

молекулярной биологии, считая, что знание соответствующего низшего уровня биологической активности (в частности, информации, закодированной в ДНК) позволяет определить свойства на высших уровнях».

В действительности между теорией автоматов и молекулярной биологией нет противоречия. Биологическое значение информации, содержащейся в ДНК, рассмотрено в гл. 9.

Кинетическое моделирование нелинейных систем, анализ условий их устойчивости, получение фазовых портретов встречаются со значительными трудностями, определяемыми необходимостью макроскопического описания. Новый перспективный метод получения кинетических уравнений и их анализа был развит А. Качальским и его сотрудниками [20—22]. Это так называемая «термодинамика сетей» (*network thermodynamics*). Она представляет собой феноменологическую теорию, построенную на основе глубокой аналогии между электрическими сетями и произвольной динамической системой — механической или термодинамической, в том числе системой химических реакций. Эта теория, исходящая из общих идей, выдвинутых Мейкснером [23], применяет графические представления, графы, выражающие топологию динамического поведения системы. Метод состоит, таким образом, в нахождении изоморфизма между термодинамической системой и топологической, графической структурой. На топологическую структуру накладывается структура аналитическая или алгебраическая, эквивалентная уравнениям термодинамики. Конечным результатом является нахождение расчетного алгоритма, позволяющего получить непосредственно из графа динамические уравнения. Так как граф выражает топологию системы, он дает больше информации, чем эти уравнения сами по себе. Термодинамика сетей позволяет исследовать нелинейные системы с прямыми и обратными связями, состоящие из дискретных элементов. Тем самым реализуется возможность обобщенного рассмотрения «машинной» динамики, динамики автоматического регулирования. Метод явным образом выделяет обратимые и необратимые процессы, протекающие в системе.

Изложение термодинамики сетей выходит за рамки этой книги. Оно приведено в цитированных работах (см. также [24]).

§ 2.6. ЭНТРОПИЯ

Основная физическая проблема термодинамики состоит в ее статистико-механическом обосновании. Глубокое и математически строгое рассмотрение этой проблемы дано в классическом труде Хинчина [25]. Задача статистической механики состоит в получении общих физических (в частности, термодинамических) законов, управляющих материей, «из возможно более общих

свойств механических систем». Вещество трактуется как механическая система, состоящая из очень большого числа частиц, характеризующаяся в первом приближении аддитивностью полной энергии. Особые свойства такой системы определяются с помощью теории вероятностей. Система рассматривается в многомерном фазовом пространстве координат и импульсов всех ее компонент (частиц), и результаты теории вероятностей используются для отыскания асимптотических формул, приближенно выражающих фазовые средние тех или иных функций. Физические величины (в частности, термодинамические функции состояния), характеризующие систему, интерпретируются именно как средние значения, взятые по фазовому пространству или части его, выбранной надлежащим образом.

Логическое обоснование такой интерпретации есть так называемая *эргодическая теорема* ([25], гл. 3). Эргодическая теорема состоит в возможности замены временных средних фазовыми средними. Эта замена необходима, ибо вычисление временных средних требует полного интегрирования уравнений движения всех частиц, что невозможно для статистической многочастичной системы.

Таким образом, эргодическая теорема утверждает равенство временной и фазовой средних физической величины B :

$$\bar{B}^t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t B(t) dt = \bar{B},$$

причем (ср. [26])

$$\bar{B} = \int_{\mathcal{H}=E} \frac{B(q, p) d\gamma}{|\text{grad } \mathcal{H}|} \bigg/ \int_{\mathcal{H}=E} \frac{d\gamma}{|\text{grad } \mathcal{H}|}, \quad (2.99)$$

где \mathcal{H} — гамильтониан. Интегрирование в (2.99) проводится по поверхности постоянной энергии $\mathcal{H} = E$, $d\gamma$ — элемент этой поверхности, q, p — координаты и импульсы. Весовой множитель $|\text{grad } \mathcal{H}|$ есть

$$|\text{grad } \mathcal{H}| = \left[\sum_j \left\{ \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_j} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_j} \right)^2 \right\} \right]^{1/2}.$$

Очевидно, что $|\text{grad } \mathcal{H}|$ выражает скорость фазовой точки и $ds/|\text{grad } \mathcal{H}| = dt$ равно времени, в течение которого фазовая точка проходит путь ds . Соответственно $d\gamma = ds dl$, где dl перпендикулярно к ds [26].

Не останавливаясь на доказательстве эргодической теоремы, сошлемся на глубокий анализ проблемы, проведенный Хинчиным. В монографии [25] показано, что истинная причина постоянства во времени термодинамических величин при статистическом равновесии определяется особыми свойствами порождаю-

ших эти величины фазовых функций. Эти функции являются сумматорными, т. е. они представляют собой суммы по всем частицам, причем число слагаемых очень велико. Выясняется, что фазовые функции сами являются почти постоянными, что и создает указанные свойства физических величин, вычисляемых с их помощью (см. также [26, 27]).

Основное положение статистической механики состоит в том, что фазовая средняя физической величины и есть ее наблюдаемое значение. Не вдаваясь в аргументацию этого ответственного утверждения, будем считать, что его истинность доказывается всей совокупностью успехов статистической термодинамики в истолковании свойств реальных многочастичных систем.

Термодинамическая функция, характеризующая систему, не является случайной величиной, но однозначно определяется температурой и внешними параметрами. Сказанное, конечно, относится и к энтропии.

Многочастичная система описывается статистической суммой

$$Z = \sum_i \exp(-E_i/k_B T), \quad (2.100)$$

где E_i — энергия i -го квантового состояния системы частиц. Знание энергетического спектра реальных частиц, образующих систему, позволяет вычислить Z . В свою очередь, термодинамические функции непосредственно выражаются через Z :

$$\text{свободная энергия } F = -k_B T \ln Z, \quad (2.101)$$

$$\text{энергия } E = k_B T^2 \frac{d \ln Z}{dT}, \quad (2.102)$$

$$\text{энтропия } S = k_B \ln Z + k_B T \frac{d \ln Z}{dT}. \quad (2.103)$$

Функция распределения по значениям энергии имеет вид

$$\omega_i = \frac{\exp(-E_i/k_B T)}{\sum_i \exp(-E_i/k_B T)} = \frac{1}{Z} \exp(-E_i/k_B T). \quad (2.104)$$

Очевидно, что эти величины нормированы, а именно

$$\sum_i \omega_i = 1.$$

В соответствии с тем, что термодинамическая величина есть фазовое среднее, мы дадим следующее определение энтропии (см. [28]):

$$S = -k_B \overline{\ln \omega(E_i)} \equiv -k_B \overline{\ln \omega_i}, \quad (2.105)$$

или

$$S = -k_B \sum_i \omega_i \ln \omega_i. \quad (2.106)$$

Подставляя в (2.106) значение $\ln \omega_i$, вычисленное с помощью (2.104), находим

$$S = \frac{1}{T} \sum \omega_i E_i + k_B \ln Z \sum \omega_i \equiv \frac{\bar{E}}{T} + k_B \ln Z,$$

т. е. выражение (2.103).

В основе всех приведенных рассуждений лежит предположение о том, что замкнутую многочастичную систему можно разбить на слабо взаимодействующие и, тем самым, статистически независимые подсистемы, т. е. предположение об аддитивности энергий ([7], § 2). Макроскопическая подсистема с вероятностью $W(E)dE$ имеет энергию, лежащую в интервале от E до $E + dE$. Для нахождения этой вероятности надо умножить $\omega(E)$ на число квантовых состояний с энергиями, лежащими в интервале dE . Если число состояний с энергиями, меньшими и равными E , равно $\Gamma(E)$, то

$$W(E)dE = \frac{d\Gamma(E)}{dE} \omega(E)dE. \quad (2.107)$$

Вероятности $W(E)$ нормированы, т. е.

$$\int W(E)dE = 1. \quad (2.108)$$

Функция $W(E)$ имеет очень резкий максимум при $E = \bar{E}$ (см. [7]). Напишем вместо (2.108)

$$W(\bar{E})\Delta E = 1 \quad (2.109)$$

или, пользуясь (2.107),

$$\omega(\bar{E})\Delta\Gamma = 1, \quad (2.110)$$

где $\Delta\Gamma = \frac{d\Gamma(\bar{E})}{dE}\Delta E$ есть число микросостояний, отвечающих интервалу значений энергии ΔE . Так как логарифм $\omega(E)$ линейно зависит от E

$$\ln \omega(\bar{E}) = \overline{\ln \omega(E)},$$

то вместо (2.105) можно написать

$$S = -k_B \ln \omega(\bar{E}). \quad (2.111)$$

Подставляя сюда значение $\omega(\bar{E})$ из (2.110), находим

$$S = k_B \ln \Delta\Gamma, \quad (2.112)$$

т. е. энтропия пропорциональна логарифму статистического веса макроскопического состояния подсистемы или, что то же самое, логарифму числа микросостояний.

Определенная таким образом энтропия действительно возрастает при переходе изолированной многочастичной системы из

неравновесного состояния в равновесное при условии аддитивности полной энергии.

Статистическое толкование второго начала показывает, что возрастание энтропии означает возрастание статистического веса состояний. Энтропия характеризует только усредненное поведение многочастичной системы со слабым взаимодействием. Увеличение энтропии выражает возрастание неупорядоченности системы, так как с ростом беспорядка растет ΔG .

Как известно, увеличение энтропии означает уменьшение количества информации о системе и наоборот. Энтропия есть мера недостатка информации о действительной структуре системы [28]. Эквивалентность количества информации и энтропии, взятой со знаком минус, рассмотрена в гл. 1 книги [1] (см. также [53]).

Приведенные соображения относятся к статистическому обоснованию термодинамики, но не к обоснованию самой статистической механики. Эту проблему решал Больцман в своей H -теореме (см. [6, 29]). Задача состояла в выводе термодинамических соотношений и величин из законов механики. Нужно было показать, что из них следует необратимая эволюция изолированной системы к состоянию с максимумом энтропии. Примечательно, что Больцман связывал термодинамическую эволюцию с эволюцией биологической: «если бы меня спросили, какое имя можно дать этому столетию, я ответил бы, не сомневаясь, что это дарвиново столетие» [30]. Идея эволюции была едва ли не основной для Больцмана, и задача, им поставленная, сводилась к механической интерпретации эволюции. Греческое слово $\epsilon\upsilon\tau\rho\omicron\lambda\iota\alpha$ означает превращение.

Больцман предложил решение этой задачи для разреженных газов, между частицами которых происходят соударения, но нет взаимодействия. Кинетическое уравнение Больцмана, описывающее изменение распределения скоростей, вызываемое попарными соударениями, имеет вид [31]

$$\frac{\partial f_1}{\partial t} = \int d^3v_2 \int d\Omega \sigma(\Omega) |v_1 - v_2| (f'_1 f'_2 - f_1 f_2). \quad (2.113)$$

Здесь $\sigma(\Omega)$ — дифференциальное сечение рассеяния для столкновения, в результате которого первоначальные скорости v_1, v_2 превращаются в $v'_1, v'_2, f_1, f_2, f'_1, f'_2$ — функции распределения скоростей, $f_1 = f_1(r, v_1, t)$ и т. д. При выводе уравнения (2.113) сделано предположение о том, что скорость молекулы v не связана с ее положением r (предположение о молекулярном хаосе). Далее вводится функционал

$$H_B(t) = \int d^3v f(v, t) \ln f(v, t) \quad (2.114)$$

и доказывается, что, если функция f удовлетворяет кинетическому уравнению (2.113), то величина H_B может только убывать со временем

$$\dot{H}_B \leq 0. \quad (2.115)$$

Следующий шаг состоит в определении энтропии:

$$S = -k_B H_B. \quad (2.116)$$

Действительно, заменив в выражении (2.106)

$$S = -k_B \sum_i w_i \ln w_i \quad (2.117)$$

вероятность w_i функцией распределения $f(v, t)$ и переходя от суммирования по i к интегрированию по пространству скоростей, получаем

$$S = -k_B \int f \ln f d^3v.$$

Условие равновесия для системы имеет вид

$$f_1' f_2'' = f_1 f_2.$$

При этом $S = \text{const}$, $\dot{S} = 0$, и из кинетического уравнения непосредственно получается распределение по скоростям Максвелла — Больцмана. При малых отклонениях от равновесия интегродифференциальное уравнение (2.113) линеаризуется и приобретает весьма простую форму

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau} (f - f_{\text{eq}}), \quad (2.118)$$

где f_{eq} — равновесное распределение, τ — время релаксации.

Обобщение вывода кинетического уравнения, учитывающее, наряду с попарными, и множественные столкновения частиц, дано Боголюбовым [32], см. также [6]).

Теория Больцмана подтверждена модельными опытами — величина H_B убывает, флуктуируя во времени, и система достигает равновесия за время, соответствующее сравнительно малому числу соударений молекул [33, 34]. H -теорема приводит к двум парадоксам — к парадоксу обратимости Лошмидта и к парадоксу возвратов Пуанкаре и Цермело.

Парадокс обратимости состоит в том, что все уравнения механики обратимы по отношению ко времени — при изменении знака времени $t \rightarrow -t$ они не изменяются, так как эти уравнения содержат лишь вторые производные по времени. Между тем механическая величина H_B при замене t на $-t$ будет не убывать, а возрастать. В действительности величина H_B не является «механической», H -теорема содержит не сводящееся к механике

предположение о молекулярном хаосе. Оно состоит в том, что если $f(v, t)$ есть вероятность обнаружения молекулы со скоростью v в момент t , то вероятность одновременного обнаружения молекулы со скоростью v и молекулы со скоростью v' есть $f(v, t)f(v', t)$. Столкновения молекул, изменяющие функцию H_B , могут создавать молекулярный хаос, если он не существовал, и разрушать его, если он существовал перед соударением. Тем самым, производная \dot{H}_B может меняться скачком при соударении и она не является непрерывной функцией времени. Если в данный момент хаос существовал, то в следующий момент $\dot{H}_B \leq 0$. Напротив, если хаос возникает в последующий момент, то в данный момент $\dot{H}_B \geq 0$. В состоянии хаоса H_B имеет локальный максимум. Минимальное значение H_B в равновесии, когда функция распределения f является функцией Максвелла — Больцмана, следует из определения (2.114) и не зависит от гипотезы о хаосе [31]. Парадокс обратимости снимается, так как инвариантность относительно обращения времени совместима с H -теоремой, поскольку H_B не есть непрерывная функция времени.

Парадокс возвратов основан на теореме Пуанкаре, согласно которой замкнутая и консервативная динамическая система через достаточно большой промежуток времени возвращается в сколь угодно малую окрестность любого заданного начального состояния. Доказательство этой теоремы приведено в работах [31, 35]. Согласно теореме Пуанкаре функция H_B должна периодически зависеть от времени. Между тем $\dot{H}_B \leq 0$. Однако парадокса нет, так как H -теорема не утверждает, что убывание H_B происходит во все моменты времени. Большую часть времени функция H_B замкнутой и консервативной системы флуктуирует около минимального равновесного значения. Большие флуктуации, выходящие за пределы «шума», редки. Согласно теореме Пуанкаре они должны повторяться. Цикл Пуанкаре — интервал времени между двумя большими флуктуациями — по порядку величин равен e^N , где N — число молекул в системе. Если N порядка 10^{23} (моль газа), то $e^N \sim 10^{10^{23}}$. Такой промежуток времени лишен физического смысла [31, 35].

Итак, H -теорема в действительности не приводит к парадоксам. Но проблема механического обоснования статистики ею не разрешается.

Идея решения была предложена лишь в 1948 г. Крыловым [36]. Сжатое, но очень ясное изложение современного состояния проблемы содержится в монографии [37]. Следующему изложению.

Проблема оказывается связанной с вопросом о соответствии между вычисляемыми и измеряемыми механическими величинами. Это соответствие практически нарушается для неустойчивых

решений динамических задач. Решения в любой динамической теории имеют реальный смысл, лишь если они устойчивы. Отсюда следует, что механический процесс может стать необратимым во времени, если этот процесс или обратный ему неустойчив. Сильно неустойчивая система характеризуется значительным откликом на малое воздействие. Тем самым, строгое понятие изолированной системы теряет смысл, и нужно ввести понятие относительно изолированной системы, в которой амплитуда внешних воздействий много меньше амплитуды соответствующих величин внутри системы. Полная энергия системы — величина всегда устойчивая, но понятие траектории отдельной частицы в случае сильной неустойчивости теряет смысл — ее расчетные значения никогда не совпадут с измеряемыми. Причиной нарушения обратимости является неустойчивость системы.

Сильно неустойчивые механические системы оказываются статистическими — они могут описываться лишь в терминах теории вероятности. Так, сосуд с газом, молекулы которого испытывают упругие соударения, есть сильно неустойчивая система. Траектория любой частицы изменяется при каждом соударении. Легко показать, что ее отклонение от первоначальной траектории экспоненциально растет с числом соударений и, следовательно, со временем. Так как это относится к траектории любой частицы, то неустойчиво состояние системы в любой точке фазового пространства. Для этого вовсе не обязательно наличие большого числа независимых степеней свободы. Та же ситуация реализуется, например, для одной частицы в сосуде с одной выпуклой стенкой [55, 56].

Можно показать, что в такой неустойчивой системе со скоростью, определяемой числом соударений в единицу времени, возникает состояние молекулярного хаоса — состояние, в котором система со временем равномерно «перебирает все возможные решения». Само это состояние устойчиво, устойчивы и такие средние характеристики системы, как средний импульс, передаваемый элементу поверхности (т. е. давление), средняя кинетическая энергия (т. е. температура) и т. д.

Таким образом, неустойчивость механических состояний означает устойчивость статистических состояний. И наоборот, устойчивость механических состояний, которые могут рассматриваться как большие флуктуации — отклонения от статистического равновесия, означает неустойчивость статистической системы.

Различие между механической и статистической системами исчезает в макроскопической физике в случае однородного кристалла при температуре абсолютного нуля. Статистический вес в этом случае равен единице ($\Delta\Gamma = 1$) и, согласно (2.112), энтропия равна нулю. Это — третье начало термодинамики, или

теорема Нернста. Кристалл при абсолютном нуле есть абсолютно устойчивая система.

В других случаях механические системы обладают, конечно, ненулевой энтропией. Можно, например, вычислить энтропию цилиндра и поршня в двигателе внутреннего сгорания. Это означает наличие неустойчивости для множества колебательных степеней свободы металла, из которого построен двигатель. Тем не менее, механический процесс — макроскопическое движение поршня в цилиндре — устойчив, так как это движение не связано с внутренними степенями свободы. Соответственно механический процесс не сопровождается изменением энтропии. Это адиабатический процесс. В механике рассматриваются именно устойчивые степени свободы, для которых понятие энтропии лишено содержания (дальнейшие подробности см. в [54—58]).

Пригожин рассмотрел проблемы механического обоснования энтропии на иной основе, вводя кинетическое уравнение, отличающееся от больцманова тем, что оператор соударений в нем имеет нелокальный характер, изменение во времени зависит от предыдущей истории системы. Кроме того, кинетическое уравнение Пригожина содержит член памяти, зависящий от начальных корреляций [15, 59, 60]. Теория Пригожина не встречается с парадоксом обратимости (который, как мы видели, в действительности отсутствует). Обсуждение теории Пригожина выходит за рамки этой книги. Отметим лишь, что связь между теорией Пригожина и изложенными здесь идеями о неустойчивости механических систем пока не исследована.

§ 2.7. ЭНТРОПИЯ И ИНФОРМАЦИЯ В БИОЛОГИИ

Обращаясь к биологии, мы должны оценить смысл и эффективность понятия энтропии для открытой системы. Соответствующий анализ был проведен Шлэглем [38]. Необходимо рассмотреть систему, взаимодействующую со своим окружением, и определить понятие термического контакта. Допустим, что имеется система A , взаимодействующая с системой (окружением) A' . A плюс A' образуют замкнутую систему. Будем пользоваться количеством информации $I = -S/k_B$. Для системы A имеем (ср. (2.106))

$$I = \sum_i w_i \ln w_i. \quad (2.119)$$

Для полной системы имеем

$$\tilde{I} = \sum_{i, \alpha} w_{i\alpha} \ln w_{i\alpha}, \quad (2.120)$$

где $w_{i\alpha}$ — вероятность того, что A находится в состоянии i , а A' — в состоянии α . Если энергия всей системы фиксирована, то возможны лишь некоторые пары индексов i, α .