geq 0$). Изменение энтропии за счет процессов притока и оттока может быть как положительным, так и отрицательным. Таким образом, система, способная отдавать энтропию среде, или, иными словами, поглощать отрицательную энтропию (негэнтропию), может уменьшать свою энтропию. Поведение энтропии в открытой системе может, таким образом, принципиально отличаться от поведения энтропии в изолированной системе. В открытых системах могут без нарушения второго закона термодинамики образовываться и существовать структуры. Пониманием особенностей открытых систем и их биологического значения мы обязаны Берталанфи и Шредингеру [19, 20], а также Пригожину и Виаму [37]. Последовательная теория открытых систем была разработана Пригожиным [38, 39]. Наконец, Пригожин и Гленсдорф [23] обобщили эту теорию на случай нелинейных систем.

Берталанфи [20] указал также на важную роль текущего равновесия в природе. Под текущим равновесием мы понимаем стационарное (не зависящее от времени) неравновесное состояние открытой системы, устойчивое по отношению к малым отклонениям.

В состоянии текущего равновесия термодинамические функции остаются неизменными, $dZ = 0$, так что можно записать

$$d_e Z = - d_i Z,$$

$$d_e U = 0,$$

$$d_e n_k = - d_i n_k = - \sum_{r=1}^R v_{kr} d\xi_r, \quad (2.33)$$

$$d_e S = - d_i S \leq 0. \quad (2.34)$$

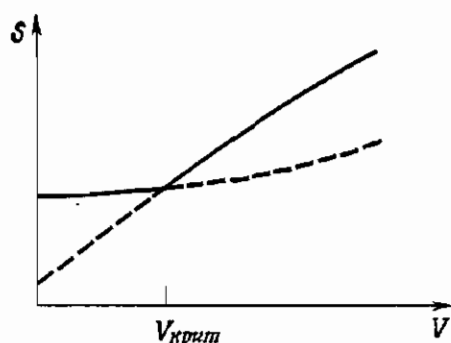
Для поддержания текущего равновесия (устойчивого стационарного состояния) должен происходить приток отрицательной энтропии в объем системы, компенсирующий производство энтропии в системе, а

также приток вещества, компенсирующий изменения, вызванные химическими реакциями. Напротив, наличие результирующего притока энергии в систему несовместимо с поддержанием состояния текущего равновесия. С достаточными критериями существования текущего равновесия мы познакомимся дальше; эти критерии связаны с понятием производства энтропии. Принципиальное различие между термодинамическим равновесием и текущим равновесием заключается в наличии при последнем конечного производства энтропии [10]. При текущем равновесии $d_i S > 0$, и в (2.34) остается только знак строгого неравенства. В отличие от термодинамического равновесия при текущем равновесии существуют не равные нулю потоки энтропии и вещества, которые, однако, в общем не влияют на баланс термодинамических величин благодаря эффектам компенсации [см. соотношения (2.33) и (2.34)].

Равенство $d_e U = 0$ означает, что процессы притока и оттока при текущем равновесии всегда сбалансированы. Поскольку $d_i S > 0$, протекающие в системе энергетические процессы всегда диссипативны, т. е. соответствуют уменьшению и рассеянию энергии. Диссипация энергии — основной признак текущего равновесия. В качестве простого примера системы, находящейся в состоянии текущего равновесия, рассмотрим электролитическую ячейку, через которую течет ток. После включения напряжения ток возрастает, пока не достигнет определенного постоянного значения. Непрерывно подводимая к системе электрическая энергия преобразуется в тепло, которое уходит из системы. Энтропия, которая производится при выделении джоулеа тепла, компенсируется притоком отрицательной энтропии (от источника электрической энергии). Результирующее физическое состояние (электрический ток в ячейке) характеризуется высокой когерентностью движения ионов, высокой степенью упорядоченности и низкой энтропией. *Важнейшее физическое условие возникновения упорядоченного состояния в неравновесных системах заключается в согласованности (когерентности) поведения подсистем (молекул).*

2.4. Диссипативные структуры

Формирование структур при необратимых процессах связано с определенными условиями; здесь, так же как и в случае равновесия, наблюдается *качественный скачок* (фазовый переход) при достижении *пороговых значений* (критических параметров). Рас-



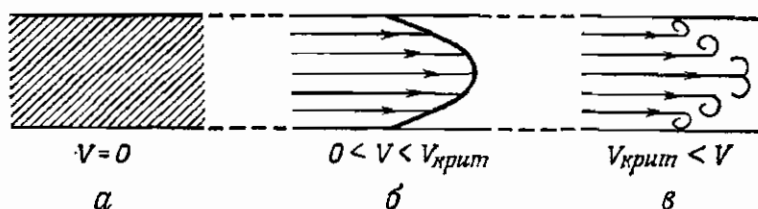
Фиг. 2.1. Энтропия как функция объема до фазового перехода и после него.

смотрим для примера систему, состоящую из чистой воды при различных внешних условиях:

- а) при термодинамическом равновесии,
- б) при малых отклонениях от равновесия,
- в) при сильных отклонениях от равновесия.

При термодинамическом равновесии система находится в покое ($v = 0$), тепловые и диффузионные потоки отсутствуют. Если система замкнута, то энтропия системы максимальна: $S = \max$. Выбор между различными возможными агрегатными состояниями — в нашем примере льдом, жидкой водой и водяным паром — определяется условием равновесия $S = \max$ (фиг. 2.1). В системе реализуется соответствующая обстоятельствам структура с наивысшей энтропией. Существуют, таким образом, различные равновесные структуры (агрегатные состояния) с разной симметрией и степенью упорядоченности (ближний или дальний порядок). Равновесная ситуация хорошо изучена и не будет здесь подробно рассматриваться. Интересно, что при изменении условий в сторону отклонения от равновесия возникают совершенно аналогичные

структурные классы, причем переход осуществляется скачкообразно. Вернемся к нашему примеру. Мы можем, взяв лед, воду или пар, осуществить неравновесную ситуацию, например создавая градиенты температуры или давления. Если мы выберем жидкое состояние и произведем над системой внешнюю механическую работу — скажем, с помощью насоса, — жидкость начнет течь (фиг. 2.2). До некоторой крити-



Фиг. 2.2. Система в жидком состоянии:

а — термодинамическое равновесие $S = \max$; б — ламинарное течение $P = d_i S/dt = \min$; в — турбулентный поток.

ческой скорости поток будет ламинарным. Важную роль играет безразмерное число Рейнольдса

$$\text{Re} = \frac{vh}{\nu}; \quad (2.35)$$

здесь v — средняя скорость в трубе, h — диаметр трубы, ν — кинематическая вязкость. Поскольку часть механической работы преобразуется в тепло, т.е. диссипирует, внутри системы выделяется тепло. Согласно теореме Пригожина [38], производство энтропии в линейном стационарном состоянии минимально по отношению к смежным состояниям (см. разд. 8.1). Если скорость (и соответственно число Рейнольдса) превысит критическое значение, картина течения жидкости удивительным образом изменится: поток станет турбулентным. При $v > v_{\text{крит}}$ изменяется функциональная зависимость производства энтропии от скорости. Теорема относительно минимального производства энтропии для нелинейной области должна быть видоизменена — она переходит в принцип эволюции Пригожина — Гленсдорфа (см. разд. 8.1). Аналогия с равновесной ситуацией (см. фиг. 2.1) очевидна.

Предпосылкой для формирования упорядоченных структур в открытых системах является существование определенного соотношения между производством энтропии и обменом энтропией со средой. Мы будем исследовать это соотношение, исходя из уравнения (2.29) для баланса энтропии.

В *открытых системах* внешний вклад в энтропию $d_e S$ можно в принципе выбрать произвольно, изменяя соответствующим образом параметры среды и свойства окружающих тел. Поэтому для dS справедливо уже не неравенство, а выражение

$$dS = d_e S + d_i S = \text{Произвольная величина.} \quad (2.36)$$

В частности, энтропия может уменьшаться за счет отдачи энтропии ($d_e S < 0$), если отдача в единицу времени превышает производство энтропии внутри системы $P = d_i S/dt$, т. е.

$$\frac{dS}{dt} < 0, \quad \text{если} \quad \left| \frac{d_e S}{dt} \right| > P \geq 0. \quad (2.37)$$

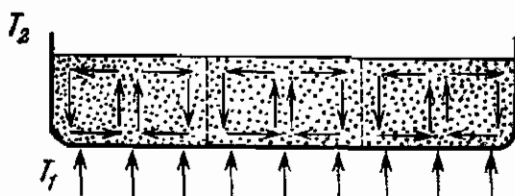
Подобная ситуация возможна лишь вдали от равновесия, поскольку в равновесном состоянии всегда преобладает член $d_i S > 0$. Чтобы в системе началось формирование структуры, отдача энтропии должна превысить некоторое критическое значение. Самоорганизация является «сверхкритическим» явлением. Это означает, что она возможна лишь в том случае, когда параметры системы превосходят определенные критические значения.

Когда система сильно отклоняется от равновесия, ее переменные удовлетворяют, вообще говоря, уже не линейным, а более точным нелинейным уравнениям. Нелинейность является важной и общей чертой процессов, происходящих вдали от равновесия. С другой стороны, сверхкритическая отдача энтропии возможна лишь при наличии необычной, особой внутренней структуры системы. Это означает, что самоорганизация не является универсальным свойством материи, а существует лишь при особых внутренних и внешних условиях; вместе с тем это свойство не связано с каким-то особым классом веществ.

Подытоживая, можно сказать, что в природе существует два основных класса необратимых процессов:

1. Разрушение структуры вблизи положения равновесия, которое является универсальным свойством систем при произвольных условиях.

2. Возникновение структур вдали от положения равновесия при особых внешних и внутренних условиях, заключающихся в том, что система открыта и



Фиг. 2.3. Конвекционные ячейки, возникающие в слое жидкости, сильно нагреваемой снизу (вид сбоку).

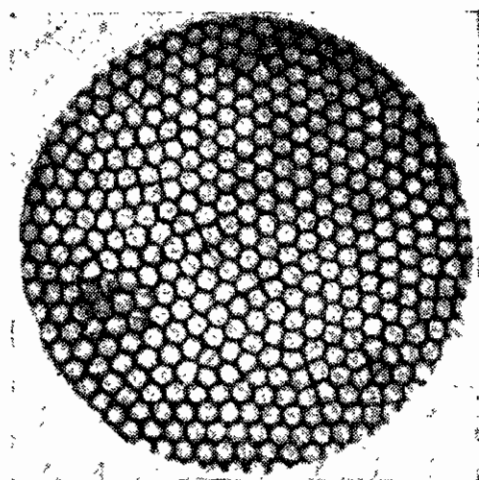
T_1 — температура нижней поверхности; T_2 — температура верхней поверхности; $T_2 < T_1$.

обладает нелинейной внутренней динамикой, а ее внешние параметры имеют сверхкритические значения.

Пригожин предложил называть пространственные, временные или пространственно-временные структуры, которые могут возникать вдали от равновесия в нелинейной области, когда параметры систем превышают критические значения, *диссипативными структурами*.

Типичным примером диссипативных структур являются так называемые ячейки Бенара. Если слой жидкости (например, китового жира) сильно нагреть снизу (фиг. 2.3), то возникает разность температур ΔT между нижней и верхней поверхностями, причем $T_1 > T_2$. Для малых (докритических) разностей температур $(T_1 - T_2) < \Delta T_{\text{крит}}$ жидкость остается в покое и тепло передается только путем теплопроводности. При разности температур выше критической $(T_1 - T_2) > \Delta T_{\text{крит}}$, согласно Бенару, начинается конвекция; при этом возникает система правильных шестиугольных ячеек (фиг. 2.4).

Если представить графически полный тепловой поток q за единицу времени от нижней поверхности к верхней в зависимости от разности температур, получим характерную кривую (фиг. 2.5). При сверхкритических значениях разности температур режим неподвижной теплопроводящей жидкости становится неустойчивым (пунктирная линия на фиг. 2.5) и на



Фиг. 2.4. Ячейки Бенара, вид сверху. (По Чандрасекару [61].)

В светлом ядре ячейки жидкость движется вверх.

смену ему приходит устойчивый режим, характеризующийся наличием конвекционных ячеек. При больших разностях температур покоящаяся жидкость уже не в состоянии справиться с переносом соответствующего большого количества тепла, и поэтому устанавливается более благоприятствующий переносу тепла конвекционный режим.

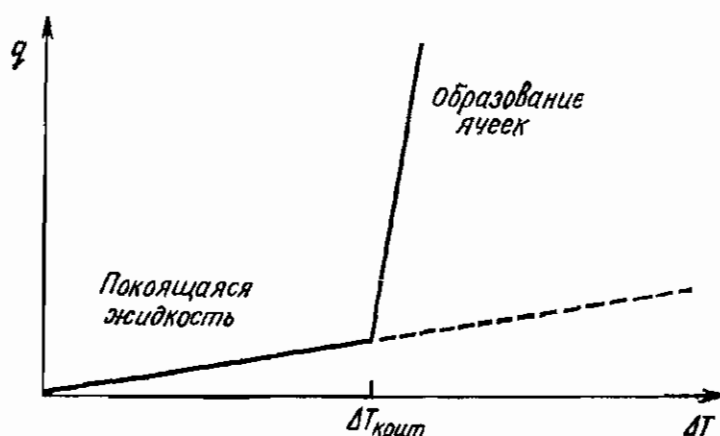
По сравнению с однородным равновесным распределением конвекционные ячейки являются более высокоорганизованной структурой, возникающей в результате кооперативного движения молекул жидкости.

Поскольку система обменивается со средой только теплом, полный поток энтропии через ее границы

дается выражением

$$\frac{d_e S}{dt} = \frac{q}{T_1} - \frac{q}{T_2} = q \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} < 0. \quad (2.38)$$

Итак, система действительно *отдает* энтропию, причем в стационарном случае ровно столько, сколько ее производится внутри системы (за счет потерь на трение).



Фиг. 2.5. Поток тепла в жидкости при докритических и сверхкритических значениях температуры; эффект Бенара наблюдается, когда температурный градиент превышает критическое значение.

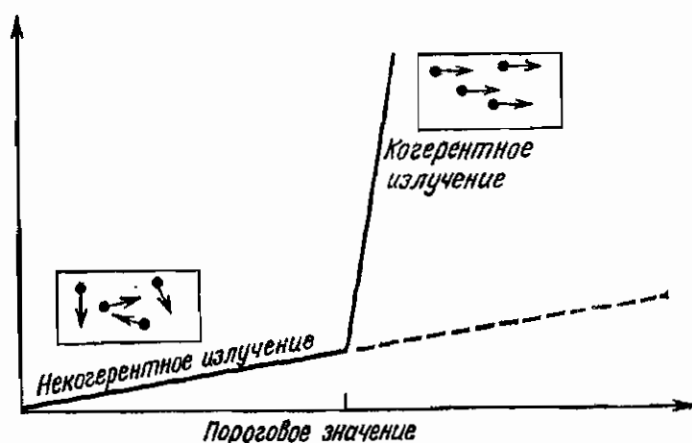
Для данного конкретного случая, таким образом, намечен механизм формирования структуры при большом отклонении от равновесия.

На примере из совершенно другой области физики можно теперь показать, что простая формула:

Формирование структуры вдали от положения равновесия =
= Следствие кооперативного поведения

выражает, по-видимому, фундаментальный принцип организации структур. Рассмотрим принцип работы лазера с двумя зеркалами в торцах трубки. Под действием излучения накачки мощностью p атомы, находящиеся в трубке, могут перейти в возбужденное состояние. Возбужденные атомы начинают излучать фотоны. При малой мощности накачки спонтанная эмиссия неупорядоченных фотонов преобладает над

индуцированной эмиссией. Лазер здесь, следовательно, работает как обычная лампа. Лишь после того, как мощность накачки превысит критическое значение, будет преобладать индуцированное излучение, т. е. отбор и усиление определенной группы «ориентированных» фотонов; в результате возникает когерентное лазерное излучение (фиг. 2.6). В сверхкритической области режим «обычной лампы» оказывается



Фиг. 2.6. Поведение лазера в докритической и сверхкритической областях.

Когда мощность накачки превышает пороговое значение, возникает когерентное излучение. (По оси абсцисс отложена мощность накачки, по оси ординат — мощность излучения.)

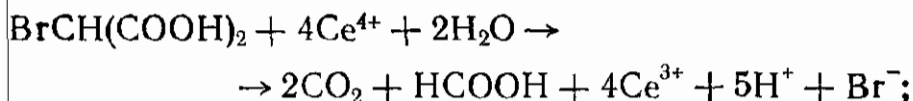
нестабильным, а лазерный режим — стабильным. Лазерный режим соответствует *кооперативному* поведению атомов и фотонов («поле излучения») [18]. Мы видим, что образование структур в жидкости и в лазере формально описывается весьма сходным образом. На первый взгляд это кажется чрезвычайно удивительным. Математическому объяснению упомянутой аналогии посвящена следующая глава. Аналогия связана с наличием тех же самых типов бифуркаций в соответствующих динамических уравнениях. Переход от докритического к сверхкритическому поведению в ячейках Бенара и в лазере весьма напоминает термодинамические фазовые переходы. На этом основании переходы в неравновесных системах называют также кинетическими фазовыми переходами [18].

В качестве химического примера рассмотрим органическую реакцию, которую изучали Белоусов и Жаботинский. В термостатированной колбе исследуются окислительно-восстановительные реакции

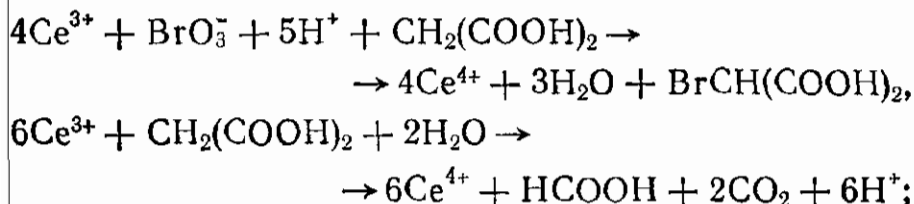


в растворе серной кислоты, малоновой кислоты, сульфата церия и бромиды калия. Главную роль здесь, вероятно, играют следующие реакции:

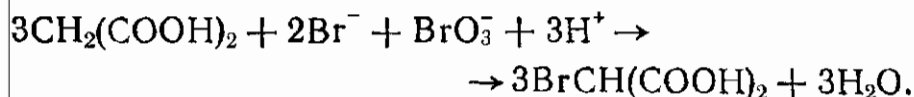
а) восстановление ионов церия



б) окисление ионов церия



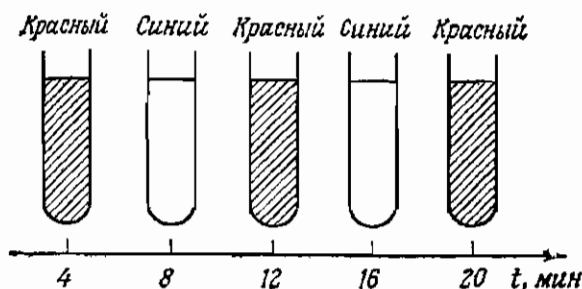
в) синтез броммалоновой кислоты



По крайней мере одна из этих реакций (предположительно «б») имеет автокаталитический механизм. Добавив в раствор индикатор окислительно-восстановительных реакций (ферроин), можно следить за ходом реакции по изменению цвета, или, более точно, по спектральному поглощению. При достаточно высокой концентрации веществ, участвующих в реакции (выше критического значения сродства), наблюдаются весьма необычные явления. Рассмотрим два примера, характеризующиеся разными значениями параметров реакции.

А: 0,12 ммоль/л сульфата церия, 0,60 ммоль/л бромиды калия, 48 ммоль/л малоновой кислоты, 3-нормальная серная кислота, немного ферроина, температура 60 °С. При этих значениях параметров изменение

концентрации ионов церия носит характер релаксационных колебаний, что можно наблюдать по изменению спектра поглощения света раствором. Цвет раствора периодически изменяется от красного (избыток Ce^{3+}) до синего (избыток Ce^{4+}) (фиг. 2.7).



Фиг. 2.7. Спонтанные химические осцилляции в системе бром-малоновая кислота — ферроин.

Б: 4,0 ммоль/л сульфата церия, 0,35 ммоль/л бромида калия, 1,2 моль/л малоновой кислоты, 1,5 моль/л серной кислоты, несколько капель ферроина, температура 20°C . Вначале в системе происходят периодические изменения цвета: красный — синий — красный — синий и т. д. с периодом около 4 мин. После некоторого числа колебаний спонтанно возникают неоднородности концентрации и образуются устойчивые красные и синие слои, которые можно наблюдать в течение около 30 мин (фиг. 2.8).

Следуя терминологии Пригожина, эти химические образования также называют диссипативными структурами.

Рассмотренные примеры показывают различия между структурами а) в случае термодинамического равновесия; б) при малых отклонениях от равновесия и в) при значительных отклонениях от равновесия, т. е. по разные стороны от критических значений скорости,



Фиг. 2.8. Спонтанные пространственные периодические структуры в системе бром-малоновая кислота — ферроин.

тока, сродства и т. п. По характеру временного поведения все структуры можно разделить на стационарные, квазистационарные и нестационарные. Как показывают примеры, приведенные в табл. 2.1, все реальные структуры можно отнести к одной из двух категорий. Область стационарного равновесия сегодня можно рассматривать как хорошо изученную. Пусть не все явления в этой области — как, например, фазовые превращения — окончательно объяснены, сюрпризов здесь ждать не приходится. Как известно, число структур с высокой симметрией ограничено; например, существует только 32 кристаллографических класса, поэтому описание и систематизация равновесных структур не представляют трудностей.

Таблица 2.1

Схема физических процессов

	Равновесные	Ближкие к равновесию	Далекие от равновесия
Стационарные и квазистационарные	Твердые, жидкие и газообразные состояния	Линейные потоки, ламинарные течения	Диссипативные структуры
Нестационарные	—	Процессы роста и убывания	Турбулентные потоки, процессы горения, взрыва, процессы эволюций

При малых отклонениях от равновесия возникают структуры, которые могут быть получены путем непрерывной деформации равновесных структур и поэтому имеют с последними значительное сходство, особенно в отношении характера симметрии. Совершенно другая ситуация возникает при *переходе за критические значения термодинамических потоков и сил*. Так же, как и при фазовых переходах, скачкообразно возникают новые структуры с другими свойствами симметрии. Здесь можно, по аналогии с термодинамическими фазовыми превращениями, говорить о *кинетических фазовых превращениях*. Конечно, класс неравновесных явлений намного шире класса

равновесных явлений, так что здесь открывается целый новый мир для исследования.

По терминологии Пригожина *диссипативными структурами* мы называем *организованные в пространстве, времени или как в пространстве, так и во времени состояния*, которые могут перейти в состояние термодинамического равновесия только путем скачка (в результате кинетического фазового перехода). Все состояния, которые могут быть получены из равновесного путем непрерывной деформации, Пригожин называет *термодинамическими ветвями*. Если отклонение нелинейной системы от равновесия превышает критическую величину, эти состояния могут стать неустойчивыми. При этом система переходит в новый режим и становится диссипативной структурой, которая возникает и существует за счет диссипативных процессов, характеризующихся отличным от нуля производством энтропии. Наблюдаются, в частности, следующие диссипативные структуры:

а) пространственно-неоднородные структуры (структуры Тюринга);

б) периодические во времени структуры (автоколебания);

в) пространственно-временные периодические структуры (волны);

г) бистабильные структуры (типа «триггера»).

Следует, далее, указать, что в настоящее время нет общепринятого разделения понятия диссипативных структур и понятия о других закритических явлениях, например, турбулентных процессах. Подчеркнем еще, что наличие больших отклонений от равновесия еще недостаточно для возникновения *диссипативных структур*. *Когерентное поведение*, приводящее к возникновению диссипативных структур, возможно лишь при наличии *особых условий* и взаимодействий. Из вышеприведенных рассуждений и примеров можно сделать следующие выводы:

В принципе структуры могут возникать в природе во всех тех случаях, когда выполняются следующие четыре необходимых условия:

1. Система является термодинамически открытой,

т.е. может обмениваться веществом и/или энергией со средой.

2. Динамические уравнения системы нелинейны.

3. Отклонение от равновесия превышает критическое значение.

4. Микроскопические процессы происходят кооперативно (согласованно).

Второй закон термодинамики связан с первым условием: в системах, способных к формированию структур, он не нарушается, а лишь проявляется в более общем виде. В этой форме, согласно Пригожину, он не исключает возможности спонтанного образования структур, а уточняет условия, при которых оно возможно.

Второе и третье условия указывают, что нужно отойти от привычных линейных физических представлений и вступить в нелинейную область, где при определенных условиях упорядочение может произойти самопроизвольно.

В то время как нелинейность служит формальной математической характеристикой процессов, ведущих к образованию структур, четвертое условие — кооперативный характер поведения — отражает причинность этих процессов на микроскопическом уровне. Только в том случае, когда микропроцессы в силу наличия особых связей являются кооперативными (в противоположность обычной тенденции к хаотическому поведению), в природе наблюдается спонтанное возникновение структур. Обстоятельное исследование этих процессов, по всей вероятности, не только откроет новые интересные области в физике, но может дать много ценного для других наук, особенно для биологии.

В следующих главах будет показано, что объяснение эффектов, ведущих к формированию структур, не требует каких-либо совершенно новых физических методов, а основывается исключительно на последовательном применении и обобщении понятий и методов теории нелинейных дифференциальных уравнений, а также нелинейной механики, электротехники, кибернетики и т. п.

УСТОЙЧИВОСТЬ И НЕЛИНЕЙНОСТЬ

3.1. Основные понятия

Предметом этой главы являются некоторые преимущественно математические вопросы, связанные с особенностями нелинейных систем. Мы уже показали, что возникновения структур нового типа следует ожидать лишь при больших отклонениях от равновесия. При больших отклонениях от равновесного состояния физические системы, как правило, ведут себя нелинейно. Приведем теперь некоторые понятия и результаты теории нелинейных систем, поскольку они понадобятся для дальнейших исследований. Более глубокое изложение теории нелинейных систем читатель может найти в существующей специальной литературе [40—44].

Здесь мы будем рассматривать преимущественно стационарные состояния, поскольку структура представляет наибольший интерес в том случае, когда она может некоторое время существовать в неизменном виде. В качестве представителя этого класса рассмотрим автономную физическую систему, определенную набором условий B , состояние которой характеризуется зависящими от времени параметрами $X_i(t)$. Множество всех возможных физических состояний системы

$$X = \{X_1, \dots, X_f\}$$

называется пространством состояний, или фазовым пространством системы. В нашем случае оно представляет собой подмножество f -мерного векторного пространства. Параметры системы должны удовлет-

ворять системе дифференциальных уравнений первого порядка:

$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_k, B); \quad i = 1, 2, \dots, f, \quad (3.1)$$

где через $B = \{\lambda_1, \dots, \lambda_n\}$ обозначены параметры системы, т. е. внутренние и внешние условия. Это требование не является слишком строгим, как может показаться на первый взгляд, поскольку произвольная система обыкновенных дифференциальных уравнений всегда может быть сведена к системе первого порядка. Мы предполагаем, что функции f_i являются аналитическими и не имеют общего множителя

$$f_i(X_k, B) \neq f(X_k, B) F_i(X_k, B).$$

Тогда условия теоремы Коши о существовании и единственности решения оказываются выполненными, и поэтому существует единственное решение, удовлетворяющее начальным условиям. Условие существования стационарных решений системы (3.1) имеет вид

$$\frac{dX_i}{dt} = 0; \quad f_i(X_k, B) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (3.2)$$

Стационарные состояния являются, таким образом, решениями системы алгебраических уравнений. Если рассматривать набор решений уравнений (3.1)

$$X(t) = \{X_1(t), X_2(t), \dots, X_f(t)\} \quad (3.3)$$

как точку в *пространстве состояний* (фазовом пространстве), то функция $X(t)$ будет описывать в этом состоянии *траекторию*, поведение которой характеризует ход решений во времени.

Стационарным состояниям соответствуют фиксированные во времени точки фазового пространства, которые в теории дифференциальных уравнений называются *особыми точками*, в то время как все прочие точки носят название *обыкновенных точек*. В этой главе мы еще рассмотрим примеры траекторий и особых точек для случая двух переменных. Если имеется *ли-*

нейная система, то f_i является линейной функцией переменных X_k :

$$f_i = \sum_{k=1}^f a_{ik} X_k + b_i. \quad (3.4)$$

Из уравнений (3.2) и (3.4) получаем уравнение для стационарных состояний

$$\sum_{k=1}^f a_{ik} X_k + b_i = 0. \quad (3.5)$$

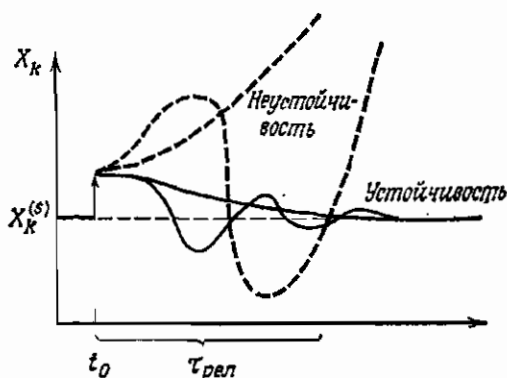
При известных условиях ($\text{Det } a_{il} \neq 0$) эта система имеет однозначное решение, которое мы обозначим через $X_i^{(0)}$ и которое для условий равновесия $B^{(0)}$ должно совпадать с равновесным состоянием. Если же f_i является *нелинейной* функцией переменных X_k , то существует, как правило, *большее число имеющих физический смысл решений* уравнений (3.2) и (3.3)

$$X_k^{(0)}, \quad X_k^{(1)}, \quad X_k^{(2)}, \quad \dots,$$

которые описывают различные стационарные состояния. Пусть здесь $X_k^{(0)}$ есть то самое решение, которое при равновесных условиях описывает равновесное состояние. В предположении, что у функций f_i нет общего множителя, наша динамическая система может иметь лишь конечное число стационарных состояний. Возникает следующий важный вопрос: какое состояние реализуется прежде всего, если система при заданных условиях может иметь несколько стационарных состояний? Эта задача имеет уже не математическую, а физическую природу. Ответ дает физический закон, согласно которому в системе обязательно должны существовать *флуктуации*. Нет физической величины, которая бы постоянно не испытывала флуктуаций. Флуктуации возникают, например, за счет квантовых эффектов или внешних возмущений. В конечном счете реализуется именно то состояние, которое устойчиво по отношению к неизбежным флуктуациям. Обозначим величину, флуктуирующую около стационарного значения $X_i^{(s)}$, через

$$X_i(t) = X_i^{(s)} + \delta X_i.$$

Если возникшая в момент $t = t_0$ флуктуация $\delta X_t \neq 0$ через некоторое время $t - t_0 \gg \tau$ самопроизвольно уменьшается (τ — характеристическое время релаксации системы), то мы говорим об *асимптотической устойчивости* состояния; если же амплитуда отклонений не нарастает, а остается в определенных границах, то мы говорим просто об устойчивости. *Критерий*



Фиг. 3.1. Поведение устойчивых (сплошные кривые) и неустойчивых (пунктирные кривые) систем при отклонении от стационарного состояния.

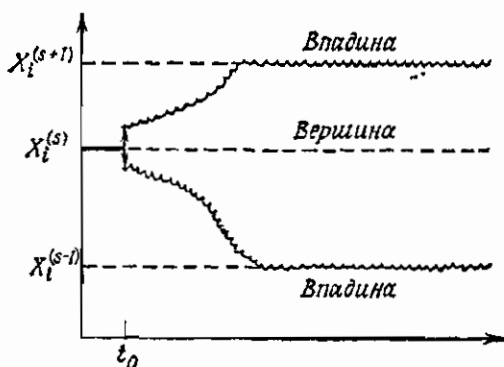
Ляпунова асимптотической устойчивости состояния $X^{(s)}$ имеет вид

$$|\delta X(t)| = |X(t) - X^{(s)}| \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty, \quad (3.6)$$

т.е. отклонение решения от стационарного уменьшается со временем. Устойчивая система до некоторой степени «нечувствительна» к отклонениям, поскольку процессы самопроизвольных перемещений системы не ведут к усилению флуктуаций. Напротив, неустойчивое состояние проявляет «аллергию» к отклонениям, начинается нарастание их амплитуды (так называемое усиление) и система спонтанно покидает исходное стационарное состояние (фиг. 3.1).

Неустойчивая система, начавшая спонтанное движение в результате флуктуации, вновь придет в состояние покоя, когда достигнет близкого стационарного устойчивого состояния. Иллюстрацией может служить фиг. 3.2, где в качестве системы выступает шарик

на «холмистой» поверхности. Этот пример демонстрирует принципиальное значение отклонений для неустойчивого состояния. Случайное направление первого отклонения с необходимостью определяет движение системы в сторону устойчивого состояния. Самопроизвольное отклонение шарика от вершины бугорка на фиг. 3.2 является чисто случайным, однако процесс



Фиг. 3.2. Отклонения от неустойчивого состояния («вершины») приводят в реальной системе к движению в соседнее состояние устойчивого равновесия, причем на это движение налагаются случайные отклонения.

скатывания в ближайшую впадину происходит с необходимостью. Хотя начальный толчок случаен, дальнейшее движение системы носит закономерный характер. Мы еще увидим, что это обстоятельство играет важную роль в процессах, протекающих в биологических системах. В сущности мы имеем здесь классический пример существующего в природе диалектического единства случайности и необходимости [45].

Теперь рассмотрим некоторые определения и теоремы, характеризующие топологический ход траектории $X(t)$ в f -мерном пространстве состояний $X_1, X_2, \dots, X_f$ [93, 224]. Будем предполагать, что рассматриваемое дифференциальное уравнение (3.1) удовлетворяет условию Липшица, гарантирующему однозначность решений. Однозначность означает, что через каждую точку X_{k0}, t_0 проходит одна и только одна интегральная кривая. Для обыкновенных точек

дифференциального уравнения существует хотя бы один индекс i , такой, что

$$\dot{f}_i(X_k, B) \neq 0.$$

Обозначим соответствующую координату без нарушения общности через X_1 и получим уравнения, не зависящие от времени:

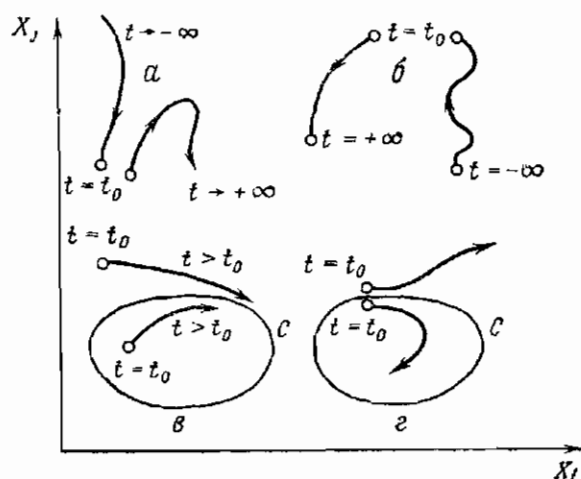
$$\frac{dX_j}{dX_1} = \frac{f_j(X_k, B)}{f_1(X_k, B)}, \quad j = 2, 3, \dots, f.$$

Эта система дифференциальных уравнений описывает траектории в фазовом пространстве, причем X_1 играет роль независимой переменной.

Всюду, за исключением особых точек, *дифференциальные уравнения траекторий* удовлетворяют требованию однозначности. Через любую обыкновенную (регулярную) точку $X_0 = \{X_{k0}\}$ фазового пространства проходит одна и только одна траектория. Решения $X_j(X_1)$ являются единственными только в регулярных точках. В особых точках $f_j(X_k^{(s)}, B) = 0$ траектории могут пересекаться. Если точке X_0 соответствует момент времени t_0 , то часть траектории, проходимая за время $t > t_0$ (или $t < t_0$), называется *положительной* (или соответственно *отрицательной*) *полутраекторией*. Полутраектории могут начинаться или оканчиваться в бесконечности (фиг. 3.3, а). Вследствие однозначности решения никакая траектория, исходящая из X_0 в момент t_0 , не может к конечному моменту времени t_1 при $t_1 \neq t_0$ достигнуть какой-либо особой точки $X^{(s)} = \{X_1^{(s)}, \dots, X_f^{(s)}\}$. Так как $X^{(s)}$ представляет решение для любого момента времени, в том числе и для t_1 , то точке $X^{(s)}$, t_1 соответствовали бы две интегральные кривые, что противоречит исходному предположению. Это утверждение, однако, не справедливо для $t \rightarrow \pm\infty$. Если полутраектория имеет предел при $t \rightarrow \pm\infty$, то этому пределу соответствует особая точка (фиг. 3.3, б). Таким образом, система достигает (или покидает) стационарные состояния только в пределе. Следовательно, не существует дви-

жений, ведущих за конечное время к стационарным состояниям.

Комбинируя полутраектории, начинающиеся или заканчивающиеся в особой точке или в бесконечности, мы можем получить четыре топологически различных типа траектории, перечисленных в табл. 3.1 под номерами с 1 по 4. Пятый тип соответствует пребыванию



Фиг. 3.3. Различные типы фазовых полутраекторий.

системы в исходном стационарном состоянии. Рассмотренные выше траектории имеют начало и конец. Существует также класс замкнутых траекторий; такие замкнутые траектории соответствуют периодическим движениям. Классическим примером замкнутой траектории является движение гармонического осциллятора, изображаемое в фазовом пространстве эллипсом. Особую важность представляют замкнутые траектории со специфическими свойствами — так называемые предельные циклы, открытые Пуанкаре. Существует следующее определение [40]:

Предельным циклом называется *изолированная замкнутая траектория C*, обладающая тем свойством, что все другие траектории C' в ее окрестности являются спиралями, закручивающимися в направлении C .

Таблица 3.1

Различные топологические типы траекторий

Тип	Начало	Конец
1	Бесконечность	Бесконечность
2	То же	Устойчивое стационарное состояние
3	Неустойчивое стационарное состояние	Бесконечность
4	То же	Устойчивое стационарное состояние
5	Устойчивое стационарное состояние	Остается в исходном состоянии
6	Бесконечность	Устойчивый предельный цикл
7	Неустойчивое стационарное состояние	То же
8	Неустойчивый предельный цикл	Бесконечность
9	То же	Устойчивое стационарное состояние
10	»	Устойчивый предельный цикл
11	Устойчивый предельный цикл	То же

Предельный цикл устойчив, если на него накручиваются положительные полутраектории $t \rightarrow +\infty$ (фиг. 3.3, в), и соответственно неустойчив, если на него накручиваются отрицательные полутраектории $t \rightarrow -\infty$ (фиг. 3.3, г).

Если полутраектория начинается в точке, принадлежащей предельному циклу, то и все ее точки принадлежат предельному циклу. Комбинируя различные типы полутраекторий с полутраекториями, переходящими в предельные циклы, получаем траектории, представленные в табл. 3.1 под номерами 5—9.

Исследование поведения любой динамической системы сводится к изучению поведения траекторий в фазовом пространстве. Структура разбиения этого пространства на траектории называется фазовым портретом системы. Фазовые траектории можно разделить на обыкновенные и особые. К последним принадлежат особые точки и предельные траектории, с которыми мы уже познакомились и, кроме того, сепар-

ратрисные кривые и поверхности, которые являются границами областей «притяжения» к различным устойчивым особым траекториям.

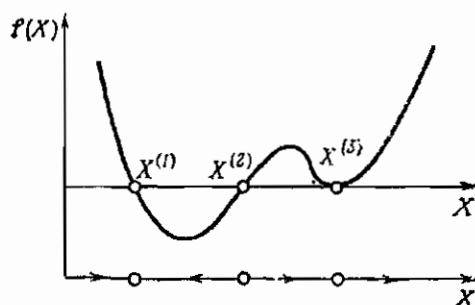
Чтобы несколько пояснить вышеприведенные положения, подробно рассмотрим в следующих разделах простейшие случаи для $f=1$ и $f=2$.

3.2. Динамические системы с одной степенью свободы

Допустим, что движение рассматриваемой динамической системы описывается единственной переменной $X(t)$, которая удовлетворяет дифференциальному уравнению

$$\frac{dX}{dt} = f(X). \quad (3.7)$$

Будем предполагать, что функция $f(X)$ является аналитической на всей оси абсцисс, за исключением, быть



Фиг. 3.4. Модель системы с одной степенью свободы.

может, конечного множества точек. *Пространством состояний является прямая* (фиг. 3.4); движению системы соответствует перемещение изображающей точки $X(t)$ по этой прямой. Согласно *теореме Коши*, дифференциальное уравнение (3.7) при заданных начальных условиях $X(t_0)$ имеет единственное решение. Равновесное положение системы — иначе, особые точки уравнения (3.7) — получается из решения уравнения

$$f(X_0) = 0. \quad (3.8)$$

Пусть решениями этого уравнения являются точки

$$X_0 = X^{(k)}, \quad k = 0, 1, \dots, n.$$

Равновесное состояние

$$X(t) \equiv X^{(k)} \quad (3.9)$$

в силу уравнения (3.8) и условия $(d/dt)X^{(k)} = 0$ является также решением уравнения движения (3.7) для начальных условий $X(0) = X^{(k)}$. Из теоремы однозначности Коши следует, что в случае, если движение системы началось не из состояния равновесия, система не может достигнуть этого состояния за конечное время. В противном случае вопреки теореме Коши именно для равновесного состояния наряду с решением $X(t) = X^{(k)}$ будет существовать второе решение.

Следовательно, изображающая точка может только асимптотически стремиться к равновесному состоянию при $t \rightarrow \infty$. На фиг. 3.4 показан пример хода функции $f(X)$ и соответствующей прямой состояний с обозначенным направлением траекторий. Можно ожидать, что особая точка $X^{(1)}$ является устойчивой, а особые точки $X^{(2)}$ и $X^{(3)}$ — неустойчивыми. Для исследования устойчивости с помощью критерия Ляпунова ограничимся малыми отклонениями от равновесия:

$$x(t) = X(t) - X_0.$$

Разлагая в ряд Тейлора в окрестности X_0 , получаем

$$\frac{dx}{dt} = f(X_0) + f'(X_0)x + \dots \quad (3.10)$$

С учетом (3.8) находим в нелинейном приближении

$$\frac{dx}{dt} = px, \quad p = f'(X_0). \quad (3.11)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$x(t) = x(0) e^{pt}. \quad (3.12)$$

Для $p < 0$ имеем

$$|x(t)| = |X(t) - X_0| \rightarrow 0 \quad \text{для} \quad t \rightarrow \infty, \quad (3.13)$$

иначе говоря, решение X_0 является асимптотически устойчивым в смысле Ляпунова, в то время как при $p > 0$ имеет место неустойчивость. Рассмотрение примера на фиг. 3.4 показывает, что для левого равновесного состояния $f'(X^{(1)}) < 0$, т. е. это состояние устойчиво, тогда как состояние $X^{(2)}$ неустойчиво, поскольку $f'(X^{(2)}) > 0$. Для стационарного состояния $X^{(3)}$ при малых отклонениях можно записать [поскольку $f'(X^{(3)}) = 0$] уравнение

$$\frac{dx}{dt} = \frac{1}{2} f''(X^{(3)}) x^2 = a_2 x^2, \quad (3.14)$$

решением которого является функция

$$x(t) = \frac{1}{(1/x_0) - a_2 t}. \quad (3.15)$$

Если начальное возмущение таково, что $x_0 < 0$, то система возвращается в стационарное состояние $x=0$, если же $x_0 > 0$, то система удаляется от стационарного состояния. Поэтому точка $X^{(3)}$ является неустойчивой в смысле Ляпунова.

Подводя итог проведенному анализу, можно утверждать, что в системе с одной степенью свободы возможны две типичные ситуации:

а) $p < 0$ — асимптотическая устойчивость (экспоненциальное затухание отклонений от равновесного состояния);

б) $p > 0$ — неустойчивость (экспоненциальное возрастание отклонений от стационарного состояния).

Случай $p = 0$ требует дополнительного анализа.

3.3. Динамические системы с двумя степенями свободы

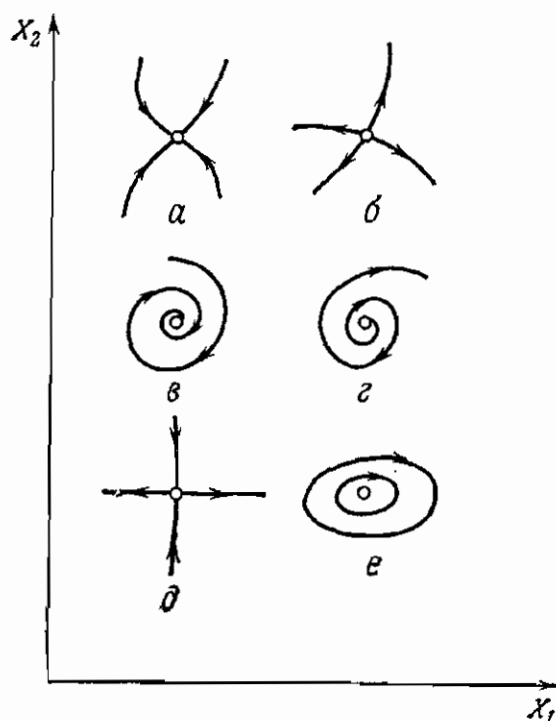
Перейдем теперь к качественному анализу автономных систем второго порядка. Пусть их движение описывается следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= f_1(X_1, X_2), \\ \frac{dX_2}{dt} &= f_2(X_1, X_2). \end{aligned} \quad (3.16)$$

Особые точки этой системы, т. е. ее равновесные состояния, определяются из уравнений

$$f_1(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0; \quad f_2(X_1^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0. \quad (3.17)$$

Как мы уже видели на примере уравнения первого порядка, поведение и направление траекторий вблизи



Фиг. 3.5. Шесть типов стационарных состояний, возможных в системе с двумя степенями свободы.

равновесного положения позволяют сделать вывод об устойчивости или неустойчивости. Поведение траекторий можно довольно просто исследовать графически, если исключить время из уравнений (3.16):

$$\frac{dX_2}{dX_1} = \frac{f_2(X_1, X_2)}{f_1(X_1, X_2)}. \quad (3.18)$$

Из уравнения (3.18) для каждой точки фазовой плоскости X_1, X_2 можно получить наклон dX_2/dX_1 траектории и на основании этого построить график. Направление, в котором фазовая точка движется по тра-

ектории, получается непосредственно из уравнений (3.16). На фиг. 3.5 показаны примеры хода траекторий в окрестности положения равновесия. Важнейшими типами особых точек являются *узел*, *седло*, *фокус* и *центр*. Асимптотически устойчивыми являются только траектории «а» и «в», поскольку все траектории в окрестности равновесного состояния асимптотически переходят в последнее. Узел здесь соответствует апериодическому затухающему движению, а фокус — периодическим затухающим колебаниям около положения равновесия. Детальное исследование устойчивости производится с помощью *линеаризации относительно отклонений* от равновесия:

$$x_1 = X_1 - X_1^{(s)}, \quad x_2 = X_2 - X_2^{(s)}. \quad (3.19)$$

Из уравнений (3.17) получаем в линейном приближении

$$\frac{dx_1}{dt} = a_{11}x_1 + a_{12}x_2, \quad \frac{dx_2}{dt} = a_{21}x_1 + a_{22}x_2. \quad (3.20)$$

Будем искать решение в виде *экспоненты*

$$x_i(t) \sim e^{pt};$$

тогда получаем характеристическое (вековое) уравнение

$$\begin{vmatrix} a_{11} - p & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} - p \end{vmatrix} = 0, \quad (3.21)$$

или соответственно

$$p^2 - (a_{11} + a_{22})p + (a_{11}a_{22} - a_{12}a_{21}) = 0.$$

Пусть p_1 и p_2 суть корни *характеристического уравнения*; тогда искомое решение имеет вид

$$\begin{aligned} x_1(t) &= A_{11}e^{p_1 t} + A_{12}e^{p_2 t}, \\ x_2(t) &= A_{21}e^{p_1 t} + A_{22}e^{p_2 t}. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Тип равновесной точки $x_1 = 0$, $x_2 = 0$ зависит от характера корней p_1 и p_2 . Существует шесть возможностей, которым соответствуют шесть примеров на фиг. 3.5:

а) p_1 и p_2 — действительные отрицательные числа (устойчивый узел),

б) p_1 и p_2 — действительные положительные числа (неустойчивый узел),

в) p_1 и p_2 — комплексные числа с отрицательной действительной частью (устойчивый фокус),

г) p_1 и p_2 — комплексные числа с положительной действительной частью (неустойчивый фокус),

д) p_1 и p_2 — действительные числа, имеющие разные знаки (неустойчивое седло),

е) p_1 и p_2 — чисто мнимые числа (устойчивый центр).

Движение около положения равновесия устойчиво лишь тогда, когда оба корня лежат в левой половине комплексной p -плоскости.

Описанным выше шести типам равновесных состояний соответствуют шесть типов движений в окрестности равновесия. Обычно конкретные типы движений называют также режимами. Шесть возможных режимов можно классифицировать следующим образом:

а) *Совершенно устойчивый режим узлового типа*: система совершает аperiодически затухающее движение, приближаясь к положению равновесия (фиг. 3.5, а).

б) *Неустойчивый режим узлового типа*: система удаляется от положения равновесия, совершая аperiодическое самовозбуждающееся движение (фиг. 3.5, б), которое при известных условиях может перейти в предельный цикл.

в) *Устойчивый режим фокального типа*: система совершает периодические затухающие колебания и асимптотически приближается к положению равновесия (фиг. 3.5, в).

г) *Неустойчивый режим фокального типа*: этот тип движения соответствует периодическим колебаниям с нарастающей амплитудой. В таком случае говорят о *режиме самовозбуждающихся колебаний*. Типичный фазовый портрет представлен на фиг. 3.5, г. Фазовая траектория имеет вид раскручивающейся спирали. В реальных системах нарастание амплитуды, вообще

говоря, ограничено физическими процессами, так что возникает устойчивое периодическое движение с постоянной во времени амплитудой. Фазовая траектория при этом накручивается на изолированную замкнутую кривую, соответствующую устойчивым автоколебаниям (см. фиг. 3.3). Такие замкнутые траектории носят название предельных циклов. С ними мы сталкиваемся не только в случае автоколебаний, но и в случае вынужденных затухающих колебаний.

д) *Неустойчивый режим типа седла*: при малом (случайном) отклонении от основного положения равновесия система начинает удаляться в заданном направлении от положения равновесия. При известных предположениях относительно решения (например, его конечности) всегда существуют два новых стабильных равновесных состояния, к которым приближается система. Существование двух устойчивых состояний создает для системы возможность выбора. Как только система переходит в одно из устойчивых состояний, она пребывает в нем бесконечно долго. Если, однако, с помощью внешнего возбуждения перевести систему в «сферу притяжения» альтернативного стабильного состояния, она перейдет в него и останется в нем. Типичная фазовая картина с устойчивыми узлами *A* и *B* и неустойчивым центральным седлом *O* показана на фиг. 4.12 (гл. 4). Обычно такую систему по аналогии с ее электротехническим вариантом называют *«триггерной системой»* и говорят о *триггерном режиме движения*.

е) *Устойчивый режим центрального типа*: поскольку в этом случае оба корня чисто мнимые, наблюдаются незатухающие колебания и фазовая траектория системы представляет собой эллипс. Здесь говорят также о *режиме незатухающих колебаний*. При малом отклонении от равновесия система начинает описывать небольшой эллипс вокруг положения равновесия. Равновесие здесь, следовательно, устойчиво, но не асимптотически устойчиво.

Особенный интерес для систем, в которых возможно образование структур, представляют неустойчивые режимы узлового и фокального типа, а также

триггерный режим. Мы подробнее изучим свойства этих систем в следующих главах, где будут рассмотрены некоторые примеры.

Упомянем еще, что для анализа устойчивости не обязательно нужно знать явное решение характеристического (векового) уравнения. Согласно критерию Гурвица, асимптотически устойчивый режим с

$$\operatorname{Re} p_1 < 0; \quad \operatorname{Re} p_2 < 0 \quad (3.23)$$

получается тогда, когда все коэффициенты векового уравнения второго порядка (3.21) положительны (ср. [46]). Следовательно, достаточное условие устойчивости стационарного состояния $X^{(s)}$ имеет вид

$$(a_{11} + a_{22}) < 0; \quad a_{11}a_{22} > a_{12}a_{21} \quad (3.24)$$

или же

$$\frac{\partial f_1}{\partial X_1} + \frac{\partial f_2}{\partial X_2} < 0; \quad \frac{\partial f_1}{\partial X_1} \frac{\partial f_2}{\partial X_2} > \frac{\partial f_1}{\partial X_2} \frac{\partial f_2}{\partial X_1}, \quad (3.25)$$

где $X_1 = X_1^{(s)}$ и $X_2 = X_2^{(s)}$. При поиске неустойчивых стационарных состояний можно руководствоваться неравенствами (3.24) или (3.25).

Для иллюстрации вышеприведенных общих рассуждений рассмотрим далее результат численного интегрирования частного случая нелинейного дифференциального уравнения, содержащего параметр λ ,

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= 1 - (\lambda + 1)X_1 + X_1^2X_2, \\ \dot{X}_2 &= \lambda X_1 - X_1^2X_2. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Единственным стационарным решением этого уравнения является

$$X_1^{(1)} = 1; \quad X_2^{(1)} = \lambda.$$

Анализ устойчивости дает при

$$a_{11} = \lambda - 1; \quad a_{12} = 1; \quad a_{21} = -\lambda; \quad a_{22} = -1$$

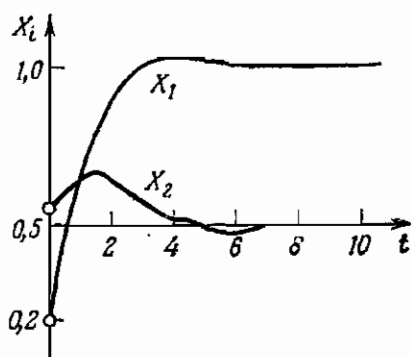
характеристическое уравнение

$$p^2 + (2 - \lambda)p + 1 = 0.$$

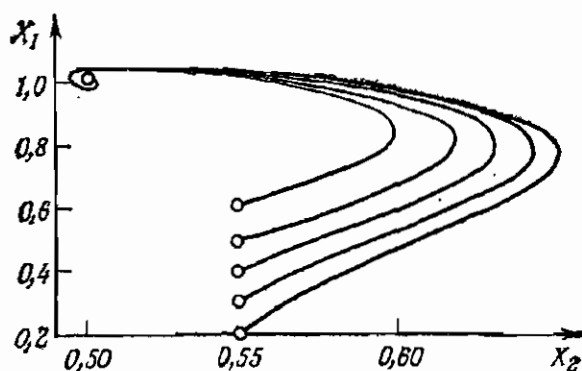
Согласно критерию Гурвица, стационарное состояние с $\lambda < 2$ является устойчивым. Находим корни

$$p_{12} = -\left(1 - \frac{\lambda}{2}\right) \pm i \sqrt{\lambda \left(1 - \frac{\lambda}{4}\right)}.$$

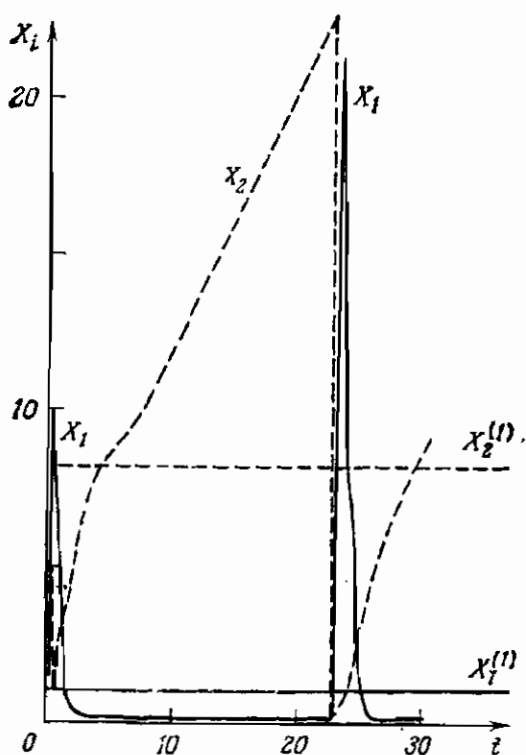
По вышеприведенной классификации при $\lambda \leq 0$ существует устойчивый узловой режим, при $0 < \lambda < 2$ — устойчивый фокальный режим, при $\lambda = 2$ — фокальный режим, при $2 < \lambda < 4$ — неустойчивый фокальный режим и при $\lambda \geq 4$ — неустойчивый узловой режим. Значения параметра $\lambda = 0$, $\lambda = 2$ и $\lambda = 4$ назовем критическими значениями, поскольку при переходе через эти значения характер решения качественно меняется; в этом случае говорят также о точках ветвления, или бифуркационных точках. Численное интегрирование уравнения (3.26) производилось для значений $\lambda = 0,5$ (устойчивый фокальный режим) и $\lambda = 8,2$ (неустойчивый узловой режим) по стандартной программе на машине БЭСМ-6. На фиг. 3.6 показаны затухающие колебания около устойчивого фокуса [$X_1^{(1)} = 1$; $X_2^{(1)} = 0,5$]. Заслуживает внимания «фальстарт» координаты X_2 , которая сначала даже удаляется от положения равновесия. На фиг. 3.7 показаны соответствующие фазовые траектории для пяти различных начальных положений; отчетливо видно, что решения стремятся к фокусу. На фиг. 3.8 показано движение в области неустойчивого узлового режима. Когда начальное значение находится вблизи неустойчивого узла, сначала наблюдается экспоненциальный рост, который, однако, ограничен нелинейным членом уравнения (3.22). По достижении определенных предельных значений знаки $\dot{X}_1$ и $\dot{X}_2$ меняются на



Фиг. 3.6. Затухающие колебания около устойчивого фокуса [результат численного интегрирования уравнения (3.26) для $\lambda = 0,5$].



Фиг. 3.7. Фазовые траектории в окрестности фокуса уравнения (3.26) (результат численного интегрирования для $\lambda = 0,5$).



Фиг. 3.8. Релаксационные колебания в неустойчивом узле [результат численного интегрирования уравнения (3.26) для $\lambda = 8,2$].

противоположные, направление движения изменяется, и мы наблюдаем возникновение предельного цикла, т. е. периодического процесса. Изменение X_1 и X_2 со временем имеет характер релаксационных колебаний с очень острыми пиками (см. фиг. 3.8).

3.4. Поля

В естественных науках обычно приходится иметь дело не с дискретными системами, которые описываются конечным числом параметров, зависящих только от времени, а с непрерывными системами, параметры которых зависят от пространственных координат x_1, x_2, x_3 и времени. В качестве примеров можно назвать гидродинамическую плотность $\rho(x_1, x_2, x_3, t)$, среднюю скорость $u_i(x_1, x_2, x_3, t)$, температуру $T(x_1, x_2, x_3, t)$, а также электродинамическую плотность заряда $\eta(x_1, x_2, x_3, t)$, плотность тока $j_i(x_1, x_2, x_3, t)$, напряженность электрического и магнитного полей $E_i(x_1, x_2, x_3, t)$; $H_i(x_1, x_2, x_3, t)$. В физике величины, определенные в каждой точке пространства, называют *полевыми функциями*. В дальнейшем будем считать

$$\{X_n(x_1, x_2, x_3, t)\}, \quad n = 1, 2, \dots, g$$

представлением полевых функций, описывающих систему в трехмерном евклидовом пространстве. Будем рассматривать координаты x_1, x_2, x_3 как индексы, пробегающие непрерывное множество (континуум) значений; тогда нетрудно увидеть, что физические поля соответствуют системам с бесконечным множеством степеней свободы. Как явствует из характера гидродинамических уравнений и уравнений Максвелла, полевые функции, как правило, удовлетворяют *дифференциальным уравнениям в частных производных* первого порядка относительно времени. Поэтому в дальнейшем будем пользоваться следующим обобщенным представлением *уравнений поля*:

$$\frac{\partial}{\partial t} X_n(x_1, x_2, x_3, t) = \mathfrak{F}\{X_k(x_1, x_2, x_3, t); B\}. \quad (3.27)$$

Здесь B обозначает систему параметров задачи, $\mathfrak{F}$ — нелинейный в общем случае оператор, который,

как правило, может быть составлен из дифференциальных операторов порядка не выше второго. Примером простейшего случая с $g=1$, т. е. только с одной полевой функцией, может служить уравнение теплопроводности, описывающее распределение температур $T(x_1, x_2, x_3, t)$:

$$\frac{\partial}{\partial t} T(x_1, x_2, x_3, t) = \lambda \Delta T(x_1, x_2, x_3, t). \quad (3.28)$$

Другими наиболее общими уравнениями поля типа (3.27) являются *уравнения баланса* [173]. Если $X_n(x_1, x_2, x_3, t)$ — удельная физическая величина, т. е. значение экстенсивной величины, отнесенное к единице массы, объема или к одной молекуле, то уравнение баланса имеет вид (ср. разд. 8.3)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} X_n(x_1, x_2, x_3, t) = \\ = q^{(n)}(x_1, x_2, x_3) - \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} J_i^{(n)}(x_1, x_2, x_3). \end{aligned} \quad (3.29)$$

Здесь $q^{(n)}$ — *плотность производства* величины X_n , отнесенная к единице времени (мощность источника), а $J_i^{(n)}$ — *локальная плотность потока* величины X_n в точке x_1, x_2, x_3 . Обычно уравнение теплопроводности (3.28) можно интерпретировать как уравнение баланса средней кинетической энергии молекул. Точная формулировка уравнения баланса в классической теории поля будет дана в гл. 8, а пока заметим лишь, что приведенное выше представление уравнений поля (3.27) является, по-видимому, достаточно общим.

При качественном анализе решений уравнений поля следует иметь в виду, что функции состояния $X_n(x_1, x_2, x_3, t)$, как и параметры задачи B , должны рассматриваться как функции координат, поэтому уравнения поля представляют собой уравнения в частных производных. Теория нелинейных уравнений в частных производных пока что разработана не столь хорошо, как теория обыкновенных нелинейных дифференциальных уравнений [47, 48]. Поэтому при

практических расчетах приходится довольствоваться численными методами [49—53]. *Нелинейные уравнения поля* имеют особое значение для процессов диффузии (гл. 7), гидродинамических процессов (гл. 5), в задачах нелинейной оптики [54—57], а также для нелинейных процессов в плазме [58—60].

Рассмотрим теперь задачу устойчивости решений обобщенных нелинейных уравнений поля (3.27).

Стационарным решением

$$X_n^{(s)}(x_1, x_2, x_3)$$

будем называть не зависящее от времени решение уравнений (3.27), описывающее стационарное состояние системы (постоянное во времени распределение плотности, скоростей, температуры). Проблема устойчивости и здесь связана с реакцией системы на малые возмущения стационарного состояния

$$X_n(x_1, x_2, x_3, t) = X_n^{(s)}(x_1, x_2, x_3) + \delta X_n(x_1, x_2, x_3, t).$$

Условимся считать стационарное состояние $X_n^{(s)}$ устойчивым только в том случае, если существующее в момент $t = t_0$ отклонение уменьшается или по крайней мере не увеличивается с течением времени. Таким образом, *критерием устойчивости* (асимптотической устойчивости в смысле Ляпунова) является следующее условие, которому должна удовлетворять абсолютная величина отклонения:

$$|\delta X_n(x_1, x_2, x_3, t)| \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty. \quad (3.30)$$

Система устойчива только тогда, когда это условие выполняется для любого бесконечно малого отклонения.

Для систем, описываемых обыкновенными дифференциальными уравнениями (например, механических и электрических систем), хорошо зарекомендовал себя анализ устойчивости методом нормальных колебаний (ср. гл. 3). Нормальные колебания — это движение, экспоненциально зависящее от времени:

$$\exp(pt),$$

где p — решение характеристического уравнения системы (которое получаем, приравняв нулю детерминант системы, ср. разд. 3.3). Соответствующим обобщением на случай непрерывных систем является *метод нормальных мод*. Примером нормальной моды может служить волна, распространяющаяся вдоль оси x_1 и описываемая следующей функцией координат и времени:

$$\exp[ik_1x_1 + pt].$$

Метод нормальных мод основан на возможности разложения произвольного возмущения в интеграл либо ряд Фурье или же по другой полной ортогональной системе функций. Для примера рассмотрим системы с определенными свойствами симметрии:

а) симметрия по отношению к смещению в направлении x_2 и x_3 ,

б) периодичность по x_1 с периодом λ и, кроме того, такая же симметрия, как в случае «а»,

в) симметрия по отношению к смещению в направлении x_3 ,

г) цилиндрическая симметрия,

д) сферическая симметрия,

е) общий случай.

Тогда возможны следующие разложения:

$$\delta X_n(x_1, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk A_k(t) \exp[ikx_1], \quad (3.31a)$$

$$\delta X_n(x_1, t) = \sum_{k=-\infty}^{\infty} a_k(t) \exp[2\pi i k x_1 / \lambda], \quad (3.31б)$$

$$\delta X_n(x_1, x_2, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dk_1 \int_{-\infty}^{+\infty} dk_2 A_{\mathbf{k}}(t) \exp[ik_1x_1 + ik_2x_2], \quad (3.31в)$$

$$\mathbf{k} = \{k_1, k_2\},$$

$$\delta X_n(r, \varphi, x_3, t) = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk A_{\mathbf{k}}(r, t) \exp[ikx_3 + im\varphi], \quad (3.31г)$$

$$\mathbf{k} = \{k, m\},$$

$$\delta X_n(r, \theta, \varphi, t) = \sum_{l=0}^{+\infty} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{lm}(\theta, \varphi) A_l(r, t), \quad (3.31д)$$

$$\mathbf{f} = \{l, m\},$$

$$\delta X_n(x_1, x_2, x_3, t) = \int d\mathbf{f} A_{\mathbf{f}}(t) \exp[i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r}], \quad (3.31е)$$

$$\mathbf{f} = \{k_1, k_2, k_3\}; \quad \mathbf{r} = \{x_1, x_2, x_3\}.$$

Нормальными модами мы называем выражения под знаком суммы или интеграла в формулах (3.31). Исследование нормальных мод производится с помощью *подстановки*

$$A_{\mathbf{f}}(t) = A_{\mathbf{f}} \exp(pt). \quad (3.32)$$

Подставляя выражения (3.31) и (3.32) в основное уравнение (3.27) и учитывая граничные условия, получаем задачу на собственное значение p . Нужно иметь в виду, что p следует рассматривать как функцию параметра $\mathbf{f}$:

$$p = p(\mathbf{f}).$$

Экспоненту $p(\mathbf{f})$ следует искать для каждой моды. В общем случае характеристическая величина $p(\mathbf{f})$ будет комплексной:

$$p(\mathbf{f}) = \operatorname{Re} p(\mathbf{f}) + i \operatorname{Im} p(\mathbf{f}).$$

Мода $\mathbf{f}$ устойчива, если $\operatorname{Re} p(\mathbf{f}) < 0$, т. е. выражение (3.32) экспоненциально убывает. Условие устойчивости всей системы имеет вид

$$\operatorname{Re} p(\mathbf{f}) < 0 \quad \text{для всех } \mathbf{f}, \quad (3.33)$$

иначе говоря, *все нормальные моды экспоненциально убывают*.

В случае когда хотя бы для одной моды экспонента имеет положительную действительную часть, т. е.

$$\operatorname{Re} p(\mathbf{f}) > 0 \quad \text{для одного значения } \mathbf{f},$$

вся система наверняка неустойчива, поскольку амплитуда соответствующего движения нарастает. На

плоскости параметров задачи λ_m условие (3.33) определяет область устойчивости. При выходе за пределы этой области одна или несколько нормальных мод становятся неустойчивыми и система спонтанно покидает исходное стационарное состояние. Значения динамических параметров поля, соответствующие границам области устойчивости, суть критические параметры. Нахождение явного решения конкретных динамических задач поля сопряжено по большей части со значительными математическими трудностями, и к настоящему времени окончательное решение найдено лишь для небольшого числа моделей [23, 48, 50, 61].

3.5. Критерии устойчивости

Фундаментальные критерии устойчивости решений дифференциальных уравнений были сформулированы в 1892 г. известным русским математиком А. М. Ляпуновым.

Мы рассмотрим два определения устойчивости, данные Ляпуновым (см. также [40, 62]).

Первое условие устойчивости по Ляпунову

Решение $X_i^{(s)}(t)$ уравнения (3.1) называется устойчивым, если для любых t_0 и $\varepsilon > 0$ существует величина $\eta = \eta(\varepsilon, t_0)$, такая, что для всякого решения $X_i(t)$, удовлетворяющего в момент t_0 условию

$$|X_i(t_0) - X_i^{(s)}(t_0)| < \eta,$$

справедливо неравенство

$$|X_i(t) - X_i^{(s)}(t)| < \varepsilon \quad \text{при} \quad t \geq t_0. \quad (3.34)$$

Если при $t \rightarrow \infty$ выполняется условие

$$|X_i(t) - X_i^{(s)}(t)| \rightarrow 0, \quad (3.35)$$

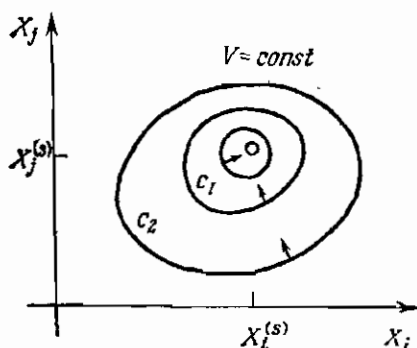
то говорят об асимптотической устойчивости. В словесной формулировке [40]:

«Решение (или движение) устойчиво, если все решения (или движения), находившиеся в начальный момент в непосредственной близости от него, продолжают и далее оставаться в его окрестности; решение

(или движение) асимптотически устойчиво, если все смежные решения (или движения) асимптотически приближаются к нему».

Второе условие глобальной устойчивости по Ляпунову

Равновесная (особая) точка X_i^s устойчива, если в окрестности D удастся найти некоторую положительно (отрицательно) определенную функцию V , такую, что ее производная dV/dt или неположительно (неотрицательно) определена или тождественно равна



Фиг. 3.9. Второй критерий устойчивости Ляпунова.

нулю во всей окрестности D . Устойчивость является асимптотической, если производная dV/dt положительно (отрицательно) определена и ее знак противоположен знаку функции V .

Искомая функция V называется *функцией Ляпунова*. Ее производная определяется по Эйлеру следующим образом:

$$\frac{dV}{dt} = \sum_{i=1}^f \frac{\partial V}{\partial X_i} \dot{X}_i = \sum_{i=1}^f \frac{\partial V}{\partial X_i} f_i. \quad (3.36)$$

Эта теорема допускает простую геометрическую интерпретацию, если предположить, например, что $V > 0$. Уравнение $V(X_1, X_2, \dots, X_f) = \text{const}$ определяет в этом случае множество замкнутых поверхностей, причем при $c_1 < c_2$ поверхность $V = c_1$ находится внутри поверхности $V = c_2$. Если $dV/dt \leq 0$, то траектория ни в коем случае не может перейти сквозь поверхность $V = \text{const}$ изнутри наружу и всегда остается в окрестности особой точки (фиг. 3.9).

Для практических исследований очень удобен метод возмущенных стационарных решений [40, 41]. Рассмотрим решения $X_i(t)$, лежащие в окрестности стационарного решения $X_i^{(s)}$, и образуем возмущение

$$x_i(t) = X_i(t) - X_i^{(s)}.$$

Подстановка в уравнение (3.1) и разложение в ряд по возмущениям дают

$$\begin{aligned} \frac{dx_i}{dt} &= \sum_{j=1}^f a_{ij} x_j + f_i^{(2)}(x_1, \dots, x_f), \\ a_{ij} &= \left[\frac{\partial f_i(X_1, \dots, X_f)}{\partial X_j} \right]_{X_k = X_k^{(s)}}. \end{aligned} \quad (3.37)$$

Функция $f_i^{(2)}$ имеет по крайней мере второй порядок относительно возмущения x_i . Если пренебречь этой величиной второго порядка малости, то остается линейное уравнение, которое решается аналогично случаям с $f=1$ и $f=2$ с помощью экспоненциальной подстановки

$$x_i \sim \exp(pt).$$

Экспоненту p находят из *векового уравнения*

$$\Delta = \text{Det}(a_{ij} - p\delta_{ij}) = 0. \quad (3.38)$$

При этом справедливы следующие *теоремы устойчивости Ляпунова*:

1. Если все корни характеристического уравнения (3.38) имеют отрицательную действительную часть, то состояние равновесия $x_i = 0$, $X_i = X_i^{(s)}$ асимптотически устойчиво независимо от вида функции $f_i^{(2)}$.

2. Если хотя бы один корень имеет положительную действительную часть, то состояние равновесия неустойчиво независимо от вида функции $f_i^{(2)}$.

3. Если корней с положительной действительной частью нет, но есть чисто мнимые корни, то мы имеем критический случай, устойчивость которого зависит от вида функции $f_i^{(2)}$.

Для случая $f=2$ остается в силе прежняя классификация с ее различиями между узлами и фокусами. Знак действительной части корня можно определить с помощью критериев Гурвица, Михайлова — Леонгарда, Рауса и т. п. [46].

До сих пор мы молчаливо предполагали, что топологическая конфигурация траектории является наперед заданной. Рассмотрим теперь важный случай, когда параметры системы могут изменяться. Пусть вид дифференциального уравнения зависит от параметра λ или же от набора параметров $\lambda_1, \dots, \lambda_n$

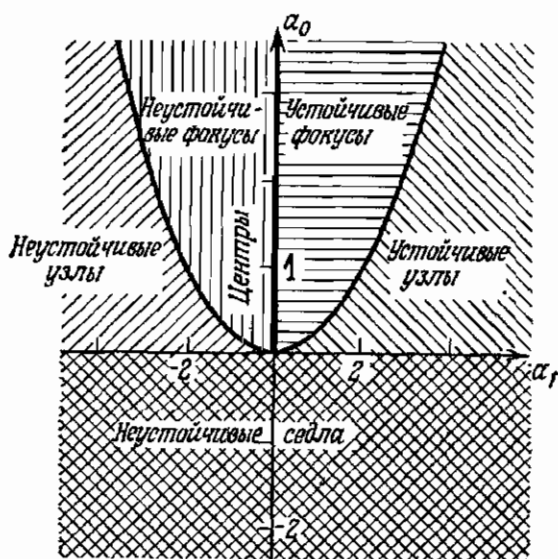
$$\frac{dX_i}{dt} = f_i(X_1, \dots, X_f; \lambda_1, \dots, \lambda_n). \quad (3.39)$$

Форма траектории $X_i(t)$ в таком случае является функцией параметров λ_k . Все значения λ_k , при которых фазовый портрет изменяется лишь количественно, будем называть обыкновенными значениями, а такие значения λ_k , при которых имеют место качественные изменения, назовем критическими значениями, или точками ветвления [63, 64]. Теория ветвлений (бифуркаций) играет важную роль в теории формирования структур при необратимых процессах. В качестве примера рассмотрим с помощью метода возмущений локальное поведение в случае двух степеней свободы. Характеристическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} p^2 + a_1 p + a_0 &= 0, \\ a_1(\lambda_1, \dots, \lambda_n) &= -\operatorname{Sp}\{a_{ij}\}; \\ a_0(\lambda_1, \dots, \lambda_n) &= \operatorname{Det}\{a_{ij}\}. \end{aligned} \quad (3.40)$$

Коэффициенты характеристического уравнения a_0 и a_1 рассматриваются как функции параметров $\lambda_1, \dots, \lambda_n$ и сами являются переменными величинами. Согласно критерию Гурвица, корни p_1 и p_2 имеют отрицательную действительную часть только при $a_1 > 0$, $a_0 > 0$. Комплексные корни, соответствующие фокусам, находятся только в области $a_0 > a_1^2/4$, т. е. между ветвями параболы $a_0 = a_1^2/4$, в то время как область $a_0 < a_1^2/4$ соответствует узлам. Центрам соответствуют точки $a_1 = 0$, $a_0 > 0$. На фиг. 3.10 показаны различные

области в плоскости (a_0, a_1) . При изменении параметров $\lambda_1 \dots \lambda_n$ соответствующая точка перемещается на плоскости (a_0, a_1) . Точки на границах областей соответствуют переходу от одного локального режима к другому. Легко видеть, что при изменении параметров устойчивый узел может превратиться в устойчивый фокус или же в неустойчивое седло, когда



Фиг. 3.10. Характер режима в зависимости от коэффициентов характеристического уравнения.

точка a_0, a_1 пересекает параболу или ось абсцисс. Устойчивый фокус может превратиться в неустойчивый фокус или в устойчивый узел.

Большое значение для качественного анализа динамических систем имеет понятие структурной устойчивости, или грубости, которое было введено в работах Андронова, Понтрягина и др. Структурная устойчивость (грубость) обозначает устойчивость структуры разбиения фазового пространства на траектории по отношению к малым изменениям дифференциального уравнения [63]. Это значит, что из множества всех динамических систем выделяется класс структурно-устойчивых (грубых) динамических систем, для ко-

торых при малых изменениях параметров качественная структура фазового портрета остается неизменной. Обозначим множество всех обыкновенных точек $\lambda_1 \dots \lambda_n$ в пространстве параметров системы C через S и дополнительное ему множество критических точек $\lambda_1 \dots \lambda_n$ через $\Sigma = C - S$.

Согласно нашему определению, все системы, соответствующие параметрам $\{\lambda_1 \dots \lambda_n\} \in S$, являются структурно-устойчивыми. Полный анализ структурной устойчивости динамических систем существует только для случая нескольких переменных ($j = 1, 2$) [63]. Для любого числа степеней свободы исследован пока только частный случай градиентных систем, описываемых уравнениями типа

$$\frac{\partial X_i}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial X_i} V(X_1 \dots X_f; \lambda_1 \dots \lambda_n). \quad (3.41)$$

Современные работы французского математика Рене Тома [66, 67], посвященные структурной устойчивости градиентных систем, стали в настоящее время очень популярными и известны под названием теории катастроф. Теорию катастроф Тома можно рассматривать как часть общей теории структурной устойчивости динамических систем (см. приложение). Для случая, когда число параметров системы не больше четырех ($\dim C \leq 4$), Том смог дать общую классификацию возможных типов структурных неустойчивостей (катастроф). Он доказал, что существуют лишь семь различных типов элементарных катастроф независимо от числа степеней свободы. Несомненно, что современная математическая теория катастроф представляет большой интерес для качественного анализа динамических систем. В последнее время удалось применить эту теорию и к неградиентным системам [68] (см. приложение).

НЕЛИНЕЙНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

4.1. Системы первого порядка

Цель настоящей главы — ввести читателя в круг идей книги с помощью элементарных примеров из механики и электротехники. Мы можем ограничиться здесь лишь важнейшими положениями, поскольку нелинейным электрическим и механическим явлениям, в особенности нелинейным колебаниям, посвящена обширная литература [40—42, 64, 69—72]. Нелинейные явления в электрических и механических системах представляют большой интерес при исследовании диссипативных структур в молекулярных системах, поскольку между этими классами явлений существует ряд аналогий. Имеется также соответствие между ними и процессами, рассматриваемыми в теории систем и в теории управления; здесь, однако, мы ограничимся лишь попутными замечаниями, поскольку по этому вопросу также существует обширная литература [9, 46, 73—75].

В качестве примера рассмотрим *одномерное движение частицы* в жидкости в поле внешней силы $f(x)$. Пренебрегая инерционным членом по сравнению с силами трения, получаем уравнение движения

$$\rho \frac{dx(t)}{dt} = f(x) + F(t). \quad (4.1a)$$

В соответствии с моделью Ланжевена сила $F(t)$ учитывает беспорядочные удары со стороны молекул жидкости [76—78]. Усредняя стохастическое уравне-

ние (4.1a) и учитывая, что

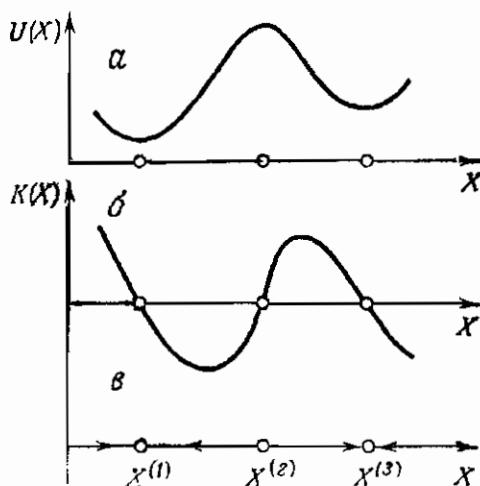
$$\overline{x(t)} = X(t), \quad \overline{F(t)} = 0,$$

$$\overline{f(x)} = K(X) = f(X) + \frac{1}{2} (x - X)^2 f''(X) + \dots,$$

получаем динамическое (детерминистическое) уравнение движения

$$\rho \frac{dX}{dt} = K(X) = - \frac{dU(X)}{dX}. \quad (4.16)$$

Конкретный пример изменения силы, соответствующего пику и двум впадинам потенциальной энергии,



Фиг. 4.1. Одномерная модель: потенциала (a); силы (б); фазовой траектории (в).

показан на фиг. 4.1. Уравнение движения, изоморфное уравнению (4.1), описывает скольжение лыжника по пересеченной местности, имеющей холмы и впадины; $U(X)$ здесь соответствует потенциальной энергии в поле силы тяжести. Дальнейшее рассмотрение основывается на динамическом уравнении (4.16).

В соответствии с определением, данным в разд. 3.2, здесь мы имеем систему с одной степенью свободы. Стационарные состояния $X^{(1)}$, $X^{(2)}$ и $X^{(3)}$ находим из условия $K(X) = 0$. Как вид фазовой траектории, так и

знак производной $K'(X^{(s)})$ (см. разд. 3.2) показывают в соответствии с нашим опытом, что среднее состояние $X^{(2)}$ («пик») неустойчиво, в то время как крайние состояния $X^{(1)}$ и $X^{(3)}$ («впадины») устойчивы. С ситуацией, когда по обе стороны от неустойчивого состояния находятся устойчивые состояния, мы столкнемся еще не раз; в этом случае говорят о *«бистабильном» поведении* или же, в несколько иной связи, о поведении «триггерного» типа. Если система находится в одном из устойчивых состояний («впадине»), то любое отклонение спонтанно уменьшается. Напротив, система в неустойчивом состоянии чувствительна к малейшему отклонению. При первом же отклонении влево система «скатывается» в смежное левое устойчивое состояние («впадину»); а при отклонении вправо — в устойчивое состояние, находящееся справа. Наш элементарный пример демонстрирует *важность флуктуаций для системы в неустойчивом состоянии* и одновременно единство случайности и необходимости. Если даже исходное действие — спонтанное отклонение от вершины — имеет чисто случайный характер, то дальнейшее движение — скатывание — происходит уже с необходимостью. Это обстоятельство имеет принципиальное значение для большинства рассматриваемых в данной книге систем, поэтому его нужно как следует осознать и усвоить. Отметим, что уравнение (4.1б) не позволяет ничего сказать о частоте спонтанных флуктуаций. Поэтому при анализе флуктуаций нужно исходить непосредственно из стохастического уравнения движения (4.1а) (ср. [17, 79, 80]).

В качестве еще одного примера динамической системы первого порядка рассмотрим *прямолинейно движущийся корабль* [42]. Стохастическое уравнение движения для этой системы имеет вид

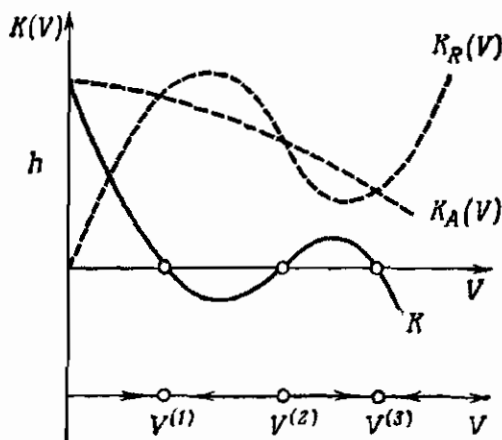
$$m \frac{dv}{dt} = \mathfrak{f}(v) + F(t). \quad (4.2a)$$

Здесь $\mathfrak{f}(v) = \mathfrak{f}_A(v) - \mathfrak{f}_R(v)$ — равнодействующая сил тяги и трения, а $F(t)$ — флуктуирующая случайным образом сила, среднее значение которой равно нулю.

Усреднив уравнение (4.2а) по однородной в целом системе, получим динамическое уравнение движения

$$\frac{dV}{dt} = \frac{1}{m} K_A(V) - \frac{1}{m} K_R(V) = \frac{1}{m} K(V). \quad (4.2б)$$

Силу тяги в общем случае можно представить монотонно убывающей кривой, тогда как кривая, соответствующая силе сопротивления, может иметь подъемы и впадины (фиг. 4.2).



Фиг. 4.2. Зависимость силы от скорости и фазовая траектория для прямолинейно движущегося корабля.

Немонотонный характер изменения сопротивления как функции скорости обусловлен в основном волновым сопротивлением судна. Заметим, что в области минимума сопротивления судно оказывается лишь при относительно большой скорости. Сила тяги, т. е. величина h на фиг. 4.2, может регулироваться с капитанского мостика. Зависимость суммарной силы от скорости в целом изображается убывающей кривой, которая, однако, может иметь небольшой участок подъема. Функция $K(V)$ имеет в зависимости от выбранной капитаном силы тяги один нуль или три, которые мы обозначим $V^{(1)}$, или соответственно $V^{(1)}$, $V^{(2)}$ и $V^{(3)}$. Нули функции $K(V^{(k)}) = 0$ определяют, согласно уравнению (4.2), возможные стационарные скорости $V^{(1)}$, $V^{(2)}$, $V^{(3)}$ судна, которому соответствует данная характеристика.

Анализ прямой состояний (см. фиг. 4.2) показывает, что при наличии одной стационарной скорости всегда имеет место устойчивость, в случае же трех стационарных скоростей значения $V^{(1)}$ и $V^{(3)}$ устойчивы, а $V^{(2)}$ неустойчиво. К такому же выводу приводит анализ устойчивости по Ляпунову, который в предыдущей главе мы применили к общему случаю систем первого порядка. Было показано, что отрицательный знак производной функции в правой части уравнения гарантирует устойчивость движения. Из фиг. 4.2 видно, что

$$K'(V^{(1)}) < 0; \quad K'(V^{(2)}) > 0; \quad K'(V^{(3)}) < 0.$$

Это доказывает устойчивость скоростей $V^{(1)}$ и $V^{(3)}$ и неустойчивость скорости $V^{(2)}$. Здесь мы вновь сталкиваемся с бистабильным поведением.

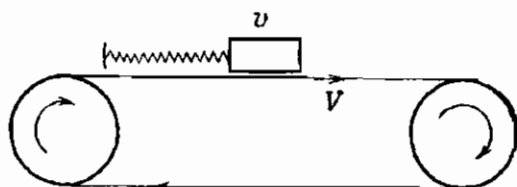
4.2. Механические автоколебания

В качестве примера динамической системы второго порядка рассмотрим *механический осциллятор*, на который действует сила трения $R(v)$ (v — скорость). Уравнение движения в динамической форме имеет вид

$$m \frac{dv}{dt} = R(v) - m\omega_0^2 q, \quad (4.3)$$

где q — отклонение от положения покоя, а ω_0 — собственная частота. Из опыта мы знаем, что нелинейные механические системы с диссипативными силами при определенных условиях обладают удивительным свойством самопроизвольно возбуждаться и начинать колебательное движение. Назовем для примера колебания скрипичной струны при прикосновении смычка, скрип мела по классной доске, возникновение звука при потирании винного бокала, фляттер крыльев самолета и т. п. Все эти хорошо знакомые нам из житейского опыта явления с физической точки зрения представляют собой весьма сложные нелинейные эффекты. В качестве предельно упрощенной модели, например возбуждения колебаний струны смычком, рассмотрим *линейный осциллятор*, на который действует

направленная всегда в одну сторону сила трения со стороны бесконечной ленты, движущейся с постоянной скоростью V (фиг. 4.3). Считая трение сухим трением скольжения, зависящим от относительной скорости



Фиг. 4.3. Колебательная система с силой трения, направленной всегда в одну сторону.

осциллятора и ленты $v - V$, получим следующее выражение для силы трения:

$$R(v) = \begin{cases} R_0 & \text{при } (V - v) > 0, \\ -R_0 & \text{при } (V - v) < 0. \end{cases}$$

Более точная формула учитывает трение о воздух ρv , а также уменьшение силы трения с увеличением относительной скорости:

$$R(v) = -\rho v \pm \left(\frac{R_0 - R_1}{1 + \lambda |V - v|} + R_1 \right) \quad \begin{matrix} \text{при } V > v, \\ \text{при } V < v, \end{matrix}$$

здесь λ — положительная константа, а R_1 — сила трения при бесконечно большой относительной скорости (фиг. 4.4). В стационарном состоянии системы $v = 0$, $dv/dt = 0$ и для равновесного положения q_0 имеем уравнения

$$0 = -m\omega_0^2 q_0 + R(0),$$

$$q_0 = \frac{R(0)}{m\omega_0^2}.$$

Вводя обозначение для отклонения от стационарного положения

$$x = q - q_0,$$

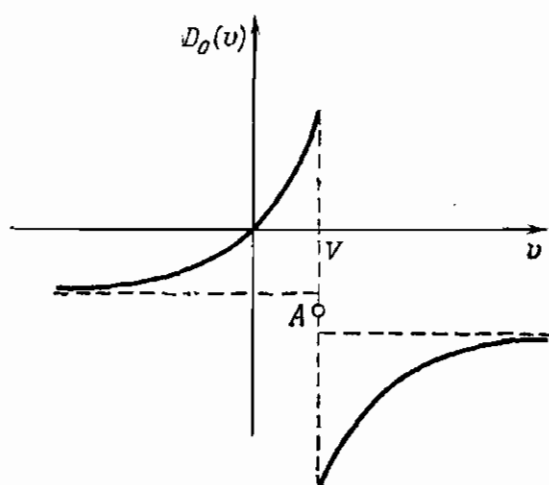
получаем систему

$$\frac{dx}{dt} = v; \quad \frac{dv}{dt} = -\omega_0^2 x + D(v). \quad (4.4)$$

Возникающее за счет диссипативных сил ускорение осциллятора равно

$$D(v) = \frac{1}{m} R(v) - \omega_0^2 q_0 = \frac{1}{m} [R(v) - R(0)]. \quad (4.5)$$

Ускорение за счет трения равно нулю при $v = 0$, иначе говоря, $D(0) = 0$. Для случая, когда существует лишь



Фиг. 4.4. Ускорение осциллятора за счет сухого трения.

сухое трение, т. е. $\rho = 0$, зависимость ускорения $D_0(v)$ от скорости представлена на фиг. 4.4. Видно, что знак ускорения за счет сухого трения в области $v < V$ всегда совпадает со знаком скорости v , т. е. движение при постоянно действующей силе трения, направленной всегда в одну сторону $V \neq 0$, ускоряется, в то время как в «нормальной» физической ситуации трение замедляет движение. Поэтому мы говорим здесь о «положительном» трении и соответственно в переносном смысле об отрицательном сопротивлении, и считаем, что такое не совсем обычное положение вещей и является физической причиной возникновения автоколебаний. Теперь нужно исследовать устойчивость стационарного состояния, которая в соответствии с условием $D(0) = 0$ задается равенствами

$$x^{(0)} = 0, \quad v^{(0)} = 0.$$

Малые отклонения от стационарного состояния удовлетворяют линеаризованным уравнениям

$$\dot{x} = v; \quad v = -\omega_0^2 x + \varepsilon v,$$

$$\varepsilon = D'(0) = D'_0(0) - \frac{\rho}{m}.$$

Исключая v , получаем эквивалентное дифференциальное уравнение

$$\ddot{x} - \varepsilon \dot{x} + \omega_0^2 x = 0.$$

Решением этой системы для $|\varepsilon| < 2\omega_0$ является функция

$$x(t) = A \exp\left(\frac{\varepsilon}{2} t\right) \cos\left[\omega_0 t \sqrt{1 - \left(\frac{\varepsilon}{2\omega_0}\right)^2} + \delta\right]. \quad (4.7)$$

Устойчивость стационарного состояния зависит от знака параметра ε . Находим

$$\varepsilon = \frac{1}{m} R'(0) = -\frac{\rho}{m} + \frac{\lambda(R_0 - R_1)}{m(1 + \lambda V)^2} \quad \text{для } v < V.$$

Для случая $\varepsilon < 0$, т. е. при значительном воздушном трении и трении в пружине, в системе происходят затухающие колебания, т. е. отклонение уменьшается и стационарное состояние устойчиво. Напротив, при $\varepsilon > 0$, т. е. при сильном трении, наблюдаются усиливающиеся автоколебания. Этот процесс, однако, начинается, когда фрикционная связь с лентой превысит критическое значение:

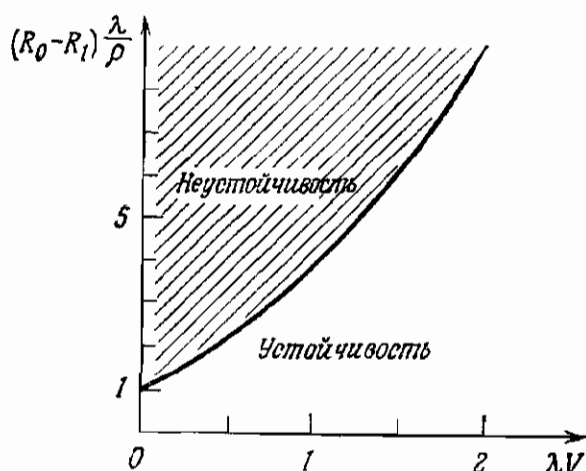
$$(R_0 - R_1)_{\text{крит}} = \frac{\rho}{\lambda} (1 + \lambda V)^2.$$

На фиг. 4.5 изображена граница устойчивости. Справа от параболы находится устойчивая область затухающих колебаний, а слева — неустойчивая область автоколебаний. В неустойчивой области значений параметра любое малое отклонение от стационарных значений $x = 0$ и $v = 0$ имеет тенденцию к дальнейшему возрастанию и в конце концов возникает выраженная периодическая временная структура. Энергия автоколебаний поступает за счет силы трения,

Часть энергии рассеивается, т. е. переходит в тепло; остальная энергия преобразуется в потенциальную или кинетическую энергию колебаний. Превышение притока энергии над его стационарным значением записываем в виде

$$v [R(v) - R(0)] = mvD(v).$$

Знак этой величины соответствует направлению пото-



Фиг. 4.5. Область устойчивости осциллятора с «односторонним трением».

ка энергии. Назовем областью притока энергии ту область фазовой плоскости, где

$$mvD(v) > 0, \quad (4.8)$$

консервативной областью — область, где

$$mvD(v) = 0, \quad (4.9)$$

и, наконец, областью потери энергии — область, где

$$mvD(v) < 0. \quad (4.10)$$

Механическая энергия осциллятора пополняется только в области (4.8). Из фиг. 4.4 видно, что неравенство (4.8) может выполняться только в области $v < V$. В области $v > V$ осциллятор непрерывно те-

ряет энергию. Поэтому возникновение стабильных стационарных колебаний и соответствующий предельный цикл должен наблюдаться в области $v \leq V$.

В терминах теории регулирования процесс самовозбуждения можно описать следующим образом:

1. *Источник энергии* (двигатель, приводящий в движение ленту) непрерывно доставляет энергию к осциллятору.

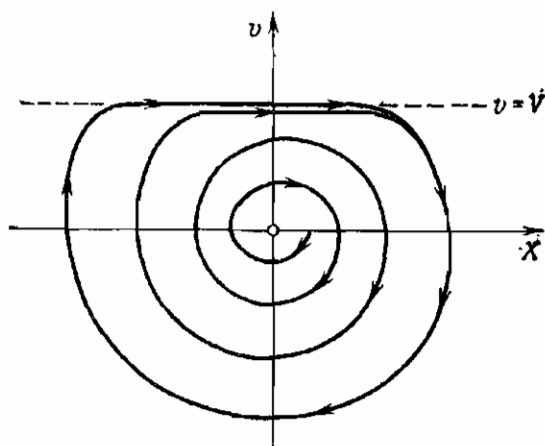
2. *Преобразователь энергии* (фрикционная связь ленты с осциллятором) обеспечивает преобразование энергии в энергию колебаний.

3. Существует *положительная обратная связь* по сигналу (определенное изменение координат и скорости dx и dv), которая усиливает действие входного сигнала (увеличение скорости приводит к увеличению ускорения благодаря наличию фрикционной связи).

Источник энергии и преобразователь энергии образуют *усилительную систему*, которую в соответствии с теорией систем [71] следует рассматривать как *активную систему*. Обратная связь, напротив, является пассивной системой, которая служит исключительно для передачи сигнала с нужной амплитудой и фазой с выхода на вход усилителя. Представление об усилителе с обратной связью, принятое в теории систем, применимо и к рассмотренному механическому осциллятору. *Самовозбуждающийся осциллятор* нужно рассматривать как *систему с положительной обратной связью*. Для дальнейшего изложения чрезвычайно важно то обстоятельство, что *положительная обратная связь* может осуществляться через *некоторые диссипативные процессы*. Этот факт носит общий характер, и мы не раз столкнемся с ним в дальнейшем. После этих общих замечаний вернемся к математическому рассмотрению нашей конкретной модели.

Как видно из выражения (4.7), точка $x=0$, $v=0$ в соответствии с классификацией, данной в разд. 3.3, представляет собой для сверхкритического случая $\epsilon > 0$ *неустойчивый фокус*. Фазовые траектории имеют вид раскручивающихся спиралей (фиг. 4.6). Амплитуда колебаний все более и более нарастает и движение становится резко нелинейным. Решение нелинейного

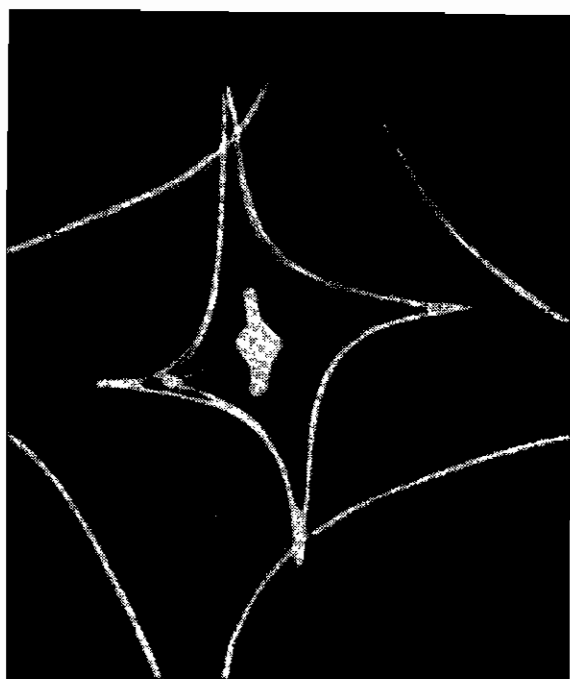
уравнения (4.4) можно найти численным методом. Оказывается, что при определенной амплитуде возникает стационарное состояние, которое соответствует предельному циклу фазовой траектории (см. фиг. 4.6). Наш окончательный вывод заключается в том, что в системе, представляющей собой осциллятор, на который действует направленная в одну сторону сила трения, могут возникать периодические временные структуры, если сила трения превышает некото-



Фиг. 4.6. Фазовые траектории и предельный цикл для самовозбуждающегося осциллятора с «односторонним трением».

рое критическое значение, иными словами, если отклонение от равновесия велико. В соответствии с определением, данным в разд. 2.4, здесь наблюдается (временная периодическая) *диссипативная структура*. Тенденция к образованию диссипативных структур в том случае, когда тот параметр системы, который управляет диссипацией энергии, превышает критические значения, наблюдается у целого ряда нелинейных механических систем. Градевальд [81] в серии работ экспериментально и теоретически исследовал движение частиц под действием периодических полей электрических и механических четырехполюсников. Он показал, что в том случае, когда параметр системы ле-

жит ниже критического значения, частица локализована в центре поля четырехполюсника, тогда как при превышении критического значения возникает очень интересная звездообразная траектория (фиг. 4.7).

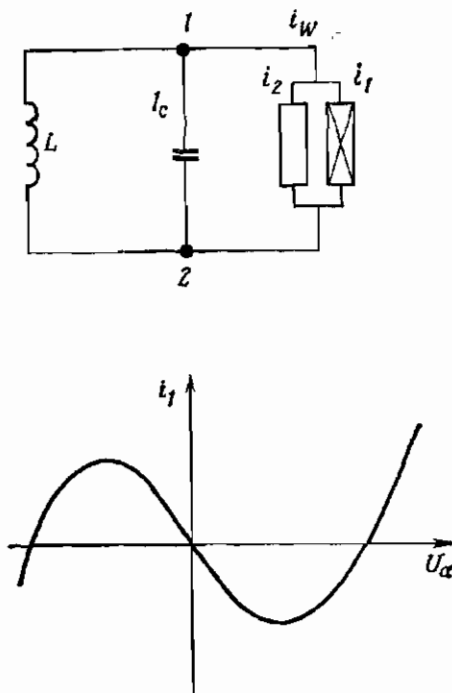


Фиг. 4.7. Траектории заряженных частиц (пылинки соли) в гиперболическом четырехполюсном переменном поле при нормальном атмосферном давлении в случае докритического и сверхкритического значений напряжения на пластинах. (По Градевальду [81].)

Превышение критического значения диссипации энергии ведет и здесь к образованию диссипативных структур с иным характером симметрии. Теория этих неавтономных систем приводит к нелинейным дифференциальным уравнениям, решение которых дает результаты, хорошо согласующиеся с траекториями, наблюдаемыми на опыте [81].

4.3. Электрические автоколебательные цепи

Рассмотрим электрический колебательный контур (фиг. 4.8), состоящий из емкости C , индуктивности L и активного сопротивления W . Чтобы компенсировать расход энергии, т. е. восполнять электромагнитную



Фиг. 4.8. Схема автоколебательного электрического контура и вольтамперная характеристика отрицательного сопротивления.

энергию, превращающуюся в тепло, к цепи нужно все время подводить энергию извне. Как и в случае механического осциллятора, приток энергии здесь может осуществляться через отрицательное сопротивление [82].

Об отрицательном сопротивлении говорят, если по крайней мере в некотором диапазоне напряжений направление тока противоположно знаку приложенного напряжения. Пример вольтамперной характеристики отрицательного сопротивления показан на фиг. 4.8.

В электронике имеется ряд приборов, обладающих подобными свойствами, например туннельные диоды. Через отрицательное сопротивление к системе поступает энергия, т. е. в терминологии теории систем речь идет об *активной системе* [71]. В дальнейшем будем предполагать, что вольтамперная характеристика рассматриваемого отрицательного сопротивления допускает аналитическое представление:

$$i_1 = -\alpha U_a + \gamma U_a^3,$$

где U_a — приложенное напряжение.

Так же, как и в случае параллельно соединенных обычных сопротивлений, для полного тока через сопротивление W справедливо выражение

$$i = \frac{1}{R} U_a - \alpha U_a + \gamma U_a^3. \quad (4.11)$$

Ток через конденсатор C определяется равенством

$$i_C = C \frac{dU_a}{dt}.$$

Чтобы написать дифференциальное уравнение для колебательного контура, рассмотрим баланс токов в узле 1 на фиг. 4.8:

$$i_L + i_C + i = 0.$$

Напряжение между точками 1 и 2 схемы на фиг. 4.8 определяется равенством

$$U_a - L \frac{di_L}{dt} = 0.$$

Отсюда с использованием уравнения баланса получим

$$U_a + L \frac{d}{dt} i + L \frac{d}{dt} i_C = 0. \quad (4.12)$$

Наконец, подставив полученные выше выражения для i и i_C , получим *дифференциальное уравнение колебательного контура*:

$$U_a + L \left(\frac{1}{R} - \alpha + 3\gamma U_a^2 \right) \frac{dU_a}{dt} + LC \frac{d^2 U_a}{dt^2} = 0. \quad (4.13)$$

Вспомним, что параметры α и γ представляют собой параметры вольтамперной характеристики отрицательного сопротивления:

$$\alpha = - \left(\frac{di}{dU_a} \right)_{U_a=0}; \quad \gamma = \frac{1}{6} \left(\frac{d^3 i}{dU_a^3} \right)_{U_a=0}.$$

Приток энергии в колебательный контур может осуществляться и с помощью совершенно другого механизма, основанного на положительной индуктивной обратной связи. Для примера рассмотрим автогенератор с индуктивной обратной связью (схему Мейсснера), в которой обратная связь осуществляется через индуктивную связь сеточной цепи триода с анодной цепью. Связь пропорциональна взаимной индуктивности катушек M . Сравнение с фиг. 4.8 показывает, что роль активного элемента с отрицательным сопротивлением играет теперь система, состоящая из лампы, сеточной цепи и анодной батареи. Анодная батарея служит источником энергии, а электронная лампа — преобразователем энергии. Если выбрать рабочую точку лампы на перегибе характеристики и аппроксимировать характеристику разложением в ряд Тейлора в окрестности рабочей точки с точностью до членов третьего порядка, то путем простого рассмотрения снова получаем дифференциальное уравнение (4.13) [82]. Константы α и γ имеют в схеме Мейсснера следующие значения:

$$\alpha = S \left(\frac{M}{L} - D \right); \quad \gamma = \frac{1}{3!} V \left(D - \frac{M}{L} \right)^3. \quad (4.14)$$

Здесь D — внутренняя проводимость лампы, а S и V соответственно первая и третья производные¹⁾ анодного тока по напряжению в рабочей точке. Используя обозначения

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}; \quad \tau = \omega_0 t, \\ \varepsilon = \sqrt{\frac{L}{C}} \left(\alpha - \frac{1}{R} \right), \quad U = U_a \sqrt{\frac{3\gamma}{\alpha - (1/R)}}, \quad (4.15)$$

¹⁾ В электронике S называется крутизной анодно-сеточной характеристики электронной лампы и указывается в паспортных данных каждой лампы. — *Прим. перев.*

уравнение (4.13) можно представить в виде

$$\frac{d^2 U}{d\tau^2} - \varepsilon (1 - U^2) \frac{dU}{d\tau} + U = 0. \quad (4.16)$$

Это дифференциальное уравнение называется уравнением Ван-дер-Поля; поведение его решений было обстоятельно исследовано рядом авторов [40—42].

Эквивалентная система двух уравнений первого порядка для переменных U и U' имеет вид

$$\frac{dU}{d\tau} = U'; \quad \frac{dU'}{d\tau} = \varepsilon (1 - U^2) U' - U. \quad (4.17)$$

Особая точка этих уравнений

$$U = 0, \quad U' = 0$$

соответствует состоянию равновесия системы. В непосредственной окрестности особой точки величиной U^2 можно пренебречь, поэтому уравнение колебаний принимает вид

$$\frac{d^2 U}{d\tau^2} - \varepsilon \frac{dU}{d\tau} + U = 0. \quad (4.18)$$

При $|\varepsilon| < 2$ оно имеет следующее решение:

$$U(\tau) = A \exp\left(\frac{1}{2} \varepsilon \tau\right) \cos\left[\tau \sqrt{1 - \frac{\varepsilon^2}{4}} + \delta\right]. \quad (4.19)$$

В случае слабой обратной связи

$$\varepsilon < 0, \quad \text{т. е.} \quad S\left(\frac{M}{L} - D\right) < \frac{1}{R}. \quad (4.20)$$

в системе происходят затухающие колебания, и точка $U = 0$, $U' = 0$ оказывается устойчивым фокусом. В случае сильной обратной связи

$$\varepsilon > 0, \quad \text{т. е.} \quad S\left(\frac{M}{L} - D\right) > \frac{1}{R}, \quad (4.21)$$

амплитуда колебаний экспоненциально возрастает, и точка $U = 0$, $U' = 0$ является неустойчивым фокусом. В линейном представлении амплитуда может неограниченно возрастать, однако если в уравнении (4.17) учесть нелинейный член, то вместо ε появится выражение $\varepsilon(1 - U^2)$, которое уменьшается с ростом

амплитуды и при $U = 1$ обращается в нуль. Поэтому рост амплитуды замедляется и она асимптотически приближается к предельному значению, которое мы сейчас определим. Воспользуемся упрощенным вариантом метода Ван-дер-Поля и сделаем (в предположении $\varepsilon \ll 1$) подстановку

$$U(\tau) = a(\tau) \cos \tau. \quad (4.22)$$

Здесь $a(\tau)$ — очень медленно меняющаяся функция. При этих условиях гармониками можно пренебречь и мы получаем

$$U^2 \frac{dU}{d\tau} = \frac{1}{3} \frac{dU^3}{d\tau} = -\frac{1}{4} a^3 \sin \tau + \frac{3}{4} a^2 \frac{da}{d\tau} \cos \tau. \quad (4.23)$$

Подставляя уравнения (4.22), (4.23) в уравнение (4.16) и пренебрегая малыми величинами порядка

$$\frac{d^2 a}{d\tau^2}, \quad \varepsilon \frac{da}{d\tau},$$

находим

$$\frac{da}{d\tau} = \frac{\varepsilon}{2} a \left(1 - \frac{a^2}{4} \right). \quad (4.24)$$

Для малых амплитуд линеаризованное уравнение (4.24) имеет в соответствии с выражением (4.19) решение

$$a(\tau) = a(0) \exp \left(\frac{1}{2} \varepsilon \tau \right). \quad (4.25)$$

В общем случае находим решение методом разделения переменных

$$\frac{da}{a(1 - a^2/4)} = \frac{\varepsilon}{2} d\tau.$$

После интегрирования получаем

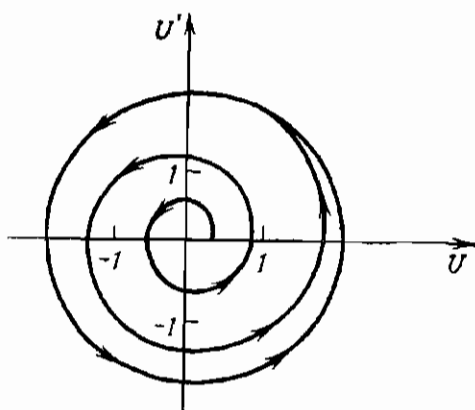
$$a(\tau) = 2 [1 + \exp \{-\varepsilon(\tau - \tau_0)\}]^{-1/2}. \quad (4.26)$$

Таким образом, приходим к следующему решению рассматриваемой задачи:

$$U(\tau) = 2 [1 + \exp \{-\varepsilon(\tau - \tau_0)\}]^{-1/2} \cos \tau. \quad (4.27)$$

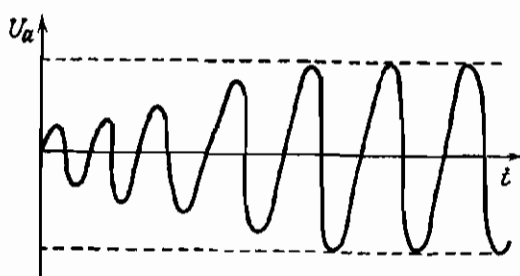
Амплитуда асимптотически приближается к предельному значению $a = 2$.

На фиг. 4.9 изображена траектория состояния $U(\tau)$, $U'(\tau)$; при $\tau \rightarrow \infty$ она переходит в окружность радиусом 2, которая согласно данному в гл. 3 определению представляет собой *предельный цикл*.



Фиг. 4.9. Фазовые траектории и предельный цикл для автоколебательного электрического контура.

Траектория, соответствующая предельному циклу, описывает стационарные гармонические колебания (фиг. 4.10). Амплитуда этого конечного стационарного состояния не зависит от начальных условий.



Фиг. 4.10. Нарастание амплитуды напряжения в автоколебательном контуре.

Рассмотренные здесь *автоколебательные системы* были произвольно отобраны из большого класса подобных систем, к которому принадлежат, например, часы, радиопередатчики, духовые и струнные музыкальные инструменты, двигатели внутреннего сгорания и паровые машины. Характерным свойством таких систем является *независимость амплитуды от начальных условий*. Для компенсации диссипативных

потерь энергии каждая автоколебательная система обязательно должна быть связана с источником энергии. В рассмотренных нами системах источником энергии является фрикционная лента (соответственно скрипичный смычок) или анодная батарея. Хотя сам по себе источник энергии не обладает периодической структурой, в системе возникают такие структуры. Постоянство амплитуды в стационарном состоянии указывает на то, что энергия, поступающая в систему, диссипирует, т. е. преобразуется в тепло. Кроме того, самовозбуждающиеся системы обладают еще одним свойством, на котором мы здесь, однако, не можем подробно останавливаться, — именно, способностью к синхронизации. На практике часто приходится иметь дело не с одной, а с несколькими связанными между собой самовозбуждающимися системами. Если связь между ними достаточно сильна, то вся система самосинхронизируется.

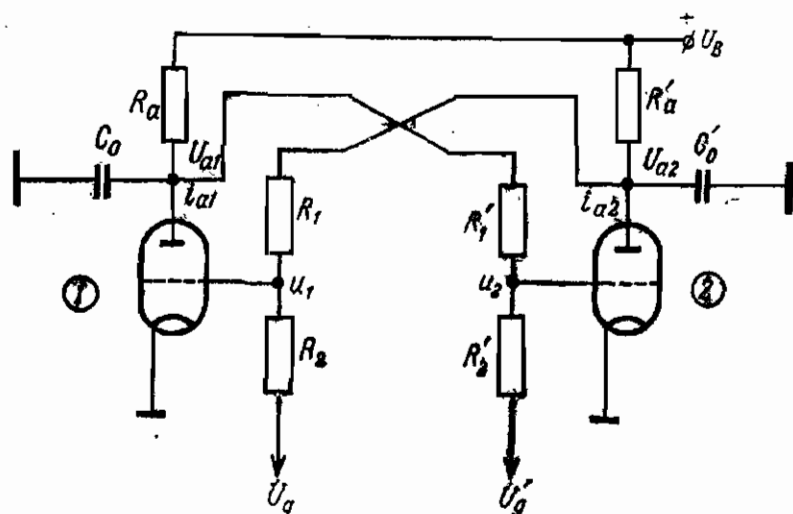
Предположение, что некоторые ритмические биологические процессы основаны на принципе самовозбуждающихся колебаний (автоколебаний), высказывалось уже давно. Так, Лотка [83] исследовал возможность применения соответствующей модели к размножению клеток. Вольтерра [84] разработал модель сосуществования биологических видов, а Ван-дер-Поль — модель деятельности сердца. В последние годы исследования автоколебательных процессов в биологии были продолжены [22, 85—97]. С автоколебаниями в химических системах мы еще встретимся в гл. 6.

Подводя итог, скажем, что при *постоянном притоке энергии в диссипативную нелинейную систему* могут возникать *характерные колебательные структуры* — автоколебания. *Диссипация энергии* имеет принципиальное значение для такого процесса формирования структуры.

4.4. Бистабильные системы

Рассмотрим теперь другой класс механических и электрических систем, в которых при определенных внешних условиях также происходит своего рода спон-

танное образование структур. Мы имеем в виду бистабильные системы — системы триггерного типа. Эти системы имеют два (расположенных, вообще говоря, симметрично) устойчивых состояния равновесия, между которыми лежит неустойчивое равновесное состояние («седло»). В качестве типичного примера рассмотрим *симметричное ламповое реле (триггер)*, схема которого представлена на фиг. 4.11. Как известно,



Фиг. 4.11. Симметричное ламповое реле (триггер).

триггер обладает следующими устойчивыми состояниями: либо через лампу 1 течет ток насыщения, а лампа 2 заперта высоким сеточным потенциалом, либо наоборот. Подавая импульс напряжения на одну из двух сеток, системой можно управлять — переключать из одного устойчивого состояния в другое.

Рассмотрим уравнения движения для процессов в триггере [42]. Уравнение баланса четырех токов в узле 1 выглядит так:

$$i_{a1} + C_0 \frac{du_{a1}}{dt} + \frac{u_{a1} - U_g}{R_1 + R_2} + \frac{u_{a1} - U_B}{R_a} = 0. \quad (4.28)$$

Учитывая, что сопротивления R_1 и R_2 образуют делитель анодного напряжения, получим соотношение

$$u_2 - U_g = \beta (u_{a1} - U_g); \quad \beta = \frac{R_2}{R_1 + R_2}. \quad (4.29)$$

Если из уравнения (4.28) исключить u_{a1} и принять, что вольтамперная характеристика может быть описана зависимостью $i_{a1} = f(u_1)$, то для сеточного потенциала будем иметь уравнение

$$C_0 R \frac{du_2}{dt} + u_2 + \beta R f(u_1) = U.$$

Здесь

$$R = \frac{R_a(R_1 + R_2)}{R_a + R_1 + R_2},$$

$$U = U_g + \beta \frac{R}{R_a} (U_B - U_g).$$

Аналогичное равенство справедливо и для сеточного потенциала u_1 , поэтому в результате получаем следующую систему нелинейных дифференциальных уравнений:

$$C_0 R \frac{du_1}{dt} = U - u_1 - \beta R f(u_2), \quad (4.30)$$

$$C_0 R \frac{du_2}{dt} = U - u_2 - \beta R f(u_1).$$

Стационарное состояние триггера дается уравнениями $\dot{u}_1 = 0$, $\dot{u}_2 = 0$, т. е. имеем следующую систему определяющих уравнений:

$$u_1 = U - \beta R f(u_2), \quad (4.31)$$

$$u_2 = U - \beta R f(u_1). \quad (4.32)$$

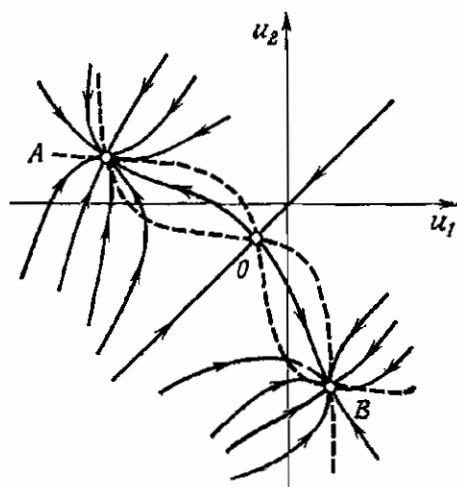
Каждое из уравнений (4.31) и (4.32) определяет кривую, соответствующую одной из главных изоклин системы (4.30). Для кривой (4.31) $\dot{u}_1 = 0$, для кривой (4.32) $\dot{u}_2 = 0$. В точках пересечения изоклин удовлетворяются одновременно оба уравнения, (4.31) и (4.32), т. е. им соответствует стационарное состояние системы. При произвольных условиях существует симметричное равновесное состояние

$$u_{10} = u_{20} = U_0, \quad (4.33)$$

которое получается как решение уравнения

$$U_0 = U - \beta R f(U_0). \quad (4.34)$$

Графически U_0 можно найти как точку пересечения кривой $f(u)$ с прямой $(U - u)/\beta R$. Симметричное состояние равновесия $u_{10} = u_{20} = U_0$ лежит на биссектрисе первого — третьего квадрантов координатной плоскости (u_1, u_2) . Наряду с симметричной точкой пересечения могут существовать и другие точки пересечения изоклин. На фиг. 4.12 показаны обе главные



Фиг. 4.12. Главные изоклины (пунктирные кривые) и фазовые траектории (сплошные кривые) для триггера.

изоклины системы. Только в случае $\beta R f'(U_0) > 1$, т. е. при достаточной крутизне характеристики, существуют еще две симметричные относительно биссектрисы точки пересечения, соответствующие двум другим стационарным состояниям. Этот случай представляет для нас особый интерес, поэтому мы обратимся к изображению фазовых траекторий (фиг. 4.12). Направление фазовых траекторий в окрестности особой точки говорит, что имеются *симметричное стационарное состояние типа неустойчивого седла* и еще *два стационарных состояния А и В, которые представляют собой устойчивые узлы*. В состоянии А сеточный потенциал u_2 слабо положителен, а потенциал u_1 сильно отрицателен, т. е. лампа 1 заперта, а через лампу 2 течет максимальный ток. Наоборот, в точке В лампа 2

заперта высоким отрицательным потенциалом на сетке, а через лампу I течет максимальный ток. Подав импульс напряжения на сетку, можно отпереть запертую до этого лампу и перевести систему в «сферу притяжения» другого устойчивого узла. Два устойчивых состояния триггера образуют двоичный разряд и могут использоваться для выполнения арифметических и логических операций. Бистабильные системы играют важную роль в моделировании биологических процессов, например процессов мышления, механизма действия мембран [88, 97—103].

ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

5.1. Уравнения гидродинамических полей

Состояние гидродинамической системы можно описать, указывая массовую плотность $\rho(\mathbf{r}, t)$, среднюю скорость $\mathbf{u}(\mathbf{r}, t)$ и распределение температур $T(\mathbf{r}, t)$, причем

$$\mathbf{r} = \{x_1, x_2, x_3\}; \quad \mathbf{u} = \{u_1, u_2, u_3\}.$$

Таким образом, мы имеем физическое поле, описываемое полевыми функциями:

$$\{X_n(\mathbf{r}, t)\} = \{\rho(\mathbf{r}, t); u_i(\mathbf{r}, t); T(\mathbf{r}, t)\}.$$

Ограничимся однокомпонентным случаем, т. е. случаем, когда система либо состоит из частиц одного сорта, либо частицы разных сортов ведут себя одинаково, так что нет нужды рассматривать их по отдельности. Для вывода уравнений поля воспользуемся *методом случайных фазовых функций* [58, 104]. Определим микроскопическую плотность в фазовом пространстве:

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{p} - \mathbf{p}_i(t)),$$

где $\mathbf{r}_i(t)$ и $\mathbf{p}_i(t)$ — зависящие от времени микроскопические координаты и импульс i -й частицы. Микроскопическая плотность удовлетворяет уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m} \cdot \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathbf{r}} + \mathbf{f}^M \cdot \frac{\partial \mathcal{N}}{\partial \mathbf{p}} &= 0, \\ \mathbf{f}^M &= \mathbf{f} - \int \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \Phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mathcal{N}(\mathbf{r}', \mathbf{p}') d\mathbf{r}' d\mathbf{p}'. \end{aligned} \quad (5.1)$$

Макроскопические гидродинамические плотности, скорости и температуры получаются как моменты микроскопической плотности в фазовом пространстве:

$$\begin{aligned}\rho^M(\mathbf{r}, t) &= \int m \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}, \\ u^M(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\rho^M} \int \mathbf{p} \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p},\end{aligned}\quad (5.2)$$

$$\Theta^M(\mathbf{r}, t) = kT^M(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{3\rho^M} \int (\mathbf{p} - m\mathbf{u}^M)^2 \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}.$$

Вводя соответствующие моменты в уравнение (5.1), получим уравнения поля для гидродинамических случайных функций [58, 105]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho^M + \nabla \cdot (\rho^M \mathbf{u}^M) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho^M u^M) + \nabla \cdot (\rho^M u^M \mathbf{u}^M) + \nabla \cdot \mathbf{P}^M - \rho^M f^M &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho^M \Theta^M) + \nabla \cdot (\rho^M \Theta^M \mathbf{u}^M) + \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathfrak{S}_Q^M + \\ + \frac{2}{3} \mathbf{P}^M \dots \nabla \mathbf{u}^M &= 0.\end{aligned}\quad (5.3)$$

Здесь $\mathbf{P}^M$ и $\mathfrak{S}_Q^M$ — соответственно микроскопический тензор давления и микроскопический вектор теплового потока:

$$\begin{aligned}\mathbf{P}^M(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{m} \int (\mathbf{p} - m\mathbf{u}^M)(\mathbf{p} - m\mathbf{u}^M) \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}, \\ \mathfrak{S}_Q^M(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{2m} \int (\mathbf{p} - m\mathbf{u}^M)(\mathbf{p} - m\mathbf{u}^M)^2 \mathcal{N}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{p}.\end{aligned}\quad (5.4)$$

Усреднение стохастических уравнений дает обычные уравнения гидродинамического поля:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t} \rho + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho u) + \nabla \cdot (\rho u \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{P} &= \rho \mathfrak{F}, \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho \Theta) + \nabla \cdot (\rho \Theta \mathbf{u}) + \frac{2}{3} \nabla \cdot \mathfrak{S}_Q + \frac{2}{3} \mathbf{P} \dots \nabla \mathbf{u} &= \Phi.\end{aligned}\quad (5.5)$$

Входящие сюда гидродинамические величины получаются усреднением по всему ансамблю частиц:

$$\begin{aligned}\rho &= \overline{\rho^M}; \quad \rho u = \overline{\rho^M u^M}; \quad \rho \mathfrak{F} = \overline{\rho^M \mathfrak{F}^M}, \\ \mathbf{P} &= \overline{\mathbf{P}^M} + \overline{(\rho^M u^M - \rho u)(u^M - u)}, \\ \mathfrak{S}_Q &= \overline{\mathfrak{S}_Q^M} + \frac{3}{2} \overline{(\rho^M \Theta^M - \rho \Theta)(u^M - u)}, \\ \Phi &= \frac{2}{3} \mathbf{P} \dots \nabla u - \frac{2}{3} \overline{\mathbf{P}^M \dots \nabla u^M}.\end{aligned}\tag{5.6}$$

Гидродинамические моменты высших порядков сводятся с помощью линейных подстановок к основным моментам ρ , u , T . Исследование флуктуаций должно непосредственно основываться на уравнениях (5.1) — (5.3) [232]. Если сопоставить кратко обрисованный здесь метод случайных фазовых плотностей с обычным методом уравнения Лиувилля, то они находятся примерно в таком же отношении друг к другу, как представления Гейзенберга и Шредингера в квантовой механике.

5.2. Гидродинамические неустойчивости

Вопросам гидродинамической устойчивости посвящена столь обширная литература [48, 50, 61], что мы здесь ограничимся иллюстрацией спонтанного образования структур на двух примерах.

Обратимся вновь к так называемой задаче Бенара, которая представляет собой красивый и поучительный пример и которую Бенар систематически исследовал еще в 1900 г.

Рассматривается возникновение свободной конвекции в жидкости, причем в начальный момент жидкость находится в покое, а затем в ней путем нагрева снизу создается постоянный температурный градиент (фиг. 5.1). Пусть слой жидкости заключен между двумя бесконечными горизонтальными плоскостями, нижняя граничная поверхность имеет температуру T_1 , а верхняя — температуру T_2 . Для жидкости, нагреваемой снизу, $T_1 > T_2$. Такой температурный градиент

называется инверсным, так как жидкость у нижней поверхности вследствие теплового расширения имеет меньшую плотность, чем жидкость вблизи верхней поверхности. Из-за наличия силы тяжести и соответственно выталкивающей архимедовой силы такая система оказывается неустойчивой, поскольку «легкий» нижний слой и «тяжелый» верхний стремятся поменяться местами. Однако вследствие вязкости жидкости движения при небольших градиентах не возникает.



Фиг. 5.1. Эффект Бенара: поперечное сечение нагреваемого снизу сосуда.

Только когда достигается критическое значение температурного градиента, возникает конвекционный поток, обладающий характерной структурой в виде шестиугольных ячеек.

Экспериментально наблюдать эффект Бенара можно, например, с помощью следующего простого устройства [50]: на сковороду диаметром около 20 см, подогреваемую снизу горячей водой, наливается слой минерального масла толщиной примерно 0,5 см. Чтобы можно было обнаружить потоки в жидкости, к маслу подмешиваются мелкие алюминиевые опилки, равномерно распределенные в объеме жидкости. При достижении критического числа Рэлея (критической безразмерной разности температур) в жидкости возникают потоки и образуются красивые шестиугольные ячейки (фиг. 5.2). В центре ячейки жидкость движется вверх, а вблизи ее краев — вниз. Во всех ячейках имеет место один и тот же процесс. Для определения критического числа Рэлея Сильвестон воспользовался зависимостью безразмерного числа Нуссельта от числа Рэлея для минерального масла, этиленгликоля, гептана и воды. Число Рэлея определяется следую-

щим образом:

$$Ra = \frac{g\alpha\beta}{\kappa\nu} h^4,$$

где g — ускорение свободного падения, h — толщина слоя, α , κ и ν — коэффициенты объемного расширения, теплопроводности и кинематической вязкости, а

$$\beta = \left| \frac{dT}{dz} \right| = \frac{\Delta T}{h} = \frac{T_1 - T_2}{h}$$

— градиент температуры. Поэтому можно также записать

$$Ra = \frac{g\alpha\Delta T}{\kappa\nu} h^3.$$

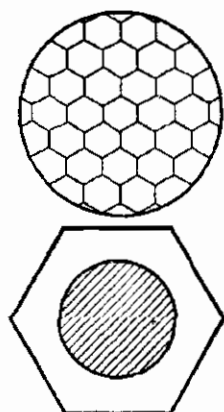
Число Нуссельта — это отношение полного теплового потока к части теплового потока, обусловленной только теплопроводностью:

$$q_0 = -\kappa_0 \text{grad } T = -\kappa_0 \frac{\Delta T}{h}.$$

Здесь κ_0 — статическое значение коэффициента теплопроводности. Находим

$$Nu = \frac{|q|}{|q_0|} = \frac{|q|h}{\kappa_0 \Delta T}.$$

Если перенос тепла осуществляется только за счет теплопроводности, то $Nu = 1$; если же тепло переносится еще и путем конвекции, то $Nu > 1$. Число Нуссельта является, таким образом, весьма чувствительным индикатором возникновения конвекционных явлений. Исходя из этого, Сильвестон с коллегами измерили число Нуссельта как функцию числа Рэлея и представили результаты графически. (Соответствующая кривая, построенная по данным работы [61], приведена на фиг. 5.3.) Как видно из фиг. 5.3, зависимость числа Нуссельта от числа Рэлея имеет резкий излом, который в точности соответствует началу конвекционного

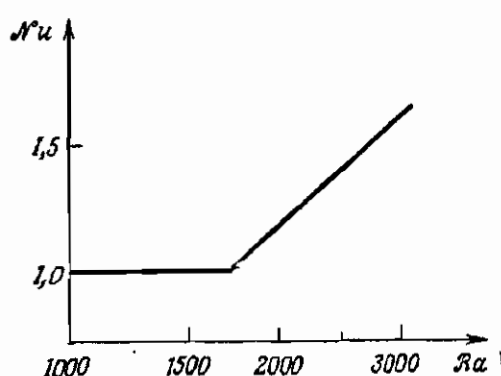


Фиг. 5.2. Эффект Бенара: вид сверху на ячейки в сосуде и отдельная ячейка.

движения и возникновению ячеек. Сильвестон нашел, что для жидкости, заключенной между двумя твердыми поверхностями,

$$Ra_{\text{крит}} = 1700 \pm 51.$$

Неаналитическое поведение (излом) гидродинамической функции при критическом значении числа Рэлея аналогично поведению термодинамических функций при фазовом переходе.



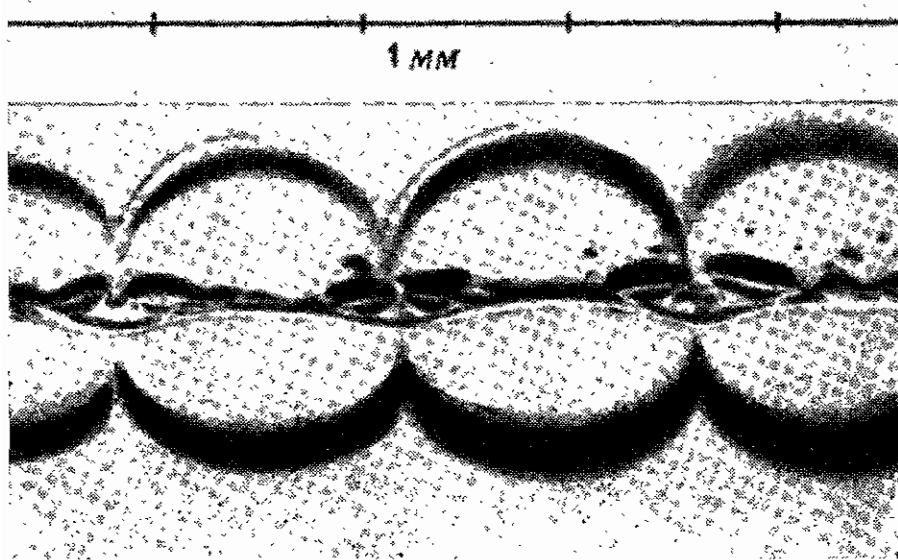
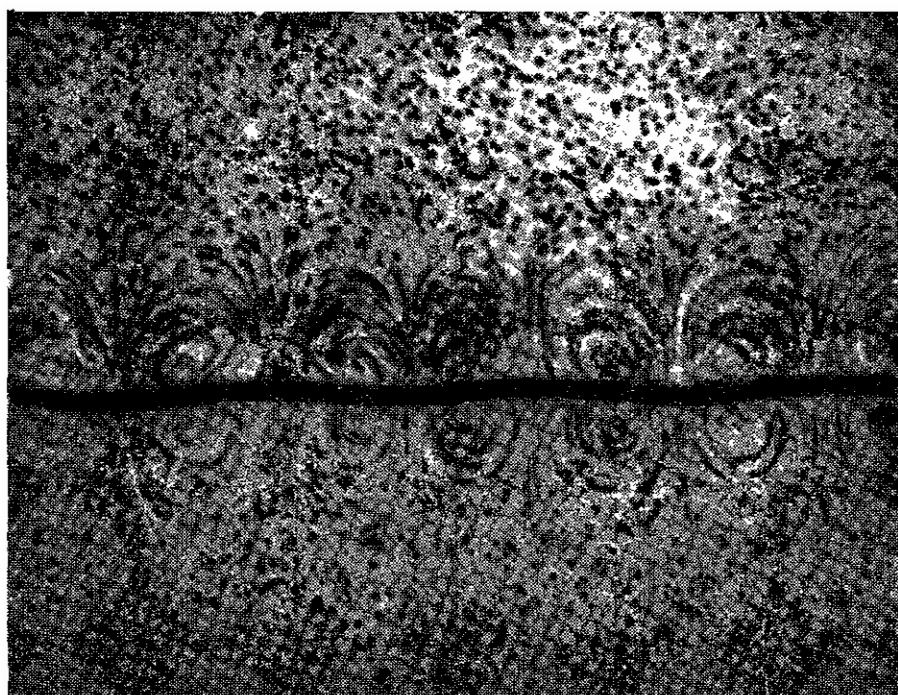
Фиг. 5.3. Число Нуссельта как функция числа Рэлея в окрестности критической точки (по измерениям Сильвестона).

Возникновение шестиугольных ячеек является, несомненно, в высшей степени кооперативным явлением, спонтанное возникновение которого при достижении критической области значений поражает любого исследователя. Особенно удивительно то, что гексагональная структура возникает всегда и не зависит ни от формы сковороды, ни от других условий на горизонтальных поверхностях. Следовательно, гексагональная структура обусловлена не внешними причинами, а отражает внутренние закономерности рассматриваемого процесса. Речь идет, таким образом, о чистом «самоструктурировании», т. е. о самоорганизации вещества. При определенных сверхкритических условиях цилиндрическая симметрия движений в сосуде нарушается спонтанными флуктуациями, которые раз-

виваются в ячейки с гексагональной симметрией. При термодинамическом равновесии возникновение такой высокоорганизованной структуры было бы чрезвычайно маловероятным по причине весьма низкой энтропии конечного состояния.

Другим примером спонтанного возникновения структур может служить *свободная конвекция через граничную поверхность на границе раздела жидких фаз* (неустойчивость Мараньони). Неустойчивость наблюдается при диффузии вещества, уменьшающего поверхностное натяжение ($d\sigma/dc_s < 0$), из фазы с меньшим коэффициентом диффузии и большей кинематической вязкостью. Кроме того, тенденцию к неустойчивости обнаруживает граница раздела фаз с источниками или стоками тепла (эффекты десорбции или испарения) при $d\sigma/dT > 0$ или соответственно $d\sigma/dT < 0$. Эти эффекты были подробно исследованы Линде с сотрудниками [106, 107]. Они показали, что при сверхкритических условиях на граничной поверхности образуются спонтанные структуры течений, которые называются «*катящимися ячейками*» (Rollzellen) (фиг. 5.4).

К исследованию гидродинамических неустойчивостей на границе раздела фаз можно применить теорию Стернлинга и Скривена [108]. Решающее значение для возникновения неустойчивостей на границе раздела фаз, через которую происходит диффузия вещества, имеет отношение коэффициентов диффузии D_1/D_2 и отношение кинематических вязкостей ν_1/ν_2 . При выполнении условия $(D_1/D_2) < 1 < (\nu_1/\nu_2)$ следует ожидать появления «*катящихся ячеек*», обусловленных диффузией. Эти чрезвычайно интересные явления в соответствии с определениями, данными в разд. 2.4, также следует отнести к диссипативным структурам. Обзор разнообразных диссипативных структур в гидродинамических системах сделали Кариг и Бессердих. Поскольку теория нелинейных гидродинамических процессов весьма сложна, мы ограничимся рассмотрением только *эффекта Бенара*, причем будем следовать работе Чандрасекара [61].



Фиг. 5.4. Неустойчивость Мараньони (стационарный режим «катящихся ячеек», обусловленный диффузией) в вертикальной капиллярной щели (по Линде).

Вверху — линия тока в жидкости, в которую добавлены взвешенные частицы (черная линия — граница раздела фаз); внизу — распределение градиента концентрации (фотография получена методом свилей).

5.3. Теория эффекта Бенара

Если обозначить плотность через ρ , компоненты скорости через u_j , тензор давления через P_{ij} , то основные уравнения гидродинамики будут выглядеть так:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j) = 0, \quad (5.7)$$

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = \rho F_i - \frac{\partial P_{ij}}{\partial x_j}. \quad (5.8)$$

Будем применять обычное правило суммирования, т. е. считать, что по всем дважды встречающимся индексам должно быть выполнено суммирование от 1 до 3. Запишем тензор давления в виде

$$P_{ij} = p \delta_{ij} + p_{ij}, \quad (5.9)$$

$$p_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) + \frac{2}{3} \eta \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij}, \quad (5.10)$$

где p — скалярное давление, а η — вязкость. В системе, находящейся в поле силы тяжести, действует внешняя сила

$$F_x = F_y = 0; \quad F_z = -g. \quad (5.11)$$

В случае несжимаемой жидкости вышеприведенные уравнения можно существенно упростить. Мы пренебрежем малыми, вообще говоря, отклонениями $\delta \rho$ от среднего значения ρ_0 , за исключением отклонений под влиянием внешней силы F_i , поскольку здесь $\delta \rho$ определяет выталкивающую силу, важную с точки зрения физики явления. Из уравнений (5.7) и (5.10) получаем

$$\frac{\partial u_j}{\partial x_j} = 0; \quad p_{ij} = -\eta \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right), \quad (5.12)$$

а уравнение движения (5.8) принимает вид

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} + u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{1}{\rho_0} \frac{\partial p}{\partial x_i} + \left(1 + \frac{\delta \rho}{\rho_0} \right) F_i + \nu \Delta u_i, \quad (5.13)$$

где $\nu = \eta/\rho_0$ — кинематическая вязкость. Изменение плотности связано с изменением температуры через коэффициент температурного расширения:

$$\delta\rho = -\rho_0\alpha(T - T_0). \quad (5.14)$$

Ход температуры определяется уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} + u_i \frac{\partial T}{\partial x_i} = \kappa \Delta T, \quad (5.15)$$

где κ — коэффициент теплопроводности.

Стационарное решение уравнений (5.13) — (5.15) для задачи Бенара имеет вид

$$u_i \equiv 0; \quad T = T_i - \beta z, \quad (5.16)$$

$$\beta = -\frac{\partial T}{\partial z} = -\frac{T_1 - T_2}{h}, \quad (5.17)$$

где h — толщина слоя.

Жидкость покоится, и в ней существует постоянный температурный градиент в направлении оси z . Выражения (5.16) и (5.17) дают решение системы (5.13) — (5.15) для любого значения градиента температуры β . Аналогично тому, как мы делали это раньше в случае механических и электрических систем, исследуем устойчивость решений по отношению к малым возмущениям в смысле Ляпунова. Воспользуемся представлением

$$T = T_i - \beta z + \Theta, \quad p = p_0 + \delta p, \\ u_i = 0 + u_i. \quad (5.18)$$

В предположении малости возмущений уравнения можно линеаризовать:

$$\frac{\partial u_i}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\delta p}{\rho_0} \right) + g\Theta a_i + \nu \Delta u_i, \quad (5.19)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \beta u_i e_i + \kappa \Delta \Theta, \quad (5.20)$$

где $e_i = (0, 0, 1)$ — компоненты единичного вектора в направлении оси z ,

Применяя оператор ротора к уравнению (5.19),

$$(\text{rot } \mathfrak{A})_k = \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} A_k,$$

находим для интенсивности вихря $w = (w_x, w_y, w_z)$

$$w_i = \varepsilon_{ijk} \frac{\partial}{\partial x_j} u_k \quad (5.21)$$

уравнение

$$\frac{\partial w_i}{\partial t} = g \alpha \varepsilon_{ijk} \frac{\partial \Theta}{\partial x_j} e_k + \nu \Delta w_i, \quad (5.22)$$

где мы воспользовались тем, что $\text{rot grad } \mathfrak{A} = 0$.

Применяя оператор ротора еще раз, получаем

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta u_i = g \alpha \left(e_i \Delta \Theta - e_j \frac{\partial^2 \Theta}{\partial x_i \partial x_j} \right) + \nu \Delta \Delta u_i. \quad (5.23)$$

Из уравнения (5.23) при $w = u_z$ с учетом (5.20) следует система уравнений для z -компоненты:

$$\frac{\partial}{\partial t} \Delta w = g \alpha \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial y^2} \right) + \nu \Delta \Delta w, \quad (5.24)$$

$$\frac{\partial \Theta}{\partial t} = \beta w + \kappa \Delta \Theta. \quad (5.25)$$

Граничные условия для рассматриваемой системы имеют вид

$$\Theta = 0 \quad \text{и} \quad w = 0 \quad \text{при} \quad z = 0 \quad \text{и} \quad z = h, \quad (5.26)$$

поскольку на ограничивающих жидкость поверхностях температура постоянна и потоки в перпендикулярных направлениях отсутствуют. Производная от w также должна удовлетворять известным условиям, которые, однако, зависят от природы граничной поверхности.

В случае твердых граничных поверхностей для всех x и y выполняется условие $u_x \equiv 0$, $u_y \equiv 0$. Отсюда следует

$$\frac{\partial u_x}{\partial x} = 0; \quad \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0, \quad (5.27)$$

а из уравнения непрерывности

$$\frac{\partial}{\partial x} u_x + \frac{\partial}{\partial y} u_y + \frac{\partial}{\partial z} w = 0 \quad (5.28)$$

вытекает граничное условие

$$\frac{\partial w}{\partial z} = 0. \quad (5.29)$$

На свободной граничной поверхности компоненты p_{xz} и p_{yz} тензора вязкого напряжения обращаются в нуль:

$$p_{xz} = -\eta \left(\frac{\partial u_x}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial x} \right) = 0; \quad p_{yz} = -\eta \left(\frac{\partial u_y}{\partial z} + \frac{\partial u_z}{\partial y} \right) = 0.$$

Поскольку $u_z = 0$, отсюда следует

$$\frac{\partial u_x}{\partial z} = \frac{\partial u_y}{\partial z} = 0. \quad (5.30)$$

Дифференцируя уравнение непрерывности (5.28) по z , получаем окончательное граничное условие для свободной граничной поверхности:

$$\frac{\partial^2 w}{\partial z^2} = 0. \quad (5.31)$$

Проанализируем теперь *устойчивость нормальных мод*, которые представим в виде двумерных волн [61]:

$$\begin{aligned} w &= W(z) \exp[ik_x x + ik_y y + pt], \\ \Theta &= \theta(z) \exp[ik_x x + ik_y y + pt]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

При подстановке в уравнения (5.24), (5.25) получаем

$$\rho \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right) W = -g a k^2 \theta(z) + \nu \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right)^2 W, \quad (5.33)$$

$$\rho \theta = \beta W + \kappa \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2 \right) \theta(z), \quad (5.34)$$

$$k^2 = k_x^2 + k_y^2. \quad (5.35)$$

Граничные условия имеют вид

$$W = \theta = 0, \quad \frac{\partial W}{\partial z} = 0 \quad \text{для твердых граничных поверхностей,} \quad (5.36)$$

$$W = \theta = 0, \quad \frac{\partial^2 W}{\partial z^2} = 0 \quad \text{для свободных граничных поверхностей.} \quad (5.37)$$

Система уравнений (5.33), (5.34) вместе с граничными условиями (5.36), (5.37) представляет собой

краевую задачу. Для отрицательных значений p ($p < 0$) решение асимптотически устойчиво в смысле Ляпунова, а для $p > 0$ неустойчиво. Соответственно значение $p = 0$ определяет границу между устойчивым и неустойчивым состояниями. Если подставить $p = 0$ в уравнения (5.33) и (5.34) и исключить θ , то получим уравнение

$$\left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2\right)^3 W = -(\text{Ra}) \frac{k^2}{h^4} W \quad (5.38)$$

с граничными условиями:

$$\left. \begin{aligned} W = 0, \quad \left(\frac{d^2}{dz^2} - k^2\right)^2 W = 0 \quad \text{при } z = 0 \text{ и } z = h, \\ \left. \begin{aligned} -\frac{d}{dz} W = 0 \quad (\text{твердые поверхности}), \\ \frac{d^2}{dz^2} W = 0 \quad (\text{свободные поверхности}). \end{aligned} \right\} \quad (5.39) \end{aligned}$$

Для решения уравнения представим W в экспоненциальной форме:

$$W = A \exp[qz/h]. \quad (5.40)$$

Подстановка в уравнение (5.38) дает характеристическое уравнение шестого порядка:

$$(q^2 - a^2)^3 = -(\text{Ra}) a^2. \quad (5.41)$$

Оно имеет шесть корней:

$$\begin{aligned} \{q_k\} &= \{\pm ir_0, \pm r, \pm r^*\}, \\ r_0 &= a \sqrt{\tau - 1}, \quad r = a \sqrt{1 + 1/2\tau(1 + i\sqrt{3})}, \\ \tau^3 a^6 &= (\text{Ra}) a^2, \quad a = kh. \end{aligned} \quad (5.42)$$

Окончательное решение имеет вид

$$W = \sum_{k=1}^6 A_k \exp[q_k z/h]. \quad (5.43)$$

Путем подстановки в краевые условия (5.39) определяем собственные значения q_k . Для свободных поверхностей краевые условия выполняются при

$$r_0 = n\pi, \quad (n = 1, 2, 3, \dots); \quad r = r^* = 0. \quad (5.44)$$

Отсюда получаем решение

$$W = A \sin \frac{n\pi z}{h}. \quad (5.45)$$

Находим, далее,

$$\begin{aligned} n^2\pi^2 &= r_0^2 = a^2(\tau - 1) = \sqrt[3]{a^2(Ra)} - a^2, \\ (Ra) &= \frac{(n^2\pi^2 + a^2)^3}{a^2}. \end{aligned} \quad (5.46)$$

Наименьшее собственное значение r_0 и соответственно Ra получается при $n = 1$, т. е.

$$r_0 = \pi; \quad (Ra) = \frac{(\pi^2 + a^2)^3}{a^2}. \quad (5.47)$$

Критическое число Рэлея соответствует минимуму при варьировании k , и соответственно $a = kh$. Минимум наблюдается при

$$a_k = \frac{\pi}{\sqrt{2}}; \quad k_k = \frac{\pi}{h\sqrt{2}}. \quad (5.48)$$

Подставляя в выражение (5.47), получаем *критическое число Рэлея*:

$$Ra_k = \frac{27}{4} \pi^4 = 657,5. \quad (5.49)$$

В случае *твердых граничных поверхностей* собственные значения r_0 и r получаются из трансцендентного уравнения [61]. Наименьшие собственные значения суть

$$r_0 = 3,974; \quad r = 5,195 + i \cdot 2,126, \quad (5.50)$$

а минимальное число Рэлея

$$Ra_k = 1707,8 \quad \text{при} \quad a_k = 3,117. \quad (5.51)$$

Этот результат следует понимать так: при $Ra < 1707,8$ неустойчивости не возникают, при $Ra = 1707,8$ имеется в точности одна неустойчивая мода с волновым числом $k_k = 3,117/h$; при $Ra > 1707,8$ несколько мод могут быть неустойчивыми. Экспериментально найденная величина $Ra_k = 1700 \pm 51$ находится в хорошем согласии с теорией. Дальнейшее развитие теории Chandrasekara дано в работе Хакена [17].

НЕЛИНЕЙНЫЕ РЕАКЦИИ В ГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

6.1. Основы кинетики реакций и экспериментальные результаты

В этой главе мы покажем, что процессы изменения концентрации веществ в системах, в которых происходят химические реакции, при известных обстоятельствах совершенно аналогичны процессам в нелинейных механических и электрических системах. Иначе говоря, можно найти химические системы, поведение которых сходно с поведением, например, скрипичной струны, по которой проводят смычком, с поведением систем регулирования или триггерной схемы. Эти явления подробно исследовали в своих работах Лотка [83], Вольтерра [84], Тюринг [12], Пригожин, Николлис, Лефевр [109—112], Жаботинский [22, 94], Шлёгль [113, 114], Хакен [17], Романовский [91] и другие авторы.

Все эти исследования исходят из того положения, что при известных условиях *дифференциальные уравнения химической кинетики изоморфны дифференциальным уравнениям нелинейной механики, электротехники, теории регулирования и динамики популяций*. А одно из важных положений физики и кибернетики гласит, что *изоморфность дифференциальных уравнений, описывающих разнородные явления, свидетельствует о структурном изоморфизме явлений*.

Из химической кинетики известно, что гомогенная реагирующая химическая система с концентрацией компонент C_i описывается системой дифференциальных уравнений первого порядка: [36, 115—117]

$$\frac{dC_i}{dt} = F_i(C_1, C_2, \dots, C_f), \quad i = 1, 2, \dots, f. \quad (6.1)$$

Конкретный вид функций F_0 зависит от реакции; хорошо известно, что даже самые простые реакции приводят к нелинейным функциям F_i . Поэтому нелинейность имеет в химической кинетике решающее значение. В то время как в механике и в электротехнике приходится иметь дело с вполне определенными типами нелинейностей, возможности химических реакций в силу их невероятного многообразия гораздо шире. Корзухин в 1967 г. доказал теорему о том, что в случае, когда F_i в уравнении (6.1) представляет собой произвольный многочлен неотрицательной целой степени, всегда можно построить по меньшей мере одну асимптотически эквивалентную химическую реагирующую систему. Из этой теоремы следует, что в химической кинетике возможны *любые, самые сложные типы нелинейностей*. Кинетическое уравнение химической реакции (6.1) является динамическим, т. е. оно не учитывает случайных флуктуаций числа частиц в системе. Простейший способ *учета флуктуаций* состоит в введении в уравнение члена, соответствующего *стохастически флуктуирующему источнику* (метод Ланжевена):

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, \dots, c_f) + F_i(t). \quad (6.1a)$$

Среднее значение источника по всей системе должно обращаться в нуль: $\overline{F_i(t)} = 0$ [17, 18, 31, 79, 80, 118, 119].

Усредняя уравнение (6.1a) по совокупности однотипных систем и учитывая, что

$$C_i(t) = \overline{c_i(t)}; \quad \overline{F_i(t)} = 0,$$

получаем в согласии с уравнением (6.1) динамические уравнения:

$$\begin{aligned} \frac{dC_i}{dt} &= F_i(C_1, \dots, C_2) = \\ &= f_i(C_1, \dots, C_f) + \frac{1}{2} \sum (\overline{c_l - C_l})(\overline{c_m - C_m}) \frac{\partial^2 f_i}{\partial C_l \partial C_m} + \dots \end{aligned}$$

Второй метод учета статистических флуктуаций основан на использовании стохастических уравнений для

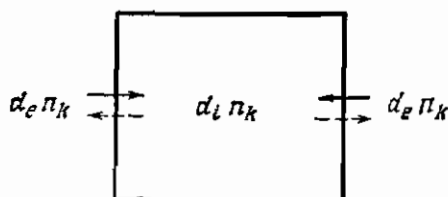
вероятностей определенных значений числа частиц $N_1, \dots, N_f$ в системе [97, 120, 121] (см. также приложение)

$$\frac{\partial}{\partial t} P(N_1, \dots, N_f; t) = F\{P(N_1, \dots, N_f; t)\}. \quad (6.16)$$

Решения стохастического уравнения (6.16) описывают концентрации и корреляционные функции их флуктуаций:

$$\begin{aligned} C_l(t) &= \frac{\overline{N_l}}{N_L V} = \frac{1}{N_L V} \sum N_l P(N_1, \dots, N_f; t), \\ &= \overline{(c_l - C_l)(c_m - C_m)} = \\ &= \frac{1}{N_L^2 V^2} \sum (N_l - \overline{N_l})(N_m - \overline{N_m}) P(N_1, \dots, N_f; t). \end{aligned}$$

Не входя в более подробное рассмотрение методов явного учета флуктуаций, вернемся к обсуждению динамических уравнений (6.1).



Фиг. 6.1. Баланс вещества в реагирующей системе.

В рамках феноменологического подхода при записи уравнений (6.1) изменение молярной концентрации k -го компонента открытой системы мы представляем в виде суммы изменений за счет протекающих внутри системы реакций ($d_i n_k$) и изменений, обусловленных притоком соответствующих частиц извне ($d_e n_k$) (см. разд. 2.3 и фиг. 6.1):

$$dn_k = d_i n_k + d_e n_k.$$

Рассмотрим случай R химических реакций, в которых участвуют s компонентов $A_1, A_2, \dots, A_s$; уравнение реакции имеет вид

$$\sum_{k=1}^s \nu_{kr} A_k = 0; \quad r = 1, 2, \dots, R.$$

Целочисленные величины v_{kr} называются стехиометрическими коэффициентами. Условимся считать коэффициенты исходных веществ всегда отрицательными, а коэффициенты продуктов реакции положительными. Изменение молярной концентрации компонента k за счет реакций $1, 2, \dots, R$ дается выражением [36]

$$d_i n_k = \sum_{r=1}^R v_{kr} d\xi_r.$$

Величина ξ_r называется числом оборотов формулы. Значение $\xi_r = 1$ показывает, что в точности v_{kr} молей k -го вещества участвуют в r -й реакции. Производная по времени от молярной концентрации k -го компонента описывается уравнением

$$\begin{aligned} \frac{dC_k}{dt} &= \frac{1}{V} \sum_{r=1}^R v_{kr} \frac{d\xi_r}{dt} + \frac{1}{V} \frac{d_e n_k}{dt} = \sum_{r=1}^R v_{kr} \omega_r + \frac{d_e C_k}{dt} = \\ &= F_k^{(i)}(C_1, \dots, C_f) + F_k^{(e)}(C_1, \dots, C_f). \end{aligned} \quad (6.2)$$

Скорость притока вещества извне $d_e C_k/dt$ будем считать заданной величиной. Для нас наибольший интерес представляют следующие случаи:

а) *Постоянные концентрации:*

$$\begin{aligned} C_k &= \text{const}, \quad \text{т. е.} \quad d_e C_k = -d_i C_k \\ &\quad \text{при} \quad k = (f+1), \dots, s, \\ d_e C_k &= 0 \quad \text{при} \quad k = 1, 2, \dots, f; \end{aligned}$$

число дифференциальных уравнений уменьшается от s до f .

б) *Постоянный приток:*

$$d_e C_k/dt = \Phi_k = \text{const.}$$

в) *Связь с резервуаром:*

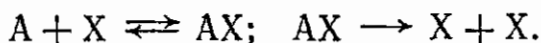
$$d_e C_k/dt = k_0 [C_{k_0} - C_k].$$

Для скоростей реакций воспользуемся обычной формулой [36]:

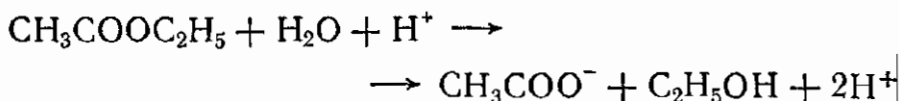
$$\omega_r = \frac{1}{V} \frac{d\xi_r}{dt} = k \prod_i C_i^{n_i}. \quad (6.3)$$

Для элементарных реакций порядок реакции n_j относительно j -го компонента можно считать совпадающим со значением стехиометрических коэффициентов.

Нас интересуют главным образом такие решения кинетических уравнений (6.1), которые описывают неустойчивые стационарные состояния, периодические процессы или процессы в триггерных схемах. Йост [122] и Мейкснер [123] доказали принципиальную невозможность появления подобных решений в линейной области (ср. разд. 8.2). Обратимся поэтому к реакциям, проявляющим значительные нелинейности. В первую очередь к таким реакциям относятся автокаталитические, перекрестно-каталитические (взаимокаталитические) и ферментативные процессы. Об автокатализе говорят, когда продукты реакции каталитически ускоряют саму реакцию, иначе говоря, когда скорость реакции растет с ростом концентрации ее продуктов. Автокаталитические реакции — это реакции размножения или роста. Веществу, обладающему автокаталитическим действием, свойственна способность к самовоспроизведению за счет исходных веществ $A, B, \dots$, которые либо расходуются в ходе реакции, либо преобразуются в структурно и энергетически более бедные конечные продукты $F, G, \dots$. Реакции идут, как правило, через формирование каталитических комплексов с меньшей энергией активации, например:



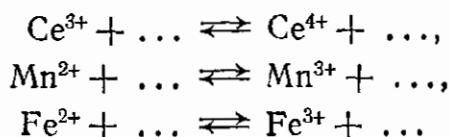
Известным примером автокаталитической реакции является омыление эфира:



Кинетическое уравнение реакции имеет типичный для автокатализа вид:

$$\frac{d}{dt} C_{\text{H}^+} = k C_{\text{эфир}} C_{\text{H}^+}.$$

Другими примерами автокаталитических реакций являются окислительно-восстановительные реакции

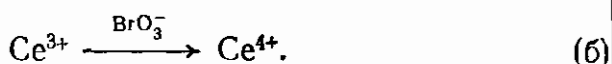
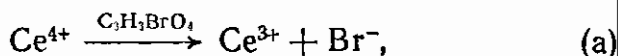


в присутствии ионов Br^- , BrO_3^- и органических восстановителей, таких, как малоновая, броммалоновая, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, яблочная или лимонная кислоты. Изучая эти *окислительно-восстановительные реакции* вслед за основополагающей работой Жаботинского [94, 100], многие исследователи наблюдали *периодический ход реакции* [124—129]. При этом можно видеть периодическое изменение цвета (красный — синий — красный — ...), изменения спектрального поглощения в ближнем ультрафиолете и осцилляции электрического потенциала на платиновом электроде с амплитудой до 100 мВ.

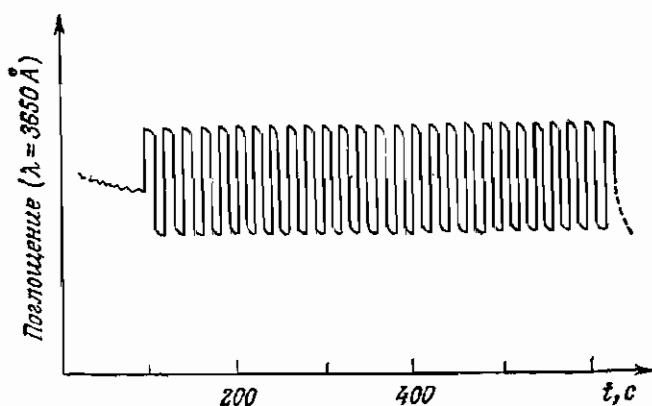
Внешне наиболее впечатляющей является реакция Белоусова и Жаботинского $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$. Условия протекания реакции подробно рассмотрены в разд. 2.4. В присутствии ферроина, служащего индикатором окислительно-восстановительной реакции, цвет раствора меняется примерно каждые четыре минуты от красного (избыток Ce^{3+}) к синему (избыток Ce^{4+}) и обратно.

Кривая изменения поглощения света показывает, что здесь имеют место типичные *релаксационные колебания*, т. е. колебания, форма которых сильно отличается от синусоидальной. Релаксационные колебания типичны для сильно нелинейных систем [42]. Поглощение света измерялось в фиолетовой и ближней ультрафиолетовой областях спектра; оно определяется главным образом концентрацией ионов Ce^{4+} , Mn^{3+} и Fe^{3+} . Жаботинский [94] наблюдал от 10 до 50 колебаний поглощения, причем нестабильность частоты и амплитуды не превышала 1% (фиг. 6.2). Реакция проходила в сильноокислой среде ($3\text{H}_2\text{SO}_4$) в присутствии KBrO_3 . Частота колебаний зависит от концентраций восстановителя (около 0,25 гмоль/л) и бро-

мида калия (около 0,07 гмоль/л) и находится в интервале от 0,01 до 0,2 с⁻¹. Согласно Жаботинскому, ход этой реакции в присутствии броммалоновой кислоты можно представить следующей схемой:



Реакция (б) является автокаталитической в отношении одного из промежуточных продуктов реакции



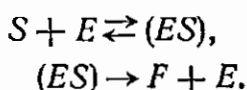
Фиг. 6.2. Кривая поглощения света при окислительно-восстановительной реакции $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$. (По Жаботинскому [94], схематически.)

Концентрации: (грамм-молярные): $[\text{KBrO}_3]=0,067$; $[\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4]=1$; $[\text{Ce}]=0,001$; 3-нормальная H_2SO_4 ; температура 18 °C.

(возможно, BrO_2^- или свободного радикала). Свободный ион Br^- действует как сильный ингибитор реакции (б); в силу этого вначале протекает только реакция (а), пока все ионы Ce^{4+} не превратятся в Ce^{3+} . Затем начинается весьма быстротекущая реакция (б), все ионы Ce^{3+} превращаются в Ce^{4+} , и процесс начинается сначала. В различных опытах чисто временные структуры (колебания) по прошествии некоторого времени превращаются в пространственно-временные — так, возникают слои, сферические волны и другие признаки пространственных структур. Эффекты пространственного структурирования мы обсудим

в следующей главе. Трудность теоретического рассмотрения окислительно-восстановительных реакций обусловлена тем, что во многих случаях мы не располагаем достаточно точными данными о кинетике реакций.

Перейдем теперь к краткому рассмотрению *ферментативных реакций*. Ферментами называются биологические катализаторы (белки, обладающие каталитическим действием). Ферментативные реакции протекают при относительно низких температурах и играют важную роль во всех процессах обмена веществ. По сравнению с неорганическими катализаторами ферменты обладают более высокой избирательностью (селективностью) и необычайно высокой активностью. Увеличение скорости реакции может быть на много порядков выше, чем при использовании обычных катализаторов. В соответствии с моделью Микаэлиса и Ментена при ферментативной реакции вначале образуется комплекс фермент — субстрат ES , который в ходе дальнейшей реакции, протекающей с ограниченной скоростью, распадается на конечный продукт F и свободный фермент E :



При этом общая концентрация фермента

$$C_F = C_E + C_{ES}$$

должна всегда быть постоянной величиной.

Различают ферментативные реакции в сфере *метаболизма* (промежуточного обмена веществ), в *эпигенетической сфере* (синтез РНК и белков на генетическом материале) и в *генетической сфере* (изменение собственно генетического материала). Время релаксации при метаболизме находится в интервале от 10^{-1} до 10^2 с, в эпигенетической системе — от 10^2 до 10^4 с, тогда как время релаксации генетической системы измеряется временем жизни многих поколений. [14, 130]. В каждой из названных сфер наблюдаются свои специфические эффекты образования пространствен-

ных и временных структур. Более подробное обсуждение этого вопроса вышло бы за рамки настоящей книги, поэтому мы ограничимся простым упоминанием, отослав читателя к имеющейся обширной литературе [14, 131—135].

В сфере метаболизма нелинейные эффекты особенно ярко проявляются при изучении гликолиза. Под гликолизом понимают анаэробное превращение глюкозы в лактат; биологическое значение этого процесса заключается прежде всего в том, что выделяющееся тепло используется для поддержания теплового баланса в организме. При экспериментальном изучении процесса гликолиза многие авторы наблюдали химические осцилляции в клетках и мышечных волокнах, в которых происходит процесс брожения [85, 86, 136]. Гликолитический осциллятор, период колебаний которого составляет около одной минуты, действует за счет периодической активации и торможения фермента фосфофруктокиназы.

В эпигенетической сфере также наблюдаются химические колебания; так, Кнорре и Бергтер [137] экспериментально установили существование осцилляции скорости синтеза β -галактозидазы в культуре *Escherichia coli* с периодом около 40 мин.

6.2. Реакции, имеющие одну степень свободы

Для реакции, в которой изменяется концентрация C одного компонента, справедливо кинетическое уравнение типа

$$\frac{dC}{dt} = F(C; \lambda),$$

где $\lambda = \{\lambda_1, \dots, \lambda_s\}$ — набор параметров. В безразмерных переменных $x = C/C_0$, $\tau = t/t_0$ имеем

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{t_0}{C_0} F(XC_0; \lambda) = f(X; \lambda). \quad (6.4)$$

Мы покажем на примерах, что удачный выбор единиц концентрации C_0 и времени t_0 часто позволяет значительно упростить вид функции. Стационарные

решения уравнения (6.4) совпадают с корнями алгебраического уравнения

$$f(X; \lambda) = 0.$$

Поскольку X представляет собой концентрацию, физический смысл имеют только положительные корни, которые мы обозначим $X^{(0)}, X^{(1)}, X^{(2)}$ и т. д. Число положительных корней зависит от вида функции f и определяется главным образом значениями параметра $\lambda = \{\lambda_1, \dots, \lambda_s\}$, как мы покажем на примерах. Стационарность каждого из состояний $X^{(s)}$ мы будем исследовать методом возмущенных решений, описанным в разд. 3.2. Поскольку $X^{(s)}$ не зависит от времени, величина

$$x(\tau) = X(\tau) - X^{(s)}$$

в линейном приближении описывается уравнением

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = px(\tau); \quad p = f'(X^{(s)}),$$

решение которого имеет вид

$$x(\tau) = x(0) \exp(p\tau). \quad (6.5)$$

Поскольку p — действительное число, возникновение колебаний принципиально невозможно. В зависимости от знака экспоненты могут наблюдаться *два режима*. При $f'(X^{(s)}) < 0$ малые отклонения от стационарной концентрации $X^{(s)}$ экспоненциально убывают, а при $f'(X^{(s)}) > 0$ экспоненциально растут. Следовательно, устойчивость стационарной концентрации определяется значением первой производной функции f при концентрации, равной стационарному значению. Случай, когда производная в этой точке обращается в нуль, требует отдельного рассмотрения.

Отметим, что решение уравнения (6.4) всегда можно свести к квадратурам:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{f(X; \lambda)} &= d\tau, \\ \int_{X_1}^X \frac{dX}{f(X; \lambda)} &= \tau - \tau_1. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Перейдем теперь к исследованию конкретных реакций и рассмотрим несколько систем в порядке возрастания сложности, твердо придерживаясь установленной схемы. Записав реакцию, выведем закон изменения во времени, используя стехиометрические коэффициенты. Переменные компоненты будем обозначать через X , а их концентрации в момент t — через $C(t)$; соответственно $C(0)$ представляет собой начальную концентрацию. Исходные и конечные продукты реакции будем обозначать соответственно A и F , а их концентрации C_A и C_F . Будем исследовать поведение открытой системы при условии постоянства концентрации C_A (система открыта для компонента A) и при постоянном или же изменяющемся во времени притоке компонента X (система открыта по отношению к компоненту X , имеется связь с резервуаром) и сравним с поведением закрытой системы. *Стационарные состояния* реакций будем классифицировать следующим образом:

А. Равновесие: устойчивые стационарные реакции с нулевым производством энтропии, соответствующие полному термодинамическому равновесию со средой.

Б. Текущее равновесие: устойчивые стационарные реакции с не равным нулю производством энтропии, поддерживаемые за счет постоянного обмена веществом со средой.

В. Неустойчивые стационарные состояния: стационарные реакции, которые при малых возмущениях самопроизвольно уходят от исходного состояния.

Начнем обсуждение с простейших типов реакций.

1. Производство и разрушение компонента X : реакция



$$\dot{C} = k_1 C_A - k_{-1} C + \dot{C}_e. \quad (6.8)$$

а. Постоянная концентрация компонента A : условие $\dot{C}_e = 0$.

Равновесие: $C^{(0)} = k_1 C_A / k_{-1}$.

Решение: $C(t) = C^{(0)} + [C(0) - C^{(0)}] \exp [-k_{-1} t]$.

б. Постоянный приток: $\dot{C}_e = \Phi$.

Текущее равновесие: $C^{(1)} = [\Phi + k_1 C_A] / k_{-1}$.

Решение: $C(t) = C^{(1)} + [C(0) - C^{(1)}] \exp[-k_{-1}t]$.

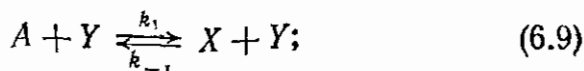
в. Закрытая система: концентрация $C_0 = C_A + C$ задана.

Равновесие: $C^{(0)} = k_1 C_0 / (k_1 + k_{-1})$.

Решение:

$$C(t) = C^{(0)} + [C(0) - C^{(0)}] \exp[-(k_1 + k_{-1})t].$$

2. Каталитическое производство и разрушение:



$$\dot{C} = k_1 C_Y C_A - k_{-1} C_Y C + \dot{C}_e = k'_1 C_A - k'_{-1} C + \dot{C}_e. \quad (6.10)$$

Равновесие: как в реакции 1.

Текущее равновесие для системы, открытой относительно X:

$$C^{(1)} = [\Phi + k'_1 C_A] / k'_{-1}.$$

Решения: как в реакции 1 при $k_1 \rightarrow k'_1$, $k_{-1} \rightarrow k'_{-1}$.

Обсуждение реакций типов 1 и 2

Резюмируя, можно сказать, что *краевые условия* — т. е. открытость или закрытость системы — оказывают большое влияние на положение и вид стационарного состояния. Поскольку вышеприведенные реакции линейны, они характеризуются только одним стационарным состоянием, которое всегда устойчиво и соответствует равновесию или же текущему равновесию. Введение катализатора не изменяет положения равновесия, хотя смещает положение текущего равновесия.

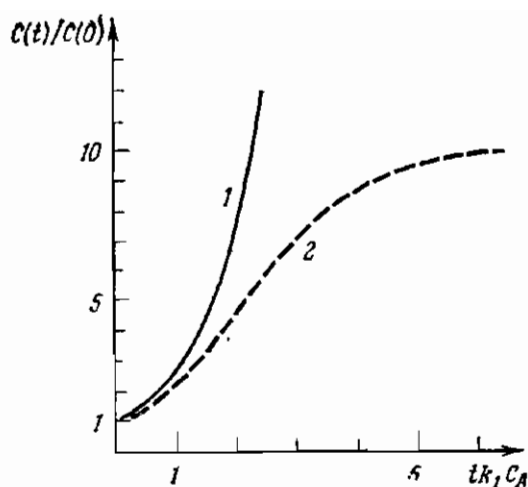
3. Автокаталитическое производство (самовоспроизведение) вещества X.



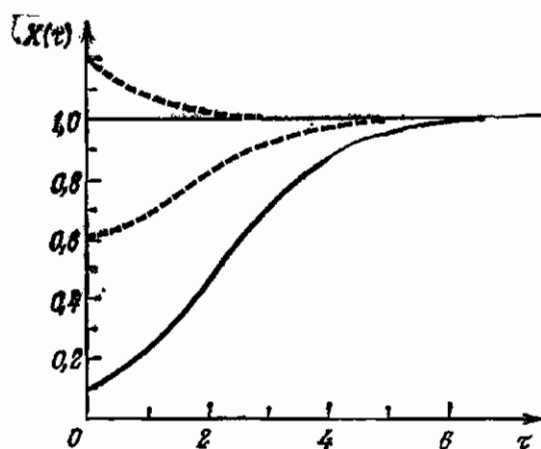
$$\dot{C} = k_1 C_A C + \dot{C}_e. \quad (6.12)$$

а. Постоянная концентрация A: величина $\dot{C}_e = 0$. Неустойчивое стационарное состояние: $C^{(1)} = 0$.

Решение: $C(t) = C(0) \exp[k_1 C_A t]$ (фиг. 6.3).



Фиг. 6.3. Рост концентрации при автокаталитическом производстве в открытой системе (кривая 1) и в закрытой системе (кривая 2).



Фиг. 6.4. Закон роста числа популяций Ферхюльста — Перла [уравнение (6.15)].

б. Закрытая система: концентрация $C_0 = C_A + C$ задана.

$$\dot{C} = k_1 C (C_0 - C). \quad (6.13)$$

Равновесие: $C^{(0)} = C_0$.

Неустойчивое стационарное состояние: $C^{(1)} = 0$.

Решение: $X = C/C_0 \leq 1$; $\tau = tk_1 C_0$;

$$\begin{aligned} \dot{X} &= X - X^2; \\ \frac{dX}{X} - \frac{dX}{X-1} &= d\tau; \end{aligned} \quad (6.14)$$

$$\ln X - \ln (X - 1) = \tau + \text{const};$$

$$X(\tau) = \frac{X(0)}{X(0) - [X(0) - 1] \exp[-\tau]} \quad (6.15)$$

(ср. фиг. 6.3 и 6.4).

4. Автокаталитическое производство вещества X с обратной реакцией.



$$\dot{C} = k_1 C_A C - k_{-1} C^2 + \dot{C}_e. \quad (6.17)$$

а. Постоянная концентрация компонента A : величина $\dot{C}_e = 0$.

Равновесие: $C^{(0)} = k_1 C_A / k_{-1}$.

Неустойчивое стационарное состояние: $C^{(1)} = 0$.

Решение: уравнение (6.12) с $X = C/C^{(0)}$, $\tau = tk_1 C_A$ (ср. фиг. 6.4).

б. Закрытая система: концентрация $C_0 = C_A + C$ задана, $\dot{C}_e = 0$.

Равновесие: $C^{(0)} = k_1 C_0 / (k_1 + k_{-1})$.

Неустойчивое стационарное состояние: $C^{(1)} = 0$.

Решение: уравнение (6.15) с $X = C/C^{(0)}$; $\tau = tk_1 C_0$ (ср. фиг. 6.4).

Обсуждение типов реакций 3 и 4:

Простая автокаталитическая реакция, протекающая в одном направлении, приводит в открытой системе при непрерывающемся притоке компонента A ($C_A = \text{const}$) к экспоненциальному росту concentra-

ции вещества X (см. фиг. 6.3). Стационарное состояние $C^{(1)} = 0$ оказывается неустойчивым, поскольку произвольная флуктуация стремится к экспоненциальному росту (ср. фиг. 6.3). В закрытой системе запас исходного вещества A ограничен, поэтому наступает насыщение:

$$C(t) \rightarrow C_0 \quad \text{при} \quad tk_1 C_0 \rightarrow \infty. \quad (6.18)$$

Реакция $A + X \rightarrow 2X$ имеет интересную аналогию в теории динамики популяций [10, 83, 84]. Пусть N означает число особей в популяции X с показателем роста R . Тогда для скорости роста справедливо соотношение

$$\frac{dN}{dt} = RN. \quad (6.19)$$

Если популяция все время находится при одних и тех же условиях, то $R = \text{const}$. Число особей растет экспоненциально по закону

$$N(t) = N(0) \exp[Rt]. \quad (6.20)$$

Предположим, что показатель роста уменьшается вследствие недостатка питания в соответствии с формулой

$$R(N) = R_0(1 - N/N_0). \quad (6.21)$$

Тогда процесс описывается дифференциальным уравнением Ферхюльста—Перла, изоморфным уравнению (6.14):

$$\frac{dN}{dt} = \frac{R}{N_0} (N_0 - N) N. \quad (6.22)$$

При $X = N/N_0$ и $\tau = Rt$ снова получаем решение (6.15). После подстановки X и τ имеем

$$\frac{N(t)}{N_0} = \frac{N(0)}{N(0) - [N(0) - N_0] \exp[-Rt]}. \quad (6.23)$$

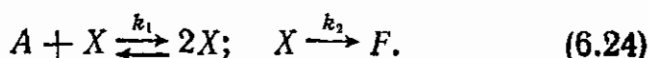
В теории динамики популяций это выражение носит название закона Ферхюльста—Перла.

В соответствии с этим законом роста по истечении достаточно большого времени число особей стремится

к предельному значению N_0 , соответствующему полному истощению запасов пищи. Другим аналогом автокаталитической реакции является процесс возбуждения лазерной моды, который также описывается дифференциальным уравнением (6.22) [15, 16]. При автокаталитическом получении вещества X при наличии обратной реакции как в открытой, так и в закрытой системе через достаточно длительное время устанавливается некоторое предельное значение концентрации (естественно, различное для открытой и закрытой системы).

Подчеркнем, что стабилизация рассмотренных структур через достаточно длительное время представляет собой характерный нелинейный эффект — именно, *формирование нелинейных временных структур*.

5. Автокаталитические реакции с разветвлением.



Суммарная реакция: $A \rightarrow F$. (6.25)

$$\dot{C} = k_1 C_A C - k_2 C - k_{-1} C^2 + \dot{C}_e. \quad (6.26)$$

а. Линейная система с притоком: концентрация C_A задана, $k_{-1} = 0$, величина $\dot{C}_e = \Phi > 0$.

Равновесие: $C^{(0)} = \frac{\Phi}{k_2 - k_1 C_A}$ при $C_A < k_2/k_1$. (6.27)

Решение: $C(t) = \frac{\Phi}{\alpha} + \left[C(0) - \frac{\Phi}{\alpha} \right] e^{-\alpha t}$; (6.28)

$$\alpha = k_2 - k_1 C_A. \quad (6.29)$$

б. Система с обратной реакцией: концентрация C_A задана, $k_{-1} \neq 0$, величина $\dot{C}_e = 0$.

Равновесие: $C^{(0)} = 0$ при $C_A < k_2/k_1$; (6.30)

$$C^{(2)} = (k_1 C_A - k_2)/k_{-1} \quad \text{при} \quad C_A > k_2/k_1. \quad (6.31)$$

Неустойчивое стационарное состояние: $C^{(1)} = 0$ при $C_A > k_2/k_1$. (6.32)

Решение: пусть $X = C/|C^{(2)}|$, $\tau = t|k_1 C_A - k_2|$,

$$\dot{X} = \pm X - X^2 \quad \text{при} \quad C_A \geq \frac{k_2}{k_1}, \quad (6.33)$$

тогда

$$X(\tau) = \frac{X(0) \exp(\pm \tau)}{[1 \mp X(0)] \pm X(0) \exp(\pm \tau)}. \quad (6.34)$$

в. Система с обратной реакцией и притоком: концентрация C_A задана, $k_{-1} \neq 0$, величина $\dot{C}_e = \Phi$.

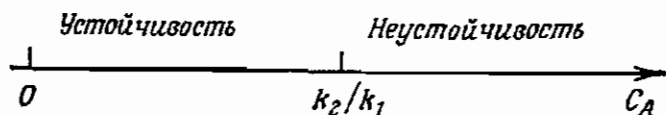
Равновесное решение:

$$C^{(0)} = -\frac{\alpha}{2k_{-1}} \pm \sqrt{\frac{\alpha^2}{4k_{-1}^2} + \frac{\Phi}{k_{-1}}} \quad (6.35)$$

при $(-\Phi) < (\alpha^2/4k_{-1})$.

Обсуждение реакции типа 5

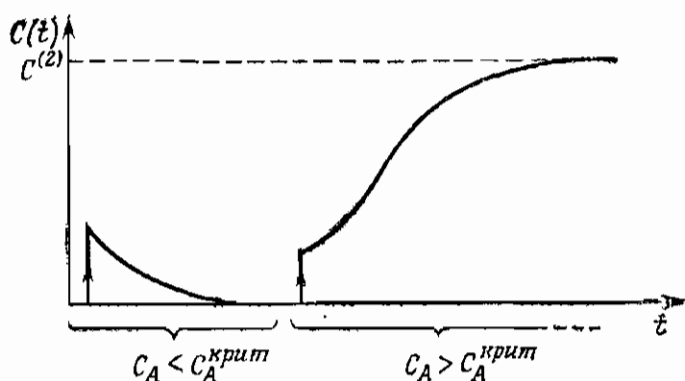
В том случае, когда наряду с обычной реакцией разложения в системе протекает автокаталитическая реакция, наблюдается весьма любопытное свойство:



Фиг. 6.5. Устойчивость стационарного состояния автокаталитической реагирующей системы (6.24).

существование и устойчивость стационарного состояния зависят от концентрации исходного для автокаталитической реакции вещества A . Если наблюдается дефицит вещества A , т.е. A присутствует лишь в малой концентрации, то стационарное состояние $C^{(0)}$ устойчиво. Если концентрация превышает пороговое значение $C_A^{\text{крит}} = k_2/k_1$, стационарное состояние для случая «а» вообще не существует, а для случая «б» становится неустойчивым, т.е. малые отклонения не стремятся уменьшиться, а, напротив, увеличиваются (фиг. 6.5 и 6.6). В закрытой системе этот рост ограничен имеющимся резервом вещества A . В открытой системе концентрацию C_A можно регулировать

произвольным образом. В области концентраций ниже критической ($C_A < C_A^{\text{крит}}$) система экспоненциально приближается к стационарному состоянию $C^{(0)}$ и остается в нем. Если увеличить концентрацию компонента A выше критического значения $C_A^{\text{крит}}$, то любое случайное отклонение приведет к экспоненциальному росту, в результате которого (при учете обратной



Фиг. 6.6. Изменение отклонения со временем при докритических и сверхкритических значениях концентрации.

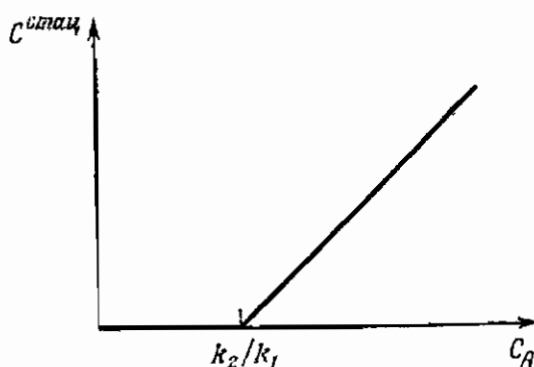
реакции) достигается предельное значение (фиг. 6.6). Здесь мы имеем весьма показательный пример того, что в нелинейной системе ничтожные причины могут при известных обстоятельствах произвести значительное действие.

Малое повышение концентрации C_A от докритического значения до сверхкритического изменяет устойчивость системы и порождает направленно протекающий макроскопический процесс приближения к стационарному состоянию. При превышении порогового значения $C_A^{\text{крит}} = k_2/k_1$ характер решения качественно меняется. В теории дифференциальных уравнений значение $C_A^{\text{крит}}$ называется критическим значением (ср. разд. 3.5), или точкой ветвления, поскольку в этой точке решение качественно меняется. По терминологии Тома такое поведение называется «катастрофой». Ветвление решения (бифуркация) является признаком критической точки. На фиг. 6.7 показана стацио-

ная концентрация в реакции 5б как функция общей концентрации C_A . При $C_A < C_A^{\text{крит}}$ стационарная устойчивая концентрация обращается в нуль, а при $C_A > C_A^{\text{крит}}$ линейно возрастает.

В соответствии с определением, данным в разд. 2.4, здесь имеет место *кинетический фазовый переход*. Поведение устойчивых стационарных концентраций в рассмотренных химических системах 5б напоминает изменение намагниченности ферромагнетика, которая при температуре выше критической $T > T_{\text{крит}}$ равна нулю, а при $T < T_{\text{крит}}$ отлична от нуля. Поскольку в ферромагнетике мы имеем дело с термодинамическим фазовым переходом второго рода, мы и здесь по аналогии с термодинамикой будем говорить о кинетическом фазовом переходе второго рода.

Как известно, в термостатике фазовый переход второго рода всегда связан с изменением простран-



Фиг. 6.7. Устойчивые концентрации реагирующей системы (6.24).

венной симметрии [31]. Согласно Шлэглю [113, 114], в рассматриваемом случае кинетического фазового перехода (реакция 5б) имеет место *нарушение симметрии относительно обращения времени*. В то время как при $C_A > C_A^{\text{крит}}$ процесс течет в одну сторону, при $C_A < C_A^{\text{крит}}$ наблюдается полная симметрия по времени, поскольку в этом случае реакция 5б не происходит.

Другая аналогия с термодинамическими фазовыми переходами состоит, согласно Шлэглю, в том, что

время затухания флуктуаций в критической точке бесконечно велико. Поскольку $f(X^{(1)}) = 0$, вблизи стационарного состояния $X^{(1)}$ для флуктуации $x(\tau) = X(\tau) - X^{(1)}$ справедливо уравнение

$$\frac{dx(\tau)}{d\tau} = f'(X^{(1)}) x(\tau). \quad (6.36)$$

В критической точке $f'(X^{(1)})$ обращается в нуль, по крайней мере при подходе справа, и мы видим, что при этом время затухания флуктуаций

$$\tau_{\text{зат}} = - \frac{1}{f'(X^{(1)})} \quad (6.37)$$

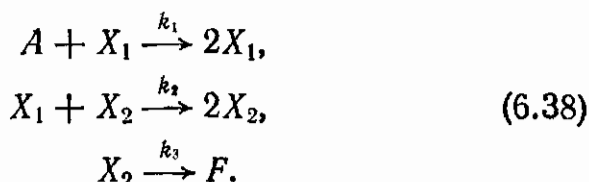
в критической точке расходится (см. также [17, 119]).

Аналогия между фазовым переходом второго рода и кинетическим переходом при реакции 5б несомненно представляет интерес. Следует, однако, иметь в виду, что реакция 5б не является структурно-устойчивой в смысле понятий, введенных в разд. 3.5. Даже при бесконечно малом притоке $\Phi \neq 0$ фазовый портрет качественно меняется. Легко видеть из уравнения (6.35), что при $\Phi \neq 0$ получается только одно положительное устойчивое решение и скачкообразный переход при $\alpha = 0$ заменяется плавным (диффузным) переходом. При условии $\Phi < 0$, $\alpha > 0$ и также при условии $(-\Phi) > (\alpha^2/4k_{-1})$, $\alpha < 0$ положительные стационарные решения не существуют. Переход от режима, где имеется одно устойчивое стационарное состояние, к режиму, где нет устойчивых стационарных состояний, в терминологии Тома называется катастрофой типа «складки» (fold). С помощью теории Тома можно анализировать и другие возможные переходы.

6.3. Химические осцилляции

При переходе к системе с двумя степенями свободы заметно растет многообразие явлений. В то время как при $f=1$ практически имеются только две стандартные ситуации (экспоненциальный рост или экспоненциальное убывание), при $f=2$ возможны уже 6 ситуаций (ср. разд. 3.3). В качестве примера незату-

хающих колебаний рассмотрим реагирующую систему (модель Лотки):



Суммарная реакция имеет вид $A \rightarrow F$, т. е. X_1 и X_2 являются промежуточными продуктами; их концентрации мы обозначим C_1 и C_2 . Концентрация исходного вещества C_A поддерживается неизменной во времени путем контроля над притоком вещества в систему. Кинетические уравнения имеют вид

$$\dot{C}_1 = k_1 C_A C_1 - k_2 C_1 C_2, \quad (6.39)$$

$$\dot{C}_2 = k_2 C_1 C_2 - k_3 C_2. \quad (6.40)$$

В безразмерных переменных

$$X_1 = \frac{C_1 k_2}{k_3}, \quad X_2 = \frac{C_2 k_2}{C_A k_1}, \quad A = \frac{k_1 C_A}{k_3}, \quad \tau = k_3 t \quad (6.41)$$

получим систему уравнений, которую впервые исследовал Лотка [83]:

$$\dot{X}_1 = A X_1 - X_1 X_2, \quad (6.42)$$

$$\dot{X}_2 = X_1 X_2 - X_2. \quad (6.43)$$

Стационарные решения этой системы находим из уравнений

$$X_1 (1 - X_2) = 0, \quad X_2 (X_1 - 1) = 0. \quad (6.44)$$

Тривиальное стационарное решение $X_1^{(0)} = X_2^{(0)} = 0$ представляет собой седло. Другим решением является

$$X_1^{(1)} = 1, \quad X_2^{(1)} = 1. \quad (6.45)$$

Предположим, что концентрации X_1 и X_2 испытывают малые возмущения, т. е.

$$X_1 = 1 + x_1, \quad X_2 = 1 + x_2; \quad (6.46)$$

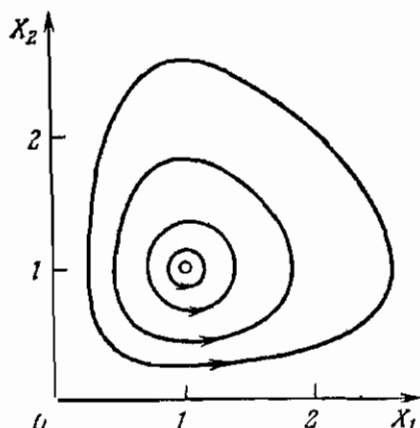
тогда в линейном приближении получаем

$$\frac{dx_1}{d\tau} = -Ax_2, \quad \frac{dx_2}{d\tau} = x_1. \quad (6.47)$$

Характеристическое уравнение имеет вид $p^2 + A = 0$; $p = \pm i\omega_0 = \pm i\sqrt{A}$, его решения записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1(\tau) &= x_1(0) \cos \omega_0 \tau - \omega_0 x_2(0) \sin \omega_0 \tau, \\ x_2(\tau) &= x_2(0) \cos \omega_0 \tau + (1/\omega_0) x_1(0) \sin \omega_0 \tau. \end{aligned} \quad (6.48)$$

Концентрации осциллируют с частотой $\omega_0 = \sqrt{A}$ около стационарных значений $X_1^{(1)} = X_2^{(1)} = 1$. Соответствующее движение фазовой точки $X_1(\tau)$, $X_2(\tau)$ пред-



Фиг. 6.8. Фазовые траектории модели Лотки.

ставляет собой незатухающее вращение вокруг особой точки $X_1^{(1)} = X_2^{(1)} = 1$. Согласно классификации, данной в разд. 3.3, эта точка является центром. Из уравнений (6.46) — (6.48) следует, что фазовые траектории в области малых отклонений ($|x_i| \ll 1$) имеют форму эллипсов (фиг. 6.8).

Для случая больших отклонений найдем фазовые траектории интегрированием дифференциального уравнения, получающегося из (6.43):

$$\frac{dX_2}{dX_1} = \frac{X_2(X_1 - 1)}{AX_1(1 - X_2)}. \quad (6.49)$$

Разделение переменных дает

$$\begin{aligned} A \frac{dX_2}{X_2} - A dX_2 &= dX_1 - \frac{dX_1}{X_1}, \\ A \ln X_2 - AX_2 + C &= X_1 - \ln X_1, \\ C &= (X_1 - \ln X_1) + A (X_2 - \ln X_2). \end{aligned} \quad (6.50)$$

Для различных значений постоянных C уравнения (6.50) описывают множество замкнутых кривых, окружающих стационарную точку $X_1^{(0)} = X_2^{(0)} = 1$ (фиг. 6.8). Поскольку $|X_i - 1| \ll 1$, для внутренних кривых справедливо приближение

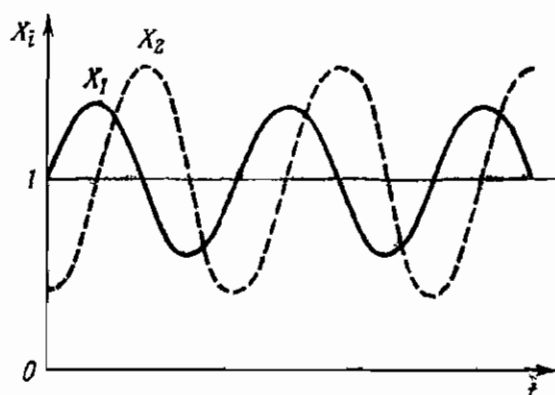
$$\ln X_i \approx (X_i - 1) - \frac{1}{2} (X_i - 1)^2,$$

и мы получаем уравнение эллипса, соответствующее уравнению (6.48):

$$2(C - 1 - A) = (X_1 - 1)^2 + A(X_2 - 1)^2.$$

Фазовые траектории системы представляют собой замкнутые кривые в положительном квадранте фазовой плоскости (фиг. 6.8); стало быть, система осциллирует около стационарной концентрации. Протекающие здесь процессы можно описать также на языке *теории регулирования*. Реагирующая система образует простую *цепь регулирования* (управления), в которой x_1 можно считать *управляющей*, а x_2 — *управляемой* величинами. Как видно из дифференциального уравнения (6.47), описывающего отклонения, управляющая величина регулирует изменение x_2 во времени, причем существует отрицательная обратная связь между управляемой величиной x_2 и изменением управляющей величины x_1 во времени. Возникновение колебаний в замкнутой цепи регулирования с отрицательной обратной связью — хорошо известное явление (см. [14]). Однако выработанные в технике представления о цепях регулирования применимы к рассмотрению химического текущего равновесия лишь в определенных пределах. Технические цепи регулирования, как правило, состоят из датчиков, управляющих и исполнительных элементов, которые в явном

виде никогда не встречаются в химических системах. В химической системе часто даже нельзя однозначно разграничить регулируемую и регулируемую величины; например, в модели Лотки x_2 можно считать регулирующей величиной, а x_1 — регулируемой. Нужно также иметь в виду, что в случае текущего равновесия «заданное значение» не устанавливается извне, а определяется внутренней динамикой системы.



Фиг. 6.9. Изменение во времени концентраций веществ, участвующих в реакции (модель Лотки).

Изменение концентрации со временем при малых отклонениях от стационарного состояния представляет собой чисто синусоидальные колебания, как следует из уравнения (6.48), а при сильных отклонениях — *искаженные синусоидальные колебания* (пилообразные колебания); соответствующие фазовые траектории описываются уравнением (6.50) и изображены на фиг. 6.8. Поскольку отрицательные значения концентрации невозможны, форма траекторий для больших отклонений все более приближается к треугольнику, ограниченному положительными лучами осей абсцисс и ординат. На фиг. 6.9 представлены концентрации $X_1(\tau)$ и $X_2(\tau)$ как функции времени. Максимумы колебаний $X_1(\tau)$ и $X_2(\tau)$ смещены по фазе — это отражает конкуренцию участвующих в реакции веществ X_1 и X_2 . Если процесс начинается при относительно высокой концентрации $X_1(0)$, то количество вещества X_2 увеличивается за счет X_1 вследствие

реакции $X_1 + X_2 \rightarrow 2X_2$. Количество вещества X_1 при этом процессе уменьшается. Когда «хищник» X_2 не находит более «жертвы» X_1 , концентрация X_2 уменьшается вследствие процесса разложения $X_2 \rightarrow F$. С другой стороны, количество вещества X_1 тем временем увеличивается за счет реакции $X_1 + A \rightarrow 2X_1$.

Этот процесс протекает периодически. Процесс «хищник — жертва» играет важную роль в динамике популяций, где он носит также название процесса Лотки — Вольтерра. Рассмотрим для примера биологическую систему, в которой имеется два вида рыб: N_2 рыб-хищников и N_1 рыб-жертв. Рыбы-жертвы живут на неисчерпаемых запасах пищи (A) и размножаются со скоростью $\gamma_1 N_1$. Рыбы-хищники живут за счет рыб-жертв и в их отсутствие вымирают со скоростью — $\gamma_2 N_2$. Таким образом, динамика системы определяется следующими дифференциальными уравнениями:

$$\begin{aligned}\dot{N}_1 &= \gamma_1 N_1 - \beta N_1 N_2, \\ \dot{N}_2 &= \beta N_1 N_2 - \gamma_2 N_2.\end{aligned}\tag{6.51}$$

Изоморфность уравнения (6.51) кинетическому уравнению (6.39) можно доказать путем несложных преобразований.

Другая модель осциллирующего поведения была предложена Гудвином и Кнорре [130, 138]. Она описывает механизм регуляции в эпигенетической сфере посредством возбуждения и подавления ферментативного синтеза [14]. По Гудвину и Кнорре, связь концентрации информационной (матричной) РНК C_1 с концентрацией фермента C_2 описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned}\dot{C}_1 &= a[A + KC_2]^{-1} - b, \\ \dot{C}_2 &= \alpha C_1 - \beta.\end{aligned}\tag{6.52}$$

В безразмерных переменных

$$\begin{aligned}X_1 &= C_1 \sqrt{\frac{\alpha K}{a}}, \quad X_2 = C_2 \frac{K}{A}, \quad \tau = \frac{t \sqrt{\alpha a K}}{A}, \\ \kappa_1 &= \frac{Ab}{a}, \quad \kappa_2 = \beta \sqrt{\frac{K}{\alpha a}}\end{aligned}\tag{6.53}$$

получается система, изоморфная уравнениям (6.52):

$$\dot{X}_1 = [1 + X_2]^{-1} - \kappa_1, \quad \dot{X}_2 = X_1 - \kappa_2. \quad (6.54)$$

Единственным стационарным состоянием является

$$X_1^{(1)} = \kappa_2, \quad X_2^{(1)} = \frac{1}{\kappa_1} - 1, \quad (6.55)$$

а интегральные кривые имеют вид

$$\frac{1}{2} (X_1 - \kappa_2)^2 + \ln \frac{\kappa_1}{1 + X_2} + \kappa_1 \left(X_2 - \frac{1}{\kappa_1} + 1 \right) = \text{const.} \quad (6.56)$$

Для малых отклонений уравнение (6.56) переходит в уравнение эллипса. Стационарное состояние является центром, около которого осциллируют значения концентраций X_1 и X_2 (табл. 6.1). В соответствии с представлениями Кнорре [138] следует считать, что концентрации фермента и матричной РНК в эпигенетических системах должны совершать периодические колебания между максимальным и минимальным значениями.

Таблица 6.1

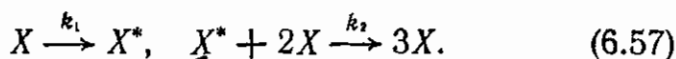
Замкнутые траектории для модели Гудвина — Кнорре
 $\kappa_1 = 0,2; \quad \kappa_2 = 2,0$

τ	X_2	X_1	X_2	X_1
0	1,500	2,000	2,500	2,000
1	1,661	1,576	2,607	2,558
2	1,871	1,339	2,665	3,197
4	2,318	1,540	2,678	4,560
6	2,597	2,492	2,601	5,851
8	2,686	3,801	2,471	6,930
10	2,652	5,154	2,311	7,716
15	2,320	7,681	1,859	8,153
20	1,869	8,167	1,454	6,383
25	1,461	6,442	1,338	3,148
30	1,333	3,221	2,120	1,334
32	1,495	2,018	2,495	1,982

В заключение настоящего раздела следует отметить, что рассмотренные здесь осциллирующие системы не являются структурно-устойчивыми в смысле определений, данных в разд. 3.5. Это означает, что они весьма чувствительны к малым изменениям дифференциальных уравнений: любое малое возмущение ведет к качественным изменениям фазового портрета.

6.4. Автоколебания и предельные циклы

В настоящем разделе мы исследуем ряд реакций, изоморфных так называемой модели Пригожина — Лефевра — Николиса¹⁾. Рассмотрим сначала находящуюся в равновесии с резервуаром систему молекул. Пусть на систему действует какой-либо возбуждающий процесс, например поле излучения. При этом возникают возбужденные модификации X^* , которые в результате тройных взаимодействий могут вернуться в нормальное состояние



Если обозначить через C_1 концентрацию X , а через C_2 концентрацию X^* , то уравнения реакции запишутся в виде

$$\begin{aligned} \dot{C}_1 &= -k_1 C_1 + k_2 C_1^2 C_2 + k_0 (C_0 - C_1), \\ \dot{C}_2 &= k_1 C_1 - k_2 C_1^2 C_2. \end{aligned} \quad (6.58)$$

Вводя безразмерные переменные

$$\tau = k_0 t, \quad X_1 = C_1 \sqrt{k_2/k_0}, \quad X_2 = C_2 \sqrt{k_2/k_0}, \quad (6.59)$$

$$A = C_0 \sqrt{k_2/k_0}, \quad B = k_1/k_0,$$

получим

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= A - (B + 1) X_1 + X_1^2 X_2, \\ \dot{X}_2 &= B X_1 - X_1^2 X_2. \end{aligned} \quad (6.60)$$

В качестве второго примера рассмотрим каталитическую реакцию вещества X (концентрация C_1) с

¹⁾ Некоторые другие колебательные реагирующие системы описаны в работе [139].

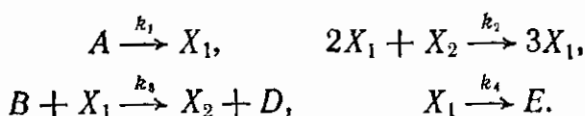
катализатором B (концентрация C_B), приводящую к образованию каталитического комплекса XB (концентрация C_2), который затем распадается в результате тримолекулярной реакции. Пусть система связана с резервуаром вещества X . Записываем систему уравнений:

$$\begin{aligned} X + B &\xrightarrow{k_1} (XB), \\ X + (XB) + X &\xrightarrow{k_2} B + 3X, \\ \dot{C}_1 &= -k_1 C_1 C_B + k_2 C_1^2 C_2 + k_0 (C_0 - C_1), \\ \dot{C}_2 &= k_1 C_1 C_B - k_2 C_1^2 C_2. \end{aligned} \quad (6.61)$$

Вводя безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \tau &= k_0 t, \quad X_1 = C_1 \sqrt{k_2/k_0}, \quad X_2 = C_2 \sqrt{k_2/k_0}, \\ A &= C_0 \sqrt{k_2/k_0}, \quad B = C_B k_1/k_0, \end{aligned}$$

вновь приходим к системе уравнений (6.60). Третий пример относится к исследованной Пригожиным и Лефевром [111] системе четырех сопряженных реакций (эта модель известна также под названием «брюсселятор»)



Дифференциальные уравнения этой системы записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} \dot{C}_1 &= k_1 C_A + k_2 C_1^2 C_2 - k_3 C_B C_1 - k_4 C_1, \\ \dot{C}_2 &= -k_2 C_1^2 C_2 + k_3 C_B C_1. \end{aligned} \quad (6.62)$$

После введения безразмерных переменных

$$\begin{aligned} \tau &= k_4 t, \quad X_1 = C_1 \sqrt{k_2/k_4}, \quad X_2 = C_2 \sqrt{k_2/k_4}, \\ A &= C_A k_1/\sqrt{k_2 k_4}, \quad B = C_B k_3/k_4 \end{aligned}$$

снова получаем систему (6.60). В дальнейшем такое поведение во времени, которое описывается системой уравнений (6.60), мы будем называть моделью При-

гожина — Лефевра — Николиса («брюсселятором»). Исследуем теперь решения системы (6.60).

Как указывалось в разд. 3.3, интегральные кривые могут быть найдены как решения следующих уравнений:

$$\frac{dX_2}{dX_1} = \frac{X_1(B - X_1X_2)}{A - X_1(B + 1) + X_1^2X_2}. \quad (6.63)$$

Система (6.60) имеет следующее единственное стационарное решение:

$$X_1^{(0)} = A, \quad X_2^{(0)} = B/A, \quad (6.64)$$

что без труда проверяется подстановкой в (6.60). Для исследования устойчивости воспользуемся следующим разложением:

$$X_1 = A + x_1, \quad X_2 = B/A + x_2.$$

В линейном приближении получаем

$$\frac{dx_1}{d\tau} = (B - 1)x_1 + A^2x_2,$$

$$\frac{dx_2}{d\tau} = -Bx_1 - A^2x_2.$$

Путем подстановки $x_i(\tau) \propto \exp(p\tau)$ получаем характеристическое уравнение

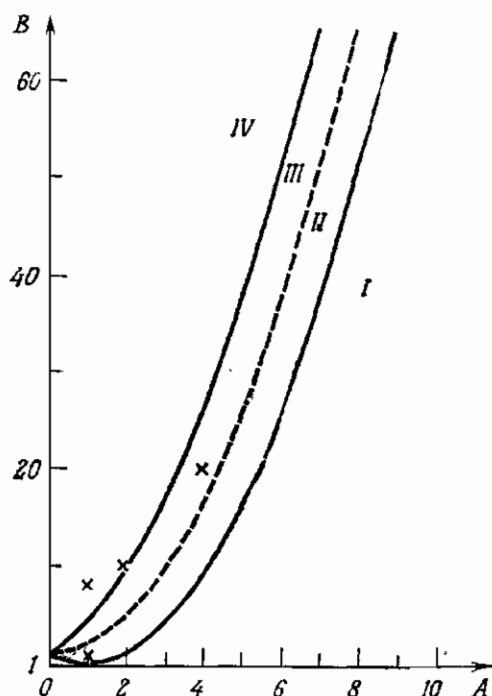
$$\begin{vmatrix} B - 1 - p & A^2 \\ -B & -A^2 - p \end{vmatrix} = 0,$$

$$p^2 + (A^2 + 1 - B)p + A^2 = 0,$$

имеющее следующие корни:

$$p_{1,2} = -\frac{1}{2}(A^2 + 1 - B) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(A^2 + 1 - B)^2 - 4A^2}.$$

Поскольку $p_1 p_2 = A^2 > 0$, корни p_1 и p_2 должны либо быть действительными и иметь одинаковые знаки, либо быть комплексно-сопряженными. Положение равновесия может в соответствии с классификацией, рассмотренной в разд. 3.3, относиться только к одному из типов «а» — «г», т. е. представлять собой



Фиг. 6.10. Области устойчивости брюсселятора.

Пунктирная кривая—граница между устойчивой и неустойчивой областями; сплошные кривые—границы между областями узлов и фокусов; крестики—значения, полученные численными расчетами.

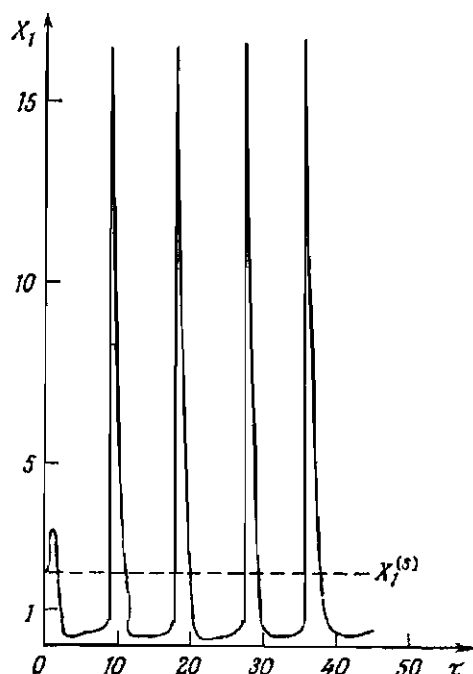
устойчивый или неустойчивый узел или фокус (фиг. 6.10). Кривые

$$B = (A \pm 1)^2$$

отделяют область фокусов от области узлов, а кривая с параметром, соответствующим центру,

$$B = A^2 + 1$$

разделяет области устойчивости и неустойчивости. Таким образом, на плоскости (A, B) возникают четыре области. Ниже *границы стабильности* в области II наблюдаются затухающие колебания, а выше этой границы в области III — автоколебания. В области I отклонения от равновесия экспоненциально уменьшаются, в области IV — экспоненциально растут. Нас



Фиг. 6.11. Релаксационные колебания брюсселятора при значениях параметров $A=2$; $B=10$.

Стационарные значения: $X_1^{(1)}=2$; $X_2^{(1)}=5$.

прежде всего интересуют область неустойчивых автоколебаний III и область неустойчивых узлов IV.

Интегрирование системы уравнений (6.60) производилось на машине БЭСМ-6 [140]. Здесь мы обсудим результаты, полученные для следующих значений параметров:

- | | | |
|--------------|-----------|--------------------------|
| 1) $A=1$, | $B=0,5$, | фиг. 3.14 (область II), |
| 2) $A=1$, | $B=8,2$, | фиг. 3.16 (область IV), |
| 3) $A=2$, | $B=10$, | фиг. 6.11 (область IV), |
| 4) $A=4$, | $B=20$, | табл. 6.2 (область III), |
| 5) $A=8,2$, | $B=77$, | табл. 6.2 (область III). |

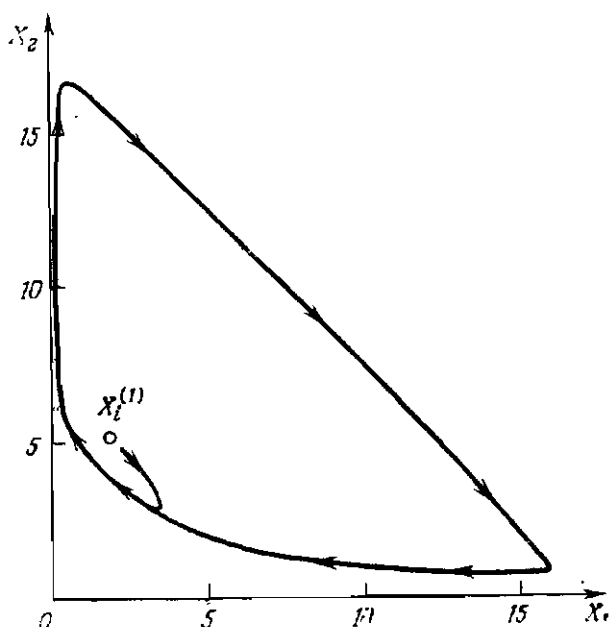
Поведение системы во времени для наборов параметров 1 и 2 уже обсуждалось в разд. 3.3, поскольку

Таблица 6.2

Автоколебательный режим бресселятора

$A=4; B=20$			$A=8,2; B=77$		
τ	X_1	X_2	τ	X_1	X_2
0,00	4,50	5,20	0,0	1,50	8,40
0,1	5,88	3,69	0,1	3,07	6,73
0,2	6,08	3,29	0,2	8,10	1,21
0,3	5,76	3,41	0,4	6,82	1,18
0,4	5,39	3,63	1,0	3,40	2,20
0,6	4,65	4,16	2,0	0,14	5,17
0,8	3,91	4,85	5,0	0,12	7,83
1,0	2,91	5,96	10,0	0,13	12,2
1,2	1,09	8,17	15,0	0,15	16,5
1,4	0,26	9,69	21,0	0,20	21,4
2,0	0,22	12,0	22,9	0,63	22,4
3,0	0,23	15,8	22,94	0,91	22,2
4,0	0,25	19,5	22,97	1,50	21,6
5,0	0,27	23,2	23,00	5,97	17,0
6,0	0,31	26,9	23,01	17,9	5,03
7,0	0,83	30,0	23,02	22,3	0,42
7,1	29,5	0,68	23,1	20,7	0,39
7,5	20,8	0,96	23,5	14,0	0,58
8,0	13,8	1,44	24,0	8,62	0,94
9,0	6,60	2,98	25,0	2,58	2,68
10,0	1,94	7,10	26,0	0,12	5,33

уравнение (6.60) при $A=1$ и $B=\lambda$ переходит в уравнение (3.26). Для набора 1 численное интегрирование дает затухающие во времени колебания, а для набора 2 — экспоненциальный рост, который при большой амплитуде обрывается и периодически повторяется (имеет место возникновение предельного цикла). Подобные релаксационные колебания получаются и при интегрировании с параметрами 3 (фиг. 6.11). Движение носит сильно выраженный ангармонический характер, на что указывает близкая к треугольной форма предельного цикла (фиг. 6.12). Для параметров $A=8,2$, $B=77$ Лавенда, Николис и Гершкович-Кауфман [141] представили результат численного



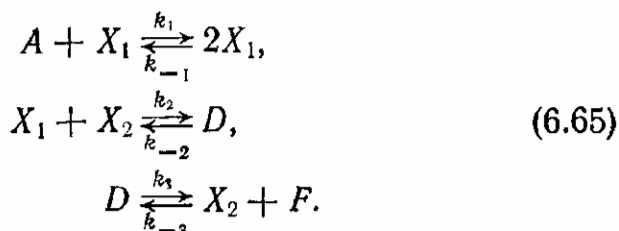
Фиг. 6.12. Фазовые траектории брусселятора при $A = 2$; $B = 10$.

интегрирования в графическом виде. Полученные нами данные, приведенные в табл. 6.2, хорошо согласуются с кривыми названных авторов. Как видно из табл. 6.2, для набора 4 получаются релаксационные колебания с весьма крутыми фронтами.

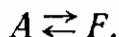
6.5. Бистабильное поведение химических систем

Химические системы с двумя и более устойчивыми состояниями представляют значительный прикладной интерес, в особенности для биологии, на что указывается, в частности, в работах [91, 98, 99, 103, 142—144]. Модели с «опрокидывающимся» поведением предложены для объяснения механизмов мышления, мембранных процессов, процесса дифференциации в теории происхождения видов. Отдельные химические системы с несколькими устойчивыми состояниями изучали, например, Бирман [145], Спенглер, Снелл [146]; Эдельштейн [147], Баблюяц, Николис [148], Шлёгль [113, 114].

Мы будем анализировать поведение бистабильной химической системы на примере очень простой модели, предложенной Эдельштейном [147]:



Эта реакция описывает автокаталитическое производство реагента X_1 из исходного вещества A и последующее разложение под действием фермента X_2 в продукт F . В целом реакция имеет простой вид:



Будем считать заданными концентрации исходного сырья A и конечного продукта F , а также полную концентрацию свободного и связанного ферментов:

$$C_2 + C_D = C_E; \quad (6.66)$$

тогда свободные концентрации C_1 и C_2 описываются следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \frac{dC_1}{dt} &= k_1 C_A C_1 - k_{-1} C_1^2 - k_2 C_1 C_2 + k_{-2} C_2, \\ \frac{dC_2}{dt} &= -k_2 C_1 C_2 - k_{-3} C_2 C_F + k_{-2} C_D + k_3 C_D. \end{aligned} \quad (6.67)$$

Вводя величины

$$C_{10} = \frac{k_{-2}}{k_2}; \quad C_{20} = \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_2^2}; \quad t_0 = \frac{k_2}{k_{-1} k_{-2}}, \quad (6.68)$$

переходим к безразмерным переменным:

$$\begin{aligned} X_1 &= \frac{C_1}{C_{10}}, \quad X_2 = \frac{C_2}{C_{20}}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}, \\ A &= l_0 k_1 C_A, \quad B = \frac{k_{-3}}{k_{-2}} C_F, \quad E = \frac{k_2^2}{k_{-1} k_2} C_E, \\ \kappa &= \frac{k_2}{k_{-1}}, \quad \lambda = \frac{k_3}{k_{-2}}. \end{aligned} \quad (6.69)$$

В результате получим следующую систему:

$$\begin{aligned}\frac{dX_1}{d\tau} &= E - X_2 + AX_1 - X_1^2 - X_1X_2, \\ \frac{dX_2}{d\tau} &= \kappa [(1 + \lambda)E - (1 + \lambda + F)X_2 - X_1X_2].\end{aligned}\quad (6.70)$$

Для стационарного состояния X_1 получаем уравнение третьей степени:

$$X_1^3 + X_1^2[1 + \lambda + F - A] + X_1[\lambda E - A(1 + \lambda + F)] - FE = 0. \quad (6.71)$$

Стационарное значение X_2 определяется тогда выражением

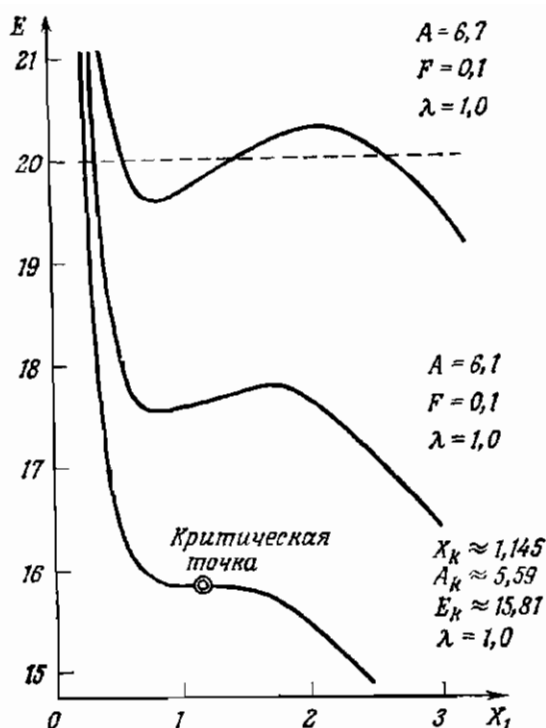
$$X_2 = \frac{(1 + \lambda)E}{X_1 + (1 + \lambda + F)}. \quad (6.72)$$

Для нахождения корней уравнения (6.71) удобно воспользоваться его линейностью относительно параметров A , F , E и λ . Имеем, например,

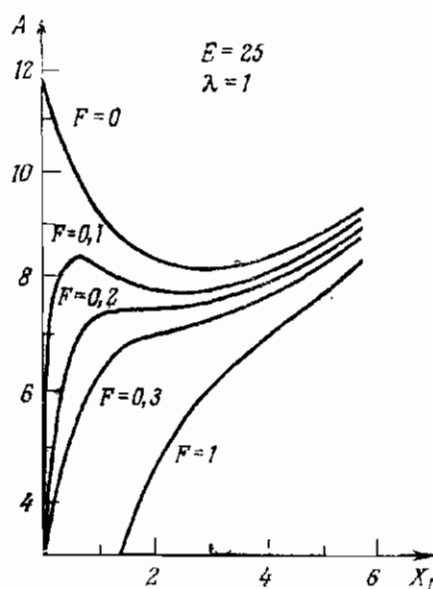
$$\begin{aligned}A &= \frac{X_1^3 + X_1^2(1 + \lambda + F) + X_1\lambda E - FE}{X_1^2 + X_1(1 + \lambda + F)}, \\ E &= \frac{X_1[X_1^2 + X_1(1 + \lambda + F - A) - A(1 + \lambda + F)]}{F - \lambda X_1}.\end{aligned}$$

Параметры A или E рассчитываются как функции X_1 при заданных значениях остальных параметров. Здесь следует помнить, что физический смысл имеют только положительные значения A , X_1 , F , E , λ . В нижеследующих рассуждениях будем считать концентрации исходного вещества A и конечного продукта F постоянными и исследуем зависимость стационарного состояния от общей концентрации фермента E .

На фиг. 6.13 показано стационарное значение концентрации X_1 как функция E при заданных значениях параметров F , A и λ . Мы видим, что в широком диапазоне значений E концентрация X_1 имеет только одно положительное действительное значение; однако в небольшом интервале значений E концентрация X_1 имеет три стационарных значения. Здесь, как обычно



Фиг. 6.13. Стационарное состояние X_1 реакции Эдельштейна как функция полной концентрации фермента E .



Фиг. 6.14. Стационарное состояние X_1 реакции Эдельштейна как функция концентрации исходного вещества A [переход от одностабильного режима ($F = 0,3$; $F = 1$) к бистабильному ($F = 0$; $F = 0,1$)].

в системах триггерного типа, *среднее состояние является неустойчивым, а крайние состояния устойчивы* по отношению к отклонениям. Какое из двух значений, $X_1^{(1)}$ или $X_1^{(3)}$, установится в системе, например, при $E = 20$ (см. фиг. 6.13), зависит от предыстории системы. Система обладает также гистерезисом. В точке, где касательная горизонтальна, три корня совпадают, и при изменении E система переходит от бистабильного режима к одностабильному. Точка перегиба, в которой касательная горизонтальна, соответствует критическому значению параметра. На фиг. 6.14 показаны кривые стационарных состояний для различных значений параметра F . Отчетливо виден переход от систем с единственным устойчивым стационарным состоянием к системам с бистабильным поведением. Корректное исследование числа решений требует рассмотрения дискриминанта кубического уравнения (6.71):

$$D = q^2 + p^3,$$

$$q = -\frac{1}{27} (A - F - 1 - \lambda)^3 + \\ + \frac{1}{6} (A - F - 1 - \lambda) (\lambda E - A(1 + \lambda + F)) - \frac{1}{2} FE, \quad (6.73) \\ p = \frac{1}{3} (\lambda E - A(1 + \lambda + F)) - \frac{1}{9} (A - F - 1 - \lambda)^2.$$

Как известно [149], число решений определяется знаком дискриминанта:

$D > 0$: один действительный корень,

$D < 0$: три действительных корня,

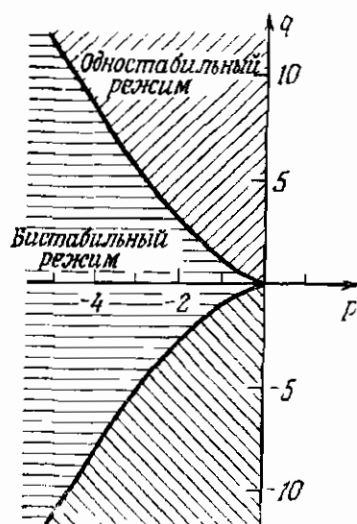
$D = p = q = 0$: три совпадающих действительных корня,

$D = 0$; $p \neq 0$, $q \neq 0$: три действительных корня, из них два совпадающих.

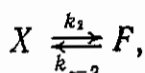
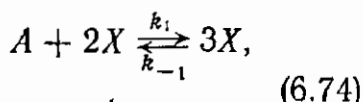
На фиг. 6.15 показано число решений в плоскости (p, q) . Пересечение линии $q^2 = -p^3$ справа соответствует переходу от одностабильной системы к бистабильной. Поскольку поведение системы в этой точке качественно меняется, здесь имеет место кинетический фазовый переход. Напомним известную аналогию с термодинамическим фазовым переходом первого рода

от однофазного состояния (например, газовой фазы) к двухфазному состоянию (сосуществованию газа и жидкости) (см. [17]).

Пользуясь результатами Шлёгеля [113, 114], покажем теперь, что и некоторые реагирующие системы с одной степенью свободы могут проявлять бистабильное поведение. Рассмотрим реакцию



Фиг. 6.15. Одностабильный и бистабильный режимы системы с характеристическим уравнением третьей степени.



$$\frac{dC}{dt} = k_1 C_A C^2 - k_{-1} C^3 - k_2 C + k_{-2} C. \quad (6.75)$$

Эти превращения также соответствуют автокаталитическому производству вещества X из исходного вещества A и последующему разложению в конечный продукт F . Концентрации исходного вещества и конечного продукта поддерживаются постоянными.

Концентрацию переменного реагента X обозначим через C . С химической точки зрения реакция Шлёгеля является искусственной, так как включает одну трехчастичную реакцию. Пользуясь обозначениями

$$C_0 = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A, \quad t_0 = \frac{k_{-1}}{k_1^2 C_A^2}, \quad (6.76)$$

получим в безразмерных переменных

$$\frac{dX}{d\tau} = f(X; \beta; \gamma) = -X^3 + X^2 - \beta X + \gamma, \quad (6.77)$$

где

$$\beta = k_2 t_0; \quad \gamma = k_{-2} t_0 C_F / C_0. \quad (6.78)$$

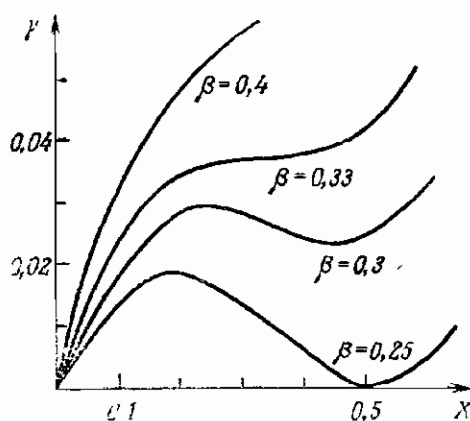
В этом случае возможны самое большее три стационарных состояния $X^{(1)}$, $X^{(2)}$, $X^{(3)}$, представляющих собой действительные корни уравнения (ср. фиг. 6.6)

$$\dot{X} = f(X; \beta; \gamma) = -X^3 + X^2 - \beta X + \gamma = 0. \quad (6.79)$$

Число действительных корней определяется знаком дискриминанта D уравнения (3.32) [149]:

$$D = q^2 + p^3, \\ q = -\frac{1}{27} + \frac{\beta}{6} - \frac{\gamma}{2}, \quad p = \frac{\beta}{3} - \frac{1}{9}. \quad (6.80)$$

При $D > 0$ уравнение имеет один действительный корень $X^{(1)}$, при $D < 0$ существуют три действительных



Фиг. 6.16. Переход от одностабильного режима к бистабильному в реакции Шлегля.

корня $X^{(1)}$, $X^{(2)}$, $X^{(3)}$; при $D = p = q = 0$ три совпадающих действительных корня и при $D = 0$; $p \neq 0$, $q \neq 0$ два из трех действительных корней совпадают. Критическая точка $D = p = q = 0$ соответствует значениям параметров $\beta = 1/3$, $\gamma = 1/27$. Соответствующее стационарное состояние имеет место при $X^{(1)} = X^{(2)} = X^{(3)} = 1/3$. При $\beta > 1/3$ значение p всегда положительно, $p^3 > 0$, соответственно $D > 0$, так что имеется только один действительный корень $X^{(1)}$, который устойчив, поскольку $f(X^{(1)}) < 0$. При $\beta < 1/3$ получаем три действительных корня $X^{(1)}$, $X^{(2)}$, $X^{(3)}$, из которых

крайние $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ соответствуют устойчивым стационарным состояниям, а средний $X^{(3)}$ — неустойчивому.

Значения параметров

$$\beta_k = \frac{1}{3}; \quad \gamma_k = \frac{1}{27}$$

соответствуют критической точке (точке ветвления). При $\beta > \beta_k = 1/3$ система одностабильна, а при $\beta < \beta_k = 1/3$ ведет себя как бистабильный триггер, т. е. имеет два отличных друг от друга устойчивых состояния.

Если рассматривать функцию $X^{(k)}(\beta, \gamma)$ для стационарного состояния $X^{(k)}$ как своего рода *кинетическое уравнение стационарного состояния*, то можно усмотреть близкое сходство с уравнением Ван-дер-Ваальса [113, 114]. Целесообразно исследовать кинетическое уравнение стационарного состояния, записанное в виде

$$\gamma = X^3 - X^2 + \beta X, \quad (6.81)$$

где X — стационарные значения. На фиг. 6.16 изображены зависимости $\gamma = \gamma(X)$ для четырех различных значений β . Сходство с кривыми Ван-дер-Ваальса очевидно и дает основание для сравнения с термодинамическим переходом первого порядка. Двум фазам соответствуют в бистабильном режиме стационарные устойчивые решения $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$. Аналогии с фазовыми переходами в настоящее время изучаются в рамках динамических и стохастических теорий [17, 119, 150, 151]. Особое внимание привлекает пространственное разделение фаз [101, 113, 152].

ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НЕГОМОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

7.1. Метод ячеек

При анализе сложных негомогенных систем хорошо зарекомендовало себя теоретическое представление их в виде конечного числа гомогенных подсистем (разбиение на ячейки). Метод ячеек играет сегодня важную роль, особенно при изучении биологических систем [10, 29]. Каждая такая система состоит из некоторого *конечного числа гомогенных подсистем (ячеек)* определенного химического состава, между которыми протекают процессы переноса. Предусматривается возможность перехода химических компонентов из одной ячейки в другую. Обозначим через $C_k(l, t)$ концентрацию k -го компонента в l -й ячейке, а через $J_k(ml)$ поток k -го компонента из m -й в l -ю ячейку. Вообще говоря, потоки могут существовать только между ячейками, имеющими общую границу в пространстве, поэтому можно записать

$$\begin{aligned} J_k(ml) &= D_k(ml) [C_k(m) - C_k(l)], \\ D_k(ml) &\geq 0, \quad D_k(ll) = 0, \end{aligned} \quad (7.1)$$

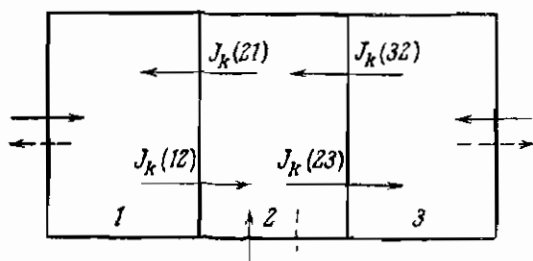
т. е. поток прямо пропорционален разности концентраций, причем $D_k(ml)$ обозначает коэффициент диффузии. На фиг. 7.1 приведен пример системы с тремя ячейками, которая непосредственно сообщается со средой. Обобщая уравнение (6.1), приходим к следующей системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{d}{dt} C_k(l, t) = F_k(C_1(l, t), \dots, C_f(l, t)) + \sum_{m=1}^n J_k(ml); \quad (7.2)$$

с учетом условия (7.1) имеем

$$\frac{d}{dt} C_k(l, t) = F_k(C_1(l, t), \dots, C_f(l, t)) + \\ + \sum_{m=1}^n D_k(ml) [C_k(m, t) - C_k(l, t)]. \quad (7.3)$$

Таким образом, вся система описывается системой из $n \cdot f$ обыкновенных дифференциальных уравнений. Разбиение на ячейки — это прием, избавляющий нас



Фиг. 7.1. Схематическое представление разбиения системы на ячейки.

от необходимости решать уравнения в частных производных, правда, за счет увеличения общего числа уравнений. Наименьшее число ячеек, которое необходимо для имеющего физический смысл описания системы, определяется характером рассматриваемой задачи. При исследовании сложных систем, например биологических клеток приходится иногда вводить сотни и тысячи ячеек.

Ниже мы ограничимся рассмотрением двух ячеек — «ящиков», как их иногда называют. Если меняется концентрация только одного химического компонента, то мы получаем систему из двух дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{C}(1, t) &= F(C(1, t)) + D_{21}[C(2, t) - C(1, t)], \\ \dot{C}(2, t) &= F(C(2, t)) + D_{12}[C(1, t) - C(2, t)]. \end{aligned} \quad (7.4)$$

При анализе этой модели нас прежде всего интересует, существуют ли наряду с гомогенным стационарным

нарным решением

$$C^{(s)}(1) = C^{(s)}(2) = C^{(s)}$$

негомогенные стационарные решения и не могут ли такие негомогенные распределения спонтанно возникнуть из гомогенных, когда последние становятся неустойчивыми. Переходя к безразмерным концентрациям и времени

$$X_1 = C(1, t)/C_0, \quad X_2 = C(2, t)/C_0, \quad \tau = t/t_0,$$

получаем систему

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= f(X_1) + d(X_2 - X_1), \\ \dot{X}_2 &= f(X_2) + d(X_1 - X_2), \end{aligned} \quad (7.5)$$

где

$$d = D_{21}t_0 = D_{12}t_0. \quad (7.6)$$

Для стационарного состояния правая часть уравнений (7.5) обращается в нуль, иначе говоря, ему соответствует точка пересечения кривых

$$X_2 = X_1 - \frac{1}{d} f(X_1), \quad X_1 = X_2 - \frac{1}{d} f(X_2). \quad (7.7)$$

Для гомогенных состояний точки пересечения лежат на биссектрисе $X_1 = X_2$ и совпадают с нулями функции $f(X)$; иначе говоря,

$$X_1^{(s)} = X_2^{(s)} = X^{(s)}, \quad f(X^{(s)}) = 0. \quad (7.8)$$

Анализ устойчивости методом малых возмущений

$$x_1 = X_1 - X_1^{(s)}, \quad x_2 = X_2 - X_2^{(s)}$$

приводит к системе

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= (f'_1 - d)x_1 + dx_2, \\ \dot{x}_2 &= dx_1 + (f'_2 - d)x_2, \\ f'_i &= f'_i(X^{(s)}). \end{aligned} \quad (7.9)$$

Для гомогенной системы, у которой $f' = f'_1 = f'_2$, корни соответствующего характеристического уравнения имеют вид

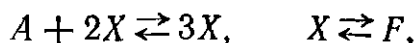
$$p_1 = f'(X^{(s)}), \quad p_2 = f'(X^{(s)}) - 2d. \quad (7.10)$$

Если в гомогенном случае имеются устойчивые стационарные состояния, то в соответствии с результатами разд. 6.1 $f'(X^s) < 0$, откуда следует, что $p_1 < 0$ и $p_2 < 0$, иначе говоря, система из двух «ящиков» также устойчива. Для неустойчивого гомогенного состояния $f'(X^{(s)}) > 0$, т. е. $p_1 > 0$, а $p_2 \geq 0$. В последнем случае наблюдается либо неустойчивый узел, либо неустойчивое седло. Тем самым мы показали, что однокомпонентная система из двух «ящиков» обладает такими же гомогенными стационарными состояниями и с точки зрения устойчивости ведет себя так же. Однако при изменении коэффициента диффузии неустойчивые узлы $p_1 > 0$, $p_2 > 0$ могут при увеличении значений d_1 и d_2 перейти в неустойчивое седло $p_1 > 0$, $p_2 < 0$, т. е. имеет место ветвление решения.

В качестве примера рассмотрим поведение во времени упомянутой в разд. 6.2 автокаталитической реакции 4, описываемой уравнениями

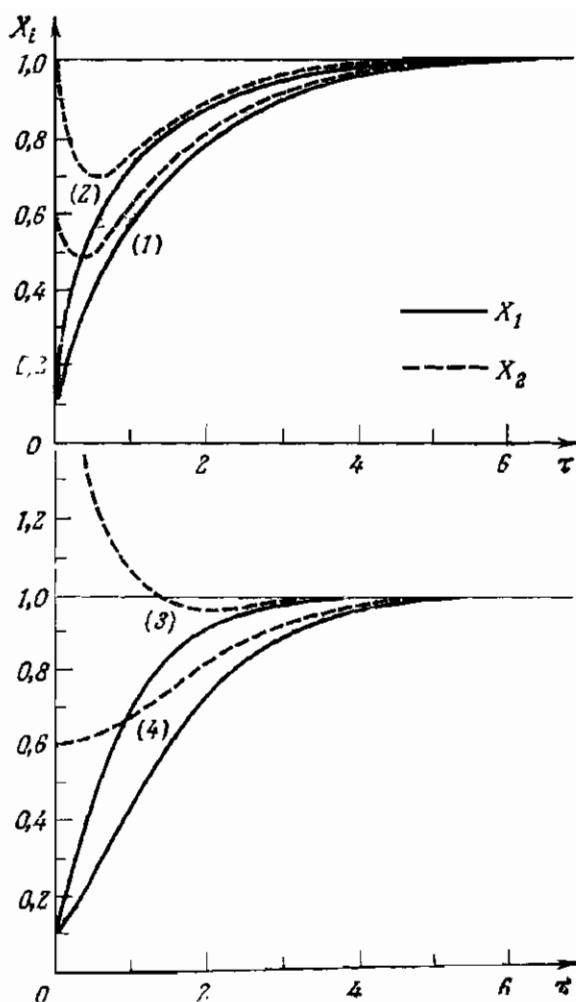
$$\begin{aligned} A + X &\rightleftharpoons 2X, \\ \dot{X}_1 &= X_1(1 - X_1) + d(X_2 - X_1), \\ \dot{X}_2 &= X_2(1 - X_2) + d(X_1 - X_2). \end{aligned} \quad (7.11)$$

Неустойчивое состояние $X_1^{(1)} = X_2^{(1)} = 0$ оказывается узлом при $d < 0,5$ и седлом при $d > 0,5$. На фиг. 7.2 показаны различные численные решения уравнений (7.11) при $d = 0,4$ (узлы) и при $d = 2$ (седла). Очевидно, такая состоящая из ячеек система с одной переменной не может спонтанно образовывать структур. Для более сложных систем существуют, однако, и устойчивые негомогенные состояния, когда функция концентрации $f(X)$ обладает особыми свойствами. Рассмотрим для примера уже обсуждавшуюся в разд. 6.5 реакцию



уравнение которой имеет вид

$$\dot{f}(X) = \gamma - \beta X + X^2 - X^3. \quad (7.12)$$



Фиг. 7.2. Изменение во времени состояния автокаталитической реагирующей системы с двумя «ящиками».

Кривые получены путем численного интегрирования уравнения (7.11) для следующих значений параметров:

- 1) $X_1(0)=0,1$; $X_2(0)=0,6$; $d=0,4$.
- 2) $X_1(0)=0,1$; $X_2(0)=1,0$; $d=0,4$.
- 3) $X_1(0)=0,1$; $X_2(0)=2,0$; $d=2,0$.
- 4) $X_1(0)=0,1$; $X_2(0)=0,6$; $d=2,0$.

При $\beta < 1/3$ гомогенная система имеет два устойчивых стационарных состояния $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$, удовлетворяющих условиям

$$f(X^{(s)}) = 0, \quad f'(X^{(s)}) < 0, \quad s = 1, 2.$$

Кроме того, существует неустойчивое стационарное состояние $X^{(3)}$, причем $X^{(1)} < X^{(3)} < X^{(2)}$. Когда коэффициент диффузии превышает критическое значение, система уравнений (7.7), где $f(X)$ описывается уравнением (7.12), имеет еще два негомогенных устойчивых стационарных решения, причем в одном из «ящиков» концентрация принимает значение, близкое к $X^{(1)}$, а в другом — близкое к $X^{(2)}$. Соответственно имеются четыре устойчивых стационарных состояния:

$$\begin{aligned} X_1^{(1)} &= X_2^{(1)} = X^{(1)}, \\ X_1^{(2)} &= X_2^{(2)} = X^{(2)}, \\ X_1^{(4)} &= X^{(1)} + \delta_1, \quad X_2^{(4)} = X^{(2)} - \delta_2, \\ X_1^{(5)} &= X^{(2)} - \delta_2, \quad X_2^{(5)} = X^{(1)} + \delta_1. \end{aligned} \quad (7.13)$$

Величины δ_1 и δ_2 легко определяются путем графического решения системы (7.7). В случае весьма малого коэффициента диффузии d имеем

$$\begin{aligned} \delta_1 &\approx -\frac{d}{f'(X^{(1)})} [X^{(2)} - X^{(1)}], \\ \delta_2 &\approx -\frac{d}{f'(X^{(2)})} [X^{(2)} - X^{(1)}]. \end{aligned}$$

Видно, что стабильные стационарные состояния $X_i^{(4)}$ и $X_i^{(5)}$ переходят одно в другое, если поменять местами «ящики» 1 и 2 (фиг. 7.3). Если в системе под влиянием внешних условий возникли такие негомогенные структуры, они будут сохраняться все время в силу своей устойчивости. Как будет обсуждаться ниже, такие пространственные распределения концентраций можно интерпретировать как диссипативные структуры.

Для систем с двумя переменными задача еще более сложна. В безразмерных переменных

$$X_{ij} = \frac{C_i(j)}{C_0}, \quad \tau = \frac{t}{t_0}, \quad d_i = t_0 D_i (12) = t_0 \bar{D}_i (21)$$

для системы из двух «ящиков» (фиг. 7.4) получаются четыре уравнения:

$$\begin{aligned}\dot{X}_{11} &= f_1(X_{11}, X_{21}) + d_1(X_{12} - X_{11}), \\ \dot{X}_{12} &= f_1(X_{12}, X_{22}) + d_1(X_{11} - X_{12}), \\ \dot{X}_{21} &= f_2(X_{11}, X_{21}) + d_2(X_{22} - X_{21}), \\ \dot{X}_{22} &= f_2(X_{12}, X_{22}) + d_2(X_{21} - X_{22}).\end{aligned}\quad (7.14)$$

Сразу же ясно, что стационарные состояния гомогенной системы

$$X_1^{(s)}, X_2^{(s)} \text{ с } f_i(X_i^{(s)}, X_2^{(s)}) = 0$$

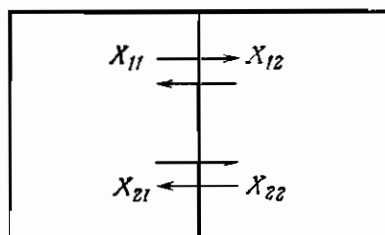
являются и стационарными состояниями системы, состоящей из ячеек, т. е.

$$X_{11}^{(s)} = X_{12}^{(s)} = X_1^{(s)}, \quad X_{21}^{(s)} = X_{22}^{(s)} = X_2^{(s)}. \quad (7.15)$$

Устойчивость гомогенного решения (7.15) для системы, состоящей из ячеек, может отличаться от устой-



Фиг. 7.3. Возможные негомогенные распределения концентраций (пространственные диссипативные структуры).



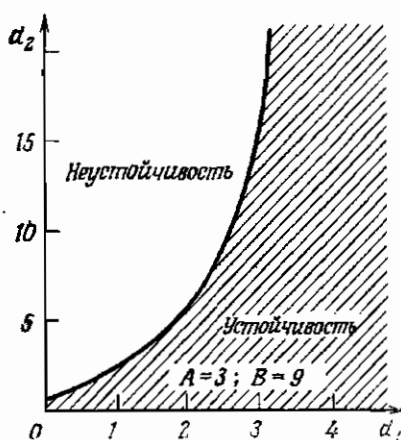
Фиг. 7.4. Двухкомпонентная система с двумя «ящиками».

чивости решения гомогенной системы. Особенно важно то, что система уравнений (7.14) в нелинейном случае может иметь наряду с гомогенными и допол-

нительные негомогенные стационарные решения:

$$X_{11}^{(s)} \neq X_{12}^{(s)}, \quad X_{21}^{(s)} \neq X_{22}^{(s)}. \quad (7.16)$$

Поскольку в случае бесконечно быстрого обмена ($d_1 = \infty$, $d_2 = \infty$) возможны только гомогенные стационарные решения, в плоскости (d_1, d_2) должна обя-



Фиг. 7.5. Устойчивость бруселятора по отношению к флуктуациям обмена (коэффициенты диффузии d_1 и d_2).

зательно существовать кривая раздела (фиг. 7.5). Если значения (d_1, d_2) попадают в область неустойчивости на фиг. 7.5, то появляются дополнительные негомогенные стационарные решения.

Устойчивые негомогенные стационарные решения представляют собой пространственные диссипативные структуры, поскольку соответствующие им параметры превышают критические значения; кроме того, система может перейти в это состояние из равновесного только

в результате кинетического фазового перехода. Поскольку диффузионные токи в таких негомогенных структурах не прекращаются, в системе происходит постоянная диссипация энергии. Тем самым доказано существование пространственных диссипативных структур в системах, состоящих из ячеек. В следующем разделе мы рассмотрим конкретный пример.

Метод ячеек в настоящее время с успехом применяется для моделирования реакций и процессов переноса в биологических системах, главным образом в клетках [29]. Гесс и Чанс [153], например, смоделировали процесс гликолиза в клетке с помощью около 100 нелинейных дифференциальных уравнений. Для полного моделирования клетки требуется по меньшей мере 10^4 дифференциальных уравнений. Метод ячеек применим и для рассмотрения мембранных процессов.

Блюменталь, Шанже и Лефевр [144] показали, что электрически возбуждаемую мембрану можно рассматривать как диссипативную структуру.

7.2. Модель Пригожина — Лефевра — Николиса («брюсселятор»)

Моделью Пригожина — Лефевра — Николиса («брюсселятором») будем называть химическую реагирующую систему, поведение которой во времени в гомогенном случае описывается уравнением (6.60). В разд. 6.4 обсуждались три реализации этой модели:

- возбуждение молекул в открытых системах;
- образование каталитического комплекса;
- четыре сопряженные реакции по Пригожину — Лефевру — Николису.

В соответствии с уравнением (6.60) в уравнение (7.14) нужно подставить следующие функции:

$$\begin{cases} \dot{f}_1 = A - (B + 1) X_{11} + X_{11}^2 X_{21}, \\ \dot{f}_2 = B X_{11} - X_{11}^2 X_{21}. \end{cases} \quad (7.17)$$

Сначала ограничимся рассмотрением системы из двух «ящиков» ($i = 1, 2$). Тогда система уравнений (7.14), (7.17) имеет единственное гомогенное стационарное решение:

$$X_{11}^{(1)} = X_{12}^{(1)} = A, \quad X_{21}^{(1)} = X_{22}^{(1)} = B/A. \quad (7.18)$$

Исследуем устойчивость этих решений по отношению к *обмену частицами* между обоими «ящиками». Запишем возмущения в виде

$$\begin{aligned} X_{11} &= A + x_1, & X_{12} &= A - x_1, \\ X_{21} &= \frac{B}{A} + x_2, & X_{22} &= \frac{B}{A} - x_2. \end{aligned} \quad (7.19)$$

Для малых отклонений в линейном приближении следует

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= (B - 1) x_1 + A^2 x_2 - 2d_1 x_1, \\ \dot{x}_2 &= -B x_1 - A^2 x_2 - 2d_2 x_2, \end{aligned} \quad (7.20)$$

откуда получаем дисперсионное уравнение

$$p^2 + p(A^2 + 1 - B + 2d_1 + 2d_2) + (A^2 + 2A^2d_1 - 2Bd_2 + 2d_2 + 4d_1d_2) = 0. \quad (7.21)$$

В случае когда коэффициенты квадратного уравнения положительны, т. е. когда

$$B < (A^2 + 1 + 2d_1 + 2d_2), \quad (7.22)$$

$$B < \left(A^2 \frac{1 + 2d_1}{2d_2} + 1 + 2d_1 \right), \quad (7.23)$$

оба корня дисперсионного уравнения всегда имеют отрицательную действительную часть, т. е. гомогенное решение устойчиво по отношению к флуктуациям обмена.

С другой стороны, в соответствии с результатами разд. 6.4 устойчивость по отношению к гомогенным флуктуациям (при которых возмущение в обоих «ящиках» направлено в одну сторону) имеет место только при

$$B < (A^2 + 1). \quad (7.24)$$

Поскольку неравенство (7.22) слабее, нежели (7.24), а неравенство (7.23) сильнее, чем (7.24), только при $(1 + 2d_1) < 2d_2$, флуктуации обмена частиц сами играют существенную роль только в том случае, когда

$$\left(d_1 + \frac{1}{2} \right) < d_2. \quad (7.25)$$

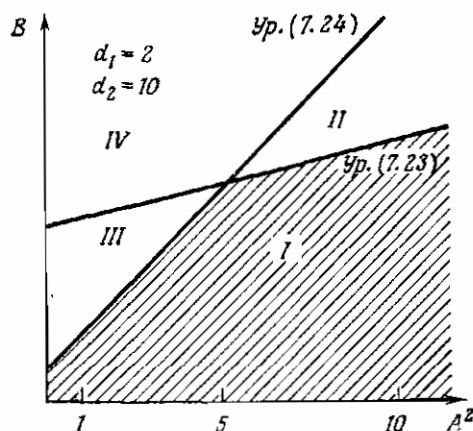
Область устойчивости представлена на фиг. 7.5 в плоскости (d_1, d_2) , а на фиг. 7.6 в плоскости (B, A) . За пределами области устойчивости гомогенного стационарного состояния (7.18) в принципе могут существовать и другие негомогенные стационарные состояния. Эти новые стационарные состояния определяются как нетривиальные решения алгебраических уравнений

$$\begin{aligned} d_1(X_{11} - X_{12}) &= f_1(X_{11}, X_{21}) = -f_1(X_{12}, X_{22}), \\ d_2(X_{21} - X_{22}) &= f_2(X_{11}, X_{21}) = -f_2(X_{12}, X_{22}) \end{aligned} \quad (7.26)$$

с учетом (7.17). Если найдено негомогенное решение

$$X_{11}^{(2)}, X_{12}^{(2)}, X_{21}^{(2)}, X_{22}^{(2)}, \quad (7.27)$$

то, поменяв местами $X_{11}^{(2)}$ и $X_{12}^{(2)}$, а также $X_{21}^{(2)}$ и $X_{22}^{(2)}$, получим третье решение, соответствующее зеркальному отображению состояния системы относительно границы ячеек.



Фиг. 7.6. Области устойчивости брюсселятора.

Область I: устойчивость по отношению к флуктуациям;

Область II: неустойчивость по отношению к флуктуациям обмена;

Область III: неустойчивость по отношению к синхронным флуктуациям;

Область IV: неустойчивость по отношению к обоим типам флуктуаций.

Обсудим теперь результат численного расчета стационарного состояния с параметрами $A=2$, $d_1=1$, $d_2=5$. В силу неравенств (7.23) и (7.24) граница области устойчивости гомогенного состояния лежит при $B=4,2$, так что

$$X_{11}^{(1)} = X_{12}^{(1)} = 2, \quad X_{21}^{(1)} = X_{22}^{(1)} = B/2.$$

В табл. 7.1 приведены результаты численного интегрирования для двух значений B в области неустойчивости. При $B=10$ быстро устанавливаются синхронные релаксационные колебания в обоих «ящи-

Таблица 7.1

Брюсселятор с двумя «ящиками»

$$A = 2; \quad d_1 = 1; \quad d_2 = 5$$

$B=10$					$B=5,24$				
τ	X_{11}	X_{12}	X_{21}	X_{22}	τ	X_{11}	X_{12}	X_{21}	X_{22}
0	2,000	2,000	5,000	5,050	0	2,000	2,000	2,660	2,620
0,2	2,018	2,049	4,994	4,982	0,7	2,054	2,032	2,576	2,583
0,5	2,125	2,282	4,831	4,746	0,9	2,056	2,030	2,566	2,575
1,0	2,446	4,379	3,691	2,745	1,0	2,054	2,026	2,565	2,574
1,5	1,125	4,864	3,637	2,329	2,2	1,988	1,918	2,469	2,674
1,8	0,786	4,702	3,569	2,380	2,6	2,000	1,904	2,663	2,698
2,0	0,709	4,436	3,541	2,486	2,7	2,012	1,905	2,660	2,699
2,2	0,656	4,076	3,586	2,666	3,5	2,154	1,933	2,557	2,636
2,5	0,580	3,418	3,792	3,081	4,1	2,248	1,890	2,471	2,596
3,0	0,412	1,690	4,648	4,538	4,3	2,264	1,851	2,460	2,603
3,5	0,223	0,253	6,117	6,117	4,4	2,271	1,828	2,458	2,611
4,0	0,209	0,209	7,067	7,068	4,5	2,277	1,804	2,458	2,621
6,0	0,233	0,233	10,60	10,60	5,6	2,484	1,524	2,409	2,738
8,0	0,276	—	14,06	—	5,7	2,527	1,509	2,386	2,734
9,9	0,642	—	16,83	—	6,9	2,920	1,335	2,085	2,574
10,0	1,039	—	16,55	—	7,0	2,915	1,319	2,084	2,512
10,1	15,78	—	1,628	—	8,3	2,753	1,170	2,212	2,688
10,5	11,72	—	0,848	—	8,4	2,755	1,167	2,215	2,694
11,0	7,527	—	1,308	—	8,5	2,760	1,165	2,216	2,698
13,0	0,216	—	6,748	—	10,0	2,875	1,186	2,127	2,633
19,0	0,541	—	16,82	—	11,4	2,797	1,162	2,186	2,677
19,3	16,44	—	6,077	—	11,5	2,799	1,162	2,186	2,678
20,0	8,788	—	1,125	—	12,9	2,851	1,177	2,147	2,649

ках». Напротив того, при $B = 5,24$ концентрации сходятся к неомогенному устойчивому решению:

$$X_{11}^{(2)} = 2,82; \quad X_{12}^{(2)} = 1,16; \quad X_{21}^{(2)} = 2,16; \quad X_{22}^{(2)} = 2,66.$$

Перемена «ящиков» местами дает еще одно устойчивое решение:

$$X_{11}^{(3)} = 1,16; \quad X_{12}^{(3)} = 2,82; \quad X_{21}^{(3)} = 2,66; \quad X_{22}^{(3)} = 2,16.$$

Оба этих симметричных друг другу решения схематически представлены на фиг. 7.3. В первом случае

более высокая концентрация устанавливается в левом «ящике», во втором случае — в правом. Какое из этих стационарных состояний возникнет, зависит от того, по какую сторону от неустойчивого состояния лежит начальное значение концентрации. Направление малого отклонения от неустойчивого состояния и здесь определяет дальнейшую эволюцию системы во времени, а также конечное стационарное состояние, как видно из табл. 7.1 (ср. также табл. 7.2).

Таблица 7.2

Возникновение пространственной диссипативной структуры

$$A = 10; \quad B = 90; \quad d_1 = 10; \quad d_2 = 20$$

τ	X_{11}	X_{12}	X_{21}	X_{22}
0	10,00	10,00	9,000	9,050
0,1	10,06	10,18	8,930	8,856
0,2	9,958	10,23	8,994	8,834
0,5	8,101	11,40	10,27	8,247
0,6	4,337	13,36	13,02	7,432
0,7	2,552	16,01	13,58	6,217
1,0	2,726	16,70	13,26	5,916
1,5	2,804	16,91	13,43	5,840
2,0	2,844	17,02	13,24	5,803
3,0	2,874	17,09	13,24	5,774
5,0	2,883	17,11	13,24	5,769
7,0	2,884	17,12	13,24	5,768
10,0	2,884	17,12	13,24	5,768
15,0	2,884	17,12	13,24	5,768
25,0	2,884	17,12	13,24	5,768

Обстоятельно разобранные здесь поведение бруселятора ясно указывает на *возникновение пространственных диссипативных структур*. Под действием термодинамических сил в находящейся далеко от равновесия системе (параметры которой превышают критические значения) самопроизвольно возникают довольно сложные пространственные структуры. Спонтанное возникновение таких структур с *макроскопической неоднородностью концентраций* в случае

термодинамического равновесия было бы чрезвычайно маловероятным, поскольку значительные флуктуации

практически невозможны. В нелинейном же неравновесном состоянии такие структуры возникают более или менее обязательно — во взаимодействии случайности и необходимости [68].

Существование постоянных во времени и пространственно неомогенных структур в нелинейных реагирующих системах, содержащих по крайней мере два по-разному диффундирующих компонента, было впервые доказано Тюрингом [12]. Точный анализ этих явлений был дан в работах ученых брюссельской школы [110, 112, 154]. Пространственно-периодические близкие к стационарным структуры наблюдали на опыте Бюссе [125], Гершкович-Кауфман [141], Бек и Варди [128] при исследовании реакции Жаботинского (см. разд. 2.4, фиг. 2.5). Для изучения пространственных структур особенно удобна система БМФ (бромид — броммалоновая кислота — ферроин). На фиг. 7.7 приведена фотография устойчивых слоев в БМФ-системе, полученная Гершкович-Кауфман [141]. Жаботинский и Заикин [155] при



Фиг. 7.7. Стационарные периодические структуры. (По Гершкович-Кауфман [141].)

определенных условиях наблюдали в БМФ-системе распространяющиеся *самовозбуждающиеся волны*. Скорость распространения волн составляла около 10^{-2} см/с. Распространение самовозбуждающихся

волн играет важную роль при теоретическом изучении нервной проводимости [156] и распространения пламени [115]. Кроме того, Жаботинский и Заикин наблюдали в БМФ-системах появление активных центров. Для теоретического анализа этих явлений необходимо перейти к рассмотрению непрерывных систем.

7.3. Непрерывные системы с диффузией

Метод ячеек дает реалистические результаты лишь для некоторых систем. В общем случае концентрации $C_i(x, t)$ следует рассматривать как непрерывные функции координат и времени, т. е. как функции поля. При этом локальная концентрация определяется как число молей dn_i в малом элементе объема dt

$$dn_i = C_i(x, t) dt.$$

Локальные концентрации удовлетворяют уравнениям поля, содержащим члены, описывающие потоки и диффузию [115, 157]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_i(x, t) + u \cdot \text{grad } C_i(x, t) - D_i \Delta C_i(x, t) = \\ = F_i(C_1, \dots, C_f); \end{aligned} \quad (7.28)$$

здесь u — гидродинамическая скорость, D_i — коэффициент диффузии для i -го вещества, F_i — член, описывающий химическое производство вещества в соответствии с уравнением (6.1). Скорость потока u в общем случае получается путем решения гидродинамических уравнений (5.7), (5.8).

В дальнейшем будем считать, что в рассматриваемой нами системе отсутствуют гидродинамические потоки, т. е. $u \equiv 0$. Тогда для химически реагирующей системы с f компонентами получаем замкнутую систему f уравнений поля ($i = 1, 2, \dots, f$):

$$\frac{\partial}{\partial t} C_i(x, t) = F_i(C_1, \dots, C_f) + D_i \Delta C_i(x, t). \quad (7.29)$$

Скорость производства F_i компонента i будем считать наперед заданной нелинейной функцией, а коэффициент диффузии D_i — константой; последнее

предположение справедливо только для «идеальной» системы — иначе говоря, лишь в том случае, когда можно пренебречь взаимодействием компонентов между собой. Систему дифференциальных уравнений в частных производных (7.29) нужно решать для конкретных начальных концентраций $C_i(r, t_0)$ в момент t_0 и для заданных краевых условий. Краевые условия могут быть различными в зависимости от того, какие физические условия существуют на границе системы. На границе, непроницаемой для диффундирующих частиц, нормальная компонента диффузионного тока обращается в нуль:

$$n \cdot \text{grad } C_i(r, t) = 0 \quad (7.30)$$

при $t \geq t_0$ и для всех r в рассматриваемой граничной области (n — вектор, нормальный границе). Напомним, что диффузионный ток в соответствии с законом Фика описывается следующим выражением:

$$J_i = -D_i \text{grad } C_i(r, t). \quad (7.31)$$

При некоторых условиях в граничной области может существовать поток плотностью $J_i^R(r, t)$ в направлении, перпендикулярном границе; иначе говоря, граничное условие может иметь вид

$$n \cdot \text{grad } C_i(r, t) = -\frac{1}{D_i} J_i^R(r, t) \quad (7.32)$$

при $t \geq t_0$ и для всех r в рассматриваемой области. В этом случае принято говорить о граничных условиях Неймана. Граничное условие (7.32) относится к области, через которую частицы проникают в систему извне или диффундируют наружу. Поскольку нас интересуют прежде всего открытые системы, мы должны учитывать возможность такого обмена веществом со средой. С помощью управляемого подвода или отвода вещества i можно поддерживать в граничной области некоторую постоянную концентрацию $C_i^R(r, t)$; тогда граничное условие примет вид

$$C_i(r, t) = C_i^R(r, t) \quad (7.33)$$

для $t \geq t_0$ и всех $\mathbf{r}$ в рассматриваемой граничной области, причем концентрация C_i^R задана. В этом случае принято говорить о граничных условиях Дирихле.

Предельный случай представляет собой бесконечно быстрый отвод i -го компонента из граничной области. Тогда

$$C_i(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (7.34)$$

при $t \geq t_0$ на рассматриваемом участке границы.

Поскольку граничные условия могут иметь различный вид для разных компонентов $i = 1, \dots, f$, в целом возможно большое разнообразие граничных условий.

Особо следует отметить, что между концентрациями C_i в открытой системе с диффузией вовсе не должно соблюдаться стехиометрическое соответствие, поэтому решение уравнений в частных производных приходится искать для самого общего случая. Памятуя о нашей главной задаче, мы прежде всего интересуемся состоянием текущего равновесия — стационарными решениями задачи и характером их устойчивости. Если концентрация

$$C_i^{(s)}(\mathbf{r}) \quad (7.35)$$

отвечает стационарному, т. е. не зависящему от времени решению, то в соответствии с результатами разд. 3.4 поле устойчиво только тогда, когда произвольные отклонения

$$c_i(\mathbf{r}, t) = C_i(\mathbf{r}, t) - C_i^{(s)}(\mathbf{r}) \quad (7.36)$$

затухают с течением времени, другими словами, когда для абсолютной величины выполняется условие

$$|c_i(\mathbf{r}, t)| \rightarrow 0 \quad \text{при} \quad t \rightarrow \infty. \quad (7.37)$$

Устойчивость целесообразно исследовать *методом нормальных мод*, изложенным в разд. 3.4.

В линейном приближении для отклонений от стационарного состояния получается система уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c_i(x, t) &= \sum_{j=1}^I a_{ij} c_j(x, t) + D_i \Delta c_i(x, t), \\ a_{ij} &= [\partial F_i / \partial C_j]_{C_k = C_k^{(s)}}. \end{aligned} \quad (7.38)$$

Будем исследовать устойчивость по отношению к периодическому в пространстве возмущению (нормальной моде) с длиной волны λ . Сделаем подстановку:

$$\begin{aligned} c_i(x, t) &= A_i \exp[i\mathbf{f} \cdot \mathbf{r} + pt], \\ |\mathbf{f}| &= 2\pi/\lambda. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Подставляя (7.39) в уравнение (7.38), получаем линейную систему уравнений:

$$\sum_{j=1}^I [a_{ij} - D_i \mathbf{f}^2 \delta_{ij} - p \delta_{ij}] c_j = 0. \quad (7.40)$$

Показатель экспоненты p получается из характеристического уравнения

$$\text{Det}(a_{ij} - D_i \mathbf{f}^2 \delta_{ij} - p \delta_{ij}) = 0. \quad (7.41)$$

Если ввести матрицу

$$\bar{a}_{ij}(\mathbf{f}) = a_{ij} - D_i \mathbf{f}^2 \delta_{ij}, \quad (7.42)$$

то характеристическое уравнение можно формально представить в виде, эквивалентном гомогенному случаю [158]:

$$\text{Det}(\bar{a}_{ij}(\mathbf{f}) - p \delta_{ij}) = 0. \quad (7.43)$$

Множество f решений $p_m(\mathbf{f})$ этого уравнения порядка f определяет устойчивость. Стационарное состояние системы асимптотически стабильно, если

$$\text{Re } p_m(\mathbf{f}) < 0 \quad (7.44)$$

для $m = 1, 2, \dots, f$ и для всех значений $\mathbf{f}$. В предельном случае $\mathbf{f} = 0$ устойчивость системы по отношению к гомогенным флуктуациям (7.44) сохраняется, по-

сколько при $\mathfrak{f} = 0$ характеристическое уравнение (7.41) в точности переходит в уравнение соответствующей гомогенной реакции. Как видно из соотношений (7.42), (7.43), устойчивость негомогенной системы по отношению к возмущению типа (7.39) формально соответствует устойчивости по отношению к гомогенным возмущениям воображаемой гомогенной системы, описываемой кинетическим уравнением

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = F_i(C_1, \dots, C_f) - D_i \mathfrak{f}^2 C_i. \quad (7.45)$$

Исследуем теперь строгость условия устойчивости (7.44) по сравнению с условием для гомогенных возмущений:

$$\operatorname{Re} p_m(0) < 0. \quad (7.46)$$

Для системы с одной степенью свободы ($f = 1$) справедливо

$$p = a_{11} - D_1 \mathfrak{f}^2. \quad (7.47)$$

В силу того, что $p(\mathfrak{f}) \leq p(0)$, условие устойчивости

$$p(\mathfrak{f}) \leq p(0) < 0$$

тождественно совпадает с условием для гомогенного случая, т. е. дополнительная степень свободы — диффузия — в однокомпонентной системе не приводит к появлению новых нестабильностей. Этот вывод согласуется с соответствующим результатом, полученным для однокомпонентной системы, состоящей из ячеек (ср. разд. 7.1). Такой же результат справедлив и в случае одинаковых коэффициентов диффузии.

Из вида характеристического уравнения (7.41) можно заключить, что

$$p_m(0) = p_m(\mathfrak{f}) + D\mathfrak{f}^2, \quad (7.48)$$

поскольку величина $p_m(\mathfrak{f}) + D\mathfrak{f}^2$ удовлетворяет такому же характеристическому уравнению, как и $p_m(0)$. Используя выражение (7.48), получаем условие устойчивости

$$\operatorname{Re} p_m(\mathfrak{f}) \leq \operatorname{Re} p_m(0) < 0, \quad (7.49)$$

т. е. моды с $\mathfrak{k} \neq 0$ всегда устойчивее, чем основная мода $\mathfrak{k} = 0$, и, следовательно, и в этом случае диффузия не приводит к дополнительным неустойчивостям. В случае различных коэффициентов диффузии моды с $\mathfrak{k} \neq 0$ при определенных условиях могут оказаться менее устойчивыми, чем мода $\mathfrak{k} = 0$. Для примера рассмотрим случай двух степеней свободы. В этом случае характеристическое уравнение имеет вид

$$p^2 - [\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) + \bar{a}_{22}(\mathfrak{k})] p + [\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) \bar{a}_{22}(\mathfrak{k}) - a_{12}a_{21}] = 0. \quad (7.50)$$

По критерию Гурвица (ср. разд. 3.3) устойчивость имеет место, если выполнены условия [158]

$$\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) \bar{a}_{22}(\mathfrak{k}) < 0, \quad (7.51)$$

$$\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) \bar{a}_{22}(\mathfrak{k}) > a_{12}a_{21}. \quad (7.52)$$

Из равенства (7.42) следует, что

$$\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) + \bar{a}_{22}(\mathfrak{k}) \leq \bar{a}_{11}(0) + \bar{a}_{22}(0),$$

т. е. если мода $\mathfrak{k} = 0$ удовлетворяет неравенству (7.51), то моды с $\mathfrak{k} \neq 0$ заведомо ему удовлетворяют. Обратимся теперь к неравенству (7.52). Подставляя его в уравнение (7.42), получаем

$$\bar{a}_{11}(\mathfrak{k}) \bar{a}_{22}(\mathfrak{k}) = a_{11}a_{22} + [D_1D_2k^4 - (D_1a_{22} + D_2a_{11})k^2]. \quad (7.53)$$

Знак дополнительного члена, заключенного в квадратные скобки в уравнении (7.53), может быть как положительным, так и отрицательным. Тем самым доказано, что неравенство (7.52) в определенных случаях может быть строже, чем соответствующее неравенство для $\mathfrak{k} = 0$. При $\mathfrak{k} \neq 0$ существуют, следовательно, дополнительные неустойчивости, которые называются *диффузионными неустойчивостями*. Область диффузионных неустойчивостей определяется неравенствами

$$a_{11} + a_{22} < 0, \quad (7.54)$$

$$a_{11}a_{22} > a_{12}a_{21}, \quad (7.55)$$

$$a_{11}a_{22} + [D_1D_2k^4 - (D_1a_{22} + D_2a_{11})k^2] < a_{12}a_{21}. \quad (7.56)$$

Чтобы два последних неравенства не противоречили одно другому, должно выполняться следующее необ-

ходимое условие существования диффузионных неустойчивостей:

$$\begin{aligned} (D_1 a_{22} + D_2 a_{11}) &> D_1 D_2 k^2 > 0, \\ \left(\frac{a_{11}}{D_1} + \frac{a_{22}}{D_2} \right) &> k^2 > 0. \end{aligned} \quad (7.57)$$

Другое необходимое условие существования диффузионных неустойчивостей в соответствии с (7.54) и (7.57) имеет вид

$$\text{sign } a_{11} \neq \text{sign } a_{22}, \quad D_1 \neq D_2. \quad (7.58)$$

Для «брюсселятора» в гомогенном стационарном случае $X_1^{(1)} = A$; $X_2^{(1)} = B/A$ коэффициенты имеют следующие значения:

$$a_{22} = -A^2, \quad a_{11} = (B - 1).$$

Соответственно в этой модели можно ожидать появления неустойчивостей при $B > 1$.

В безразмерных переменных уравнения в частных производных для брюсселятора, колеблющегося только в направлении оси z , имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= A - (B + 1) X_1 + X_1^2 X_2 + d_1 X_1''(\xi, \tau), \\ \dot{X}_2 &= B X_1 - X_1^2 X_2 + d_2 X_2''(\xi, \tau), \end{aligned} \quad (7.59)$$

где $\xi = z/l$ — безразмерная координата (l — линейный размер системы в направлении z), а

$$d_i = t_0 D_i / l^2.$$

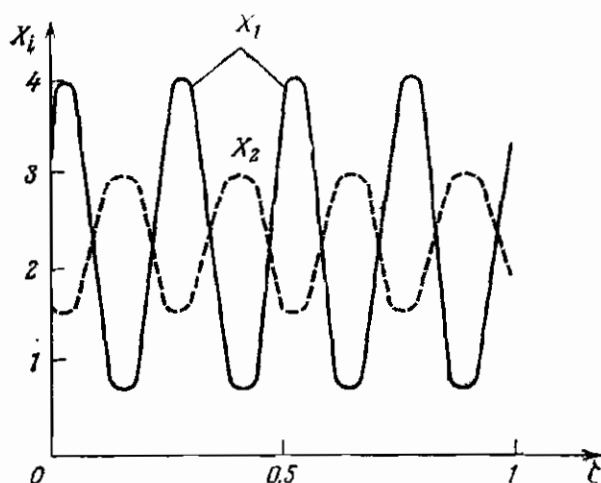
Численное решение на ЭВМ производится обычно методом разностных схем, что в принципе соответствует разбиению системы на ячейки. Система уравнений (7.59) заменяется системой

$$\begin{aligned} \frac{\Delta X_{1i}}{\Delta \tau} &= f_1(X_{1i}, X_{2i}) + \frac{d_1}{(\Delta \xi)^2} (X_{1i-1} - 2X_{1i} + X_{1i+1}), \\ \frac{\Delta X_{2i}}{\Delta \tau} &= f_2(X_{1i}, X_{2i}) + \frac{d_2}{(\Delta \xi)^2} (X_{2i-1} - 2X_{2i} + X_{2i+1}). \end{aligned} \quad (7.60)$$

В качестве примера численного решения на фиг. 7.8 приведен результат, полученный Лефевром [159] для значений

$$A = 2; \quad B = 5,24; \quad d_1 = 0,0016; \quad d_2 = 0,008 \quad (7.61)$$

при фиксированных граничных условиях. Поскольку значения параметров (7.61) соответствуют неустойчи-



Фиг. 7.8. Пространственные диссипативные структуры брюсселятора. (По Лефевру [159].)

вости гомогенного решения $X_1^{(1)} = 2$; $X_2^{(1)} = 2,62$, система не остается в гомогенном состоянии. Как показывают вычисления Лефевра, через короткое время спонтанно возникают пространственные диссипативные структуры, имеющие вид *периодических слоев*. Экспериментальным подтверждением этому служит спонтанное появление цветных слоев в БМФ-системе. Диссипативные структуры в модели Пригожина — Лефевра зависят в известной мере от начальных отклонений от гомогенного состояния. Отсюда вытекает эффект «запоминания» и, как следствие его, возможность химического хранения информации [110]. Если учесть возможность диффузии компонента A , описываемой уравнением

$$\dot{A} = -A + d_A A''(\zeta, \tau), \quad (7.62)$$

то можно получить новые классы диссипативных структур [110]. При некоторых значениях параметров возникают отчетливо *локализованные стационарные периодические структуры*, образующие «островки» в реакционном объеме. При иных условиях расчет предсказывает появление *волнообразных пространственно-временных диссипативных структур*, которые быстро распространяются и отражаются от стенок (химические сигналы). Эти явления мы рассмотрим в следующем разделе.

7.4. Химические фронты и волны

Явление распространения фронта реакции играет важную роль в природе и во многих процессах, с которыми приходится иметь дело на практике. В качестве примеров можно назвать распространение пламени в горючей среде, или детонацию, передачу раздражения в нервной системе, распространение эпидемий среди населения и т. п. Важнейшим химическим примером является, без сомнения, распространение пламени. Поскольку этим вопросам посвящена обширная литература (см. [115]), мы не станем здесь подробно останавливаться на них. Распространение фронтов реакции в БМФ-системе наблюдали Жаботинский и Заикин [155], а также Уинфри [160]. При 14°C в растворе 0,16 М броммалоновой кислоты, 0,23 М NaBrO_3 , 0,36 М серной кислоты, и 0,003 М ферроина фронт реакции можно «проявить» с помощью стеклянной палочки, смоченной раствором азотнокислого серебра или с помощью нагретой проволоки.

Скорость распространения импульса составляет около 0,01 см/с. Реже встречается распространение периодических волн в реагирующих системах, однако и здесь имеется несколько примеров. Хорошо известно, например, распространение волн возбуждения в сердечной мышце и головном мозге живых существ. Жаботинский, Заикин, Уинфри и другие исследователи [22, 160] наблюдали распространение периодических волн в БМФ-системах. Было установлено, что источником химических волн обычно служат неодно-



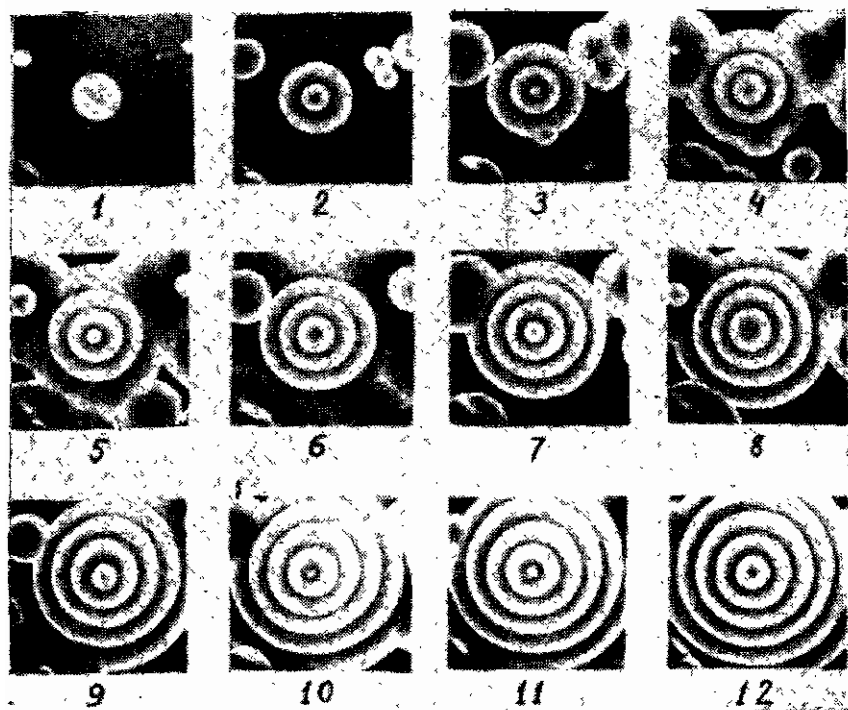
Фиг. 7.9. Распространение кольцевых и спиральных волн в БМФ-системах. (По Уинфри [160].)

родности раствора — например, локальные повышения концентрации кислоты или загрязнения. Особое явление представляют спиральные волны, возникающие, когда распространению волнового фронта мешают механические препятствия или неоднородности (фиг. 7.9).

Кроме того, экспериментально наблюдались и волны с совершенно иным механизмом возникновения. Источники этих волн называются «ведущими центрами»; они появляются в гомогенной среде в результате локальных флуктуаций концентрации. Среднее число «ведущих центров» в единице реакционного объема, а также средняя частота колебаний центра зависят от концентрации реагента, однако же практически не зависят от вида и количества загрязнений. На фиг. 7.9 и фиг. 7.10 показаны результаты экспериментов Уинфри, Жаботинского и Заикина с растворами БМФ при 20°C. На фиг. 7.9 видны кольцевые

и спиральные волны. На фиг. 7.10 показано возникновение «ведущих центров». Интервалы между снимками составляли 30 с, раствор имел следующий состав: 0,16 М БМК, 0,23 М $[\text{NaBrO}_3]$, 0,003 М ферроина, 0,27 М серной кислоты.

Кинетика реакции Белоусова — Жаботинского пока что окончательно не выяснена. Ясно только, что существенное значение имеет многоступенчатость этой реакции. Теоретические модели этой реакции построили Фильд и Нойес, а также Жаботинский [100], Заикин и Кавчинский. Последним авторам удалось с помощью своей модели объяснить появление «ведущих центров» и другие явления. Все новые теоретические модели имеют общую черту, заключающуюся



Фиг. 7.10. Ведущий центр. (По Жаботинскому и Заикину [155].) Период колебаний 55 с; длина волны 0,35 см; скорость распространения 0,01 см/с.

в том, что в них реакция описывается тремя основными переменными.

Изложим теперь основные положения теории распространения плоских, цилиндрических и сферических волновых фронтов. Рассмотрим однокомпонентную систему с диффузией, описываемую полемым уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} C(r, t) = F(C) + D \Delta C(r, t). \quad (7.63)$$

Переходя к безразмерным переменным

$$X = C/C_0, \quad \tau = t/t_0, \quad \xi = r [Dt_0]^{-1/2},$$

получаем уравнение для плоских ($v = 1$), цилиндрических ($v = 2$) и сферических ($v = 3$) волн

$$\frac{\partial}{\partial \tau} X(\xi, \tau) = f(X) + \frac{(v-1)}{\xi} \frac{\partial X}{\partial \xi} + \frac{\partial^2 X}{\partial \xi^2}. \quad (7.64)$$

Предположим, что наша система в однородном предельном случае ($\partial X / \partial \xi = 0$) имеет два устойчивых стационарных решения $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ и одно неустойчивое решение $X^{(3)}$. Рассмотрим, например, обсуждавшиеся в разд. 6.5 и 7.1 бистабильные реакции Шлёгеля. Теперь станем искать решения, которые «с левой стороны» ($\xi_2 = -\infty$ при $v = 1$ и $\xi_2 = 0$ при $v = 2$ и 3) соответствуют большей стационарной концентрации $X^{(2)}$, а «справа» ($\xi_1 = +\infty$) — меньшей стационарной концентрации $X^{(1)}$. Эта задача аналогично рассмотренному в разд. 7.1 неомогенному распределению в двух соединенных между собой «ящиках». Между состояниями $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ в непрерывном варианте задачи возникнет более или менее протяженная переходная область, представляющая собой волновой фронт. Точное положение фронта R мы определим как значение ξ , при котором концентрация соответствует среднему (неустойчивому) стационарному значению $X^{(3)}$:

$$X(R, \tau) = X^{(3)}, \quad (7.65)$$

а скорость распространения фронта $\dot{R}$ получается дифференцированием уравнения (7.65)

$$\frac{\partial}{\partial R} X(R, \tau) \dot{R} + \frac{\partial}{\partial \tau} X(R, \tau) = 0. \quad (7.66)$$

Умножая уравнение (7.64) на $\partial X/\partial \xi$ и интегрируя затем от ξ_2 до ξ_1 , получим интеграл типа интеграла энергии

$$\int_{\xi_2}^{\infty} \left(\frac{\partial X}{\partial \tau} \right) \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right) d\xi = \int_{X^{(2)}}^{X^{(1)}} f(X) dX + (v-1) \int_{\xi_2}^{\infty} \frac{1}{\xi} \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)^2 d\xi, \quad (7.67)$$

или в иной записи

$$\int_{\xi_2}^{\infty} \left[-\frac{\partial X/\partial \tau}{\partial X/\partial \xi} + \frac{(v-1)}{\xi} \right] \left(\frac{\partial X}{\partial \xi} \right)^2 d\xi = \int_1^2 f(X) dX. \quad (7.68)$$

Если учесть, что в области резкого падения функции производная $(\partial X/\partial \xi)$ имеет резко выраженный максимум вблизи $\xi = R$, то можно записать приближенно

$$\left[-\frac{\partial X/\partial \tau}{\partial X/\partial R} + \frac{v-1}{R} \right] \int_{\xi_2}^{\infty} \left(\frac{dX}{d\xi} \right)^2 d\xi = \int_1^2 f(X) dX. \quad (7.69)$$

Используя уравнение (7.66) и вводя обозначение

$$u = \frac{\int_1^2 f(X) dX}{\int_{\xi_2}^{\infty} (\partial X/\partial \xi)^2 d\xi}, \quad (7.70)$$

получаем, наконец, уравнение движения волнового фронта [68]

$$\dot{R} = u - \frac{v-1}{R}. \quad (7.71)$$

Естественно, это уравнение справедливо только тогда, когда значение R велико по сравнению с шириной переходной области.

В случае плоского фронта ($v=1$) величина u представляет собой скорость его распространения. Фронт неподвижен (обе фазы $X^{(1)}$ и $X^{(2)}$ существуют

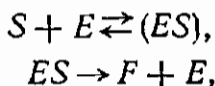
одновременно), когда $u = 0$, иначе говоря,

$$\int_1^2 f(X) dX = 0. \quad (7.72)$$

Это означает, что сосуществование двух фаз с плоской поверхностью раздела возможно лишь в том случае, когда площадь, ограниченная кривой $f(X)$ и осью X в интервале между точками $X^{(1)}$ и $X^{(3)}$, и соответствующая площадь в интервале между $X^{(3)}$ и $X^{(2)}$ имеют одинаковую величину и, таким образом, взаимно компенсируются. Это условие очень напоминает правило Максвелла, относящееся к возможности сосуществования в пространстве жидкой и газообразной фаз.

Если интеграл (7.72) отличен от нуля, то $u \neq 0$, т. е. плоский фронт между двумя фазами начинает двигаться и объем одной из фаз соответственно растёт [113].

Применим полученные формулы к ферментативным реакциям, уже рассмотренным в разд. 6.1. Кинетика ферментативных реакций типа



вообще говоря, очень сложна. Хорошо известно, однако, что при фиксированном количестве фермента скорость реакции зависит главным образом от концентрации субстрата, которую мы обозначаем буквой S . Для некоторых конкретных типов ферментативных реакций, а именно для так называемых заторможенных реакций, хорошим приближением является следующая формула:

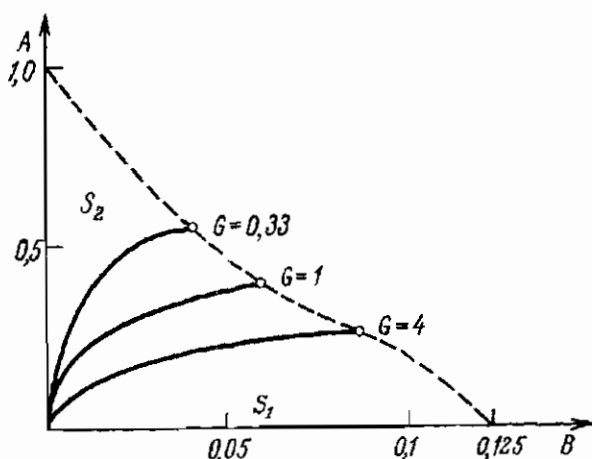
$$\varphi(S) = A - BS - \frac{S}{1 + S + GS^2}, \quad (7.73)$$

где A , B и G — константы, причем A характеризует приток субстрата, B — скорость распада субстрата, а G — степень заторможенности реакции. Остальные постоянные коэффициенты путем надлежащего выбора единиц измерения S можно сделать равными еди-

нице. Рассмотрим задачу о возникновении плоского фронта в системе. Имеем уравнение

$$\dot{S}(\xi, \tau) = \varphi(S) + \frac{\partial^2 S}{\partial \xi^2}. \quad (7.74)$$

Легко показать, что уравнение $\varphi(S) = 0$ при определенных значениях параметров имеет три корня, S_1 ,



Фиг. 7.11. Кривые сосуществования ферментативных реакций, которые соответствуют покоящемуся волновому фронту, для различных значений G .

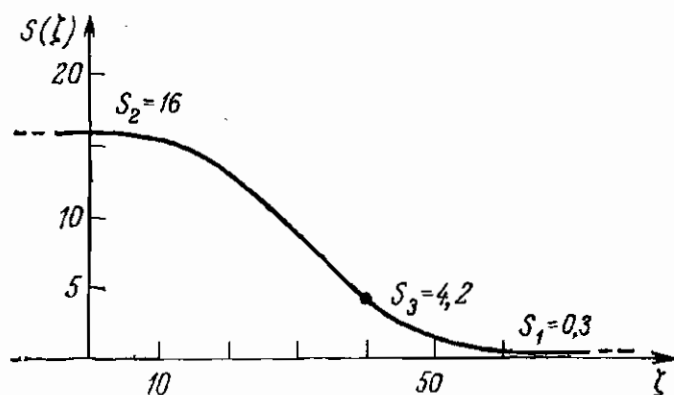
Пунктирная кривая связывает критические точки.

S_2 и S_3 , причем S_1 и S_2 соответствуют устойчивым стационарным концентрациям субстрата. Условие сосуществования в реакционном объеме двух фаз субстрата имеет, следовательно, вид [101]

$$\int_{S_1}^{S_2} \varphi(S) dS = 0. \quad (7.75)$$

Это уравнение задает поверхность в пространстве параметров A , B , G . На фиг. 7.11 представлены проекции этой поверхности на плоскость (A, B) . При фиксированном значении G , скажем, при $G = 1$, получается кривая, заканчивающаяся в критической точке. Две фазы, S_1 и S_2 , могут сосуществовать, т. е. волновой фронт может покоиться, только в том случае,

когда значения параметров лежат на этой кривой. На фиг. 7.12 приведены результаты интегрирования (7.74) для значений параметров, соответствующих сосуществованию фаз. Это решение имеет признаки стационарного волнового фронта. Глубокая аналогия между сосуществованием концентрационных фаз и сосуществованием термодинамических фаз указывает, как уже отмечалось в разд. 6.5, на большое сходство между



Фиг. 7.12. Распределение концентраций при неподвижном фронте между фазами S_2 и S_1 для ферментативной реакции с параметрами $A = 0,22$; $B = 0,01$; $G = 1$.

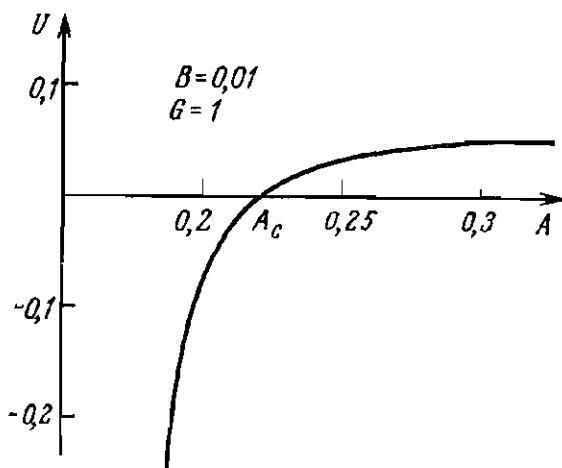
кинетическими фазовыми переходами в бистабильных системах и термодинамическими фазовыми переходами первого рода. На фиг. 7.13 изображена скорость волнового фронта как функция параметра A при фиксированных значениях B и G , рассчитанная по формуле (7.70). В зависимости от величины A волновой фронт движется либо вправо ($u > 0$), либо влево ($u < 0$), либо неподвижен при критическом значении A_c .

Рассмотрим теперь случай сферически-симметричной границы раздела фаз. Обращаясь к уравнению (7.71), для каждого значения u можно найти равновесный радиус

$$R_k = \frac{u}{(v-1)}, \quad (7.76)$$

соответствующий при $v = 3$ стационарной капле или же при $v = 2$ стационарному «столбику» ($\dot{R} = 0$ при $R = R_k$). Однако стационарные капли неустойчивы,

поскольку $\dot{R} < 0$ при $R < R_k$, т. е. радиус уменьшается, и, наоборот, $\dot{R} > 0$ при $R > R_k$, т. е. радиус увеличивается. Капли, имеющие радиус R_k , называются критическими. Если в системе с концентрациями $X^{(1)}$ возникнет «докритическая» капля ($R < R_k$), внутри которой существует концентрация $X^{(2)}$, то эта капля исчезает, и, соответственно, исчезает фаза $X^{(2)}$. «Сверх-



Фиг. 7.13. Скорость фронта реакции (ферментативная реакция) как функция притока субстрата A .

критическая» капля ($R > R_k$) растет в соответствии с уравнением (7.71), и фаза $X^{(2)}$ занимает в конце концов весь объем системы. «Сверхкритические» капли носят также название зародышей. В бистабильной системе переход из устойчивой фазы $X^{(1)}$ в устойчивую фазу $X^{(2)}$ может осуществляться лишь тогда, когда в результате флуктуаций или под влиянием внешнего воздействия в системе появятся «сверхкритические» зародыши. Эта ситуация во многом аналогична появлению капель жидкости в насыщенном паре. И здесь возникновение «сверхкритических» зародышей является предпосылкой к макроскопической конденсации, т. е. к переходу системы в жидкую фазу. Классическая задача возникновения зародышей имеет большое теоретическое и прикладное значение и явилась предметом многочисленных исследований [161].

Рассматриваемое здесь образование зародышей в бистабильных реагирующих системах имеет много общего с классической теорией образования зародышей в газах и жидкостях. Возможно, аналогичный процесс играет важную роль в биологии — например, при злокачественном росте чужеродных клеток в организме.

Спонтанное возникновение сверхкритических капель с $R > R_k$ в результате случайных флуктуаций концентрации весьма маловероятно и поэтому встречается крайне редко. Теоретическое описание этих явлений может быть сделано с использованием теории редких событий [162]. Как правило, гораздо большее значение для образования зародышей имеют внешние воздействия и имеющиеся в системе инородные примеси.

НЕЛИНЕЙНАЯ ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ И КРИТЕРИИ ЭВОЛЮЦИИ

8.1. Производство энтропии в гомогенных системах

В гл. 4 и 6 мы доказали на многочисленных примерах, что в нелинейных открытых системах возможно спонтанное образование пространственных и временных структур. Теперь возникает вопрос: подчиняются ли процессы структурообразования общим физическим принципам, подобным второму началу термодинамики, или же эти процессы носят особый характер. Фундаментальные исследования Пригожина и Гленсдорфа [23, 169] доказали существование вариационных принципов для стационарных нелинейных процессов. В рамках настоящего введения мы можем изложить лишь важнейшие положения теории Пригожина и Гленсдорфа. (Читатель, которого интересуют подробности, может обратиться к посвященной именно этим вопросам монографии Пригожина и Гленсдорфа [23].) *Главная физическая величина, исследуемая новой теорией, — это производство энтропии, которое играет в необратимых процессах столь же важную роль, как энтропия в равновесных системах. К этой величине относятся вышеупомянутые общие физические принципы, которые также называются критериями эволюции. Термин «эволюция» используется здесь, как у Пригожина и Гленсдорфа, в узком смысле «физической эволюции», т. е. относится к направленному развитию физических систем.*

Определим производство энтропии в системе как

$$P = \frac{d_i S}{dt}. \quad (8.1)$$

Наряду с этим часто пользуются еще так называемой функцией диссипации

$$\Psi = TP = T \frac{d_i S}{dt}. \quad (8.2)$$

В силу второго начала термодинамики обе эти величины положительно определены

$$P \geq 0, \quad \Psi \geq 0. \quad (8.3)$$

Фундаментальную роль производства энтропии для протекания произвольных макроскопических процессов впервые отчетливо выявили Эккарт и Мейкснер, которые вместе с Онсагером, Пригожиным и Де Гроотом являются пионерами термодинамики необратимых процессов [38, 123, 163—165]. Мейкснер, перефразируя слова Эмдена, писал [166]:

«В огромной фабрике природных процессов производство энтропии играет роль директора, поскольку именно оно задает характер всего производства и его развитие; закону сохранения энергии отведена роль бухгалтера, устанавливающего баланс между дебетом и кредитом».

Рассмотрим сейчас частный случай — замкнутую систему. Поскольку $d_e S = 0$, имеет место неравенство

$$dS = d_i S \geq 0 \quad (\text{условие эволюции}). \quad (8.4)$$

Энтропия как функция некоторого физического параметра системы a_k будет изменяться до тех пор, пока не достигнет энтропии равновесного состояния при значении параметра $a_k^{(0)}$, для которого

$$S = \max, \quad dS = 0 \quad (\text{условие равновесия}). \quad (8.5)$$

Равновесное состояние соответствует максимуму энтропии. Идеализированный пример приведен на фиг. 8.1. Мы видим, что энтропия по крайней мере вблизи равновесного состояния представляет собой «выпуклую» функцию параметра. В равновесном состоянии производство энтропии

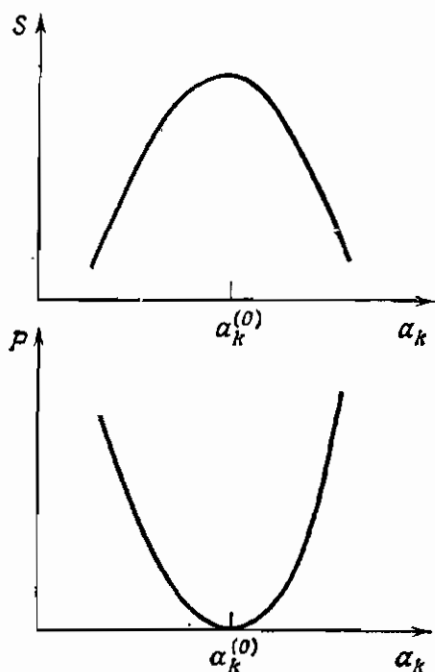
$$P = \frac{d_i S}{dt} = \frac{dS}{dt} \geq 0 \quad (8.6)$$

равно нулю, а вне равновесного состояния всегда положительно. Неотрицательная функция, имеющая нуль в равновесной точке, должна иметь в этой точке минимум, а в окрестности этой точки быть «вогнутой» (см. фиг. 8.1). Так мы приходим к важному выводу, что для процесса эволюции в замкнутой системе должно выполняться неравенство

$$dP \leq 0, \quad (8.7)$$

причем знак равенства относится к равновесному состоянию. Закрытая система эволюционирует до тех пор, пока производство энтропии не станет равным нулю.

Рассмотрим теперь особенно важный случай, предположив, что в системе достигнуто механическое, тепловое, а также диффузионное равновесие. Производство энтропии в такой системе не может быть обусловлено ни потоками, ни теплопроводностью или диффузией, а связано только с химическими реакциями, протекающими в системе. На основании уравнения Гиббса (2.10) и неравенства (8.4) можно записать



Фиг. 8.1. Энтропия и производство энтропии в окрестности точки термодинамического равновесия.

$$dS = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{\tau} \mu_k dn_k \geq 0, \quad (8.8)$$

$$P = \frac{dS}{dt} = - \frac{1}{T} \sum_{k=1}^{\tau} \mu_k \frac{dn_k}{dt} \geq 0.$$

Поскольку приток частиц извне отсутствует, $dn_k = d_i n_k$; с учетом уравнения (2.31) имеем

$$P = -\frac{1}{T} \sum_{r=1}^R \frac{d\xi_r}{dt} \left(\sum_{k=1}^{\tau} \nu_{kr} \mu_k \right) \geq 0. \quad (8.9)$$

Если определить сродство r -й реакции как

$$\mathcal{A}_r = - \sum_{k=1}^{\tau} \nu_{kr} \mu_k, \quad (8.10)$$

то получим основное неравенство для химических реакций:

$$P = \frac{1}{T} \sum_{r=1}^R \mathcal{A}_r \frac{d\xi_r}{dt} \geq 0. \quad (8.11)$$

Вводя обозначения

$$J_r = \frac{d\xi_r}{V dt}, \quad X_r = \frac{\mathcal{A}_r}{T}, \quad (8.12)$$

которые подчеркивают смысл этих величин как термодинамических потоков и сил, получаем выражение

$$P = V \sum_{r=1}^R J_r X_r \geq 0. \quad (8.13)$$

Для *закрытых систем* условия эволюции и равновесия можно сформулировать аналогично уравнениям (8.4), (8.5) [33, 167]. Так, для изменений при заданных температуре и объеме, заданных температуре и давлении, а также для изменений при заданной энтропии и заданном давлении имеют место неравенства

$$dF \leq 0, \text{ или } dG \leq 0, \text{ или } dH \leq 0. \quad (8.14)$$

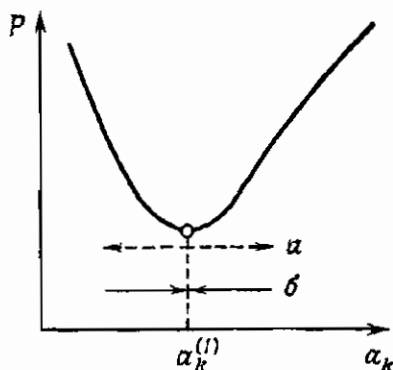
Отсюда следует, что свободная энергия, потенциал Гиббса и энтальпия имеют при равновесии минимум и должны в окрестности равновесия быть «вогнутыми» функциями параметра. Для открытых систем при известных условиях могут также быть определены точные условия термодинамического равновесия. Так,

если заданы давление, температура и термодинамический потенциал, то условие равновесия имеет вид

$$\sum_{k=1}^r \mu_k dn_k \leq 0. \quad (8.15)$$

Точно так же это условие применимо к изобарно-изотермическим и изобарно-изоэнтروпическим процессам при заданном химическом потенциале. Неравенство (8.15) соответствует неравенству (8.8) и называется наиболее общим условием равновесия [167]. Знак равенства в формуле (8.15) соответствует равновесному состоянию в открытой системе, производство энтропии в которой равно нулю. Такое равновесное состояние может реализоваться в открытых системах только при особых внешних условиях, например когда окружающая среда имеет такую же температуру, такое же давление, такой же химический потенциал и сама по себе находится в равновесии. Как правило, внешние условия, однако, препятствуют достижению системой термодинамического равновесия, при котором производство энтропии равно нулю, а термодинамические функции имеют экстремум.

Для примера рассмотрим электролит в электрохимической ячейке, к электродам которой приложено напряжение. Ионы движутся под действием электрического поля, и состояние не является равновесным. Если условия таковы, что система не может перейти в состояние термодинамического равновесия с нулевым производством энтропии, то она спонтанно стремится к состоянию, в котором производство энтропии имеет минимальное возможное значение (фиг. 8.2).



Фиг. 8.2. Производство энтропии в линейной системе вблизи положения текущего равновесия.

a — направление случайного отклонения; b — направление эволюции системы.

В таком состоянии с минимальным производством энтропии, которого система достигает после переходной фазы, процесс становится стационарным, т. е. при неизменных внешних условиях его течение все время одинаково, и параметр системы не изменяется во времени. Система, как принято говорить, находится в динамическом равновесии со средой, или, пользуясь термином, введенным Берталанфи [20], в состоянии «текущего равновесия». В нашем примере с электрохимической ячейкой ток, возникающий в ячейке под действием внешнего напряжения, возрастает до некоторого стационарного значения $J^{(1)}$ и затем остается постоянным. В стационарном состоянии производство энтропии в системе достигает минимального возможного значения. *Фундаментальная теорема о производстве энтропии в открытой системе с не зависящими от времени краевыми условиями* принадлежит Пригожину [38, 39]. Эта теорема гласит, что для бесконечно малых вариаций производство энтропии удовлетворяет условиям

$$dP \leq 0 \quad (\text{условие эволюции}), \quad (8.16)$$

$$P = \min, \quad dP = 0 \quad (\text{условие равновесия}), \quad (8.17)$$

а производная по времени — условию

$$\frac{dP}{dt} \leq 0. \quad (8.18)$$

Справедливость теоремы Пригожина ограничена областью линейных процессов, т. е. относительно малыми отклонениями от равновесия. Применительно к нашей электрохимической ячейке это область, в которой выполняется закон Ома, т. е. ток прямо пропорционален приложенному напряжению. Согласно теореме Пригожина, состояние всякой линейной открытой системы с не зависящими от времени краевыми условиями всегда изменяется в направлении уменьшения производства энтропии, пока в конце концов не будет достигнуто состояние *текущего равновесия*, при котором *производство энтропии минимально*.

Для доказательства теоремы Пригожина ограничимся рассмотрением такой системы, в которой произ-

водство энтропии обусловлено только химическими реакциями, т. е. выполняется условие (8.11). В линейной области скорости реакций (термодинамические «потоки») можно считать пропорциональными значениям химического сродства (термодинамическим «силам»). Напомним, что при термодинамическом равновесии в силу условия (8.4) и условия равновесия

$$\sum_{k=1}^r v_{kr} \mu_k = 0 \quad (8.19)$$

все значения сродства обращаются в нуль. Если принять, что сродство («сила») является причиной возникновения скорости («потока»), то можно получить следующее *линейное феноменологическое выражение* (см. [32]):

$$J_r = \sum_{s=1}^R L_{rs} X_s, \\ J_r = w_r = \frac{1}{V} \frac{d\epsilon_r}{dt}, \quad X_s = \frac{\mathcal{A}_s}{T}. \quad (8.20)$$

Эмпирический закон, который, согласно Онсагеру [164], может быть связан с микроскопической обратимостью, утверждает, что матрица коэффициентов L_{rs} всегда симметрична:

$$L_{rs} = L_{sr}. \quad (8.21)$$

Обобщение этого так называемого *принципа взаимности* принадлежит Онсагеру и Казимиру (см. [168]). Подставляя равенство (8.20) в уравнение (8.11), получаем для производства энтропии

$$P = V \sum \sum L_{rs} (\mathcal{A}_r/T) (\mathcal{A}_s/T), \\ P = V \sum \sum L_{rs} X_r X_s. \quad (8.22)$$

Эти квадратичные по отношению к значениям сродства формы должны быть положительно определенными в окрестности равновесия. Отсюда вытекает требование, что определитель матрицы L_{rs} и все его главные миноры должны быть положительны [32]. Для

диагональных элементов имеем, например,

$$L_{rr} > 0. \quad (8.23)$$

Если определить частные дифференциалы P как

$$d_X P = V \sum J_r dX_r, \quad d_J P = V \sum X_r dJ_r, \quad (8.24)$$

$$dP = d_X P + d_J P, \quad (8.25)$$

то с помощью уравнения ((8.20) легко получить соотношения

$$\begin{aligned} d_X P &= V \sum L_{rs} X_r dX_s = V \sum X_r dJ_r = d_J P, \\ dP &= 2d_X P = 2d_J P. \end{aligned} \quad (8.26)$$

Рассчитаем теперь влияние сил на изменение производства энтропии, когда давление и температура заданы и может меняться лишь число молей n_k . Из уравнений (8.10) и (2.31) следует

$$\begin{aligned} d_X P &= -\frac{1}{T} \sum \frac{d\xi_r}{dt} v_{sr} d\mu_s = -\frac{1}{T} \sum \frac{dn_s}{dt} d\mu_s, \\ d_X P &= -\frac{1}{T} \sum \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_r} \right) \left(\frac{dn_s}{dt} \right) \left(\frac{dn_r}{dt} \right) dt. \end{aligned} \quad (8.27)$$

Как доказал еще Гиббс, в термодинамике справедливо следующее фундаментальное неравенство, отражающее устойчивость системы различных компонентов по отношению к процессам диффузии [33]:

$$\sum_{rs} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial n_r} \right) x_r x_s \geq 0, \quad (8.28)$$

где x_r — набор произвольных чисел. Подстановкой в (8.27) получаем

$$d_X P \leq 0. \quad (8.29)$$

Используя соотношение (8.26), получаем основной результат теоремы Пригожина:

$$dP \leq 0. \quad (8.30)$$

Поскольку соотношение (8.26) получено в предположении линейности феноменологических выражений

(8.20), теорема Пригожина справедлива только для области линейных процессов. Однако при доказательстве неравенства (8.29) линейные соотношения не использовались. Отсюда можно сделать вывод, что неравенство (8.29) имеет более общий характер, нежели (8.30), поскольку результат (8.30) получен из (8.29) с учетом (8.26) [23, 169]. Фундаментальная теорема Пригожина — Гленсдорфа утверждает, что при эволюции во времени к стационарному состоянию произвольной (линейной или нелинейной) системы с не изменяющимися во времени краевыми условиями выполняются неравенства

$$d_X P \leq 0 \quad (\text{условие эволюции}), \quad (8.31)$$

$$d_X P = 0 \quad (\text{условие стационарности}). \quad (8.32)$$

Таким образом, условие существования текущего равновесия, т. е. устойчивого стационарного состояния, имеет вид $d_X P = 0$. Поскольку вариация в общем случае не является полным дифференциалом [вне линейной области, где справедливо (8.26)], мы не можем считать, что существует абсолютный потенциал, имеющий минимум в состоянии текущего равновесия. Однако во многих случаях удается записать так называемое обобщенное производство энтропии

$$\Phi(a_k, a_k^{(0)}),$$

которое зависит не только от термодинамических переменных a_k , но и от значений этих переменных в стационарном состоянии [23, 50, 169]. Обобщенное производство энтропии, называемое также локальным потенциалом, обладает следующими свойствами:

1) $\Phi(a_k, a_k^{(0)})$ уменьшается до значения, соответствующего стационарному состоянию $\Phi(a_k^{(0)}, a_k^{(0)})$;

$$2) \Phi(a_k^{(0)}, a_k^{(0)}) = \frac{1}{2} \frac{d_i S}{dt}.$$

Подчеркнем, что локальный потенциал не является функцией состояния, поскольку он зависит не только от значений переменных в данном состоянии, но и от их значений в конечном состоянии.

В настоящем разделе мы дали лишь элементарное изложение принципа эволюции в термодинамике необратимых процессов и ограничились при его выводе гомогенной системой с химическими реакциями. В одном из следующих разделов мы вновь вернемся к критериям эволюции.

Следует иметь в виду, что принцип Пригожина — Глендорфа не является единственной возможной формулировкой вариационных принципов для необратимых макроскопических процессов. Еще в 1931 г. Онсагер [164] сформулировал весьма общий принцип минимальной диссипации энергии, который затем обобщили в своих работах Онсагер и Махлуп [170], Тисса и Маннинг [171], Оно [172], Дьярмати [173—176], Войта [177, 178], Циглер [179], Фаркас [180], Био [183] и другие. Дьярмати [173], кроме того, глубоко проанализировал связь между различными вариационными принципами. Новые работы по обобщению вариационных принципов принадлежат Самохилу [181], Ламбермонту и Лебону, Эделену [182], Зотину и другим [34].

Перейдем теперь к обсуждению вопроса об *устойчивости стационарных состояний*. Если стационарное состояние системы нарушается в силу флуктуаций или вынужденных изменений внутреннего параметра, то условие стационарности $dP = 0$ или же $d_x P = 0$ перестанет, вообще говоря, выполняться. Выясним, какой процесс начнется в этом случае. Для линейной системы производство энтропии в стационарном состоянии минимально, $P = \min$, так что всякое отклонение может лишь увеличить энтропию

$$\delta P \geq 0. \quad (8.33)$$

Доказательство утверждения (8.33) тривиально [21]. Если обозначить стационарные значения сил через $X_r^{(1)}$, то имеем

$$X_r = X_r^{(1)} + \delta X_r,$$

$$\delta P = V \sum [L_{rs} (X_r^{(1)} + \delta X_r) (X_s^{(1)} + \delta X_s) - L_{rs} X_r^{(1)} X_s^{(1)}],$$

$$\delta P = V \sum L_{rs} \delta X_r \delta X_s.$$

Тогда в силу условия стационарности $dP = 0$ для стационарного состояния справедливо равенство

$$\sum [L_{rs} X_r^{(1)} \delta X_s + L_{rs} \delta X_r X_s^{(1)}] = 0.$$

Поскольку производство энтропии

$$P = V \sum L_{rs} X_r X_s \geq 0$$

для всякого $X_r \neq 0$ всегда является положительно определенной величиной, для произвольного δX_r справедливо также соотношение

$$\sum L_{rs} \delta X_r \delta X_s \geq 0,$$

что и доказывает справедливость неравенства (8.33).

При отклонении от стационарного состояния производство энтропии в системе увеличивается:

$$P = P_{\min} + \delta P \geq P_{\min}. \quad (8.34)$$

Возникающее эволюционное движение системы в силу условия $dP \leq 0$ должно идти в сторону уменьшения отклонения от стационарного состояния, т. е. система стремится к стационарному состоянию с минимальным производством энтропии (фиг. 8.2): существуют как бы некоторые силы, возвращающие систему к стационарному состоянию. *Стационарные состояния линейной системы всегда устойчивы к отклонениям*, т. е. в линейной области принципиально невозможны неустойчивые стационарные состояния. Из вышеприведенного вывода следует, что в окрестности линейного стационарного состояния невозможно и осциллирующее движение системы.

Совершенно по-иному обстоит дело в нелинейных системах. Здесь не существует таких функций состояния, которые имели бы экстремум в стационарном состоянии; в частности, производство энтропии отнюдь не должно быть минимальным. Поэтому для таких систем нет правил, позволяющих предсказать, в какую сторону изменится производство энтропии при отклонении системы от стационарного состояния. В частности, изменение производства энтропии, обусловленное изменением силы, может быть как

положительным, так и отрицательным:

$$\delta_X P = V \sum_k J_k \delta X_k \geq 0. \quad (8.35)$$

Здесь $\delta X_r = X_r - X_r^{(s)}$ — отклонение от стационарного значения, а

$$J_k = J_k^{(s)} + \delta J_k.$$

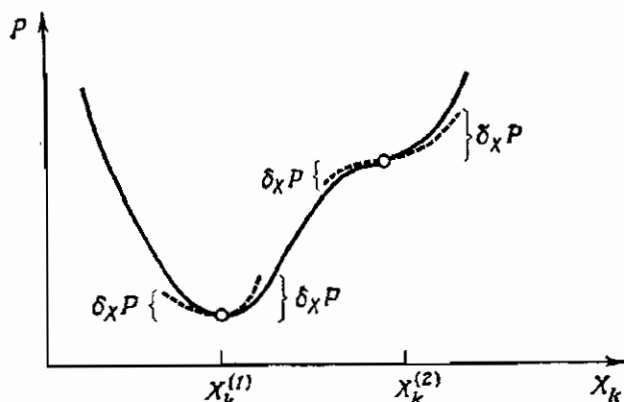
В силу условия стационарности

$$d_X P = V \sum J_r^{(s)} dX_r = 0 \quad (8.36)$$

получаем

$$\delta_X P = V \sum \delta J_r \delta X_r \leq 0. \quad (8.37)$$

Таким образом, спонтанная флуктуация или внешнее воздействие могут вызвать отклонение системы от ста-



Фиг. 8.3. Стационарные состояния нелинейной системы.

$X_k^{(1)}$ — текущее равновесие; $X_k^{(2)}$ — неустойчивое стационарное состояние.

ционарного состояния в любом направлении. Будем рассматривать состояние, к которому система пришла в результате возмущения, как новое исходное состояние. Если новое состояние находится «выше» стационарного, то начинающаяся эволюция в силу общего условия собственного движения $d_X P \leq 0$ ведет к восстановлению стационарного состояния. Если же новое состояние «ниже», чем стационарное, то в силу того же условия $d_X P \leq 0$ начавшееся движение будет вызывать еще большее отклонение системы от стационарного состояния (фиг. 8.3). В нелинейной об-

ласти устойчивость стационарного состояния не обеспечивается автоматически; оно устойчиво только тогда, когда все возможные отклонения и возмущения имеют характер «подъема на горку», иначе говоря, когда

$$\delta_x P = V \sum \delta J, \delta X_r \geq 0. \quad (8.38)$$

Это неравенство является *общим условием устойчивости стационарных состояний*. В соответствии с определением, данным в разд. 2.3, назовем устойчивые стационарные состояния *текущим равновесием*. Неравенство (8.38), следовательно, является *общим условием существования текущего равновесия*. В дополнение к обычному определению [10, 184] мы при определении текущего равновесия для нелинейных систем принимаем во внимание условие устойчивости.

Как мы уже убедились на примерах, приведенных в гл. 4—7, существует много нелинейных систем, которые при определенных условиях допускают «опасные» возмущения или флуктуации при $\delta_x P < 0$.

Когда в окрестности стационарного состояния существуют такие «опасные» возмущенные состояния, стационарное состояние неустойчиво, и не существует истинного текущего равновесия в нашем понимании, поскольку всякое малое случайное отклонение разрушает стационарное состояние. Подчеркнем еще раз, что устойчивость текущего равновесия в нелинейной теории не доказывается, а существует по определению.

Другое свойство текущего равновесия, на которое особо обращает внимание в своих работах Берталанфи [20], заключается в его *эквифинальности*.

Физические параметры состояния текущего равновесия в известных границах не зависят от начальных условий в системе и определяются только краевыми условиями. Например, ток в электрохимической ячейке при заданном напряжении достигает одного и того же стационарного значения при различных начальных условиях; точно так же стационарные концентрации в химических реагирующих системах в значительной степени не зависят от начальных условий (ср. гл. 6 и 7). Берталанфи называет такое поведение

эквивинальным [20]. Эти свойства следуют из условий эволюции (8.16) в линейном случае и (8.31) — в нелинейном. Система движется до тех пор, пока не придет в состояние с $d_x P = 0$ и $\delta_x P \geq 0$, и остается затем в этом состоянии текущего равновесия. Как показывают многочисленные примеры, приведенные в гл. 4—7, в нелинейных системах эквивинальность лишь относительна. При наличии нескольких различных устойчивых стационарных состояний конечное состояние определяется принадлежностью к заданному классу начальных условий, причем граница между двумя классами задается неустойчивыми стационарными состояниями или сепаратрисной поверхностью. Связь с условием эволюции (8.31) показывает, что свойство эквивинальности не связано с телеологическим поведением системы, а следует из общего вариационного принципа.

Результаты настоящего раздела показывают, что нелинейная термодинамика необратимых процессов дает ключ к более глубокому пониманию процессов в нелинейных системах. В следующем разделе мы подкрепим эти положения, применив общую теорию к химическим реагирующим системам.

8.2. Гомогенные химические реакции

В разд. 6.1 уже упоминалась теорема Йоста [122] и Мейкснера [123]; при этом указывалось, что в области линейных химических процессов принципиально невозможно существование неустойчивых стационарных состояний и невозможны периодические движения около устойчивых стационарных состояний. Доказательство этого утверждения непосредственно следует из теоремы Пригожина для линейных процессов (ср. разд. 8.1):

$$dP \leq 0 \quad (\text{условие эволюции}), \quad (8.39)$$

$$dP = 0; \quad P = \min \quad (\text{условие стационарности}), \quad (8.40)$$

$$\delta P \geq 0 \quad (\text{условие устойчивости}). \quad (8.41)$$

Стационарное состояние удовлетворяет условию (8.40) и соответствует, таким образом, минимальному произ-

водству энтропии. В окрестности минимума автоматически выполняется условие устойчивости (8.41), поскольку всякое возмущение стационарного состояния непосредственно связано с ростом производства энтропии. Произвольные стационарные состояния *линейной химической системы*, таким образом, *обязательно устойчивы*, — иначе говоря, всегда являются состояниями текущего равновесия. В силу условия эволюции (8.39) приближение к равновесию в линейной области всегда однозначно и «проскочить» состояние равновесия система не может. Поэтому колебания около положения текущего равновесия в линейной области невозможны — само собой разумеется, речь идет о процессах, влияющих на производство энтропии. Из сказанного следует, что теорема Йоста и Мейкснера является прямым следствием теоремы Пригожина и не требует специальных предположений.

Поскольку возникновение любопытных временных структур, таких, как, например, колебания или переходы от неустойчивых стационарных состояний к устойчивым, в линейной области невозможно, обратимся к *нелинейной области*. Как указывалось в разд. 8.1 [см. (8.38)], здесь *условие устойчивости* имеет вид

$$\delta_X P = V \sum J_r \delta X_r \geq 0. \quad (8.42)$$

В отличие от линейной области выражение

$$\sum \delta X_r \delta J_r \quad (8.43)$$

отнюдь не всегда положительно, так что устойчивость всякого рассматриваемого состояния нужно устанавливать, исследуя знак выражения (8.43). Используя равенство (ср. разд. 8.1)

$$J_r = \omega_r = \frac{1}{V} \frac{d\dot{\xi}_r}{dt}, \quad X_r = \frac{\mathcal{A}_r}{T}, \quad (8.44)$$

находим для случая изотермических реакций

$$\delta_X P = \frac{1}{T} \sum \delta \mathcal{A}_r \delta \dot{\xi}_r. \quad (8.45)$$

Следовательно, обобщенное условие устойчивости для системы R сопряженных реакций имеет вид

$$\delta_x P = \frac{1}{T} \sum_{r=1}^R \delta \mathcal{A}_r \delta \dot{\xi}_r \geq 0. \quad (8.46)$$

«Опасными» для устойчивости оказываются такие реакции, которые дают отрицательный вклад в $\delta_x P$, например реакции, для которых

$$\delta \mathcal{A}_r \dot{\xi}_r < 0. \quad (8.47)$$

В системе без нарушения ее стабильности может, однако, существовать несколько неустойчивых реакций типа (8.47), поскольку в условии устойчивости (8.46) учитывается суммарный вклад всех реакций. Проверим теперь принцип Гленсдорфа — Пригожина на нескольких реакциях, поведение которых уже анализировалось в разд. 6.2—6.5. Для вычисления скоростей реакций и сродства воспользуемся соотношениями (см. разд. 6.1 и 8.1)

$$\frac{d_i C_k}{dt} = \frac{1}{V} \sum v_{kr} \frac{d \xi_r}{dt}, \quad (8.48)$$

$$\mathcal{A}_r = - \sum v_{kr} \mu_k, \quad (8.49)$$

$$\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln C_k. \quad (8.50)$$

Последнее соотношение, естественно, справедливо только для идеальных систем [33], обсуждением которых мы и ограничимся.

Вначале рассмотрим каталитическую реакцию



Если система открыта по отношению к компоненту A , то она имеет стационарное состояние (ср. разд. 6.2)

$$C^{(0)} = \frac{k_1}{k_{-1}} C_A. \quad (8.51)$$

Варьируя C около стационарного значения, находим

$$V^{-1} \dot{\xi} = \dot{C} = k_1 C_Y C_A - k_{-1} C_Y C,$$

$$\mathcal{A} = \mu_A + \mu_Y - \mu_X - \mu_Y = \text{const} - RT \ln C, \quad (8.52)$$

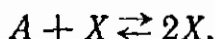
$$V^{-1} \delta \dot{\xi} = -k_{-1} C_Y \delta C, \quad \delta A = -RT \delta C / C^{(0)}.$$

Отсюда следует

$$\delta_X P = \delta \dot{\xi} \delta \mathcal{A} = VRTk_{-1}(\delta C)^2/C^{(0)} \geq 0. \quad (8.53)$$

Стационарное состояние в согласии с результатами разд. 6.2 оказывается устойчивым.

Рассмотрим еще один пример нелинейной реакции — автокаталитический процесс:



$$\dot{C} = V^{-1}\dot{\xi} = k_1 C_A C - k_{-1} C^2.$$

Если система открыта относительно компонента A , то в соответствии с разд. 6.2 она имеет устойчивое стационарное состояние $C^{(0)} = k_1 C_A / k_{-1}$ и неустойчивое стационарное состояние $C^{(1)} = 0$. Находим

$$\begin{aligned} \mathcal{A} &= \mu_A + \mu_X - 2\mu_X = \text{const} - RT \ln C, \\ V^{-1} \delta \dot{\xi} &= k_1 C_A \delta C - k_{-1} 2C^{(s)} \delta C, \\ \delta \mathcal{A} &= -RT \delta C / C^{(s)}, \\ \delta_X P &= -VRT [k_1 C_A / C^{(s)} - 2k_{-1}] (\delta C)^2. \end{aligned} \quad (8.54)$$

Для состояния $C^{(0)}$ получаем, что $\delta_X P > 0$, т. е. состояние устойчиво; состояние $C^{(1)} = 0$ неустойчиво, поскольку $\delta_X P < 0$. Использование критерия устойчивости Гленсдорфа — Пригожина приводит к тем же результатам, что и исследование с применением критерия устойчивости Ляпунова. Какой из критериев устойчивости удобнее применять, нужно решать отдельно в каждом конкретном случае. Следует только иметь в виду, что условие $\delta_X P > 0$ является достаточным, но не необходимым условием устойчивости.

8.3. Уравнения баланса и производство энтропии в негомогенных системах

Если мы рассматриваем любую экстенсивную функцию состояния системы $Z(t)$ (массу, энергию, энтропию и т. п.) и определим ее плотность $z(r, t)$, то справедливо равенство

$$Z(t) = \int_V z(r, t) dr. \quad (8.55)$$

Обобщенное интегральное уравнение баланса величины Z имеет вид

$$\begin{aligned}\frac{dZ}{dt} &= \frac{d_t Z}{dt} + \frac{d_e Z}{dt} = \int \frac{\partial}{\partial t} z(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} = \\ &= \int q_z(\mathbf{r}, t) d\mathbf{r} - \int_0 \mathfrak{F}_z(\mathbf{r}, t) \cdot d\mathbf{O}.\end{aligned}\quad (8.56)$$

Здесь q_z — локальная мощность источника, а $\mathfrak{F}_z$ — локальная плотность потока величины Z . Применяя теорему Остроградского — Гаусса, получим общее локальное уравнение баланса:

$$\frac{\partial}{\partial t} z(\mathbf{r}, t) + \nabla \cdot \mathfrak{F}_z(\mathbf{r}, t) = q_z(\mathbf{r}, t). \quad (8.57)$$

Запишем теперь в явном виде уравнения баланса для массовой плотности ρ , плотности импульса $\rho\mathbf{u}$, локальной концентрации C_k и плотности внутренней энергии ρe :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0, \quad (8.58)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla \cdot [C_i\mathbf{u} + \mathfrak{F}_i] = \sum_{r=1}^R \nu_{kr} w_r, \quad (8.59)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u} + \mathbf{P}) = \sum C_i \mathfrak{F}_i, \quad (8.60)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho e) + \nabla \cdot (\rho e\mathbf{u} + \mathfrak{F}_Q) = \sum \mathfrak{F}_i \cdot \mathfrak{F}_i - \mathbf{P} \cdot \nabla \mathbf{u}. \quad (8.61)$$

Здесь $\mathfrak{F}_i$ — плотность диффузионного потока i -го компонента, $\mathfrak{F}_Q$ — плотность теплового потока, $\mathfrak{F}_i$ — сила, действующая на моль i -го компонента, M_i — молекулярная масса i -го компонента. Далее, справедливы соотношения

$$\rho = \sum M_i C_i; \quad \sum \mathfrak{F}_i = 0. \quad (8.62)$$

При выводе уравнения баланса для локальной плотности энтропии ρs существенную роль играет новое предположение о локальном равновесии. Мы считаем,

что в малом элементе массы системы энтропия на единицу массы s зависит от локальных переменных так же, как полная энтропия зависит от U , V и μ_i . В качестве локальных переменных выберем энергию на единицу массы e , удельный объем $v = \rho^{-1}$, число молей на единицу массы v_i и примем, что

$$s = s(e, v, v_i), \quad (8.63)$$

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial e} \right)_{v, v_i}, \quad \frac{p}{T} = \left(\frac{\partial s}{\partial v} \right)_{e, v_i}, \quad \frac{\mu_i}{T} = - \left(\frac{\partial s}{\partial v_i} \right). \quad (8.64)$$

Из соотношений (8.63) и (8.64) вытекает *локальное фундаментальное уравнение Гиббса* [ср. (2.23)]

$$T \delta s = \delta e + p \delta v - \sum \mu_i \delta v_i, \quad (8.65)$$

являющееся аналогом уравнения (2.10). Уравнение (8.65) можно формально получить из (2.10), разделив последнее на массу системы. Понятие локального равновесия во многих случаях является очень хорошим приближением; его существование не противоречит неравновесности всей системы.

Из уравнения (8.65) следует уравнение, описывающее движение центра тяжести выбранного элемента системы:

$$T \frac{ds}{dt} = \frac{de}{dt} + p \frac{dv}{dt} - \sum \mu_i \frac{dv_i}{dt}. \quad (8.66)$$

Используя уравнения баланса (8.58) — (8.61) и обозначения

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + u \cdot \nabla, \quad (8.67)$$

из уравнения (8.66) можно получить *уравнение баланса энтропии* [23, 32, 168]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho s) + \nabla \cdot (\rho u s + \mathfrak{S}_s) = \sigma. \quad (8.68)$$

Здесь *плотность потока энтропии* $\mathfrak{S}_s$ и *локальное производство энтропии* задаются следующими выраже-

ниями:

$$\mathfrak{S}_s = \frac{1}{T} \mathfrak{S}_Q - \frac{1}{T} \sum \mathfrak{S}_i \mu_i, \quad (8.69)$$

$$\sigma = \mathfrak{S}_Q \cdot \nabla \frac{1}{T} - \sum \mathfrak{S}_i \cdot \left[\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \mathfrak{S}_i \right] - \\ - \frac{1}{T} \mathbf{P}^{\text{дис}} \cdot \nabla \mathbf{u} + \frac{1}{T} \sum \omega_r \mathcal{A}_r, \quad (8.70)$$

где ω_r — скорость реакций, а $\mathbf{P}^{\text{дис}}$ — диссипативная часть тензора давления, описывающего, в частности, вязкие силы. Локальное производство энтропии является линейной формой относительно термодинамических плотностей потоков J_α и сил X_α , которая в силу второго начала термодинамики должна быть положительно определенной:

$$\sigma = \sum J_\alpha X_\alpha \geq 0. \quad (8.71)$$

Полное производство энтропии в системе есть

$$P = \int \sum_\alpha J_\alpha X_\alpha d\mathbf{r}. \quad (8.72)$$

При термодинамическом равновесии $\sigma = 0$, и для всех необратимых процессов

$$J_\alpha = 0, \quad X_\alpha = 0. \quad (8.73)$$

В термодинамике необратимых процессов плотности потоков J_α рассматривают как функции движущих сил и полагают

$$J_\alpha = f_\alpha(X_1, X_2, \dots, X_n). \quad (8.74)$$

Взаимозависимость потоков и сил называют также *феноменологическими соотношениями*, поскольку в термодинамике необратимых процессов эти связи представляют собой дополнительные предположения. Вообще, зависимость между потоками и силами не является линейной; кинетическое уравнение реакции (6.3) представляет собой частный случай. В пре-

дельном линейном случае, согласно Онсагеру, справедливы соотношения

$$J_{\alpha} = \sum L_{\alpha\beta} X_{\beta}, \quad (8.75)$$

$$L_{\alpha\beta} = (\partial f_{\alpha} / \partial X_{\beta})_{x_{\gamma}=0}. \quad (8.76)$$

В нелинейном случае в описании зависимости между потоками и силами появляются коэффициенты разложения более высоких порядков [185]. Условие, которому во всех случаях должна удовлетворять функция f_{α} , заключается в требовании положительности локального производства энтропии, т. е.

$$\sigma = \sum X_{\alpha} f_{\alpha}(X_1, X_2, \dots, X_n) \geq 0. \quad (8.77)$$

Если функции f_{α} заданы, то уравнения (8.58) — (8.62) образуют весьма общую систему уравнений поля, которая описывает как частные случаи все задачи, рассмотренные в гл. 4—7. Область применения этой системы очень широка.

8.4. Локальные принципы устойчивости и эволюции

В окрестности термодинамического равновесия справедливо неравенство

$$S - S^{(0)} = \frac{1}{2} (\delta^2 S)^{(0)} < 0. \quad (8.78)$$

Рассмотрим теперь отклонения от локального термодинамического равновесия в системе без конвекции. Из локального фундаментального уравнения Гиббса (8.65) получаем варьированием зависимых переменных p , T и μ_i вторую вариацию:

$$\delta^2 s = \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta e + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta v - \sum \delta \left(\frac{\mu_i}{T} \right) \delta v_i. \quad (8.79)$$

Производя варьирование и вновь используя уравнение (8.65), находим

$$T \delta^2 s = - \delta s \delta T + \delta p \delta v - \sum \delta \mu_i \delta v_i. \quad (8.80)$$

Введем теперь независимые переменные p , T и v_i ; тогда имеем [23]

$$T\delta^2s = - \left[\frac{c_v}{T} (\delta T)^2 + \frac{\rho}{\chi} (\delta v)_{v_i}^2 + \sum \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial v_j} \right) \delta v_i \delta v_j \right]. \quad (8.81)$$

При выполнении последней операции использовались следующие соотношения:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right) &= - \left(\frac{\partial s}{\partial v_i} \right), \quad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right) = \left(\frac{\partial v}{\partial v_i} \right), \quad \left(\frac{\partial s}{\partial p} \right) = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right), \\ \chi &= - \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T, \quad c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = c_v + \frac{T}{\chi v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2, \quad (8.82) \\ (\delta v)_{v_i} &= \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{p, v_i} \delta T + \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_{T, v_i} \delta p. \end{aligned}$$

Согласно Гиббсу, при равновесии всегда выполняются неравенства [33]

$$c_v > 0, \quad \chi > 0, \quad (8.83)$$

$$\sum (\partial \mu_i / \partial v_j) \delta v_i \delta v_j > 0. \quad (8.84)$$

Если предположить локальную справедливость неравенства Гиббса для неравновесного состояния, то в результате подстановки в уравнение (8.81) получим

$$\delta^2s < 0. \quad (8.85)$$

Тем самым мы нашли функцию, которая всегда отрицательно определена.

Эта функция представляет большой интерес при исследовании устойчивости стационарных состояний. Вспомним второй критерий устойчивости Ляпунова, приведенный в разд. 3.4: стационарное состояние устойчиво, если в его окрестности D существует отрицательно определенная функция V , первая производная которой $\partial V / \partial t$ неотрицательно определена на D . С помощью отрицательно определенной функции δ^2s можно, следуя Гленсдорфу и Пригожину, сформулировать весьма общий критерий устойчивости стационарного состояния в системах без конвекции [23]:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\delta^2s) \geq 0 \quad \text{при} \quad t \geq t_0. \quad (8.86)$$

Условие устойчивости (8.86) можно рассматривать как обобщение принципа Брауна и Ле Шателье. Если условие (8.86) выполнено, то автоматически выполняется и утверждаемое этим принципом противодействие химических реакций внешним возмущениям.

По Гленсдорфу и Пригожину [23], условие устойчивости (8.86) может быть распространено и на системы с конвекцией, где $u \neq 0$. Нужно только увеличить число независимых переменных до набора e, v, v_i и u . Поскольку возможны состояния с конвекцией $u \neq 0$, для которых $\delta^2 s = 0$ [в силу уравнения (8.79) $\delta^2 s = 0$ при $\delta e = \delta v = \delta v_i = 0$ независимо от u], величина $\delta^2 s$ уже не является определенной, а лишь полуопределенной функцией приращений $\delta e, \delta v, \delta v_i$ и δu . Следовательно, для состояния с конвекцией величина $\delta^2 s$ уже не может использоваться в качестве функции Ляпунова. Соответствующая функция имеет вид

$$\delta^2 z = \delta^2 s - \frac{1}{T} (\delta u)^2, \quad (8.87)$$

поскольку

$$\delta^2 z < 0 \text{ при } \delta e \neq 0, \delta v \neq 0, \delta v_i \neq 0, \delta u \neq 0. \quad (8.88)$$

Соответственно второй критерий устойчивости Ляпунова запишется в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \delta^2 z \geq 0. \quad (8.89)$$

Условие (8.89) очень удобно для исследования устойчивости стационарных процессов с конвекцией; как частный случай оно включает известный критерий Гельмгольца для течения вязких жидкостей.

Мы подходим теперь к выводу общего критерия эволюции, причем снова ограничимся пока случаем $u = 0$. Следуя идеям, изложенным в разд. 8.1, будем исследовать знак выражения

$$\begin{aligned} \frac{dX^P}{dt} = \int dx \sum J_\alpha \frac{\partial}{\partial t} X_\alpha = \int dx \left\{ \mathfrak{J}_Q \cdot \frac{\partial}{\partial t} \nabla \left(\frac{1}{T} \right) - \right. \\ \left. - \sum \mathfrak{J}_i \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla \left(\frac{\mu_i}{T} \right) - \frac{1}{T} \mathfrak{F}_i \right] + \sum \omega_r \frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\mathcal{A}_r}{T} \right) \right\}. \quad (8.90) \end{aligned}$$

Выполнив ряд интегрирований по частям, после долгих вычислений получим с учетом уравнений (8.58) — (8.61) [23]

$$\frac{d_{\chi}P}{dt} = - \int d\tau \frac{\rho}{T} \left[\frac{c_v}{T} \left(\frac{\partial}{\partial t} \frac{1}{T} \right)^2 + \frac{\rho}{\chi} \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_{v_i}^2 + \right. \\ \left. + \sum \frac{\partial \mu_i}{\partial v_j} \frac{\partial v_i}{\partial t} \frac{\partial v_j}{\partial t} \right], \quad (8.91)$$

где мы использовали также предположение о не зависящих от времени краевых условиях. При локальном равновесии в силу неравенств (8.83) и (8.84) это выражение всегда отрицательно:

$$\frac{d_{\chi}P}{dt} \leq 0. \quad (8.92)$$

Знак равенства относится только к не зависящему от времени стационарному состоянию. В соответствии с вышеприведенным обобщенным критерием эволюции Пригожина и Гленсдорфа [23, 169] при любых неравновесных процессах силы изменяются всегда так, что производство энтропии стремится к уменьшению. При выводе этого критерия не делалось никаких предположений относительно формы феноменологических соотношений (8.75). В силу уравнения (8.76) в линейной области справедливо равенство

$$\frac{d_{\chi}P}{dt} = \frac{d_J P}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dP}{dt}. \quad (8.93)$$

Таким образом, мы получили для линейных процессов принцип минимального производства энтропии:

$$\frac{dP}{dt} \leq 0. \quad (8.94)$$

В общем нелинейном случае условие (8.93) может не выполняться и знаки $d_J P/dt$ и dP/dt уже не определены. Настоящий критерий эволюции может быть распространен и на системы с конвекцией, где $\alpha \neq 0$. Вводя модифицированные потоки J'_α и движущие

силы X'_a , приведем производство энтропии к прежнему виду:

$$P = \int d\tau \sum J'_a X'_a. \quad (8.95)$$

Тогда общий критерий эволюции Гленсдорфа и Пригожина [23, 169] будет иметь вид

$$\frac{d_{X',P}}{dt} \leq 0. \quad (8.96)$$

Неравенства (8.92) и (8.96) носят настолько общий характер, что их можно называть универсальными критериями эволюции. Так же как равновесная термодинамика строится на условии экстремальности энтропии, теория неравновесных стационарных состояний может быть основана на критериях (8.92) и (8.96).

Большой интерес представляет *статистическое обоснование критериев устойчивости и эволюции*. Согласно Пригожину, можно установить простую связь между неравенством (8.86) и поведением флуктуаций [21]. Используя формулу Энштейна $W = \exp(S/k)$, можно получить из соотношения (8.78) выражение для вероятности отклонения от равновесия:

$$W \sim \exp \left[\frac{1}{2R} \delta^2 S \right]. \quad (8.97)$$

Предположим, что соотношение (8.97) справедливо и в окрестности стационарного состояния; тогда можно считать, что неравенства (8.85) и (8.86) выражают преобладание вероятности уменьшения начальных отклонений. Шлёгль [113, 114] показал, что вторая вариация энтропии находится в тесной связи с информацией, получаемой при переходе из состояния с вероятностью p_i в состояние с вероятностью p'_i :

$$K(p_i, p'_i) = \sum_i p_i \ln(p_i/p'_i). \quad (8.98)$$

Эта функция положительна и обращается в нуль только в случае тождественно одинаковых распределений вероятностей, так что ее можно использовать в качестве функции Ляпунова. Тогда получаем так

называемый критерий устойчивости Шлёгля, статистический аналог критерия (8.86) (см. приложение):

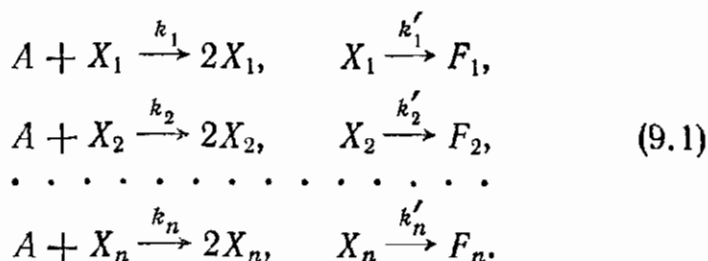
$$\dot{K} \leq 0. \quad (8.99)$$

Применимость критерия Шлёгля не ограничена малыми отклонениями от стационарного состояния; его использование рассмотрено в работах Бессенродта [186] и Янсена [150]. Из большого числа работ, посвященных теории процессов, происходящих при большом отклонении от равновесия, здесь назовем лишь [17, 18, 48, 185, 187—192]. Границы применимости теоремы Гленсдорфа — Пригожина исследовали Ландауэр [193] и де Собрино [192]. В настоящей книге предпочтение отдается критерию устойчивости Ляпунова как более ясному и имеющему более общий характер.

ПРОЦЕССЫ ОТБОРА В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

9.1. Конкурентные реакции

Предметом этой главы является изучение необратимых процессов, при которых наблюдается *чередование структур*. Главный интерес представляют для нас такие процессы, в которых количественные изменения все время сменяют качественные и наоборот. В качестве простейшего примера рассмотрим неорганические *конкурентные* реакции:



Эта система реакций описывает процесс одновременного производства и разрушения веществ $X_1, X_2, \dots, X_n$. В теории динамики популяций аналогию этому представляют процессы размножения и вымирания n популяций $X_1, X_2, \dots, X_n$, питающихся за счет запаса пищи A . Дифференциальные уравнения нашей задачи имеют вид

$$\dot{C}_A = \Phi_A - C_A \sum_{i=1}^n k_i C_i, \quad (9.2)$$

$$\begin{aligned} \dot{C}_i &= \Phi_i + E_i C_i, \quad i = 1, 2, \dots, n, \\ E_i &= k_i C_A - k'_i. \end{aligned} \quad (9.3)$$

Здесь E_i — скорость производства, а $\Phi_k = d_e C_k/dt$ — приток k -го вещества в систему ($k = 1, 2, \dots, n, A$). Рассмотрим три различных типа краевых условий. Если приток исходного вещества таков, что выполняется условие постоянства концентрации

$$\dot{C}_A = 0, \quad C_A = \text{const}, \quad (9.4)$$

то уравнение (9.3) элементарно интегрируется:

$$C_i(t) = C_i(0) \exp(E_i t). \quad (9.5)$$

Для всех промежуточных продуктов с $E_i > 0$, т. е. $k'_i/k_i < C_A$, показатель экспоненты в выражении для $C_i(t)$ положителен — концентрация этих продуктов экспоненциально растет, в то время как для продуктов с $E_i < 0$, т. е. $k'_i/k_i > C_A$, концентрация экспоненциально убывает. Критическое значение

$$E_i^{\text{крит}} = 0, \quad (k'_i/k_i)_{\text{крит}} = C_A \quad (9.6)$$

определяет границу между размножающимися и исчезающими компонентами. В нашей системе наблюдается, таким образом, выраженный *сегрегационный процесс*. При постоянной концентрации исходного вещества $C_A = \text{const}$ процессы получения и исчезновения отдельных компонентов не зависят друг от друга. Ситуация изменяется, когда система подвергается «давлению» *исходного сырья*. Рассмотрим систему с постоянным притоком исходного вещества

$$\Phi_A = \text{const}, \quad \Phi_i = 0.$$

Если принять A за независимую переменную, задача оказывается нелинейной. Без нарушения общности мы можем расположить n компонентов в следующем порядке:

$$(k_1/k'_1) < (k_2/k'_2) < \dots < (k_n/k'_n). \quad (9.7)$$

Тогда n -й компонент имеет наиболее выгодное отношение скорости размножения к скорости уничтожения.

Найдем стационарные решения нелинейной системы (9.2), (9.3)

$$\begin{aligned} C_1^{(1)} &= \frac{\Phi_A}{k_1'}, \quad C_2^{(1)} = C = \dots = C_n^{(1)} = 0, \quad C_A^{(1)} = \frac{k_1'}{k_1}, \\ &\dots \dots \dots (9.8) \\ C_n^{(n)} &= \frac{\Phi}{k_n'}, \quad C_1^{(n)} = C_2^{(n)} = \dots = C_{n-1}^{(n)} = 0, \quad C_A^{(n)} = \frac{k_n'}{k_n}. \end{aligned}$$

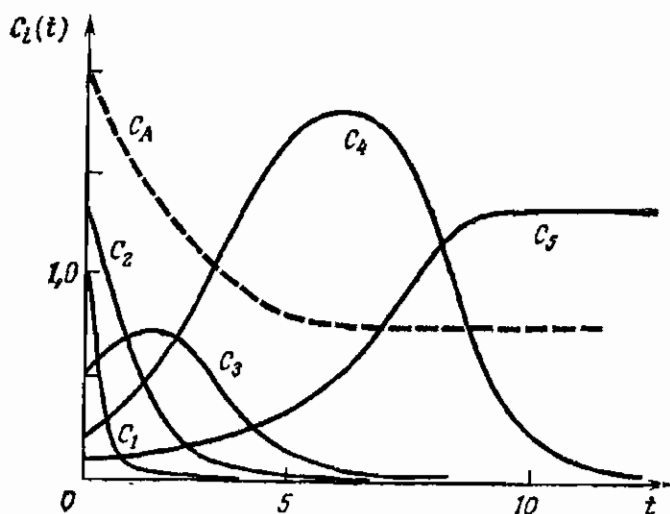
Каждое стационарное состояние соответствует наличию только одного из n конкурирующих компонентов. Методом малых возмущений находим корни для n -го стационарного состояния:

$$\begin{aligned} p_1 &= -k_1' \left[1 - \frac{k_1 k_n'}{k_1' k_n} \right], \dots, p_{n-1} = -k_{n-1}' \left[1 - \frac{k_{n-1} k_n'}{k_{n-1}' k_n} \right], \\ p_n &= -\frac{k_n \Phi_A}{2k_n'} \left[1 + \sqrt{1 - \frac{4k_n'^2}{k_n \Phi_A}} \right], \\ p_{n+1} &= -\frac{k_n \Phi_A}{2k_n'} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{4k_n'^2}{k_n \Phi_A}} \right]. \end{aligned} \quad (9.9)$$

Поскольку все корни имеют отрицательную действительную часть, n -е стационарное состояние устойчиво. Приближение к стационарному значению при $k_n \Phi_A < 4k_n'^2$ носит характер затухающих колебаний, а при $k_n \Phi_A > 4k_n'^2$ происходит по экспоненциальному закону. Прочие стационарные состояния оказываются в силу соотношения (9.7) неустойчивыми, поскольку в каждом случае имеется по меньшей мере один положительный корень. Единственное возможное состояние текущего равновесия системы соответствует поэтому n -му стационарному состоянию, в котором компонент с наибольшим отношением скорости роста к скорости уничтожения «побеждает» все остальные. Процесс эволюции системы к устойчивому стационарному состоянию представлен на фиг. 9.1. В силу условия $\Phi_A = \text{const}$ в системе происходит характерный процесс отбора.

В конкурентной борьбе в ходе развития системы компонент с наиболее выгодным отношением k_n/k'_n берет верх над всеми остальными.

Другое условие, приводящее всегда к селективному поведению, заключается в *требовании постоянства*



Фиг. 9.1. Эволюция концентраций при конкурентных реакциях при $k_5/k'_5 = 1,33 > k_4/k'_4 > k_3/k'_3 > k_2/k'_2 > k_1/k'_1$; $\Phi_A = 1$.

суммарной концентрации конкурирующих компонентов системы и исходного вещества:

$$\sum_{i=1}^n C_i(t) = C = \text{const}, \quad C_A = \text{const}. \quad (9.10)$$

Это требование можно реализовать путем разбавления раствора при постоянном притоке исходного сырья:

$$\Phi_i = -k_0 C_i, \quad \Phi_A = C_A \sum k_i C_i. \quad (9.11)$$

Разбавление эквивалентно отводу веществ из системы, происходящему для всех компонентов с одинаковой скоростью k_0 . Кинетические уравнения реакций принимают следующую форму:

$$\dot{C}_i = E_i C_i - k_0 C_i, \quad (9.12)$$

Из условия (9.11) следует

$$\sum_{i=1}^n E_i C_i = k_0 C, \quad C = \sum C_i, \quad (9.13)$$

$$k_0 = \langle E(t) \rangle = \sum E_i C_i / C.$$

Решение нелинейной системы дифференциальных уравнений

$$\dot{C}_i = (E_i - \langle E \rangle) C_i \quad (9.14)$$

имеет простой вид, в чем легко убедиться подстановкой

$$C_i(t) = C \frac{C_i(0) \exp(E_i t)}{\sum C_k(0) \exp(E_k t)}. \quad (9.15)$$

Из n стационарных решений

$$C_1^{(k)} = \dots = C_{k-1}^{(k)} = C_{k+1}^{(k)} = \dots = C_n^{(k)} = 0, \quad C_k^{(k)} = C \quad (9.16)$$

устойчиво по отношению к отклонениям только то решение, которое соответствует наибольшей скорости производства E_n :

$$C_1^{(n)} = \dots = C_{n-1}^{(n)} = 0, \quad C_n^{(n)} = C, \quad E_n = \max. \quad (9.17)$$

Выражение (9.15) показывает, что произвольное состояние системы экспоненциально стремится к состоянию текущего равновесия (9.17). С течением времени химический компонент с наивысшей скоростью производства E_n подавляет всех своих конкурентов. В рассматриваемом процессе величина $\langle E \rangle$ играет роль *пороговой величины*. Может нарастать концентрация только тех компонентов, для которых скорость производства E_i превышает пороговую величину $\langle E \rangle$. Пороговое значение $\langle E \rangle$ в ходе конкурентного процесса растет и при $t \rightarrow \infty$ приближается к максимальному значению скорости производства E_n . Условие (9.10) означает, что конкурирующие компоненты могут занимать лишь имеющиеся в распоряжении места (концентрации), а количество имеющегося в распоряжении сырья всегда постоянно. С течением времени компонент с наивысшей скоростью производства захватывает все имеющиеся места (концентрации).

Рассмотренные примеры показывают, что для конкурентных реакций при принудительном условии отбора справедлив *дарвиновский закон выживания наиболее приспособленных видов*.

Можно сделать вывод, что автокаталитические реакции, протекающие при определенных принудительных условиях, уже проявляют некоторые свойства живых систем:

а) *обмен веществ* — постоянное использование сырья A для создания новых химических веществ;

б) *самовоспроизводство* — способность вещества X_i размножаться за счет сырья;

в) *отбор (селекция)* — конкурентное поведение компонента X_i в случае ограничений, налагаемых на сырье или на общее количество имеющихся в распоряжении мест (концентраций). При этом в конце концов остается тот компонент, который является наиболее приспособленным.

Рассмотренные здесь простые неорганические реагирующие системы лишены, однако, других весьма важных свойств, присущих живым системам: способности к мутациям и развитию. В неорганических реагирующих системах не могут возникнуть новые элементы за счет изменения уже имеющихся. Кроме того, поведение системы во времени представляет собой только реализацию возможностей, изначально заложенных в системе (эволюция в узком смысле слова). В следующем разделе мы обсудим особые свойства биологических молекул, которые делают возможными мутации и развитие.

9.2. Биополимеры как носители структуры

Самым важным процессом образования структуры в природе был, без сомнения, процесс спонтанного возникновения жизни на Земле. На вопрос о *возникновении жизни* на современном этапе развития наука пока что не дает исчерпывающего ответа, хотя в последнее время некоторые частные проблемы уже прояснились [24, 194—197]. Процесс, приведший к появ-

лению первых живых организмов на Земле, можно подразделить на следующие этапы [25, 98, 198, 199]:

1. Образование важнейших химических «кирпичиков» жизни — нуклеотидов и аминокислот.

2. Полимеризация «кирпичиков» в разнообразные макромолекулы (полинуклеотиды и полипептиды) со случайной последовательностью «кирпичиков».

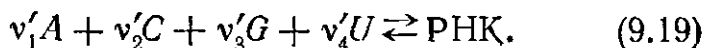
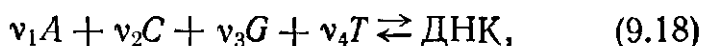
3. Самоорганизация имеющейся смеси макромолекул через появление структур, способных к самовоспроизведению, мутациям и отбору.

4. Возникновение клеток и одноклеточных существ — организмов, сравнимых по сложности и эффективности со сложнейшими механизмами и даже превосходящих их.

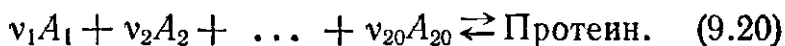
5. Возникновение видов из примитивных одноклеточных.

Третьему этапу этого процесса посвящена фундаментальная теория Эйгена [24, 194], на физических основах которой мы сейчас коротко остановимся.

Для понимания теории Эйгена необходимо некоторое знакомство с важнейшими свойствами биологических молекул [132, 134, 196, 200]. Мы лишь перечислим в этой связи важнейшие свойства биополимеров. Нуклеиновые кислоты (ДНК и РНК) — это линейные полимеры, построенные из четырех различных нуклеотидов по схеме



Длина цепи колеблется от 10^2 до 10^8 мононуклеотидов. Порядок расположения нуклеотидов называют *первичной структурой макромолекулы*. Схематически полимерный нуклеотид представлен на фиг. 9.2. Протеины (белки) — это линейные полимеры, мономерами которых являются 20 различных аминокислот:



Первичная структура полипептида определяется порядком расположения аминокислот в полимерной цепи. Длина цепи лежит в пределах от 10 до 10^4

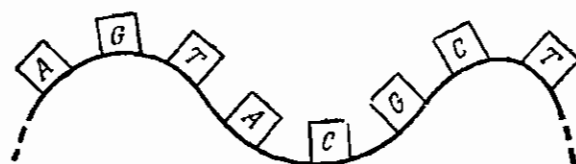
мономеров. Уникальным свойством биополимеров с точки зрения формирования структур является их необычайно большая «структурная емкость», т. е. число возможных первичных структур. Число возможных перестановок нуклеотидов в полимере длиной 1000 равно

$$W = 4^{1000} \approx 10^{600}, \quad (9.21)$$

а число различных полипептидов с длиной цепи 1000 может достигать

$$W = 20^{1000} \approx 10^{1300}. \quad (9.22)$$

Это астрономические числа. Для сравнения укажем, что во всех водах Мирового океана содержится не бо-



Фиг. 9.2. Структура полинуклеотида.

лее 10^{50} молекул. Потенциальное богатство первичных структур биополимеров определяет также их огромную информационную емкость. Как известно, понятие *информационной емкости* носителя информации является центральным в теории информации; численное значение информационной емкости для носителя информации из v элементов с кодом из λ единиц определяется как

$$N_{\lambda v} = \lambda^v. \quad (9.23)$$

Для биополимеров λ — это число различных нуклеотидов ($\lambda = 4$) или аминокислот ($\lambda = 20$), а v — длина цепи. Информационная емкость соответствует числу потенциально возможных перестановок W . Выраженное в битах количество информации, содержащейся в биополимере, равно

$$I = \frac{\ln N_{\lambda v}}{\ln 2} = v \frac{\ln \lambda}{\ln 2}. \quad (9.24)$$

Для вышеприведенных примеров получается

$$I \approx 2000 \text{ и } I \approx 4300. \quad (9.25)$$

Благодаря колоссальной структурной емкости биополимеров процессы в системах биополимеров проявляют *качественно новые свойства* по сравнению с процессами в системах обычных молекул. Одной из важнейших особенностей биополимеров оказывается их способность к *репликации*. Когда в окружающей среде имеется достаточное количество подходящих мономеров, биополимеры могут размножаться. Механизм репликации в настоящее время в основном ясен, его детали несущественны для нашего рассмотрения. Нужно только напомнить, что информация, необходимая для репликации, зашифрована *универсальным кодом* с помощью *последовательности* нуклеотидов в цепи ДНК. Репликация ДНК, имеющей вид двойной спирали, происходит путем разделения нитей и последующей достройки каждой из них до полной двойной спирали. Строительство цепи полипептидов происходит посредством считывания зашифрованной в последовательности нуклеотидов в цепи ДНК информации, а РНК-носитель осуществляет перевод этой информации.

С химической точки зрения *репликация* биополимеров представляет собой *автокаталитический процесс*, поскольку синтез биомолекул, если исключить чрезвычайно редкую спонтанную полимеризацию, протекает по *матричному принципу*, т. е. путем копирования последовательности нуклеотидов в исходной ДНК в соответствии с заданным кодом и переноса кода ДНК.

Если на рассматриваемую систему биополимеров наложены принудительные ограничения, обусловленные, например, ограниченностью поступления мономеров, то возникает конкурентная ситуация. Рост различных компонентов происходит тогда уже не независимо, а по законам конкурентных реакций. Еще один важный аспект процесса репродукции биомолекул заключается в том, что при *репликации* могут появляться *случайные ошибки*, приводящие к небольшим отличиям копии от образца. Таким образом, в

процессе репликации в принципе могут появляться последовательности биомолекул с различными первичными структурами. В смысле кинетики реакции здесь имеет место *конкурирующая последовательность реакций*. Благодаря огромному богатству структурных возможностей биополимеров эти последовательности содержат практически неограниченное множество первичных структур. Даже если ошибки в копировании появляются с частотой тепловых соударений (10^{13} с^{-1}), для реализации всех возможностей в системе из 10^{30} полинуклеотидов потребуется около 10^{550} с . Поскольку возраст нашей планеты оценивается в 10^{17} с , становится ясно, что процесс эволюции биологических молекул имеет практически неограниченные возможности. Структурная емкость, а следовательно, и информационная емкость макромолекулы

$$W = N_{\lambda v} = \lambda^v \quad (9.26)$$

экспоненциально увеличиваются с ростом числа «кирпичиков» v , поэтому можно предположить, что увеличение длины цепи благоприятствует отбору. Эта тенденция, однако, ограничена стохастическим характером процесса репликации. Если считать, что вероятность присоединения мономера при репликации на надлежащем месте (т. е. в соответствии с образцом) равна $q < 1$, то вероятность точного повторения цепи длиной v равна

$$Q = q^v = [1 - (1 - q)]^v \approx 1 - v(1 - q). \quad (9.27)$$

Если положить вероятность появления ошибки $(1 - q)$ в одном месте последовательности равной 10^{-4} , то получаем

$$Q = (1 - 10^{-4})^v \approx 1 - v \cdot 10^{-4}. \quad (9.28)$$

Для рассматриваемого нами полимера с $v = 1000$ получается $Q = 0,9$, т. е. еще удовлетворительная вероятность правильного повторения. Более длинный носитель информации уже не может быть скопирован с близкой к достоверности вероятностью, так что здесь имеются предпосылки для отбора. Максималь-

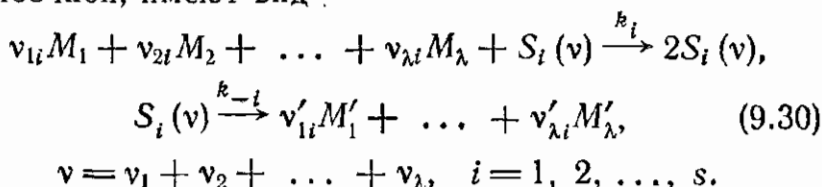
ная длина цепи при заданной вероятности ошибки ($1 - q$) составляет примерно

$$v_{\text{макс}} = 1/(1 - q). \quad (9.29)$$

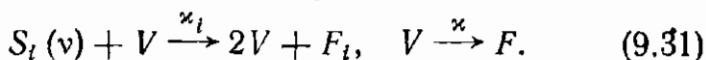
Поскольку в силу существования квантовомеханических и тепловых возмущений *вероятность ошибки в элементарном акте* присоединения мономера принципиально не может быть сделана сколь угодно малой, существуют *объективные факторы, ограничивающие сверху длину* носителя информации, при которой возможно еще достаточно достоверное воспроизведение. Это налагает ограничения на структурные и функциональные возможности, однако природа обходит их, используя «разделение труда» между отдельными макромолекулами [194]. *Нуклеиновые кислоты играют роль носителя информации*; вся информация записана четверичным кодом в последовательности нуклеотидов. *Нуклеиновые кислоты способны к репликации* посредством разделения двойной спирали и последующей достройки каждой из нитей до полной спирали, благодаря чему возможно их самовоспроизведение. Случайно возникающие ошибки далее копируются и обуславливают появление все новых и новых последовательностей, вступающих в конкурентную борьбу. Эйген называет такой процесс самовоспроизведения «*самоинструктирующимся*» и делает различие между ним и простым автокаталитическим процессом, в котором ошибки не повторяются. «Дефект» нуклеиновых кислот заключается в их недостаточной специфичности и многообразии взаимодействий; так, например, нуклеиновые кислоты почти не обладают каталитическим действием. С другой стороны, белки обладают именно этими свойствами — огромным *богатством структурных и функциональных возможностей, высокой специфичностью взаимодействий* [131], основанной прежде всего на их третичной структуре и возможности конформационных изменений [201]. Помимо каталитического действия, отдельные белки связывают различные функциональные и информационные носители и таким образом обеспечивают цельность всей системы.

9.3. Динамические модели отбора

Едва ли возможно теоретически проследить весь исторический процесс отбора, происходивший в природе. Хорошая модель отбора должна отражать все возрастающее число важнейших аспектов этого процесса и таким образом шаг за шагом приближаться к действительному ходу событий. В качестве простейшего примера рассмотрим систему *способных к репликации носителей структуры* $S_i(v)$ с длиной цепи v и концентрацией X_i в среде, содержащей λ типов мономеров M_k с концентрацией m_k . Химические уравнения реакции репликации, которую мы здесь считаем безошибочной, имеют вид



Продукты разложения M'_k представляют собой бедные энергией мономеры. Будем считать, что принимающие участие в конкуренции структурные носители обладают *различной сопротивляемостью* к паразитным потерям, которые мы опишем реакциями



Обозначим через v концентрацию паразитного вещества. Кинетические уравнения реакций имеют вид

$$\frac{dX_i}{dt} = E_i X_i + \Phi_i, \quad (9.32)$$

$$\frac{dm_k}{dt} = - \sum_i v_{ki} (A_i - D_i) X_i + \Phi_k, \quad (9.33)$$

$$\frac{dv}{dt} = \sum_i \kappa_i X_i v - \kappa v + \Phi_v. \quad (9.34)$$

Для скорости производства E_i согласно известному правилу химической кинетики можно принять выражение

$$\begin{aligned} E_i &= A_i - D_i - v\kappa_i, \\ A_i &= k_i m_1^{v_1} m_2^{v_2} \dots m_\lambda^{v_\lambda}, \quad D_i = k_{-i}. \end{aligned}$$

Решения нелинейных уравнений (9.32)—(9.34) при $\dot{v} = 0$ по своему характеру аналогичны решениям системы уравнений для конкурентных реакций (9.2)—(9.3) и соответствуют решениям схемы Лотки (6.39), (6.40) при $\dot{m}_k = 0$. В общем случае решения можно найти только с помощью ЭВМ [202]. Вынужденный отбор приводит к тому, что из имеющихся конкурирующих последовательностей побеждает с течением времени та единственная последовательность, которая наилучшим образом приспособлена к данной ситуации. «Соревнование» приспособленного компонента с паразитным при известных условиях может привести к осцилляциям около стационарного состояния. Для частного случая решение можно получить аналитическим путем; примем следующие условия:

$$m_k = \text{const}; \quad v = \text{const}; \quad \sum_{i=1}^s X_i = n = \text{const}. \quad (9.35)$$

Последнее условие соответствует ограничению числа мест, имеющихся в распоряжении конкурирующих компонентов. Так же, как и в случае рассмотренных в разд. 9.1 простых конкурентных реакций, систему (9.32)—(9.34) можно представить в виде

$$\begin{aligned} \frac{dX_i}{dt} &= (E_i - \langle E \rangle) X_i, \\ \langle E \rangle &= \sum (E_i X_i) / n. \end{aligned} \quad (9.36)$$

Как легко проверить дифференцированием, функция

$$X_i(t) = n \frac{X_i(0) \exp(E_i t)}{\sum X_k(0) \exp(E_k t)} \quad (9.37)$$

является решением системы (9.36).

При оценке «конкурентоспособности» компонента важную роль играет функция ценности (скорость репродукции) E_i . Все последовательности с $E_i < \langle E \rangle$ убывают (фиг. 9.3). Пороговое значение с течением времени растет и приближается к наибольшему из значений функций ценности

$$\langle E \rangle \rightarrow E_m, \quad E_m \geq E_i, \quad i = 1, 2, \dots, s.$$

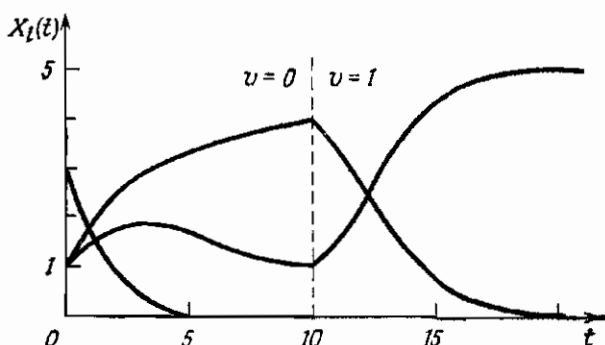
Решения (9.37) стремятся при $t \rightarrow \infty$ к состоянию текущего равновесия:

$$X_m(t) \rightarrow n, \quad X_i(t) \rightarrow 0 \quad \text{при } i \neq m.$$

Процесс отбора находится в согласии с принципом эволюции Пригожина — Гленсдорфа

$$(d_X P/dt) \leq 0, \quad (9.38)$$

причем знак равенства относится к устойчивому стационарному состоянию $X_m = n$. Для флуктуаций



Фиг. 9.3. Ход процесса отбора для трех компонентов с неодинаковой приспособленностью до и после введения паразитного компонента с концентрацией v .

около стационарного состояния выполняется условие $\delta_X P \geq 0$, что соответствует устойчивости этого состояния. Поскольку функция ценности зависит от параметров задачи,

$$E_i = E_i(m_1, \dots, m_n; \kappa_i; v),$$

решение при известных обстоятельствах может разветвляться, т. е. по достижении критического значения характер устойчивости может резко меняться, когда максимальное значение E_i переходит к другой последовательности $l \neq m$. На фиг. 9.3 приведен в качестве примера случай трех конкурирующих компонентов. В начальный момент паразитные вещества отсутствуют. Наиболее «удачной» оказывается в этом случае третья последовательность, для которой $E_3 =$

$= 2,0$ — по сравнению с $E_2 = 1,9$ и $E_1 = 0,8$ (условные единицы). Система эволюционирует в направлении текущего равновесия: $X_3 \rightarrow n$, $X_2 \rightarrow 0$, $X_1 \rightarrow 0$. В момент $t = 10$ введем в систему паразитное вещество с концентрацией $v = 1$ и примем, что восприимчивость к его воздействию κ_i растет с номером последовательности ($\kappa_1 = 0$; $\kappa_2 = 0,3$; $\kappa_3 = 1,0$). При новых условиях $E'_1 = 0,8$; $E'_2 = 1,6$; $E'_3 = 1,0$ — теперь уже вторая последовательность получает преимущество в конкуренции с первой и третьей.

Мы обнаружили зависимость равновесия при отборе от концентрации паразитного вещества v ; при этом существуют три критические точки, в которых меняется порядок следования функций ценности. Таким образом, оказывается, что положение равновесия сильно зависит от факторов, при которых протекает процесс отбора. Наша простая модель отражает некоторые тенденции, имеющие место при реальных процессах отбора. Другие аспекты — такие, как бесконечность биологического процесса отбора, — модель с конечным числом конкурирующих компонентов отразить уже не может.

9.4. Стохастические неограниченные модели отбора

Назовем неограниченными такие процессы отбора, в распоряжении которых имеется *бесконечно богатый запас видов (последовательностей, компонентов)*. Оценки, сделанные в разд. 9.2, указывают на практическую бесконечность многообразия биополимеров. Копирование i -го вида приводит к безошибочному повторению оригинала лишь с вероятностью $Q_i < 1$; с вероятностью же $(1 - Q_i) > 0$ получается *ошибочная последовательность (мутация)*. Мутации открывают для системы новые возможности. Дополним рассмотренную в предыдущем разделе модель, *предусматривая возможность ошибочного копирования*. Поскольку при неограниченных процессах отбора *стохастические аспекты* играют ключевую роль, сформулируем уравнение движения, рассматривая плотности $x_i(t)$ как

случайные величины. При краевых условиях $\dot{m}_k = 0$, $\dot{v} = 0$ получаем, обобщая уравнение (9.32),

$$\frac{dx_i(t)}{dt} = (A_i - D_i - v\kappa_i) x_i + \Phi_i + q_i(t), \quad (9.39)$$

$$q_i(t) = \sum [a_{ij}(t) A_j x_j - a_{ji}(t) A_i x_i]. \quad (9.40)$$

Флуктуирующий источник $q_i(t)$ введен для учета возникновения i -й последовательности в результате копирования какой-либо другой последовательности. Будем различать *штамм-последовательности* $i = 1, 2, \dots, s$ с $x_i(t) \neq 0$ и резервные последовательности $i \geq s+1$ с $x_i(t) = 0$. Поскольку множество резервных последовательностей практически не ограничено, при ошибочном копировании *штамм-последовательности* с преобладающей вероятностью возникнет резервная последовательность, тогда как возникновение другой *штамм-последовательности* чрезвычайно маловероятно. Величина $a_{ij}(t)$ описывает вероятность того, что к моменту времени t в результате ошибочного воспроизведения последовательности j появится последовательность i .

При условии постоянства общей плотности последовательностей [условие (9.35)] вместо (9.39) получаем, исключая Φ_i ,

$$\dot{x}_i(t) = (E_i - \langle E \rangle) x_i(t) + q_i(t), \quad (9.41)$$

$$E_i = A_i - D_i - v\kappa_i, \quad \langle E \rangle = \sum E_i x_i / \sum x_i. \quad (9.42)$$

Будем считать, что *появление ошибочных копий является дискретным случайным процессом*, который в дискретные статистически распределенные моменты времени $t_1, t_2, t_3 \dots$ приводит к конечным скачкам концентрации [$q_i(t)$ и $a_{ij}(t)$ имеют вид дельта-функции]. Рассмотрим теперь эволюцию системы в интервале времени $0 \leq t < t_1$, т. е. до появления первой ошибочной копии. В силу того, что $a_{ij}(t) = 0$, решение оказывается аналогичным выражению (9.37):

$$x_i(t) = n \frac{x_i(0) \exp(E_i t)}{\sum_{k \leq s} x_k(0) \exp(E_k t)} \quad \text{при } 0 \leq t < t_1. \quad (9.43)$$

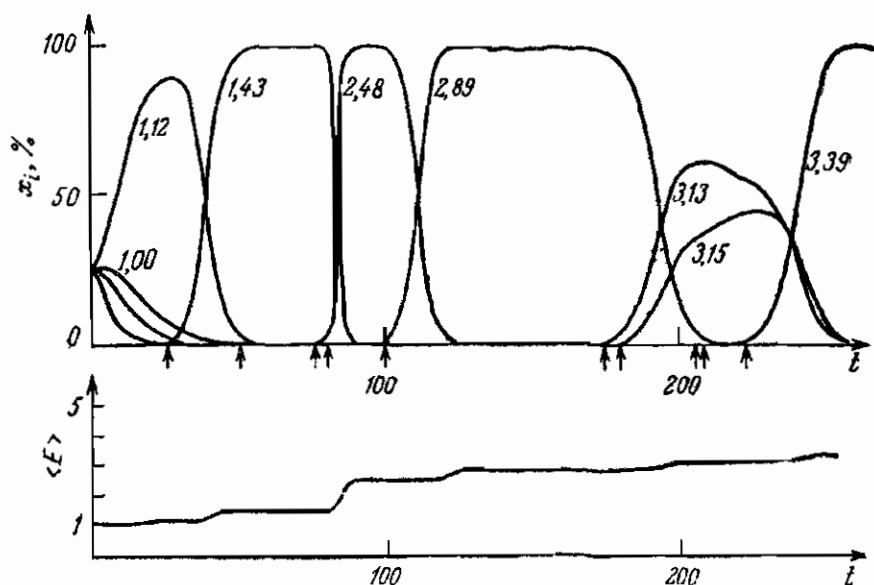
В момент t_1 появляется первая ошибочная копия [которой мы без нарушения общности присвоим номер $(s+1)$] с плотностью $x_{s+1}(t_1)$; при этом плотность прежних штамм-последовательностей уменьшается на величину $x_i(t_1) = x_i(t_1 - 0) - x_{s+1}(t_1)$. Для следующего интервала времени, в течение которого имеются $s+1$ штамм-последовательностей, получаем решение

$$x_i(t) = n \frac{x_i(t_1) \exp[E_i(t - t_1)]}{\sum_{k \leq s+1} x_k(t_1) \exp[E_k(t - t_1)]} \quad \text{при } t_1 \leq t < t_2. \quad (9.44)$$

Этот процесс можно сколько угодно продолжать. Последствия возникновения новой последовательности целиком зависят от значения ее функции ценности E_{s+1} . Если новая последовательность «неконкурентоспособна», т. е. $E_{s+1} < E_j$ хотя бы для одного j из набора $j = 1, 2, \dots, s$, то возмущение быстро исчезает. Если же, напротив, функция ценности новой последовательности E_{s+1} больше любой из имевшихся ранее, то возмущение приводит к неустойчивости, которая соответствует отрицательному отклонению $\delta_x P < 0$ и ведет к разрушению прежнего состояния равновесия. Хотя прежнее равновесие было стационарным и устойчивым по отношению к флуктуациям, оно неустойчиво по отношению к возникновению новых конкурентоспособных последовательностей. Пока в запасе есть конкурентоспособные последовательности, равновесие при отборе носит временный характер и в смысле Ляпунова не является устойчивым. Следовательно, рассмотренные равновесные состояния в процессах отбора не являются состояниями текущего равновесия, а носят характер стационарных условно устойчивых состояний.

На фиг. 9.4 приведена численная модель процесса отбора. Процесс начинается с четырех штамм-последовательностей с функциями ценности $E_1 = 0,3$, $E_2 = 0,6$, $E_3 = 1,0$ и $E_4 = 1,12$. За 100 единиц времени за счет случайного процесса репликации возникают 3—5 новых последовательностей. При этом будем считать, что при ошибочном копировании возникают последовательности, функции ценности которых

распределены по гауссову закону со средним значением $\langle E \rangle$ и единичной дисперсией. При таком предположении новые функции ценности E_i с большой вероятностью располагаются вблизи прежнего максимального значения. Из фиг. 9.4 видно, что среднее значение $\langle E \rangle$ монотонно растет со временем, т. е.



Фиг. 9.4. Стохастический процесс репликации с гауссовым распределением скоростей репродукции.

$d\langle E \rangle / dt \geq 0$. Это неравенство легко вывести, найдя $\langle E \rangle$ из уравнения (9.41). Монотонный рост $\langle E \rangle$ отражает стремление рассматриваемой модели к «более высокому уровню развития».

Для исследования усредненного поведения штамм-последовательности во времени воспользуемся усредненными по всей системе величинами

$$X_i(t) = \overline{x_i(t)}, \quad Q_i = 1 - \sum_j \overline{a_{ij}(t)}.$$

Здесь Q_i — вероятность точного воспроизведения штамм-последовательности. Усредняя уравнения (9.41) по всей системе, получаем динамические урав-

нения движения (моментами высших порядков пренебрегаем):

$$\dot{X}_i(t) = (W_i - \langle E \rangle) X_i + \sum_j \overline{a_{ij}}(t) A_j X_j, \quad (9.45)$$

$$W_i = A_i Q_i - D_i - v \kappa_i. \quad (9.46)$$

Величина W_i играет роль функции ценности макроскопического (усредненного) процесса отбора. Решения уравнения (9.45) соответствуют выражению (9.37) с $E_i \rightarrow W_i$. С течением времени средняя производительность $\langle E \rangle$ приближается к максимальному значению функции ценности $W_m \geq W_i$ ($i = 1, 2, \dots, s$). Для равновесного состояния процесса отбора

$$\langle E \rangle = W_m. \quad (9.47)$$

Производя формальные перестановки, преобразуем условие равновесия (9.47) к виду [24, 194]

$$\begin{aligned} \langle E \rangle &= \frac{1}{n} \left[E_m X_m + \sum_{k \neq m} E_k X_k \right] = E_m \frac{X_m}{n} + \frac{n - X_m}{n} \langle E_{k \neq m} \rangle = \\ &= \langle E_{k \neq m} \rangle + \frac{X_m}{n} (E_m - \langle E_{k \neq m} \rangle), \end{aligned} \quad (9.48)$$

$$\langle E_{k \neq m} \rangle = \frac{1}{n - X_m} \sum_{k \neq m} E_k X_k.$$

Следовательно, для состояния равновесия при отборе имеем

$$\begin{aligned} W_m &= \langle E_{k \neq m} \rangle + \frac{X_m}{n} (E_m - \langle E_{k \neq m} \rangle), \\ \frac{X_m}{n} &= \frac{W_m - \langle E_{k \neq m} \rangle}{E_m - \langle E_{k \neq m} \rangle}. \end{aligned} \quad (9.49)$$

Равенство (9.49) определяет «относительное выживание» как отношение числа приспособленных видов к численности всей популяции. Поскольку эта дробь должна быть положительной, с необходимостью выполняется условие

$$W_m > \langle E_{k \neq m} \rangle. \quad (9.50)$$

Это неравенство играет роль критерия отбора; оно дает математически строгую формулировку дарвинов-

ского термина «наиболее приспособленный» («fittest») [24, 194].

В этом введении мы смогли осветить лишь основные положения теории Эйгена на простых примерах. В реальных моделях необходимо учитывать своего рода «разделение труда» между нуклеиновыми кислотами и белками [194]. Теория этих процессов сейчас находится в стадии интенсивной разработки. Однако даже простейшие модели указывают на особенности дарвиновского процесса отбора. Эйген охарактеризовал отличия процесса отбора от «нормальных» физических и химических процессов следующими словами:

«Всякая система, поддерживаемая процессами мутации и селекции, не определена относительно своей структуры, однако направление ее эволюционного развития предопределено — это закон. Появление мутации, имеющей преимущество при отборе, порождает неустойчивость, которая может быть понята с помощью принципа Пригожина — Гленсдорфа для стационарных необратимых термодинамических процессов. Оптимизирующий ход эволюции, таким образом, в принципе неизбежен, хотя его конкретные пути не определены».

Важным признаком истинного процесса развития является, по-видимому, его неограниченность, т. е. отсутствие финального состояния, в которое система могла бы прийти за конечный промежуток времени.

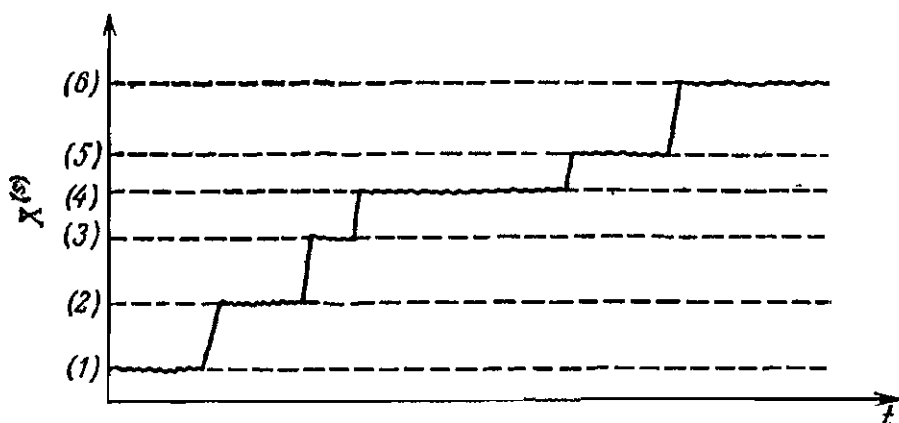
При «нормальных» физических процессах эволюция системы в направлении устойчивого стационарного состояния рано или поздно подходит к концу. Напротив, процессы биологического или общественного развития не имеют конечного состояния. Эти процессы неограниченны.

С точки зрения физики по этому поводу можно сделать следующее замечание. Существование бесконечной последовательности переходов между стационарными состояниями (число которых бесконечно) в открытых нелинейных системах не противоречит какому-либо физическому принципу. Поскольку критерий эволюции Пригожина — Гленсдорфа не является экстремальным принципом и поэтому не отражает

тенденции к экстремизации функции состояния, оказывается возможной бесконечная последовательность переходов (фиг. 9.5).

Эйген доказал принципиальную возможность осуществления этой ситуации в процессах воспроизведения последовательностей при отборе.

В основе предложенной Эйгеном модели развития биополимеров лежит идея гиперцикла. Эйген исходит из того, что участие нуклеиновых кислот в процессе



Фиг. 9.5. Модель системы с большим числом стационарных состояний, характер устойчивости которых меняется со временем.

самоорганизации материи является необходимым, поскольку они обладают свойством к самовоспроизведению, т. е. к созданию точных и ошибочных копий. С другой стороны, самоорганизация немыслима без белков с их структурными и функциональными возможностями, в особенности с их каталитическими свойствами. В разработанной Эйгеном модели гиперцикла каталитического самовоспроизведения полинуклеотиды и полипептиды рассматриваются как единичные элементы процесса самовоспроизведения. Представим себе, что нуклеиновая кислота I_1 вырабатывает с помощью белка-катализатора E_1 новую нуклеиновую кислоту I_2 , та в свою очередь с помощью белка E_2 вырабатывает нуклеиновую кислоту I_3 и т. д. Когда такая цепочка замкнется, т. е. когда на ее конце с помощью белка E_n вновь образуется первая нуклеиновая кислота I_1 , налицо, по определению Эй-

гена, гиперцикл. Такие гиперциклы обладают способностью к самовоспроизведению, мутациям и обеспечивают высокую точность воспроизведения.

Вследствие нелинейности кинетики роста отбор оказывается очень острым. Он обладает свойством самостабилизации; иными словами, когда какой-нибудь «удачный» вид захватит всю систему, он может воспрепятствовать развитию даже более конкурентоспособных видов, если концентрация последних очень мала. Этим Эйген склонен объяснить универсальность встречающихся в природе «строительных кирпичиков» и генетического кода.

Кун [199] построил модель эволюции, в которой предусмотрел влияние структур среды — пространственных неоднородностей и временной периодичности. Другие модели развития биополимеров принадлежат Романовскому, Степановой, Чернавскому [135], Баблюянцу [148], Николису и Пригожину [97]. Большой интерес для исследования общих принципов эволюции представляет также изучение формальных моделей кинетики последовательностей [26, 27].

9.5. Возникновение «сложности» в математической модели процесса отбора цепных молекул

В этом разделе мы обсудим некоторые формальные аспекты механизма эволюции биополимеров на основе математической модели, учитывая только основные положения теории Эйгена.

Рассмотрим множество линейных цепных молекул, построенных из «кирпичиков» A, B, C, D. При длине цепи ν возможно всего 4^ν различных последовательностей. Если допустить, что длина цепи может достигать 10^6 , то число возможных последовательностей оказывается столь огромным и открывает такое количество возможностей, которое за 10^{17} с существования нашего Млечного Пути не могло быть реализовано и вполне может считаться «практически бесконечным».

Рассмотрим теперь кинетическую модель системы последовательностей, например

{DABC}, {BDABD}, {DDABCD},

которые могут самовоспроизводиться с некоторой скоростью. При копировании в редких случаях могут спонтанно возникать случайные ошибки (мутации), из-за которых копия будет немного отличаться от оригинала. Существует также возможность присоединения к последовательности справа или слева одного из четырех мономеров. Далее, на систему накладывается условие отбора: либо ограничивается общее число существующих в системе полимеров (проблема существования), либо ограничивается приток мономеров (проблема сырья). Множество всех последовательностей произвольной длины можно упорядочить, пронумеровав их натуральными числами; из многих возможных способов выберем следующую нумерацию:

$i = 0$: Λ = нулевая последовательность,

$i = 1 - 4$: A, B, C, D,

$i = 5 - 20$: AA, AB, AC, AD, BA, BB, BC, BD,
CA, CB, CC, CD, DA, DB, DC, DD,

$i = 21 - 32$: AAA, AAB, AAC, AAD, ABA, ABV,
ABC, ABD, ACA, ACB, ACC, ACD

и т. д.

Изучение последовательностей молекул тесно связано с задачами кодирования в теории информации. Молекулярные «кирпичики» A, B, C, D соответствуют символам четырехбуквенного алфавита. В теории информации всякую конечную последовательность букв называют словом, поэтому мы можем называть наши последовательности молекул «молекулярными словами». Пользуясь такой формальной аналогией между цепными молекулами и «словами» из теории информации, мы можем непосредственно позаимствовать многие понятия и теоремы теории кодирования [202].

Возьмем, например, понятие расстояния $d(i, j)$ между двумя последовательностями

$$i = \{z_1, z_2, \dots, z_v\}, \quad j = \{y_1, y_2, \dots, y_\mu\}, \\ z_k, y_k \in \{A, B, C, D\},$$

которое мы определим как минимальное число несовпадений двух последовательностей при всевозможных наложениях их друг на друга.

Для определения расстояния между последовательностями

$$i = \{DACB\} \text{ и } j = \{BDADBB\}$$

построим всевозможные наложения

$$\begin{array}{c|c|c} \begin{array}{cccc} \underline{D} & \underline{A} & \underline{C} & \underline{B} \\ \underline{B} & \underline{D} & \underline{A} & \underline{D} & \underline{B} & \underline{B} \end{array} & \begin{array}{cccc} \underline{D} & \underline{A} & \underline{C} & \underline{B} \\ \underline{B} & \underline{D} & \underline{A} & \underline{D} & \underline{B} & \underline{B} \end{array} & \begin{array}{cccc} \underline{D} & \underline{A} & \underline{C} & \underline{B} \\ \underline{B} & \underline{D} & \underline{A} & \underline{D} & \underline{B} & \underline{B} \end{array} \end{array}$$

и т. д.

и, подсчитав минимальное число несовпадений, найдем, что $d(i, j) = 3$.

Еще более важным является введенное в 1965 г. Колмогоровым [203] понятие алгоритмической энтропии $K(i)$ последовательности i , которую можно понимать как меру сложности последовательности. Определение и описание свойств алгоритмической энтропии $K(i)$, представляющей собой действительное число, читатель может найти в обзорной статье Звонкина и Левина [204]. Колмогоровская «сложность» имеет очень большое значение для нашего исследования, поскольку она позволяет математически строго отличать упорядоченные и случайные последовательности. Основная идея Колмогорова состоит в том, что последовательность считают случайной, если ее нельзя построить с помощью программы, которая была бы короче самой последовательности. Таким образом, «сложность», грубо говоря, есть мера длины кратчайшей программы, задающей последовательность. Другими словами, сложность последовательности i есть длина кратчайшего описания последовательности на языке L .

Общий алгоритм вычисления $K(i)$ для данной последовательности i неизвестен, однако к искомому минимуму можно приблизиться, сравнивая длину различных программ, представляющих последовательность. Понятие алгоритмической энтропии является существенным обобщением понятия информационной

энтропии Шеннона. Интуитивно ясно, что $K(i)$ можно рассматривать как меру содержащейся в последовательности i информации. Сложность $K(i)$ определяет меру упорядоченности множества последовательностей и показывает, увеличивается или уменьшается количество информации при переходе от последовательности i к последовательности j (например, в результате мутации). По нашему мнению, только сочетание идей Эйгена и Колмогорова может помочь ответить на вопрос, каким образом в природе могли возникнуть молекулы нуклеиновых кислот, в которых закодирован большой объем информации.

Перейдем теперь к математической формулировке кинетики эволюции рассматриваемой системы последовательностей. Обозначим через $N_i(t)$ число существующих в системе в момент t цепных молекул с последовательностью

$$i = \{z_1, z_2, \dots, z_v\}; \quad z_k \in \{A, B, C, D\},$$

а их концентрацию — через $x_i(t) = N_i(t)/V$. Полное число цепных молекул всех видов предполагается постоянным, так что в формальной математической записи условие отбора имеет вид

$$N = \sum_i N_i(t) = \text{const.} \quad (9.51)$$

Условие постоянства общего числа цепных молекул приводит к конкуренции между различными их видами; исход этой борьбы определяется главным образом скоростью самовоспроизведения цепной молекулы E_i . Кинетику эволюции можно было бы описывать уравнениями (9.41), (9.42), а также эквивалентным им кинетическим уравнением

$$\Delta N_i(t) = (E_i - \langle E \rangle) N_i(t) \Delta t + q_i(t) \Delta t. \quad (9.52)$$

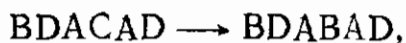
Здесь $\Delta N_i(t)$ — изменение числа молекул вида i за интервал времени Δt , состоящее из вклада точного самовоспроизведения и вклада воспроизведения с ошибкой $q_i(t) \Delta t$. Скорости воспроизведения E_i и мутационные функции $q_i(t)$ являются в нашей простой модели единственными величинами, которые предполагаются известными. Из этого вытекают все

существенные для процесса эволюции свойства цепных молекул. Для настоящих цепных молекул истинный вид функций E_i и q_i , конечно, неизвестен. Однако с физической точки зрения кажутся весьма правдоподобными два предположения:

1. Скорость воспроизведения E_i является возрастающей функцией сложности $K(i)$ цепной молекулы.

2. Вероятность a_{ij} перехода от последовательности j к последовательности i уменьшается с увеличением расстояния между последовательностями $d(ij)$.

Справедливость второго предположения очевидна, поскольку ошибочная копия должна всегда быть близкой к оригиналу; действительно, как правило, не на месте оказывается только один мономер, в худшем случае — несколько. Примером может служить мутация



имеющая одно несовпадение с оригиналом, и соответственно $d(ij) = 1$. Предположение об относительной малости изменений при мутации обеспечивает известную плавность процесса эволюции: вновь возникающие виды не слишком отличаются от прежних.

Значительно сложнее обосновать наше предположение о связи между сложностью и скоростью воспроизведения. Мы исходим при этом из предположения, что воспроизведение цепной молекулы из имеющихся в окружающей среде «кирпичиков» представляет сложный процесс, для осуществления которого необходима информация. Вообще говоря, для осуществления такого воспроизведения цепная молекула должна прежде всего создать «воспроизводящий аппарат», принцип и способ действия которого должны быть заложены в последовательности.

Подтверждением того, что такое предположение соответствует действительности, может служить анализ воспроизведения ДНК в клетке. В этом процессе в числе других участвует фермент, так называемая ДНК-полимераза. При синтезе белков содержащаяся в молекуле ДНК информация вначале «переписывается» на короткие, легко считываемые простые спирали

молекулы РНК-носителя (аппарат транскрипции). За распознавание «кирпичиков» и установку их в правильном порядке целиком отвечает транспортная молекула РНК при участии активного фермента.

Мы видим, что в самовоспроизведении ДНК принимает участие сложный аппарат, для создания которого молекула должна иметь его «чертежи» и «функциональные схемы». Отсюда можно сделать вывод, что скорость воспроизведения цепной молекулы должна увеличиваться с ростом ее сложности, т. е. с увеличением количества закодированной в ней информации. Такую же или даже более важную роль играет, конечно, качество закодированной информации. Во всяком случае, некоторое количество закодированной информации является хотя и не достаточным, но необходимым условием для осуществления процесса самовоспроизведения молекулы.

На основе изложенного можно, например, принять для простых математических моделей процесса эволюции, что

$$E_i = g(K(i)),$$

где $K(i)$ — колмогоровская сложность, а $g(K)$ — монотонно возрастающая действительная функция действительного аргумента K .

Если информация взвешена, то вместо сложности $K(i)$ следует использовать величину $\omega(i) = K(i)G(i)$, где $G(i)$ — действительная положительная весовая функция.

Из бесконечного множества способов построения функции ценности выберем для анализа нашей модели лишь один. Привязка функции ценности $\omega(i)$ к последовательности i производится на ЭВМ по следующему произвольному алгоритму:

1. Приписать каждой букве последовательности позицию p , отсчитывая слева, и индекс k в соответствии с условием

$$p = 8k + l, \quad 0 \leq l \leq 7.$$

Определить число

$$q = \frac{p - 6k}{k + 1}.$$

2. Приписать численное значение $w = 1; 2; 3; 4$ первым буквам последовательности А; В; С; D позиции $p = 1$.

3. Приписать численное значение каждой следующей паре в соответствии с таблицей, причем p и q всегда определять по первой букве пары.

АА	$w := w$	ВА	$w := w + q/2$
АВ	$w := w$	ВВ	$w := w$
АС	$w := w + 1$	ВС	$w := w/2$
АD	$w := w/q$	ВD	$w := w + 2$
СА	$w := w/3$	ДА	$w := w + 4/q$
СВ	$w := w + q/3$	ДВ	$w := w/4$
СС	$w := w$	DC	$w := w + q/4$
CD	$w := w/3$	DD	$w := w$

4. Вычислить $E_i = \ln w(i)$.

Например:

$$w(DAC) = (4 + 4 + 1) = 9$$

$$w(DACBA) = (4 + 4 + 1 + 1 + 2) = 12$$

$$w(BDADBBA) = \left(2 + 2 + \frac{4}{2}\right) \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{1}{4} \cdot 1 + \frac{6}{2} = 3,5$$

Рассмотрим теперь модель спектра мутации на ЭВМ. Пусть мутации происходят в случайные дискретные моменты времени $t_1, t_2, t_3, \dots$. В промежутках между мутациями система развивается в соответствии с динамическими уравнениями (9.43), (9.44). Мутации можно смоделировать по следующей программе:

1. Дополнить последовательность нулями справа и слева: ODACBACO

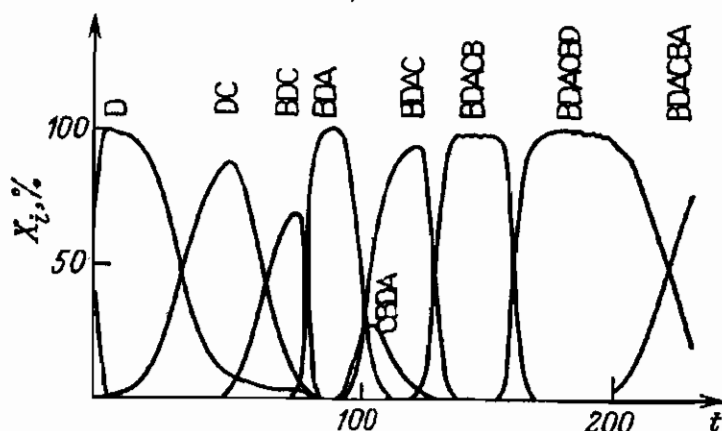
2. Заменить один из знаков на О, А, В, С, D, например: ODACBBCO, ODACBACD, ODACOACO

3. Вычеркнуть все нули и все буквы, стоящие справа от нуля: DACBBC, DACBACD, DAC

4. Повторить процесс в соответствии с заданной частотой мутаций.

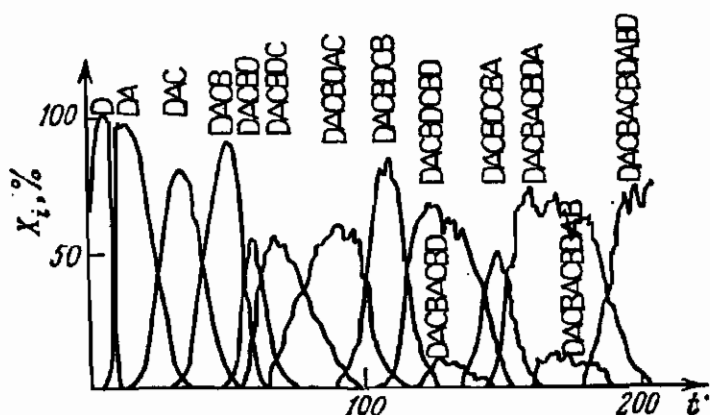
На фиг. 9.6 и 9.7 показаны две реализации такой модели при двух различных частотах мутаций. Как

видно из этих примеров, с увеличением длины цепи появляются все более и более «удачные» последовательности, а высокая частота мутаций облегчает от-



Фиг. 9.6. Модель стохастической репликации последовательностей, состоящих из четырех элементов: А, В, С, D.

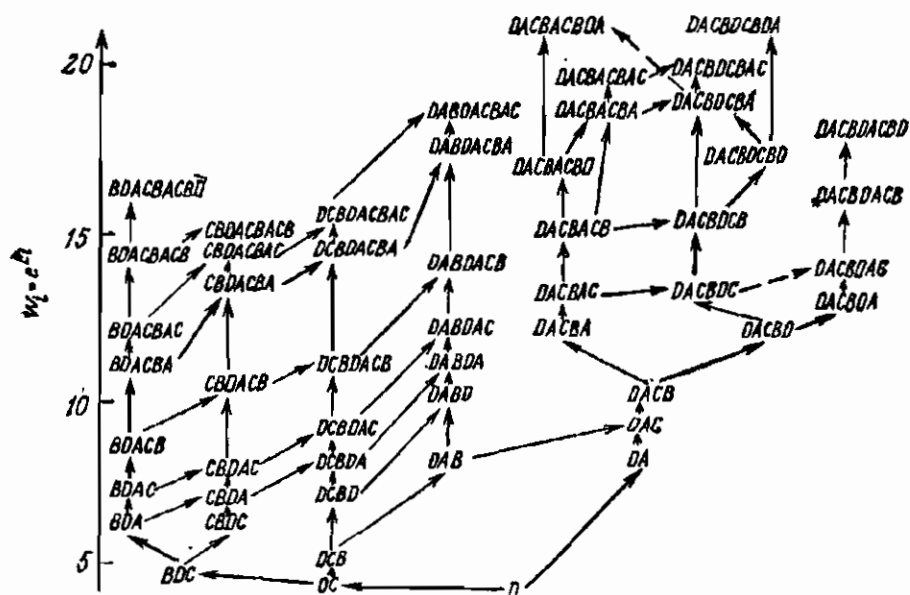
Функция ценности двойной последовательности выбирается произвольно; мутации происходят в дискретные моменты; частота мутаций невысока.



Фиг. 9.7. Стохастическая репликация (А, В, С, D)-последовательностей при сравнительно высокой частоте мутаций.

бор наилучших цепочек. Правда, на фиг. 9.7 выявляется недостаток длинных цепочек, связанный с тем, что вопреки относительно более высокому значению функции ценности длинная цепочка имеет больше шансов быть преждевременно разрушенной из-за высокой частоты мутаций. На фиг. 9.8 представлено

несколько путей возникновения наилучших девятизвенных цепей; здесь указаны и пути, изображенные на фиг. 9.6 и 9.7. Следует упомянуть, что при $v = 9$ возможно $4^9 \approx 250\,000$ различных цепочек. То что уже к моменту $t = 200$ выявились наилучшие девятизвенные цепочки, говорит об огромном возрастании скорости этого процесса отбора по сравнению с чисто случайным возникновением.



Фиг. 9.8. «Древо эволюции» для модели процесса репликации.

Описанный здесь процесс отбора основан на его способности сохранять однажды полученное преимущество, а затем развивать его по принципу «проб и ошибок». Характерными чертами описанной модели являются:

1. Случайность индивидуального пути развития.
2. Необратимое прохождение ряда стационарных состояний.
3. Обязательное протекание процесса в направлении относительного преимущества.
4. Неисчерпаемость процесса.
5. Ветвящийся ход процесса; разрастание «древа» эволюции.

6. Зависящий от предыстории и неэргодический характер случайного процесса.

7. Спонтанное образование структуры и связанной с ней информации.

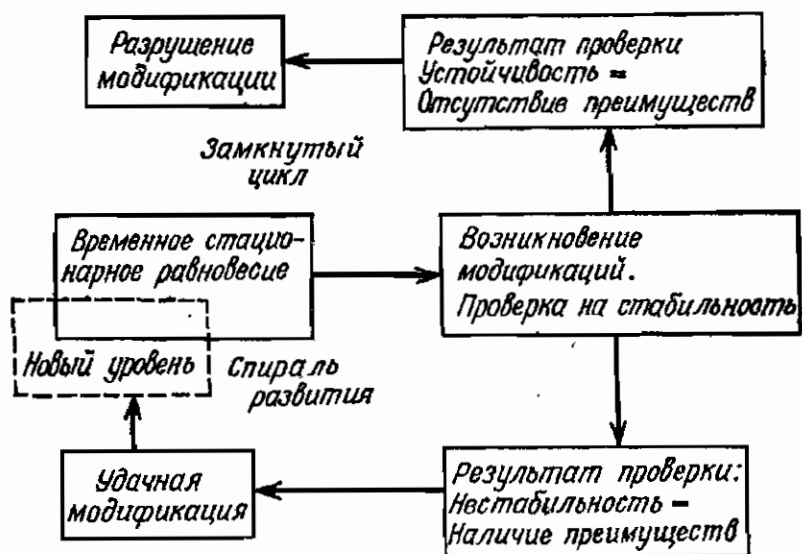
Нужно заметить, что в данной модели «преимущество» выражается лишь в скорости воспроизведения и в спектре мутаций.

«Удачная» последовательность имеет высокую скорость воспроизведения и дает «потомство», обладающее высокой скоростью воспроизведения. Кроме того, хотя «удачная» последовательность и должна давать мутации, однако частота мутаций не должна быть слишком большой, иначе последовательность слишком быстро разрушится. Как мы видим, налицо здесь сложный случайный процесс, имеющий характер процесса отбора и проявляющий сходство с биологической селекцией видов.

Если процесс начинается с простой последовательности, например просто с мономера D, то постепенно вырастает древо эволюции, по которому система забирается все выше в направлении относительного преимущества (фиг. 9.8). Индивидуальный путь случаен, причем отдельным возможностям, естественно, соответствуют определенные вероятности. Направление процесса, т. е. тенденция к повышению уровня развития в смысле наиболее удачных последовательностей, является необходимым. На фиг. 9.8 показаны различные реализации пути развития, рассчитанные на ЭВМ. Характерен для описанного процесса отбора его выраженный ветвящийся ход.

При длине последовательности $v = 9$ существует уже около 250 000 возможностей, между которыми, однако, система не может выбирать в силу разветвленности пути развития. В каждый момент времени число реальных возможностей определяется количеством выходящих из узла ветвей. Система ползет по древу эволюции «вверх», как жук по дереву. Этот процесс не имеет конечной цели, т. е. не стремится достичь наивысшей точки, а проявляет только стремление к движению «вверх». Какая ветвь является абсолютно более высокой, не знают ни ползущий по

дереву жук, ни эволюционирующая система, поэтому такой вопрос динамикой не рассматривается. Интересно на зависимость рассматриваемого модельного процесса от его предыстории. Если пройден некоторый путь (некоторая ветвь древа эволюции), то дальнейшее движение хотя и не предопределено, но некоторые со-



Фиг. 9.9. Схема развития системы, в которой имеют место процессы мутации и отбора.

стояния оказываются уже недостижимыми для системы. Так, например, из DABD не существует сколь-нибудь вероятного пути в ветвь, исходящую из DACB, поскольку двойная мутация весьма маловероятна.

Процесс эволюции модели можно представить схемой, изображенной на фиг. 9.9. Каждая мутация проходит проверку на устойчивость (относительный недостаток) или неустойчивость (относительное достоинство). Неудачные последовательности в процессе отбора уничтожаются, и система возвращается в исходную точку. Появление удачных последовательностей нарушает устойчивость системы, и система на более высоком уровне возвращается в состояние продолжительного равновесия.

Процессы отбора могут идти и по замкнутым траекториям, и по открытым спиральям, причем лишь в последнем случае система поднимается на более высокий уровень.

Чтобы избежать неверного истолкования, подчеркнем, что исследование вышеописанных моделей процессов не позволяет непосредственно объяснить реальные процессы развития. Скорее, речь идет о том, чтобы выявить такие черты, которые были бы по возможности типичны для целого класса процессов развития. При этом, несомненно, кибернетический и физико-химический подход должны взаимно дополнять друг друга.

В заключение вернемся к главному вопросу этой главы: откуда и как возникают в природе высокая сложность биологической цепной молекулы и высокое содержание информации в ней? Этому вопросу посвящено много новых работ [131, 199, 205]. На основании нашего исследования мы можем так частично ответить на него: сложность и большая информационная емкость возникают благодаря тому, что они благоприятствуют повышению скорости самовоспроизведения цепных молекул в естественной среде; сложность накапливается в ходе долгого процесса эволюции. Таким образом, отбор представляет собой природный процесс, имеющий фундаментальное значение для возникновения жизни и образования ее различных форм.

ВВЕДЕНИЕ В СТОХАСТИЧЕСКУЮ ТЕОРИЮ

П.1. Стохастические модели необратимых процессов

В основной части настоящей книги рассматривались главным образом детерминистические модели необратимых процессов. Целью настоящего приложения является краткое введение читателя в курс быстро развивающейся в настоящее время стохастической теории необратимых процессов. При этом мы ограничимся лишь важнейшими общими результатами этой теории, имеющими отношение к рассматриваемым здесь задачам. Заинтересованный читатель может обратиться за дальнейшей информацией к специальной литературе [17, 18, 207—210].

Мы говорим о детерминистической модели необратимого процесса, если, зная состояние $X(t_0)$, существующее в момент t_0 , можно однозначно рассчитать состояние $X(t)$ в более поздний момент времени $t > t_0$ ($X(t) = \{X_1(t), \dots, X_f(t)\}$). Будем считать, что зависимость состояния от времени определяется системой обыкновенных дифференциальных уравнений

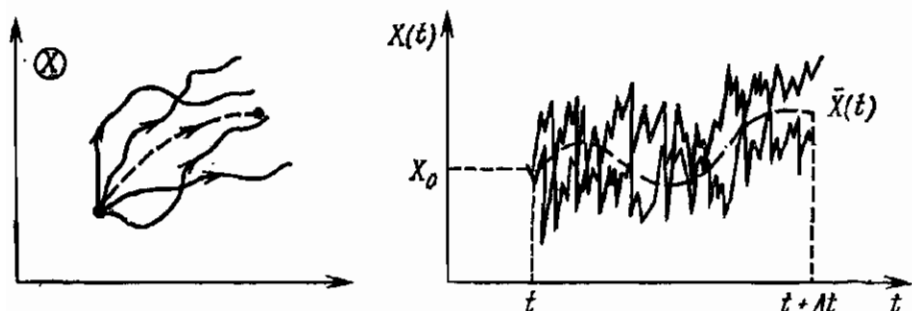
$$\dot{X} = f(X; u), \quad (\text{П.1})$$

где u обозначает множество параметров.

В реальных системах флуктуации всегда играют определенную роль; из-за их наличия нарушается однозначность предсказания будущего состояния. Вектор состояния $X(t)$ в стохастической модели заменяется величиной $x(t)$, подвергающейся случайным колебаниям: $x(t) = \{x_1(t), \dots, x_f(t)\}$.

Учет флуктуаций переменных, описывающих состояние при динамическом моделировании, совершен-

ствует детерминистическое описание и приводит к более адекватному отображению реальной системы. При этих условиях x становится стохастической переменной, так что если известно ее значение $x(t)$ в момент времени t , то о ее значении $x(t + \Delta t)$ в более поздний момент времени $t + \Delta t$ можно говорить лишь с известной вероятностью. Динамическое отображение в пространстве состояний X перестает быть одно-



Фиг. П.1. Стохастическая и детерминистическая (пунктир) траектории в пространстве состояний X как функции времени.

значным (фиг. П.1), т. е. из одной точки в пространстве исходит теперь много траекторий.

Вероятность перехода из состояния $x_0 = x(t)$ в состояние $x = x(t + \Delta t)$ обозначим через

$$p = p(x, t + \Delta t | x_0, t; u).$$

В дальнейшем будем рассматривать лишь один особый тип марковских стационарных процессов, для которых вероятность перехода можно представить в виде

$$p(x, t + \Delta t | x_0, t; u) = \delta(x - x_0) + W(x | x_0; u) \Delta t + O(\Delta t^2). \quad (\text{П.2})$$

Обозначим плотность вероятности нахождения системы в состоянии x в момент времени t через $P = P(x, t; u)$. С помощью вероятностей перехода можно рассчитать эволюцию P во времени. Справедливо следующее соотношение:

$$P(x, t + \Delta t; u) = \int dx_0 p(x, t + \Delta t | x_0, t; u) P(x_0, t; u). \quad (\text{П.3})$$

Подставляя в (П.3) выражение (П.2) и совершая предельный переход $\Delta t \rightarrow 0$, получаем следующее фундаментальное уравнение:

$$\frac{\partial}{\partial t} P(x, t; u) = \int dx_0 W(x | x_0; u) P(x_0, t; u). \quad (\text{П.4})$$

Здесь мы всегда будем считать, что ядро W не зависит от P , т. е. уравнение линейно. Уравнение (П.4) представляет собой дифференциальную форму так называемого уравнения Чепмена — Колмогорова в стохастической теории. В силу условия нормировки $\int P dx = 1$ всегда должно выполняться равенство

$$\int dx W(x | x_0; u) = 0. \quad (\text{П.4a})$$

Чтобы обеспечить выполнение этого условия, примем, что функцию $W(x | x_0; u)$ можно представить в виде

$$W(x | x_0; u) = G(x | x_0; u) - \delta(x - x_0) \int dx' G(x' | x; u),$$

где функция $G \geq 0$ — несингулярная в точке $x = x_0$ функция, имеющая смысл вероятности перехода из состояния x_0 в состояние x . Основное уравнение (П.4) принимает тогда следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t; u) = \int dx_0 [G(x | x_0; u) P(x_0, t; u) - \\ - G(x_0 | x; u) P(x, t; u)]. \end{aligned} \quad (\text{П.5})$$

Уравнение (П.4), (П.4a) или (П.5) являются важнейшими уравнениями динамики стохастической модели и в физике называются основными кинетическими уравнениями или уравнениями Паули. При операторной записи этих уравнений,

$$\frac{\partial}{\partial t} P = \hat{W}P, \quad (\text{П.5a})$$

особенно отчетливо проявляется аналогия с детерминистическим выражением (П.1). Если путем решения уравнения Паули удастся найти $P(x, t; u)$ как функ-

цию времени, то затем путем усреднения можно определить среднюю траекторию

$$\bar{x}(t; u) = \int dx x P(x, t; u). \quad (\text{П.6})$$

Далее можно найти наиболее вероятную траекторию $\tilde{x}(t, u)$, которая определяется максимумом распределения вероятностей как функции x в заданный момент времени, т. е.

$$\frac{\partial}{\partial x_i} P(x, t; u) = 0 \quad \text{при} \quad x = \tilde{x}(t; u), \quad (\text{П.7})$$

и условием выпуклости.

Если в момент t имеются два или больше максимумов, то говорят о бимодальном или многомодальном распределении. Соответственно здесь имеются две или больше наиболее вероятных траекторий. Поскольку динамическая и стохастическая модели заданного процесса должны согласовываться между собой, должна существовать связь решения для детерминистической модели, описываемой уравнением (П.1), со средней траекторией (П.6) или с наиболее вероятными траекториями (П.7). В связи с этим нужно заметить, что при бимодальном или многомодальном распределении целесообразнее рассматривать наиболее вероятные, а не средние траектории.

В предположении, что стохастический переход может происходить только между близкими состояниями, уравнение Паули (П.4) можно аппроксимировать уравнением Фоккера — Планка:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x, t; u) = & - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} [\alpha_i(x; u) P(x, t; u)] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial x_i \partial x_j} [\alpha_{ij}(x; u) P(x, t; u)]. \end{aligned} \quad (\text{П.8})$$

Усредняя уравнение (П.8), получаем уравнение средней траектории:

$$\frac{d}{dt} \bar{x}_i(t; u) = \bar{\alpha}_i(t; u).$$

Можно ожидать, что α_i тесно связаны с заданными функциями f_i в уравнениях (П.1). Матрица $\alpha_{ij}(x; u)$ учитывает роль флуктуаций. Для ряда процессов α_{ij} можно задать с помощью не зависящей от x диагональной матрицы:

$$\alpha_{ij}(x; u) = D(u) \delta_{ij}; \quad D(u) \geq 0. \quad (\text{П.9})$$

При этом получается уравнение диффузионного типа.

Такое упрощенное уравнение Фоккера — Планка позволяет особенно легко проследить связь между детерминистическим и стохастическим описанием явления. Простейший способ учета флуктуаций детерминистической модели состоит во введении случайного источника:

$$\dot{x}_i = f_i(x_1 \dots x_f; u) + F_i(t).$$

Среднее значение источника (ланжевеновского члена) должно обращаться в нуль, $\overline{F_i(t)} = 0$. Положим, что корреляционная функция случайного источника имеет вид

$$\overline{F_i(t) F_j(t')} = \sqrt{D} \delta_{ij} \delta(t - t')$$

и высшие кумулянты обращаются в нуль. Тогда уравнение Фоккера — Планка (П.8) принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P(x_1, \dots, x_f, t; u) = & - \sum_i \frac{\partial}{\partial x_i} (f_i P) + \\ & + \frac{D}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} P. \quad (\text{П.10}) \end{aligned}$$

Более общий случай рассматривается в известной монографии Стратоновича [207].

Для многих процессов пространство состояний дискретно. Примером могут служить процессы, протекающие при химических реакциях: состояние задается здесь числами частиц, которые могут принимать лишь целые значения. Дискретным характером этого процесса можно пренебречь только при большом числе частиц, в то время как при малом числе частиц дискретность играет важную роль. В дальнейшем будем

считать, что мы имеем счетное множество состояний, которые встречаются с вероятностями

$$p_i, \quad i = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Для случая дискретных состояний уравнение Паули (П.4) и условие (П.4а) принимают следующий вид:

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i(t; u) = \sum_j W_{ij}(u) p_j(t; u), \quad (\text{П.11})$$

$$\sum_i W_{ij}(u) = 0, \quad W_{jj}(u) = - \sum_{i \neq j} W_{ij}(u), \quad (\text{П.12})$$

или, эквивалентно,

$$\frac{\partial}{\partial t} p_i(t; u) = \sum_{j \neq i} [W_{ij} p_j - W_{ji} p_i]. \quad (\text{П.13})$$

П.2. Асимптотическое поведение распределения вероятностей

В этом разделе мы покажем, что при известных предположениях распределение вероятностей по истечении достаточно большого времени стремится к определенному стационарному состоянию.

Рассмотрим описываемые уравнением (П.10) процессы типа диффузии. Стационарная функция распределения определяется как решение дифференциального уравнения

$$\frac{d^2}{dx^2} P^0(x; u) - \frac{d}{dx} \left[\frac{2}{D} f(x; u) P^0(x; u) \right] = 0,$$

Если заданы граничные условия

$P^0(x; u) = 0$ на границах области изменения x ,

$$\left[\frac{d}{dx} P^0(x; u) - \frac{2}{D} f(x; u) P^0(x; u) \right] = 0 \quad \text{при } |x| \rightarrow \infty,$$

то уравнение имеет однозначное решение. Для частного случая градиентной системы, для которой

$$f_i(x; u) = - \frac{\partial}{\partial x_i} V(x; u), \quad (\text{П.14})$$

такое решение может быть получено в явном виде. Если $V \rightarrow \infty$ при $|x| \rightarrow \infty$, то оно имеет вид

$$P^0(x; u) = N^{-1} \exp\left[-\frac{2}{D} V(x; u)\right], \quad (\text{П.15})$$

где N — нормировочная константа.

Рассмотрим теперь введенную Кульбеком и Реньи функцию $K(P, P^0)$, характеризующую изменение количества информации («относительную информацию») при переходе от произвольного распределения P к стационарному распределению P^0 :

$$K(P, P^0) = \int dx P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P^0(x)}. \quad (\text{П.16})$$

Дифференцируя по времени, находим

$$\frac{dK}{dt} = \int dx \frac{\partial P}{\partial t} \ln \frac{P}{P^0}.$$

Используя (П.10) и (П.15), путем ряда интегрирований по частям [211] получаем H -теорему:

$$\frac{d}{dt} K(P, P^0) = - \int dx \frac{D}{2P} \left| \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{2}{D} P \frac{\partial V}{\partial x} \right|^2 \leq 0. \quad (\text{П.17})$$

Из H -теоремы следует, что всякое начальное распределение асимптотически приближается к стационарному распределению (П.15). Монотонное убывание функции $K(P, P^0)$ можно также доказать для обобщенного уравнения Фоккера — Планка (П.8) [212]. Можно доказать H -теорему и для общего случая. Снова предположим, что для стационарного состояния основное кинетическое уравнение $\mathcal{W}P^0 = 0$ имеет только одно решение, которое нормировано и удовлетворяет граничным условиям. Единственность этого стационарного решения можно доказать в предположении, что пространство состояний является неприводимым, т. е. не может быть разделено на несвязанные траекториями области [213]. Используя это единственное стационарное решение, рассмотрим функцию $K(P, P^0)$ и вычислим ее производную по времени.

После подстановки в уравнение (П.5) получим

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} K(P, P^0) &= \int dx \int dx^0 \left[G(x|x^0) P(x^0, t) \ln \frac{P(x, t)}{P^0(x)} - \right. \\ &\quad \left. - G(x^0|x) P(x, t) \ln \frac{P(x, t)}{P^0(x)} \right] = \\ &= \int dx \int dx^0 G(x|x^0) P(x^0, t) \ln \frac{P(x, t) P^0(x^0)}{P^0(x) P(x^0, t)}. \end{aligned}$$

Воспользовавшись неравенствами $\ln x \leq (x-1)$ для $x > 0$ и $G(x|x^0) \geq 0$, получаем

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} K(P, P^0) &\leq \\ &\leq \int dx \int dx^0 G(x|x^0) P(x^0, t) \left[\frac{P(x, t) P^0(x^0)}{P^0(x) P(x^0, t)} - 1 \right] = \\ &= \int dx \frac{P(x, t)}{P^0(x)} \int dx^0 G(x|x^0) P^0(x^0) - \\ &\quad - \int dx^0 P(x^0, t) \int dx G(x|x^0) = \\ &= \int dx \frac{P(x, t)}{P^0(x)} \int dx^0 [G(x|x^0) P^0(x^0) - \\ &\quad - G(x^0|x) P^0(x)] = 0. \quad (\text{П.18}) \end{aligned}$$

Тем самым мы доказали H -теорему для обобщенного уравнения Паули в случае непрерывных переменных. Заметим, что для ядер вида

$$\begin{aligned} G(x|x^0) &= \exp[\beta H(x^0)] L(x|x^0), \\ L(x|x^0) &= L(x^0|x) \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{П.19})$$

стационарное распределение совпадает с каноническим распределением [213]

$$P^0(x) = Q^{-1} \exp[-\beta H(x)]. \quad (\text{П.20})$$

Рассмотрим теперь дискретный случай. Стационарное решение уравнения Паули (П.11) определяется выражением

$$\sum_j W_{ij} p_j^0 = 0; \quad (\text{П.21})$$

свойство (П.12) матрицы W_{ij} гарантирует существование по меньшей мере одного собственного вектора p_j^0 ,

представляющего решение вышеприведенного уравнения. Будем в дальнейшем считать, что матрица W_{ij} является неприводимой. С физической точки зрения это значит, что для всякой пары состояний (i, j) существует по крайней мере одна последовательность переходов в обоих направлениях, для которой вероятности переходов не обращаются в нуль. Теорема Кирхгофа гарантирует тогда существование одного и только одного стационарного решения [215]. В случае симметричной матрицы переходов $W_{ij} = W_{ji}$ из условия $\sum_i W_{ij} = 0$ следует, что $\sum_j W_{ij} = 0$ и

$$\sum_j (W_{ij} p_j^{\text{равн}}) = 0; \quad (\text{П.22})$$

здесь

$$p_j^{\text{равн}} = \frac{1}{W} \quad \text{для всех } j = 1, 2, \dots, W, \quad (\text{П.23})$$

где W — число состояний. Равномерное распределение, таким образом, является частным случаем стационарного распределения при симметричной матрице перехода.

Покажем теперь, что произвольное начальное распределение с течением времени асимптотически приближается к стационарному. Для этого снова определим относительную информацию

$$K(p_k, p_k^0) = \sum_i p_i(t) \ln \frac{p_i(t)}{p_i^0} \geq 0. \quad (\text{П.24})$$

Дифференцирование с учетом (П.13), (П.12) и (П.21) дает

$$\begin{aligned} \frac{dK}{dt} &= \sum_i \dot{p}_i \ln \frac{p_i}{p_i^0} = \sum_{i \neq j} \left[W_{ij} p_j \ln \frac{p_i}{p_i^0} - W_{ji} p_i \ln \frac{p_j}{p_j^0} \right] = \\ &= \sum_{i \neq j} W_{ij} p_j \frac{p_i p_j^0}{p_i^0 p_j} \leq \sum_{i \neq j} W_{ij} p_j \left(\frac{p_i p_j^0}{p_i^0 p_j} - 1 \right) = \\ &= \sum_i \frac{p_i}{p_i^0} \sum_j W_{ij} p_j^0 - \sum_j p_j \sum_i W_{ij} = 0. \end{aligned} \quad (\text{П.25})$$

Здесь снова использовано неравенство $\ln x \leq (x - 1)$:
Получаем H -теорему:

$$\frac{d}{dt} K(p_k, p_k^0) \leq 0. \quad (\text{П.26})$$

Знак равенства имеет место только при $p_k = p_k^0$; таким образом, из H -теоремы (П.26) следует, что любое начальное распределение стремится к стационарному распределению p_k^0 [113, 209, 214, 215].

В частном случае, когда конечное состояние P^0 или p_k^0 совпадает с равновесным распределением $P^{\text{равн}}$ и $p_k^{\text{равн}}$, из H -теоремы следует вывод о возрастании энтропии для замкнутой системы и уменьшении свободной энергии для системы, находящейся в равновесии с тепловым резервуаром. Подставляя (П.23) в (П.24), получаем

$$K(t) = \sum p_i \ln p_i + \ln W = \frac{1}{k} [S^{\text{равн}} - S(t)]. \quad (\text{П.27})$$

Из H -теоремы, согласно которой $K \leq 0$, следует, что энтропия возрастает до максимального значения $S^{\text{равн}}$. Таким же образом путем подстановки канонического распределения (П.20) в выражение (П.16) с учетом термодинамического соотношения

$$F^{\text{равн}} = -kT \ln Q; \quad \beta = 1/kT$$

получаем выражение

$$K(t) = \int dx P(x, t) \ln P(x, t) + \beta \int dx H(x) P(x, t) - \beta F^{\text{равн}} = \beta [F(t) - F^{\text{равн}}]. \quad (\text{П.28})$$

Из неравенства $K \leq 0$ следует, что свободная энергия уменьшается до минимального значения $F^{\text{равн}}$ [213].

Важнейший результат настоящего раздела заключается в доказательстве того, что при весьма общих предположениях решение уравнения Паули независимо от начальных условий асимптотически стремится к однозначно определенному равновесному

распределению. В этом состоит его существенное отличие от решений детерминистических уравнений типа (П.1), которые в зависимости от начальных условий могут стремиться к различным устойчивым стационарным состояниям или предельным циклам. Квантостатистическое обобщение H -теоремы (П.17), (П.18), (П.26) принадлежит Линдбладу и Ульману [216].

П.3. Вероятностные поверхности непрерывных систем

Предположим, что состояния рассматриваемой физической системы заполняют непрерывное пространство состояний (фазовое пространство). Как показано в гл. 3, детерминистическому движению системы соответствует траектория в этом пространстве. Стохастическая модель той же физической системы характеризуется уже функцией распределения $P(x, t, u)$ состояний $X = \{X_1, \dots, X_f\}$ при заданной совокупности параметров $C = \{u\} = \{u_1, \dots, u_n\}$. Движение системы соответствует деформации этой функции — например, смещению максимумов, отвечающих наиболее вероятным состояниям. Функция $P(x, t, u)$ получается из решения уравнения в частных производных при заданных краевых и начальных условиях $P(x_1, \dots, x_f, 0)$. В общем случае необходимо решать уравнение Паули (П.5).

Важнейший результат предыдущего раздела состоит в доказательстве того, что при весьма общих предположениях стохастические системы всегда стремятся к однозначно определенному асимптотическому стационарному распределению $P^0(x, u)$. В этом отношении рассматриваемые в этой книге нелинейные необратимые системы не отличаются от линейных. Возникают, однако, следующие вопросы: 1) Чем отличаются стационарные распределения вероятностей в нелинейных системах от распределений в линейных системах? 2) Какие типы стационарных распределений вероятностей соответствуют обсуждавшимся в гл. 3 типам нелинейных необратимых процессов? 3) Как отражается бифуркация детерминистического урав-

нения движения на стационарном распределении вероятностей?

На эти трудные вопросы сегодня пока не удается дать вполне удовлетворительный ответ, поскольку теория стохастических моделей еще не достигла такого развития, как теория детерминистических моделей. Однако для важного частного случая градиентных систем, определяемых уравнениями (П.10) и (П.14), можно в полной мере проследить связь между стохастической и детерминистической моделями. Как было показано в предыдущем разделе [ср. (П.15)], между потенциальной функцией детерминистической модели $V(x_1, \dots, x_f; u)$ и стационарным распределением вероятностей существует следующая связь:

$$P^0(x_1, \dots, x_f; u) = N^{-1} \exp \left[-\frac{2}{D} V(x_1, \dots, x_f; u) \right]. \quad (\text{П.29})$$

Рассмотрим систему, описываемую функцией $V(x, u)$, в рамках детерминистической модели.

Стационарные состояния x^0 градиентной системы

$$\dot{x} = -\nabla_x V(x; u) \quad (\text{П.30})$$

соответствуют локальным экстремумам потенциала V . Они лежат в гиперплоскости M пространства $R = C \times X$, описываемой уравнением $\nabla_x V(x^0; u) = 0$. (Напомним, что $X = \{X_1, \dots, X_p\}$, $C = \{u_1, \dots, u_k\} = \{u\}$.)

Стационарное состояние структурно устойчиво, если x^0 есть невырожденный локальный экстремум потенциала V , т. е. если детерминант Гесса

$$\mathcal{H} = \left| \frac{\partial^2 V(x, u)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x^0} \neq 0 \quad (\text{П.31})$$

отличен от нуля. В структурно-неустойчивом стационарном состоянии детерминант Гесса обращается в нуль, $\mathcal{H} = 0$. Тогда состояние x^0 соответствует либо вырожденному экстремуму, либо точке перегиба функции V и малые возмущения δV вызывают появление некоторого конечного числа топологически и физически различных локальных потенциальных форм

$V + \delta V$, которые Том [66] назвал «универсальными развитиями».

Всем возможным возмущениям V соответствует k -параметрическое потенциальное множество универсальных развитий, поскольку всякая мыслимая малая деформация V топологически эквивалентна какой-нибудь из входящих в него деформаций.

При отображении $X: M \rightarrow C$ в C возникает характерная для потенциала $V + \delta V$ бифуркационная сетка, особые точки которой Том назвал «катастрофами», поскольку переменная состояния x претерпевает в этих точках катастрофические изменения.

Особое значение имеет случай $k = \dim C \leq 4$, поскольку тогда число катастроф *независимо* от размерности пространства не превышает семи. Геометрию бифуркационной сетки можно изучать с помощью простых потенциалов, представленных многочленами [66, 67]. Эти потенциалы приведены в табл. П.1, где Z есть максимальное число катастроф при данном значении k [66, 67].

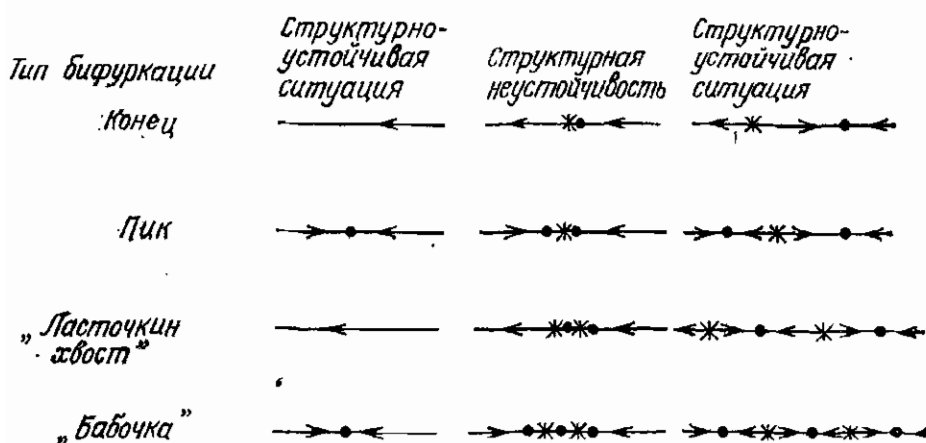
Таблица П.1

$f = \dim X$	V $x_1 = x; x_2 = y$	$k = \dim C$	Z	$V + \delta V$	Название катастрофы
1	x^3	1	1	$x^3 + u_1 x$	Конец
1	x^4	2	2	$x^4 + u_1 x^2 + u_2 x$	Пик
1	x^5	3	5	$x^5 + u_1 x^3 + u_2 x^2 + u_3 x$	«Ласточкин хвост»
2	$x^3 + y^3$	3		$x^3 + y^3 + u_1 xy - u_2 x - u_3 y$	Гиперболический фокус
2	$x^3 - 3xy^2$	3		$x^3 - 3xy^2 + u_1(x^2 + y^2) - u_2 x - u_3 y$	Эллиптический фокус
1	x^6	4	7	$x^6 + u_1 x^4 + u_2 x^3 + u_3 x^2 + u_4 x$	«Бабочка»
2	$x^2 y + y^4$	4		$x^2 y + y^4 + u_1 x^2 + u_2 y^2 - u_3 x - u_4 y$	Параболический фокус

Если состояние градиентной системы определяется не более чем четырьмя внешними параметрами, то ее

локальное поведение может быть описано одним из семи потенциалов Тома. Это описание содержит все, что может быть выведено из топологии системы, в частности все возможные структурные неустойчивости, которые появляются как элементарные катастрофы при вырожденных экстремальных значениях этих потенциалов.

На фиг. П.2 приведены некоторые примеры бифуркаций, соответствующих катастрофам Тома, для



Фиг. П.2. Переходы детерминистической динамической системы через структурно-неустойчивые ситуации в случае $\dim X = f = 1$.

системы с одной степенью свободы, $f = 1$. Видно, что смысл «катастрофы» состоит в появлении или исчезновении структурно-устойчивых центров притяжения (аттракторов). Это приводит к резким изменениям в поведении системы.

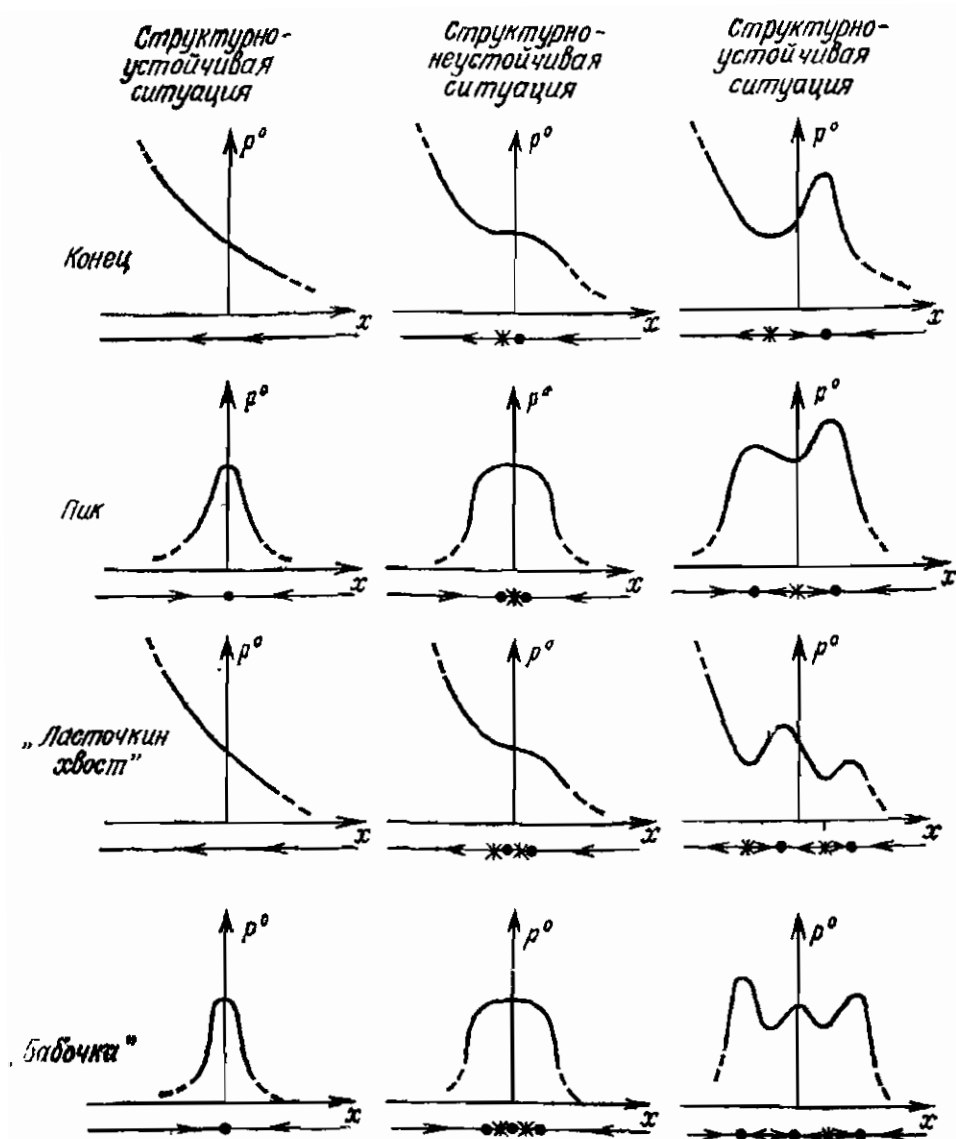
Рассмотрим теперь стохастическую модель, описываемую потенциальной функцией $V(x; u)$. В силу соотношения (П.29) топология вероятностной поверхности $P^0(x; u)$ в пространстве состояний в точности соответствует топологии потенциальной функции, взятой с «обратным знаком». Устойчивым стационарным состояниям (локальным минимумам потенциальной функции V) соответствуют локальные максимумы вероятности P^0 , а неустойчивым стационарным состояниям (локальным максимумам функции V)

соответствуют локальные минимумы вероятности P^0 . Для частного случая линейной системы $V(x; u)$ является квадратичной формой, поэтому существует только один максимум. В случае нелинейной системы многочлен $V(x; u)$ имеет порядок выше второго, поэтому вероятностная поверхность может иметь два и больше максимумов. Тогда говорят о бимодальной или многомодальной вероятностной поверхности. При изменении параметра u максимумы и минимумы смещаются так же, как гребни и впадины «вероятностной поверхности» в точном соответствии с детерминистической картиной.

В непосредственной близости от структурных неустойчивостей деформации вероятностного профиля $P^0(x; u)$ приводят к качественно новым свойствам, например к образованию новых локальных экстремумов. Если число экстремумов меняется, то говорят об изменении модальности вероятностной поверхности $P^0(x; u)$. Изменения модальности $P^0(x; u)$ характерны для структурных неустойчивостей. Некоторые примеры вероятностных поверхностей для одномерных систем приведены на фиг. П.3.

Теперь рассмотрим стохастическую систему с непрерывным пространством состояний ($f \geq 2$). Поскольку для $f \geq 2$ в общем случае не существует производящих потенциалов, теорию катастроф Тома нельзя непосредственно применить к классификации бифуркаций в детерминистической картине и приходится обращаться к общей теории бифуркаций [63]. Для классификации соответствующих вероятностных поверхностей в настоящее время предложены новые методы, основанные на теории катастроф [211]. Мы исходим из следующих соображений:

В обобщенном случае стационарное распределение вероятностей тоже образует поверхность в пространстве состояний и параметров. Естественно было бы поэтому попытаться применить теорию катастроф Тома для классификации локального поведения вероятностной поверхности. Введем для этого поверхность локальных экстремумов вероятности M' . Она образована экстремальными значениями стационарно-



Фиг. П.3. Структурные неустойчивости вероятностной поверхности одномерной системы и соответствующие неустойчивости системы, описываемой траекториями в детерминистической модели.

го распределения вероятностей и определяется уравнением

$$\frac{\partial P^0(x; u)}{\partial x_i} = 0. \quad (\text{П.32})$$

В дальнейшем будем называть стохастическую систему структурно-неустойчивой, если ее вероятностная поверхность имеет вырожденные экстремумы или точки перегиба, т. е. если существует по крайней мере одна точка x^0 , для которой

$$\left. \frac{\partial P^0(x; u)}{\partial x_i} \right|_{x^0} = 0, \quad \left| \frac{\partial^2 P^0(x; u)}{\partial x_i \partial x_j} \right|_{x^0} = 0. \quad (\text{П.33})$$

В окрестности такой точки можно полностью описать поведение вероятности P^0 выражением

$$P^0(x; u) = A + BV(x - x^0), \quad (\text{П.34})$$

причем V соответствует одному из потенциалов Тома, приведенных в табл. П.1. Все многообразие различных вариантов локального поведения в точке x^0 получается подстановкой «универсальных развитий» Тома (ср. табл. П.1):

$$P^0(x, u) = A + B\{V(x - x^0) + \delta V(x - x^0, u)\}. \quad (\text{П.35})$$

Конечно, для случая $f > 2$ уравнения (П.34) и (П.35) следует понимать только в смысле топологической эквивалентности. Если число управляющих параметров меньше четырех, то, применяя закон Тома, можно показать, что для описания локального топологического поведения распределения вероятностей пригоден один из семи потенциалов Тома независимо от размерности пространства состояний. Кроме того, семь — это также число возможных элементарных катастроф распределения вероятностей в случае, когда число управляющих параметров меньше четырех. Пример для $f = 1$ представлен на фиг. П.3.

Здесь хотелось бы отметить следующий аспект предлагаемого нами применения теории катастроф Тома для классификации локального поведения вероятностной поверхности. Основное положение теории Тома состоит в том, чтобы характеризовать динамику

рассматриваемой системы с помощью некоторой поверхности V в пространстве $R = X \times C$. Затем строится поверхность M , образованная всеми экстремумами поверхности V . Такая связь между V и M является основанием для использования теории катастроф, которая занимается частным случаем задачи об устойчивости дифференцируемых отображений, а именно случаем изолированной сингулярности потенциальной функции V . Чтобы установить связь с рассматриваемой системой, плоскость M интерпретируется обычно как плоскость стационарных состояний динамической системы. При этом существенно, чтобы динамическая система была градиентной системой.

При $\dim X = f \geq 2$ последнее требование существенно ограничивает применимость теории Тома, поскольку, как известно, подавляющее число исследуемых в естествознании динамических систем не относится к градиентному типу.

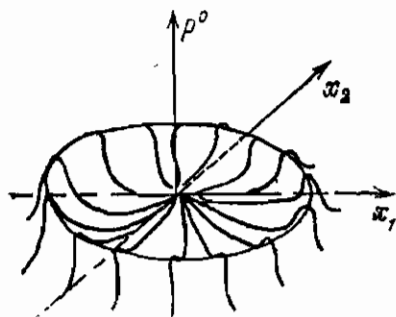
Применение теории катастроф для топологической классификации вероятностной поверхности P^0 вместо V и введение поверхности локальных экстремумов вероятности M' вместо M имеет то преимущество, что существование P^0 гарантировано практически для всех рассматриваемых динамических систем [ср. H -теорему (П.17), (П.18)]. Поверхность P^0 и плоскость локальных экстремумов вероятности M' находятся в такой же взаимозависимости, как V и M . Теория Тома применима, хотя в отличие от детерминистической модели здесь существует связь с динамической системой через поверхность P^0 .

Мы приходим к окончательному выводу, что во всякой системе, в которой распределение вероятностей при больших t стремится к P^0 и которая зависит не более чем от четырех внешних параметров, может наблюдаться лишь семь катастроф в структуре распределения вероятностей P^0 независимо от размерности пространства состояний *и независимо от того, является ли эта система градиентной или нет.*

Поэтому топологическая классификация структурных неустойчивостей в стохастических моделях с помощью поверхности распределения вероятностей P^0 и

производной от нее поверхности локальных экстремумов вероятности M' представляется более общей, нежели соответствующее исследование детерминистических моделей, ограниченное обычно системами градиентного типа.

Потенциалы Тома определяют также локальное поведение флуктуаций в окрестности катастроф. В силу условий (П.33) гребень распределения вероятностей в окрестности точки катастрофы x^0 имеет ровное пла-



Фиг. П.4. «Вероятностная яма», описываемая уравнением (П.36).

то. Следовательно, флуктуации $\xi = x - x^0$ в некоторой окрестности равновероятны, иначе говоря, могут возникать достаточно большие флуктуации. Здесь проявляется известная аналогия с термодинамическим фазовым переходом [17, 18]. В заключение упомянем нерешенную проблему, возникающую при классификации стохастических процессов с помощью катастроф Тома. Она заключается в том, что совершенно разнородные стохастические процессы могут иногда описываться одинаковыми стационарными распределениями вероятностей.

Рассмотрим для примера вероятностную яму в двумерной задаче:

$$P^0(x_1, x_2; u) = A \exp \{ -B(r_0 - (x_1^2 + x_2^2)^{1/2})^2 \}. \quad (\text{П.36})$$

Максимумы гребней распределения вероятностей лежат в этом случае на окружности радиусом r_0 (фиг. П.4). Такое распределение может порождаться право- или левосторонним предельным циклом с радиусом r_0 . Однако распределение (П.36) возможно и

в градиентной системе, когда ее потенциал пропорционален показателю экспоненты в уравнении (П.36). Стационарное распределение вероятностей, таким образом, не содержит информации о направленности траекторий. Чтобы получить эту информацию, нужно исследовать, например, потоки вероятности.

Однозначная связь между катастрофическим поведением в детерминистической и стохастических картинах существует только в градиентных системах. Соответственно стационарное распределение вероятностей имеет вид (П.29). Для таких градиентных систем структуры векторного поля детерминистической модели $f(x; u)$ [см. уравнение (П.1)] и поля $[-\text{grad } P^0(x; u)]$ совпадают. В общем случае неградиентных систем эти векторные поля будут лишь в некотором смысле похожи друг на друга, причем градиентное поле $(-\text{grad } P^0)$ может отражать только какую-то часть структуры неградиентного поля $f(x; u)$. Из физических соображений следует ожидать, что подобие между полем детерминистической модели f и полем стохастической модели $(-\text{grad } P^0)$ той же самой реальной системы будет возрастать с уменьшением роли флуктуаций.

Отсюда ясно, что структурные неустойчивости градиентной системы в детерминистической модели соответствуют вырожденным экстремальным значениям P^0 в стохастической модели, т. е. структурно-неустойчивому распределению вероятностей. Деформации распределения вероятностей, возникающие при превышении критических значений u , должны быть топологически эквивалентны структуре, порождаемой универсальными развитиями. Далее, из (П.29) и (П.30) следует, что поверхность стационарных состояний градиентной системы M совпадает с поверхностью наиболее вероятных состояний M' , т. е. $M \equiv M'$. Классификация вероятностных поверхностей с помощью теории Тома для градиентной системы переходит в теорию катастроф.

Универсальные развития Тома и здесь порождают стационарное распределение вероятностей. В случае когда размерность S не превышает четырех

($\dim C = k \leq 4$), в окрестности структурных неустойчивостей может возникнуть не более семи различных локальных «вероятностных гребней». Случай $\dim X = f = 1$ представлен на фиг. П.3. Во всех случаях ясно обнаруживается возрастание флуктуаций переменной состояния x при приближении к точке неустойчивости. Аномально большие, хотя и конечные, флуктуации являются критерием структурной неустойчивости в стохастической картине явления.

Кроме того, характерно, что флуктуации всегда либо симметричны относительно вырожденного экстремального значения $P^0(x, u)$ («пики» и «бабочки» на фиг. П.3), либо, наоборот, резко асимметричны («концы» и «ласточкины хвосты» на фиг. П.3). Это объясняется тем, что структурно-неустойчивые ситуации соответствуют либо широким симметричным плато, либо точкам перегиба в распределении вероятностей. В первом случае все флуктуации, не превышающие некоторой амплитуды, равновероятны, тогда как во втором преимущество имеют флуктуации какого-то определенного направления. Стохастическая модель позволяет делать более глубокие выводы о свойствах и поведении системы, чем детерминистическая модель. Эти выводы относятся к структуре флуктуаций. Причина заключается в том, что потенциалы определяют и топологию стационарного распределения вероятностей.

Перечислим теперь важнейшие выводы настоящего раздела. Исходя из классической концепции структурных неустойчивостей системы траекторий детерминистической модели, проведено обобщение стохастической модели. Это обобщение основано на исследовании локального поведения стационарного распределения вероятностей, к которому стремится система при $t \rightarrow \infty$. Стационарное распределение можно представить некоторой вероятностной поверхностью в пространстве состояний и области определения параметров и исследовать эту поверхность методом теории катастроф Тома. Структурные неустойчивости вероятностной поверхности соответствуют локальным вырожденным экстремумам или точкам перегиба стационарного

распределения и при определенных изменениях внешних параметров приводят к резким изменениям локального поведения поверхности наиболее вероятных состояний. Резкие изменения формы поверхности наиболее вероятных состояний соответствуют в свою очередь резким качественным изменениям в поведении рассматриваемой динамической системы — «катастрофе», по определению Тома. В частном случае градиентной системы существует непосредственная связь между структурной неустойчивостью системы траекторий детерминистической модели и структурной неустойчивостью стационарного распределения вероятностей в стохастической модели.

П.4. Распределение вероятностей в дискретных системах

Системы с дискретным пространством состояний всегда носят стохастический характер. Они не имеют детерминистических аналогов. Построение соответствующей детерминистической модели возможно лишь в том случае, когда допустимо приближенное представление системы в непрерывных переменных. Примерами таких непрерывных переменных могут служить концентрации, которые мы рассматривали в гл. 6 и 7. Использование концентраций оправдано при большом числе частиц. Однако в общем случае переход к непрерывным переменным оказывается невозможным. Поэтому некоторые положения, обсуждавшиеся в предыдущем разделе, теряют смысл. Описанные методы классификации вероятностных поверхностей применимы к исследованию дискретной сетки вероятностей лишь в том случае, когда точки дискретного распределения вероятностей можно аппроксимировать поверхностью.

Рассмотрим некоторые частные случаи дискретного распределения. В случае конечного числа состояний чаще всего встречаются равномерное распределение

$$p_n^0 = \frac{1}{W}, \quad n = 1, 2, \dots, W \quad (\text{П.37})$$

и биномиальное распределение

$$p_n^0 = \binom{W}{n} q^n (1-q)^{W-n}, \quad 0 < q < 1; \quad n = 0, 1, 2, \dots, W. \quad (\text{П.38})$$

В случае бесконечного дискретного поля состояний встречаются распределение по геометрической прогрессии

$$p_n^0 = (1-q) q^n, \quad 0 < q < 1, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{П.39})$$

для которого

$$\bar{n} = q(1-q)^{-1}, \quad \overline{(n-\bar{n})^2} = q(1-q)^{-2},$$

и распределение Пуассона

$$p_n^0 = e^{-\alpha} \frac{\alpha^n}{n!}, \quad \alpha > 0, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad (\text{П.40})$$

для которого

$$\bar{n} = \alpha, \quad \overline{(n-\bar{n})^2} = \alpha.$$

Для частного случая так называемого одноступенчатого процесса стационарное распределение можно задать в наиболее общем виде. Пусть система за бесконечно малый промежуток времени может совершать лишь переходы вида

$$\begin{aligned} n &\rightarrow (n+1) \quad \text{при} \quad n = 0, 1, 2, \dots, \\ n &\rightarrow (n-1) \quad \text{при} \quad n = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (\text{П.41})$$

Если предположить, что

$$\begin{aligned} W_{nm} &= \begin{cases} r(m)\delta_{n,m-1} + g(m)\delta_{n,m+1} & \text{при } n \neq m, \\ -[r(n) + g(n)] & \text{при } n = m, \end{cases} \\ r(0) &= 0, \quad r(n) > 0 & \text{при } n \geq 1, \\ g(-1) &= 0, \quad g(n) > 0 & \text{при } n \geq 0, \end{aligned} \quad (\text{П.42})$$

то основное уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} p_n &= r(n+1)p_{n+1} + \\ &+ g(n-1)p_{n-1} - r(n)p_n - g(n)p_n. \end{aligned} \quad (\text{П.43})$$

Для стационарного решения должно выполняться условие

$$r(n+1)p_{n+1}^0 - g(n)p_n^0 = r(n)p_n^0 - g(n-1)p_{n-1}^0. \quad (\text{П.44})$$

Обе части, следовательно, не зависят от n и, поскольку $p_n \rightarrow 0$ при $n \rightarrow \infty$, должны удовлетворять условию

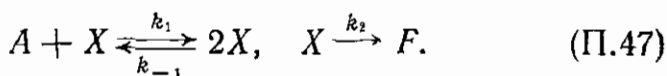
$$r(n)p_n^0 = g(n-1)p_{n-1}^0. \quad (\text{П.45})$$

Это условие означает, что противоположно направленные переходы $n \rightarrow (n-1)$ и $(n-1) \rightarrow n$ находятся в точном равновесии. Из (П.45) методом итерации получается общее решение:

$$p_n^0 = \frac{g(n-1)g(n-2)\dots g(0)}{r(n)r(n-1)\dots r(1)}p_0^0. \quad (\text{П.46})$$

Значение p_0^0 определяется из условия нормировки.

В качестве примера рассмотрим уже обсуждавшуюся нами в гл. 6 реагирующую систему



Обозначим через n число молекул вещества X в системе. Вероятностью перехода $n \rightarrow (n-1)$ будем считать величину

$$r(n) = k_2 n + k_{-1} n(n-1) \frac{1}{V}, \quad (\text{П.48})$$

а вероятностью перехода $n \rightarrow (n+1)$ — величину

$$g(n) = k_1 C_A n, \quad (\text{П.49})$$

где C_A — концентрация вещества A . В соответствии с выведенным нами правилом стационарное решение можно записать в виде

$$p_n^0 = p_0^0 \left(\frac{k_1 C_A}{k_2} \right)^n \prod_{l=1}^n \left(1 + l \frac{k_{-1}}{V k_2} \right)^{-1}. \quad (\text{П.50})$$

Как было показано в разд. 6.2, в реакции (П.47) наблюдается кинетический фазовый переход второго рода с критическим значением

$$C_A^{\text{крит}} = \frac{k_2}{k_1}. \quad (\text{П.51})$$

Исследуя уравнение (П.50), легко показать, что распределение вероятностей качественно меняется при переходе через критическое значение [151]. При концентрациях ниже критической ($C_A < k_2/k_1$) распределение p_n^0 при больших n приближается к геометрической прогрессии (П.39) со знаменателем $q = C_A/C_A^{\text{крит}}$. При превышении критического значения ($C_A > k_2/k_1$) распределение p_n^0 для больших n принимает вид распределения Пуассона (П.40) с $\alpha = (k_1 C_A V/k_{-1})$. В окрестности критической точки флуктуации очень велики и среднеквадратичное отклонение резко возрастает. Методами стохастической теории к настоящему времени исследован уже целый ряд реакций. К числу наиболее важных из них относится бистабильная реакция Шлёгеля, рассмотренная в разд. 6.5, и «брюсселятор», рассмотренный в разд. 6.4 [18, 97]. Для описания процессов самовоспроизведения (разд. 9.4 и 9.5) тоже создан стохастический аппарат [27]. Стохастическая теория нелинейных реакций является более общей, чем детерминистическая теория, и ее методы открывают возможности для принципиально нового подхода к изучению явлений.

БИБЛИОГРАФИЯ

1. *Jordan P.*, Schöpfung und Geheimnis, Oldenburg, 1970.
2. *Wigner E. P.*, Foundations of physics, 1, 35 (1970).
3. *Cizek F., Hodanova D.*, Evolution als Selbstregulation, Jena, 1971.
4. *Шмальгаузен И. И.*, Кибернетические вопросы биологии, Новосибирск, 1968.
5. *Шмальгаузен И. И.*, Факторы эволюции, М. — Л., 1946.
6. *Шмальгаузен И. И.*, в кн. Probleme der Kybernetik, Bd. 4, Berlin, 1964.
7. *Beier W.*, Biophysik, 4. Aufl., Leipzig, 1975. (Имеется перевод: *Байер В.*, Биофизика, М., ИЛ, 1962.)
8. *Hassenstein B.*, Biologische Kybernetik, Heidelberg, 1970.
9. *Лернер А. Я.*, Начала кибернетики, М., 1967.
10. *Glaser R.*, Einführung in die Biophysik, Jena, 1976.
11. *Jones R. W.*, Principles of biological regulation, New York, 1973.
12. *Turing A. M.*, Phil. Trans. Roy. Soc., B237, 37 (1952).
13. *Neumann J.*, Theory of selfreproducing automata, Urbana, 1966. (Имеется перевод: *Нейман Дж.*, Теория самовоспроизводящихся автоматов, М., «Мир», 1971.)
14. *Drischel H.*, Einführung in die Biokybernetik, 2. Aufl., Berlin, 1973.
15. *Haken H.*, Synergetics, Stuttgart, 1973.
16. *Haken H.*, в кн. Handbuch der Physik (Hrsg. S. Flügge), Bd. 25/2c, Berlin, 1970.
17. *Haken H.*, Rev. Mod. Phys., 47, 67 (1975).
18. *Haken H.*, Introduction to synergetics, Berlin, 1977.
19. *Schrödinger E.*, What is life, Cambridge, 1944. (Имеется перевод: *Шредингер Э.*, Что такое жизнь, М., 1972).
20. *Bertalanffy L.*, Biophysik des Fließgleichgewichtes, Braunschweig, 1953.
21. *Prigogine I.*, в кн. Theoretical physics and biology (ed. M. Marois), Amsterdam, 1969.
22. *Жаботинский А. М.*, в сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, М., 1967.
23. *Glansdorff P., Prigogine I.*, Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations, London, 1971. (Имеется пере-

- вод: Гленсдорф П., Пригожин И., Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций, М., «Мир», 1973.)
24. Эйген М., УФН, 109, 545 (1973).
 25. Schuster P., Chem. in uns. Zeit, 6, 1 (1972).
 26. Ebeling W., Feistel R., Studia biophysica, 46, 183 (1974).
 27. Ebeling W., Feistel R., Ann. Phys. (Leipzig), 34, 81 (1977).
 28. Harary F., Norman R. Z., Cartwright D., Structural models, New York, 1965.
 29. Laue R., Elemente der Graphentheorie und ihre Anwendung in den biologischen Wissenschaften, Leipzig, 1970.
 30. Ingarden R., Information theory and thermodynamics, Preprint 270, 275, Toruń, 1974.
 31. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Теоретическая физика. т. 5: Статистическая физика; т. 6: Гидродинамика, М., 1965.
 32. Haase R., Thermodynamik der irreversiblen Prozesse, Darmstadt, 1963. (Имеется перевод: Хаазе Р., Термодинамика необратимых процессов, М., «Мир», 1967.)
 33. Prigogine I., Defay R., Chemische Thermodynamik, Leipzig, 1962. (Имеется перевод: Пригожин И., Дефэй Р., Химическая термодинамика, Новосибирск, 1966.)
 34. Зотин А. И. (отв. ред.), Термодинамика биологических процессов, М., 1976.
 35. Зотин А. И., Термодинамический подход к проблемам развития, роста и старения, М., 1974.
 36. Bittlich H., Haberland D., Just G., Leitfaden der chemischen Kinetik, Berlin, 1973.
 37. Prigogine I., Wiame J., Experientia, 2, 450 (1946).
 38. Prigogine I., Etude thermodynamique des phenomenes irreversibles, Paris, 1947.
 39. Prigogine I., Introduction to thermodynamics of irreversible processes, Springfield, 1955. (Имеется перевод: Пригожин И., Введение в термодинамику необратимых процессов, М., ИЛ, 1960.)
 40. Minorsky N., в кн. Mathematik für Physik und Chemie, Bd. 2, (Hrsg. Margenau/Murphy), Leipzig, 1966.
 41. Minorsky N., Nonlinear oscillations, New York, 1962.
 42. Андронов А. А., Витт А. А., Хайкин С. Э., Теория колебаний, М., 1959.
 43. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Асимптотические методы в теории нелинейных колебаний, изд. 3-е, М., 1963.
 44. Боголюбов Н. Н., Митропольский Ю. А., Самойленко А. М., Метод ускоренной сходимости в нелинейной механике, Киев, 1969.
 45. Horz H., Marxistische Philosophie und Naturwissenschaften, Berlin, 1974.
 46. Göldner K., Mathematische Grundlagen für Regelungstechniker, Leipzig, 1968.
 47. Eckhaus W., Studies in non-linear stability theory, Berlin, Heidelberg, New York, 1965.
 48. Stackgold I., Joseph D. D., Sattinger D. H., Nonlinear problems in the physical sciences and biology, Berlin, 1973.

49. *Kneschke A.*, Differentialgleichungen und Randwertprobleme, Bd. 1—3, Leipzig, 1961, 1965, 1968.
50. *Donnelly R. J., Herman R., Prigogine I.* (eds.), Non-equilibrium thermodynamics, variational techniques and stability, Chicago, 1966.
51. *Smith G. D.*, Numerische Lösung von partiellen Differentialgleichungen, Berlin, 1971.
52. *Kiesewetter H., Maess G.*, Einführung in die numerische Mathematik, Berlin, 1973.
53. *Михлин С. Г.*, Численная реализация вариационных методов, М., 1966.
54. *Bloembergen N.*, Nonlinear Optics, New York, 1965. (Имеется перевод: *Бломберген Н.*, Нелинейная оптика, М., «Мир», 1966.)
55. *Климонтович Ю. Л.*, Квантовые генераторы света и нелинейная оптика, М., 1966.
56. *Schubert M., Wilhelmi B.*, Einführung in die nichtlineare Optik, Leipzig, 1971. (Имеется перевод: *Шуберт М., Вильгельми Б.*, Введение в нелинейную оптику, М., «Мир», 1973.)
57. *Paul H.*, Nichtlineare Optik, Berlin, 1973.
58. *Климонтович Ю. Л.*, Кинетическая теория неидеального газа и неидеальной плазмы, М., 1975.
59. *Цитович В. Н.*, Нелинейные эффекты в плазме, М., 1967.
60. *Leven R.*, Wiss. Z. Univ. Greifswald, 19, 165 (1970).
61. *Chandrasekhar S.*, Hydrodynamic and hydromagnetic stability, Oxford, 1961.
62. *Lasalle J., Lefschetz S.*, Die Stabilitätstheorie von Ljapunoff, Mannheim, 1967. (Имеется перевод: *Ла Салль Ж., Лефшец С.*, Исследование устойчивости прямым методом Ляпунова, М., «Мир», 1969.)
63. *Бутенин Н. В., Неймарк Ю. И., Фуфаев Н. А.*, Введение в теорию нелинейных колебаний, М., 1976.
64. *Андронов А. А., Леонтович Е. А., Гордон Н. И., Майер А. Г.*, Качественная теория динамических систем второго порядка, М., 1966; Теория бифуркаций динамических систем на плоскости, М., 1967.
65. *Арнольд В. И.*, Обыкновенные дифференциальные уравнения, М., 1971.
66. *Thom R.*, Topology, 8, 313 (1969).
67. *Thom R.*, Structural stability and morphogenesis, New York, 1975.
68. *Ebeling W.*, Stochastische Theorie nichtlinearer irreversibler Prozesse, Rostock, 1977.
69. *Kauderer H.*, Nichtlineare Mechanik, Berlin, 1958. (Имеется перевод: *Каудерер Г.*, Нелинейная механика. М., ИЛ, 1961.)
70. *Lange F. H.*, Korrelationselektronik, 2. Aufl., Berlin, 1962. (Имеется перевод: *Ланге Ф.*, Корреляционная электроника, Л., 1963.)
71. *Lange F. H.*, Signale und Systeme, Bd. 1—3, Berlin, 1965, 1970, 1971.

72. *Pars L. A.*, A treatise on analytical dynamics, London, 1971. (Имеется перевод: *Парс Л.*, Аналитическая динамика, М., 1971.)
73. *Глушков В. М.*, Введение в кибернетику, Киев, 1969.
74. *Бесекерский В. А., Попов Е. П.*, Теория систем автоматического регулирования, М., 1972.
75. *Wunsch G.*, Systemtheorie, Leipzig, 1975.
76. *Chandrasekhar S.*, Rev. Mod. Phys., 15, 1 (1943). (Имеется перевод: *Чандрасекар С.*, Стохастические проблемы в физике и астрономии, М., ИЛ, 1947.)
77. *Wang M. C., Uhlenbeck G. E.*, Rev. Mod. Phys., 17, 323 (1945).
78. *Kirkwood J. G.*, J. Chem. Phys., 14, 180 (1946).
79. *Wax N.*, Selected papers on noise and stochastic processes, New York, 1954.
80. *Heer C. V.*, Statistical mechanics, kinetic theory and stochastic processes, New York, London, 1972. (Имеется перевод: *Хур К.*, Статистическая механика, кинетическая теория и стохастические процессы, М., «Мир», 1972.)
81. *Gradewald R.*, Ann. Phys. (Leipzig), 20, 1 (1967); 21, 180 (1968); 25, 100 (1971).
82. *Pfeifer H.*, Elektronik für den Physiker, Bd. III, Berlin, 1966.
83. *Lotka A. J.*, Elements of mathematical biology, New York, 1956.
84. *Volterra V.*, Lecons sur la theorie mathematique de la lutte pur la vie, Paris, 1931.
85. *Hess B.*, в кн. Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle, Berlin, 1962.
86. *Hess B.*, Studia biophysica, 2, 40 (1968).
87. *Чернавская Н. М., Чернавский Д. С.*, Studia biophysica, 1, 83 (1966).
88. *Чернавская Н. М., Чернавский Д. С.*, в сб. Проблемы теоретической физики (памяти И. Е. Тамма), М., 1972.
89. *Чернавская Н. М., Чернавский Д. С.*, Биофизика, 3, 521 (1958).
90. *Чернавская Н. М., Чернавский Д. С.*, УФН, 72, 3 (1960).
91. *Романовский Ю. М., Сидорова Г. А.*, в сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, М., 1967.
92. *Полякова М. С., Романовский Ю. М., Сидорова Г. А.*, Вестник МГУ, 6, 86 (1968).
93. *Сибирский К. С.*, Введение в топологическую динамику, Кишинев, 1970.
94. *Жаботинский А. М.*, Биофизика, 9, 306 (1964).
95. *Сельков Е. Е.*, в сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, М., 1967.
96. *Сельков Е. Е.*, Мол. биология, 2, 252 (1968).
97. *Nicolis G., Prigogine I.*, Self-organization in nonequilibrium systems, New York, 1977.
98. *Monod J., Jacob F.*, Cold Spring Harb. Symp. Quant. Biol., 26, 389 (1961).

99. *Katchalsky A., Spangler R.*, Quart. Rev. Biophys., 1, 127 (1968).
100. *Жаботинский А. М.*, Концентрационные автоколебания, М., 1974.
101. *Czaykowski G., Ebeling W.*, J. Nonequil. Therm., 2, 1 (1977).
102. *Nicolis G., Lefever R.* (eds.), Membranes, dissipative structures and evolution, New York, 1975.
103. *Романовский Ю. М., Степанова Н. В., Чернавский Д. С.*, Что такое математическая биофизика, М., 1971.
104. *Климонтович Ю. Л.*, ЖЭТФ, 33, 982 (1957).
105. *Климонтович Ю. Л., Эбелинг В.*, ЖЭТФ, 43, 146 (1962).
106. *Linde H., Pfaff S., Zirkel C.*, Z. phys. Chemie (Leipzig), 225, 330 (1964).
107. *Linde H., Schwartz E.*, Z. phys. Chemie (Leipzig), 224, 331 (1963); Mber. Dt. Akad. Wiss. Berlin, 3, 554, 569 (1961); 6, 330 (1964).
108. *Sternling C. V., Scriven L. E.*, A. I. Ch. E. Journal, 5, 514 (1959).
109. *Prigogine I., Nicolis G.*, J. Chem. Phys., 46, 3542 (1967).
110. *Пригожин И., Николис Г.*, УФН, 109, 517 (1973).
111. *Prigogine I., Lefever R.*, J. Chem. Phys., 48, 1695 (1968).
112. *Prigogine I., Lefever R.*, в кн. Synergetics (Hrsg. H. Haken), Stuttgart, 1973.
113. *Schlögl F.*, Z. Physik, 243, 303 (1971); 248, 446 (1971); 253, 147 (1972).
114. *Schlögl F.*, в кн. Synergetics (Hrsg. H. Haken), Stuttgart, 1973.
115. *Франк-Каменецкий Д.*, Диффузия и перенос тепла в химической кинетике, М., 1967.
116. *Benson S. W.*, The foundation of chemical kinetics, New York, 1960. (Имеется перевод: Бенсон С., Основы химической кинетики, М., «Мир», 1964.)
117. *Brdička R.*, Grundlagen der Physikalischen Chemie, 8. Aufl., Berlin, 1969.
118. *Mori H.*, Progr. Theor. Phys. (Kyoto), 33, 423 (1965).
119. *Nitzan A., Ortoleva P., Deutsch J., Ross J.*, J. Chem. Phys., 61, 1056 (1974).
120. *McQuarrie D. A.*, Stochastic approach to chemical kinetics, London, 1967.
121. *Van Kampen N. G.*, Adv. Chem. Phys., 15, 65 (1969).
122. *Jost W.*, Z. Naturforsch., 2a, 159 (1947); Z. phys. Chem., 103, 317 (1950).
123. *Meixner J.*, Ann. Phys. (Leipzig), 41, 409 (1942); 43, 244 (1943); Phys. Blätter, 16, 506 (1960); Z. Naturforsch., 2a, 594 (1949).
124. *Higgins J.*, Ind. Eng. Chem., 59, 19 (1967).
125. *Büsse H. G.*, J. Phys. Chem., 73, 750 (1969).
126. *Büsse H. G.*, Nature Phys. Sci., 42, 223 (1971).
127. *Заикин А. Н., Жаботинский А. М.*, Nature, 225, 535 (1970).
128. *Beck M. T., Varadi Z. B.*, Nature, 235, 16 (1972); J. Chem. Ed., 49, 302, 308, 312 (1972).

129. Noyes R. M., Field R. J., Körös E., J. Am. Chem. Soc., **94**, 1394 (1972).
130. Goodwin B. C., Cohen M. H., J. theor. Biol., **25**, 49 (1969).
131. Волькенштейн М. В., Физика ферментов, М., 1967.
132. Волькенштейн М. В., Макромолекулы и жизнь, М., 1965.
133. Rapoport S. M., Medizinische Biochemie, 5. Aufl., Berlin, 1969. (Имеется перевод: Рапопорт С. М., Медицинская биохимия, М., 1966)
134. Geissler E. (Hrsg), Desoxyribonukleinsäure — Schlüssel des Lebens, Berlin, 1970.
135. Романовский Ю. М., Степанова Н. М., Чернавский Д. С., Математическое моделирование в биофизике, М., 1975.
136. Duysens L. N. M., Ames J. H., Biophys. Biochem. Acta, **24**, 19 (1957).
137. Knorre W. A., Bergter F., Studia biophysica, **1**, 139 (1966).
138. Knorre W. A., Studia biophysica, Suppl. **1**, 33 (1966).
139. Ebeling W., Feistel R., в кн. Proc. VII. Int. Conf. Nonlinear Oscillations, Berlin, 1975.
140. Hartleib U., Diplomarbeit, Sektion Physik der Universität Rostock, 1974.
141. Herschkowitz-Kaufman M., Compl. Rend., **270C**, 1949 (1970).
142. Кексер Г. (отв. ред.), Моделирование в биологии, М., 1963.
143. Григоров Л., Полякова Д., Чернавский Д., Мол. биология, **3**, 138, 410 (1967).
144. Blumenthal R., Changeux J., Lefever R., J. Membrane Biol., **2**, 351 (1970).
145. Bierman A., Bull. Math. Biophys., **16**, 203 (1954).
146. Spangler R. A., Snell F. M., Nature, **191**, 457 (1961); J. theor. Biol., **16**, 381 (1967).
147. Edelstein B. B., J. theor. Biol., **29**, 57 (1970).
148. Babloyantz A., Nicolis G., J. Theor. Biol., **34**, 185 (1972).
149. Бронштейн И., Семендяев К., Справочник по математике, Изд. 11-е, М., 1967.
150. Janssen H. K., Z. Physik, **253**, 176 (1972); **270**, 67 (1974).
151. McNeil K. J., Walls D. F., J. Stat. Phys., **10**, 439 (1974).
152. Czajkowski G., Z. Physik, **270**, 25 (1974).
153. Hess B., Chance B., Naturwiss., **46**, 248 (1959).
154. Herschkowitz-Kaufman M., Nicolis G., J. Chem. Phys., **56**, 1890 (1972).
155. Жаботинский А. М., Заикин А. Н., J. theor. Biol., **40**, 45 (1973).
156. Hodgkin A., The conduction of the nervous impulse, Liverpool, 1964.
157. Левич В., Физико-химическая гидродинамика, М., 1959.
158. Segel L. A., Jackson J. L., J. theor. Biol., **37**, 545 (1972).
159. Lefever R., J. Chem. Phys., **49**, 4977 (1968).
160. Winfree A. T., Science, **175**, 624 (1972); Sci. Am., **230**, 82 (1974).
161. Френкель Я. И., Кинетическая теория жидкостей, М. — Л., 1945.

162. Ebeling W., Ivanov C., Schimansky-Geyer L., в кн. Nicht-lineare irreversible Prozesse, Rostock, 1977.
163. Eckart C., Phys. Rev., 58, 267, 269, 919 (1940).
164. Onsager L., Phys. Rev., 37, 405 (1931); 38, 2265 (1931).
165. Meixner J., Reik H. G., Thermodynamik irreversibler Prozesse, Amsterdam, 1951.
166. Meixner J., Reik H. G., Thermodynamik irreversibler Prozesse, в кн. Handbuch der Physik, 3. Bd., 2. Teil, Berlin, 1959.
167. Falkenhagen H., Ebeling W., Hertz H. G., Theorie der Elektrolyte, Leipzig, 1971.
168. De Groot S. R., Mazur P., Non-equilibrium thermodynamics, Amsterdam, 1962. (Имеется перевод: Де Гроот С., Мазур П., Неравновесная термодинамика, М., «Мир», 1964.)
169. Glansdorff P., Prigogine I., Physica, 20, 773 (1954); 30, 351 (1964).
170. Onsager L., Machlup S., Phys. Rev., 91, 1505, 1512 (1953).
171. Tisza L., Manning J., Phys. Rev., 105, 1695 (1957).
172. Ono S., Adv. Chem. Phys., 3, 261 (1961).
173. Gyarmati I., Non-equilibrium thermodynamics, field theory and variational principles, Berlin, 1970. (Имеется перевод: Дьярмати И., Неравновесная термодинамика, М., «Мир», 1974.)
174. Дьярмати И., Ж. физ. химии, 39, 1489 (1965).
175. Gyarmati I., Z. phys. Chemie (Leipzig), 234, 371 (1967).
176. Gyarmati I., Ann. Phys. (Leipzig), 23, 353 (1969).
177. Vojta G., Acta Chim. Hungar., 54, 55 (1967).
178. Vojta G., Abhandl. d. DAW zu Berlin (MP), 1, 183 (1967).
179. Циглер Г., Экстремальные принципы термодинамики необратимых процессов, М., «Мир», 1966.
180. Farkas H., Z. phys. Chemie (Leipzig), 239, 124 (1968).
181. Samohyl L., Coll. Czech. Chem. Comm., 37, 911 (1972).
182. Edelen D. G. B., Int. Engng. Sci., 10, 481, 490 (1972); Arch. Rat. Mech. An., 51, 218 (1973).
183. Biot M. A., Variational principles in heat transfer, Oxford, 1970. (Имеется перевод: Бюо М., Вариационные принципы в теории теплообмена, М., 1975.)
184. Bertalanffy L. v., Science, 111, 23 (1950).
185. Van Kampen N. G., Physica, 67, 1 (1973).
186. Bessenrodt R., Z. Physik, 256, 138 (1972); 264, 171 (1973).
187. Зубарев Д. Н., Статистическая неравновесная термодинамика, М., 1971.
188. Landauer R., Woo J. W. F., Phys. Rev., A6, 2204 (1972).
189. Куни Ф. М., Сторонкин Б. А., Теор. мат. физ., 14, 220 (1973).
190. Haake F., в кн. Springer Tracts in Modern Physics, 66, 98 (1973).
191. Graham R., в кн. Springer Tracts in Modern Physics, 66, 98 (1973).
192. De Sobrino L., J. theor. Biol., 54, 323 (1975).
193. Landauer R., J. Stat. Phys., 13, 1 (1975).

194. *Eigen M.*, Naturwiss., **58**, 465 (1971). (Имеется перевод: Эдген М., Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул, М., «Мир», 1973.)
195. *Calvin M.*, Chemical evolution, Oxford, 1969. (Имеется перевод: Кальвин М., Химическая эволюция, М., «Мир», 1971.)
196. *Волькенштейн М. В.*, УФН, **109**, 499 (1973).
197. *Опарин А. И.*, Жизнь, ее природа, происхождение и развитие, М., 1968.
198. *Kuhn H.*, в кн. Jahrbuch der Max-Planck-Gesellschaft, 1973.
199. *Kuhn H.*, Ber. Bunsenges., **80**, 1209 (1976).
200. *Hofmann E.*, Dynamische Biochemie, I u. II, Berlin, 1972.
201. *Блюменфельд Л. А.*, Проблемы биологической физики, М., 1977.
202. *Ebeling W., Feistel R., Jimenez-Montano M.*, в кн. Nichtlineare irreversible Prozesse, Rostock, 1977.
203. *Колмогоров А. Н.*, Пробл. перед. инф., **1**, 3 (1965).
204. *Звонкин А. К., Левин Л. А.*, Усп. мат. наук, **25**, 85 (1970).
205. *Eigen M.*, Ber. Bunsenges., **80**, 1059 (1976).
206. *Волькенштейн М. В.*, Found. Phys., **7**, 97 (1977).
207. *Стратонович Р. Л.*, Избранные вопросы теории флуктуации в радиотехнике, М., 1961.
208. *Чернавский Д. С., Григоров Л. Н., Полякова М. С.*, в сб. Колебательные процессы в биологических и химических системах, М., 1967.
209. *Van Kampen N. G.*, Stochastic processes in physics, Lecture notes, Utrecht, 1970.
210. *Баруча-Рид А. Т.*, Элементы теории марковских процессов и их приложения, М., 1969.
211. *Ebeling W., Engel-Herbert H.*, в кн. Stochastische Theorie nichtlinearen irreversibler Prozesse, Rostock, 1977.
212. *Crell B. et al.*, Wiss. Z. Karl-Marx-Universität, Leipzig, 1978.
213. *Lebowitz J. L., Bergmann P. G.*, Ann. Phys. (New York), **1**, 1 (1957).
214. *Felderhof B. U.*, Ned. T. Natuurk., **27**, 232 (1961).
215. *Schnakenberg J.*, Rev. Mod. Phys., **48**, 571 (1976).
216. *Uhlmann A.*, в кн. Stochastische Theorie der nichtlinearen irreversibler Prozesse, Rostock, 1977.
217. *Babloyantz A.*, Biopolymers, **11**, 2349 (1972).
218. *Ebeling W.*, Z. phys. Chemie (Leipzig), **224**, 321 (1963).
219. *Ebeling W.*, Wiss. Z. Univ. Rostock MNR 13. Jg. 1964.
220. *Ebeling W.*, Ann. Phys. (Leipzig), **16**, 147 (1965).
221. *Ebeling W.*, в кн. Struktur und Prozess (Hrsg. K. F. Wessel), Berlin, 1977.
222. *Ebeling W., Feistel R.*, Wiss. Z. Humboldt-Universität, Berlin, 1976.
223. *Ebeling W., Feistel R.*, Z. phys. Chemie (Leipzig), **257**, 705 (1976).
224. *Fenyo S., Frey T.*, Moderne mathematische Methoden in der Technik, Basel, 1967.
225. *Hess B., Boiteux A.*, Regulatory functions of biological membranes, New York, 1968.

-
226. *Higgins J.*, Ind. Eng. Chem., **59**, 18 (1967).
227. *Prigogine I.*, Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.), **53**, 273 (1967).
228. *Prigogine I., Lefever R., Coldbeter A., Herschkowitz M.*, Nature, **223**, 913 (1969).
229. *Wiener N.*, Kybernetik, Düsseldorf, Wien, 1968. (Имеется перевод англ. издания: *Винер Н.*, Кибернетика, М., 1958.)
230. *Whitehead J. A.*, Am. Sci., **59**, 444 (1971).
231. *Меркин Д. Р.*, Введение в теорию устойчивости движения, М., 1971.
232. *Климонтович Ю. Л.*, Статистическая теория неравновесных процессов в плазме, М., 1964.
-

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Андронов А. А. 68
 Баблюянец (Babloyantz A.) 139, 226
 Бек (Beck M.) 160
 Белоусов Б. П. 112, 171
 Бенар (Bénard) 32, 95, 96
 Бергсон (Bergson H.) 12
 Бергтер (Bergter F.) 115
 Берталанфи (Bertalanffy L. von) 14, 27, 184, 191
 Бессенродт (Bessenrodt R.) 204
 Бессердиг (Besserdig) 99
 Био (Biot M.) 188
 Бирман (Bierman A.) 139
 Блюменталь (Blumenthal R.) 155
 Больцман (Boltzmann L.) 20, 21
 Браун (Braun) 201
 Бурбаки (Bourbaki N.) 16
 Боссе (Buesse H.) 160
 Ван-дер-Поль (van der Pol B.) 85, 88
 Варади (Varadi Z.) 160
 Виям (Wiame J.) 27
 Войта (Vojta G.) 188
 Вольтерра (Vолterra V.) 88, 107
 Гайтлер (Heitler W.) 11
 Гейзенберг (Heisenberg W.) 95
 Гершкович-Кауфман (Hersch-kowitz-Kaufman M.) 138, 160
 Гесс (Hess B.) 154
 Гиббс (Gibbs J.) 20, 186, 200
 Гленсдорф (Glansdorff P.) 14, 27, 179, 201
 Годанова (Hodanova D.) 13
 Градевальд (Gradewald R.) 80
 Гудвин (Goodwin B.) 131
 Гуров К. П. 5
 Дарвин (Darwin Ch.) 11
 Де Гроот (De Groot S.) 180
 Де Собрино (De Sobrino L.) 204
 Дьярмати (Gyarmati I.) 188
 Жаботинский А. М. 14, 107, 112, 113, 160, 169, 170
 Заикин А. Н. 160, 169, 171
 Звонкин А. К. 228
 Зотин А. М. 188
 Иост (Jost W.) 111, 192
 Кавчинский 171
 Казимир (Casimir H.) 185
 Карриг (Karrig) 99

Клаузиус (Clausius R.) 11, 12
Климонтович Ю. Л. 8
Кнорре (Knorre W.) 115, 131,
132

Колмогоров А. Н. 18, 228

Корзухин 108

Кребер (Kroeber) 17

Кульбек (Kullback) 244

Лавенда (Lavenda) 138

Ламбермонт (Lambermont) 188

Ландауэр (Landauer R.) 204

Ланжевен (Langevin P.) 70

Лебон (Lebon) 188

Левин Л. А. 228

Лефевр (Lefever R.) 107, 155,
168

Ле Шателье (Le Chatelier H.)
201

Линде (Linde H.) 99

Лондон (London F.) 11

Лотка (Lotka A.) 88, 107, 127

Ляпунов А. М. 64

Маннинг (Manning J.) 188

Махлуп (Machlup S.) 188

Мейкснер (Meixner J.) 111, 180,
192

Ментен (Menten) 114

Микаэлис (Michaelis) 114

Нейман (Neumann J. von) 13

Николис (Nicolis G.) 5, 107,
138, 139, 226

Нойес (Noyes R.) 171

Оно (Ono S.) 188

Онсагер (Onsager L.) 180, 185,
188

Понтрягин Л. С. 68

Пригожин (Prigogine I.) 5, 11,
14, 27, 37, 39, 107, 179, 180,
184

Пуанкаре (Poincare H.) 47

Реньи (Renyi) 244

Романовский Ю. М. 107, 226

Самохил (Samohyl I.) 188

Сильвестон (Silveston) 96, 97,
98

Скривен (Scriven L.) 99

Снелл (Snell F.) 139

Спенглер (Spangler R.) 139

Спенсер (Spencer H.) 12

Степанова Н. М. 226

Стернлинг (Sternling C.) 99

Стратонович Р. Л. 242

Стрелков С. П. 8

Тисса (Tisza L.) 188

Том (Thom R.) 69, 126, 250

Тюринг (Turing A.) 11, 13, 107,
160

Уинфри (Winfree A.) 169, 170

Ульман (Uhlmann A.) 248

Фаркас (Farkas H.) 188

Фильд (Field R.) 171

Хакен (Haken H.) 5, 106, 107

Циглер (Ziegler H.) 188

- Чандрасекар (Chandrasekhar S.) 99, 106
Чанс (Chance B.) 154
Чернавский Д. С. 226
Чизек (Cizek F.) 13
- Эделен (Edelen D.) 188
Эдельштейн (Edelstein B.) 139, 140
Эйген (Eigen M.) 6, 11, 14, 211, 225
Эйлер Л. 65
Эккарт (Eckart C.) 180
Эмден (Emden) 180
- Шанже (Changeux J.) 155
Шеннон (Shannon C.) 19, 228
Шлёгль (Schloegl F.) 107, 125, 139, 144, 172, 203
Шредингер (Schroedinger E.) 14, 27, 95
- Янссен (Janssen H.) 204

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Автогенератор** 84
Автокаталитические реакции 111, 123, 140
Автоколебания 77, 88, 133
Асимптотическая устойчивость 44, 51, 53, 64, 65
- Бенара задача** 95
Биополимеры 211
Бистабильное поведение 72, 92, 139, 143
Бистабильные реакции 172
Бифуркация 35, 67, 124, 150, 251, 252
«Брюсселятор» 134, 135, 155, 157, 262
- «Ведущие центры»** 171
Ветвление см. Бифуркация
Взаимнокаталитические реакции 111
Взаимности принцип 185
Возникновение жизни 210
- Гиббса потенциал** 23, 182
Гиперцикл 225
Гликолиз 154
- Дарвиновская теория эволюции** 13
- Диссипативные структуры** 32, 37, 39, 80, 99, 152, 159, 168, 169
Диффузионные неустойчивости 166
- Жаботинского реакция** 36, 160
- Информационная емкость** 312
- Йоста и Мейкснера теорема** 111, 192
- Катастрофы Тома** 124, 126, 250, 254
«Катящиеся ячейки» 99
Кирхгофа теорема 246
Колебательный контур 82
Конкурентные реакции 205
Кооперативное поведение 14, 15, 33, 35, 40, 98
Коши теорема 42, 49
Критерий Гурвица 56, 67
— **Ляпунова** 44, 59, 64
— **отбора** 223
— **устойчивости общий Пригожина и Гленсдорфа** 200
— — **Шлегля** 204
— **эволюции Пригожина — Гленсдорфа** 203, 218, 224
Критические значения 29

- Ланжевена метод 108
 — модель 70
 Липшица условие 45
 Лотки модель 127, 130, 217
 Лотки — Вольтерра процесс 131
- Мутации 211, 232
- Негэнтропия 27
 Нормальные колебания 61
 — моды 62, 63
 Нуклеиновые кислоты 211
 Нуссельта число 96
- Обратная связь 79
 Особые точки 42
 Осциллятор линейный 74
 Отрицательное сопротивление 76, 82
- Полевые функции 59, 93
 Потенциалы локальные 187
 — Тома 250, 251, 256
 Предельный цикл 47, 80, 87, 133, 266
 Принцип эволюции Пригожина — Гленсдорфа 12, 15
 Производство энтропии 24, 179, 184, 189
 Пространство состояний 18, 41, 49
 Процесс развития 210
- Равновесие текущее 27, 117, 129, 163, 191, 207, 218
 — термодинамическое 23, 24
 Режимы движений 55
 Релаксационные колебания 112, 138, 157
- Репликация 213
 Рэлея число 96, 106
- Самовозбуждающиеся волны 160
 — колебания 54
 Самоорганизация 13, 98, 225
 Свободная энергия 23
 Седло 53
 Система закрытая 25, 182
 — замкнутая 11, 24
 — открытая 25, 184
 «Сложность» колмогоровская 228, 231, 237
 Случайных функций метод 93
 Стационарные состояния 41, 123, 159, 207
 — решения 61
 Структуры временные 77, 80, 113
 — пространственные 17, 159
 — пространственно-временные 32, 113
- Теорема Йоста и Мейкснера 111, 192
 — Кирхгофа 246
 — Коши 42, 49
 — Пригожина 184
 — Пригожина — Гленсдорфа 183
 Теория катастроф Тома 69
 Траектории фазовые 91
 Триггер 89
- Узел 53
 «Универсальные развития» Тома 250, 257
 Уравнение баланса 60, 83, 197
 — Ван-дер-Поля 85
 — Гиббса фундаментальное 23
 — — — локальное 197, 199
 — Паули 240, 241, 243, 245
 — Фоккера — Планка 241, 242

- Уравнение характеристическое 53, 56, 67, 68, 105, 135, 164
— Чепмена — Колмогорова 240
Устойчивость решений 14
— стационарного состояния 188
- Фазовая траектория 42
Ферхюльста — Перля закон 121
Фика закон 162
Фокус 53
Функция диссипации 180
— ценности 217, 222, 231
- Химические колебания 112, 115
- Центр 53
- Эволюция биологическая 13, 224, 226
— физическая 15, 179
Эйгена модель 225
— теория 211
Эйнштейна формула 203
Эквифинальность 191, 192
Энтропия алгоритмическая 228
— информационная 19, 22, 228
— статистическая 19, 21, 22
— термодинамическая 21, 22
- Ячеек метод 147
Ячейки Бенара 32