

Классический пример автоколебаний — явления, происходящие в ламповом генераторе (см. [8, 20]). В дальнейшем изложении рассмотрены соответствующие химические и биологические явления.

Подробное рассмотрение нелинейных колебательных процессов и применения теории к ряду конкретных систем — преимущественно механических и электрических — приведены в [8, 11, 15—18]. Рассмотрим теперь некоторые химические системы, исследование которых оказывается связанным с биологией. Мы видели, что принципиальные подходы к химическим системам те же, что и в механике, и в учении об электричестве. Это с особенной ясностью демонстрируется в термодинамике сетей (см. стр. 79). Особенности химических и биологических систем состоят в следующем.

1. Динамическими переменными в химии и в ряде биологических проблем являются концентрации реагентов. На той же основе в качестве переменных рассматриваются числа организмов (в популяционной генетике и в экологии).

2. В химико-биологической системе химические процессы зачастую связаны с диффузионными, с транспортом вещества. Иными словами, здесь мы встречаемся не с точечными, а с *распределенными системами*. Особое значение для биологии имеет компартментализация — подразделение системы на «отсеки», разделенные мембранами. Система пространственно гетерогенна.

3. В химических системах живой природы нелинейные химические реакции сопряжены как с транспортом вещества, так и с механическими и электрическими процессами.

4. Во многих химико-биологических процессах приходится иметь дело с малым числом молекул или макромолекул. Как отмечено в [18], само понятие концентрации имеет здесь ограниченную применимость, и в качестве динамических переменных вводятся вероятности тех или иных состояний молекул и макромолекул.

В целом в химии и биологии возникает самое разнообразное нелинейное и, в частности, колебательное поведение. Прямые экспериментальные и теоретические исследования при помощи простых моделей проведены пока лишь для немногих случаев. Однако полученные результаты очень поучительны и обещают многое.

§ 8.3. АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ

В биологии особое значение имеют *автокаталитические химические системы*. Достаточно указать, что авторепродукция клеток и организмов эквивалентна автокатализу.

Вернемся сначала к феноменологическому термодинамическому рассмотрению. Как мы видели, для химических процессов критерий эволюции выражается условием (ср. (8.3))

$$d_X \sigma = \frac{1}{T} \sum_i v_i d\mathcal{A}_i \leqslant 0 \quad (8.29)$$

и условие устойчивости стационарного состояния имеет вид

$$\sum_i \delta v_i \delta \mathcal{A}_i \geqslant 0. \quad (8.5)$$

Из (8.29) следует, что вблизи стационарного состояния

$$T \delta_X \sigma = \sum_i \delta v_i d(\delta \mathcal{A}_i) \leqslant 0. \quad (8.30)$$

Разлагая δv_i в ряд по $\delta \mathcal{A}_j$, получаем

$$\delta v_i = \sum_j L'_{ij} \delta \mathcal{A}_j, \quad (8.31)$$

где

$$L'_{ij} = \frac{\partial v_i}{\partial \mathcal{A}_j},$$

причем производные взяты для стационарного состояния. Вообще говоря, L'_{ij} может содержать как симметричную, так и антисимметричную часть. В условиях линейности, т. е. вблизи равновесия, коэффициенты L'_{ij} совпадают с коэффициентами Онзагера L_{ij} и антисимметричные их части равны нулю. Вдали от равновесия это также возможно. Тогда

$$Td_X \sigma = d\Psi \leqslant 0, \quad (8.32)$$

где

$$\Psi = \frac{1}{2} \sum_{i,j} L'_{ij} \delta \mathcal{A}_i \delta \mathcal{A}_j \quad (8.33)$$

есть кинетический потенциал. Однако если антисимметричные части L'_{ij} отличны от нуля, то в общем случае кинетический потенциал не существует. Допустим, что два химических процесса описываются чисто антисимметричной матрицей L'_{ij} , т. е.

$$L'_{11} = L'_{22} = 0, \quad L'_{12} = -L'_{21} = -L'.$$

Тогда

$$Td_X \sigma = L' (\delta \mathcal{A}_2 d\sigma \mathcal{A}_1 - \delta \mathcal{A}_1 d\delta \mathcal{A}_2) \leqslant 0. \quad (8.34)$$

Такая система вращается вокруг стационарного состояния, не попадая в него. Фазовая диаграмма имеет вид, показанный на

рис. 8.9; точка, отвечающая стационарному состоянию, есть центр. Вводя полярные координаты r и ϕ на плоскости $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2$, имеем

$$Td_x\sigma = -L'r^2 d\phi \leqslant 0. \quad (8.35)$$

Но функция $\Psi = L'r^2\phi$ не является кинетическим потенциалом вследствие своей многозначности — она возрастает на $2\pi L'r^2$ при каждом обороте [1].

Антисимметричность феноменологических соотношений выражает нелинейность.

Рассмотрим нелинейную систему химических реакций — модель колебательной химической системы, впервые исследованную Лотка [24]

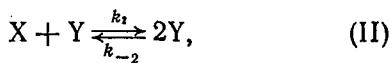
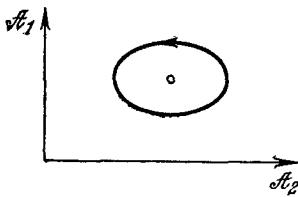


Рис. 8.9. Обращение вокруг стационарного состояния антисимметричной химической системы [1]

Глобальная реакция есть $A \rightleftharpoons E$. Процесс автокаталитический на стадии (II). Считаем, что вещество A присутствует в избытке, и поэтому реакция (I) нулевого порядка.

Общее сродство, отвечающее глобальной реакции,

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_1 + \mathcal{A}_2 + \mathcal{A}_3 = RT \ln \frac{k_1 k_2 k_3 A}{k_{-1} k_{-2} k_{-3} E}. \quad (8.36)$$

Вблизи равновесия система линейна:

$$v_{01} = k_1 \frac{\mathcal{A}_1}{RT}, \quad v_{02} = k_2 X_{\text{eq}} Y_{\text{eq}} \frac{\mathcal{A}_2}{RT}, \quad v_{03} = k_3 Y_{\text{eq}} \frac{\mathcal{A}_3}{RT}. \quad (8.37)$$

Условие устойчивости имеет вид

$$k_1 (\delta \mathcal{A}_1)^2 + k_2 X_{\text{eq}} Y_{\text{eq}} (\delta \mathcal{A}_2)^2 + k_3 Y_{\text{eq}} (\delta \mathcal{A}_3)^2 \geqslant 0. \quad (8.38)$$

Вдали от равновесия можно пренебречь обратными реакциями, т. е. положить $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = 0$. Следовательно, $\mathcal{A} \rightarrow \infty$. Кинетические уравнения антисимметричны

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1 - k_2 XY, \\ \frac{dY}{dt} &= k_2 XY - k_3 Y, \\ \frac{dE}{dt} &= k_3 Y. \end{aligned} \right\} \quad (8.39)$$

Единственное стационарное решение отвечает условию $\dot{X} = \dot{Y} = 0$. Имеем

$$X^0 = k_3/k_2, \quad Y^0 = k_1/k_3.$$

Модель Лотка сходна с моделью «хищник — жертва», исследованной Вольтерра [25] (подробный анализ см. также в [26]). В некотором замкнутом районе живут хищники и их жертвы, скажем, рыси и зайцы. Рыси питаются только зайцами, зайцы питаются растительной пищей, имеющейся всегда в избытке. Число жертв X_1 , число хищников X_2 . Изменения численности популяций со временем описываются уравнениями

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_1}{dt} &= k_1 X_1 - k X_1 X_2, \\ \frac{dX_2}{dt} &= k' X_1 X_2 - k_2 X_2. \end{aligned} \right\} \quad (8.40)$$

Константа k_1 характеризует размножение жертв, k — их убыль вследствие встреч с хищниками, k' — размножение хищников, для которого необходимо питание, т. е. встречи с жертвами, k_2 — вымирание хищников. Все коэффициенты k_1 , k , k' , k_2 положительны.

Проведем рассмотрение системы Вольтерра — Лотка в этом простом случае (см. [1, §9, 26], а также [8], стр. 164). Найдем стационарные значения X_1^0 и X_2^0 . Из уравнений (8.40) при $\dot{X}_1 = \dot{X}_2 = 0$ получаем

$$X_1^0 = k_2/k', \quad X_2^0 = k_1/k.$$

Представим значения X_1 , X_2 в виде

$$X_1 = X_1^0 \exp \alpha_1, \quad X_2 = X_2^0 \exp \alpha_2. \quad (8.41)$$

Очевидно, что $\alpha_i = \ln(X_i/X_i^0)$ являются мерой отклонения X_i от стационарного состояния, в котором $\alpha_i = 0$. Уравнения (8.40) перепишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{k} \dot{\alpha}_1 &= X_2^0 (1 - \exp \alpha_2), \\ \frac{1}{k'} \dot{\alpha}_2 &= -X_1^0 (1 - \exp \alpha_1). \end{aligned} \right\} \quad (8.42)$$

Умножим первое уравнение на $X_1^0(1 - \exp \alpha_1)$, второе — на $X_2^0(1 - \exp \alpha_2)$ и сложим:

$$\frac{1}{k} X_1^0 \dot{\alpha}_1 (1 - \exp \alpha_1) + \frac{1}{k'} X_2^0 \dot{\alpha}_2 (1 - \exp \alpha_2) = 0, \quad (8.43)$$

или

$$\frac{d}{dt} \left[\frac{1}{k} X_1^0 (\exp \alpha_1 - \alpha_1) + \frac{1}{k'} X_2^0 (\exp \alpha_2 - \alpha_2) \right] = 0.$$

т. е.

$$\frac{1}{k} X_1^0 (\exp \alpha_1 - \alpha_1) + \frac{1}{k'} X_2^0 (\exp \alpha_2 - \alpha_2) = K = \text{const.} \quad (8.44)$$

Величина K есть постоянная движения. Оба члена в K положительны, так как если $\exp \alpha_i > \alpha_i$, то $\exp \alpha_i > \alpha_i$, а если $\alpha_i < 0$, то

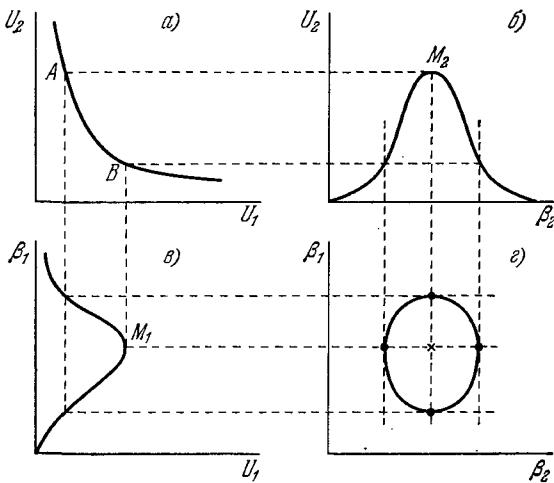


Рис. 8.10. Построение интегральных кривых для модели Вольтерра — Лотка [26].

Объяснение в тексте.

$\exp \alpha_i > 0$. Следовательно, $K > 0$. Введем обозначение $\exp \alpha_i = \beta_i$. Умножив обе части (8.44) на kk' , имеем, так как $k'X_1^0 = k_2$, $kX_2^0 = k_1$,

$$k_2(\beta_1 - \ln \beta_1) + k_1(\beta_2 - \ln \beta_2) = Kkk';$$

откуда, поделив на k_1k_2 , находим

$$\frac{1}{k_1}(\beta_1 - \ln \beta_1) + \frac{1}{k_2}(\beta_2 - \ln \beta_2) = K \frac{kk'}{k_1k_2} = \text{const.}$$

Потенцирование дает

$$(\beta_1 \exp(-\beta_1))^{1/k_1} (\beta_2 \exp(-\beta_2))^{1/k_2} = U_1 U_2 = \text{const.} \quad (8.45)$$

Уравнение $U_1 U_2 = \text{const}$ есть уравнение гиперболы. Ее график показан на рис. 8.10, а. На рис. 8.10, б и в показано поведение U_2 и U_1 как функций β_2 и β_1 соответственно. Кривые $U_1(\beta_1)$ и $U_2(\beta_2)$ имеют максимумы. Зависимость β_1 от β_2 , следующая из (8.45), показана на рис. 8.10, г. Максимумам U_1 и U_2 отвечают точки B и A на гиперболе. При движении между этими двумя

предельными точками на плоскости β_1, β_2 описывается цикл. Характер цикла зависит от начальных условий. Стационарному состоянию соответствуют точки A и B на гиперболе, точки максимумов M_1 и M_2 на кривых $U_1(\beta_1)$ и $U_2(\beta_2)$ и особая точка типа центра на плоскости β_1, β_2 . Определим поведение системы вблизи

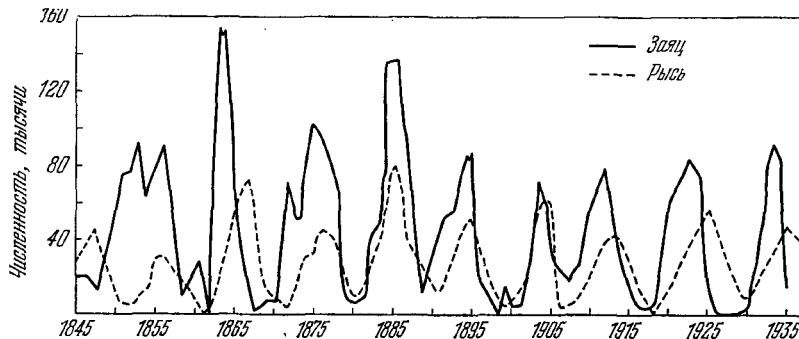


Рис. 8.11. Динамика популяций зайцев и рысей в Канаде за 1845—1935 гг.

особой точки. Линеаризуем систему (8.40), т. е. будем искать ее решение в виде

$$X_1(t) = X_1^0 + \delta X_1 \exp(\lambda t), \quad X_2(t) = X_2^0 + \delta X_2 \exp(\lambda t), \quad (8.46)$$

причем $|\delta X_1| \ll X_1^0$, $|\delta X_2| \ll X_2^0$. Пренебрегая членами, нелинейными относительно δX_1 , δX_2 , получаем

$$\left. \begin{aligned} \lambda \delta X_1 + \frac{k k_2}{k'} \delta X_2 &= 0, \\ -\frac{k_1 k}{k'} \delta X_1 + \lambda \delta X_2 &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (8.47)$$

Характеристическое уравнение есть

$$\lambda^2 + \frac{k_1 k^2 k_2}{k'^2} = 0,$$

и $\lambda = i\omega$ — мнимая величина. Частота колебаний равна

$$\omega = \frac{k}{k'} \sqrt{k_1 k_2}. \quad (8.48)$$

Таким образом, величины X_1 и X_2 испытывают периодические колебания, амплитуды и фазы которых зависят от начальных условий. Фазы X_1 и X_2 разнятся. Для сравнения приведем рис. 8.11, на котором показана динамика популяций зайцев и рысей в Канаде за 1845—1935 гг. [27].

Посмотрим, выполняется ли термодинамическое условие стабильности в системе (8.40). Трактуя X_1 и X_2 как концентрации химических соединений, а k_1 , k_2 , k , k' как константы скоростей, имеем, варьируя для первой реакции X_1 ,

$$\delta v_1 = k_1 \delta X_1 - k X_2^0 \delta X_1,$$

$$\delta \mathcal{A}_1 = - RT \frac{X_1^0}{X_2^0} \delta X_1,$$

для второй реакции X_2

$$\delta v_2 = k' X_1^0 \delta X_2 - k_2 \delta X_2,$$

$$\delta \mathcal{A}_2 = - RT \frac{X_2^0}{X_1^0} \delta X_2,$$

причем $X_1^0 = k_2/k'$, $X_2^0 = k_1/k$. Находим

$$\left(k \frac{X_2^0}{X_1^0} - k_1 \frac{1}{X_1^0} \right) (\delta X_1)^2 + \left(k_2 \frac{1}{X_2^0} - k' \frac{X_1^0}{X_2^0} \right) (\delta X_2)^2 = 0, \quad (8.49)$$

т. е. условие устойчивости выполнено.

Мы исследовали поведение консервативной системы. В действительности популяции видов могут расти лишь до некоторого предела, до значений $X_1^{(m)}$ и $X_2^{(m)}$, отвечающих насыщению. Это обстоятельство можно выразить уравнением Ферхулста [107] (см. также [26, 108])

$$\dot{X} = k \frac{X(X^{(m)} - X)}{X^{(m)}}. \quad (8.50)$$

Вводя предел размножения жертв в уравнения Вольтерра, получаем

$$\begin{aligned} \dot{X}_1 &= k_1 \frac{X_1}{X_1^{(m)}} (X_1^{(m)} - X_1) - k X_1 X_2, \\ \dot{X}_2 &= k' X_1 X_2 - k_2 X_2. \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (8.51)$$

Такая система более не является консервативной и не имеет постоянной движения.

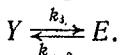
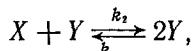
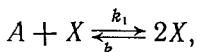
Уравнения типа (8.40) можно обобщить на любое число взаимодействующих видов. Исследование соответствующих систем очень важно для экологии (см. [26]).

То обстоятельство, что постоянная движения консервативной системы K выражается суммой индивидуальных членов, относящихся к отдельным видам, позволяет трактовать систему как статистическую. Такая трактовка для ансамбля большого числа

видов, взаимодействие которых описывается уравнениями Вольтерра, была предложена Кернером [109].

Вернемся к химическим реакциям.

Рассмотрим теперь поведение системы в промежуточной области конечных, но больших значений полного сродства $1 \ll \mathcal{A}/RT < \infty$. Представим систему реакций Лотка в несколько измененном виде [1]



Положим $A = 1$ и для простоты примем $k_1 = k_2 = k_3 = 1$ и $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = k$. Здесь мы уже не можем пренебречь обратными реакциями. Имеем

$$\begin{cases} \dot{X} = X + kX^2 - XY + kY^2, \\ \dot{Y} = XY + kY^2 - Y + kE, \end{cases} \quad (8.52)$$

и стационарные решения удовлетворяют уравнениям

$$X_0 = 1 + kY_0 - kE/Y_0,$$

$$k^3Y_0^4 + (1 - k + 2k^2)Y_0^3 + (k - 1 - kE - 2k^3E)Y_0^2 + (kE - 2k^2E)Y_0 + k^3E^2 = 0. \quad (8.53)$$

На рис. 8.12 показаны эти решения как функции полного сродства \mathcal{A} для $k = 10^{-2}$ [1]. Характеристическое уравнение имеет вид

$$\lambda^2 + (Y_0 - X_0 + 2kX_0 + 2kY_0)\lambda + X_0 + 2kX_0 - 1 - 2kX_0^2 - 2kY_0 + Y_0 + 4k^2X_0Y_0 = 0. \quad (8.54)$$

При всех значениях общего сродства вещественная часть λ отрицательна. Следовательно, термодинамическая ветвь устойчива и флюктуации затухают. При $\mathcal{A} > 9,2 RT$ величина λ становится комплексной и возникают колебания. При $k = 0$, $X_0 = Y_0 = 1$, имеем $\lambda = i$ (см. также [28]).

Обратимся к исследованию химических нестабильностей. Ясно, что они возникнут при наличии автокаталитических стадий (см. стр. 76). Рассмотрим систему химических реакций

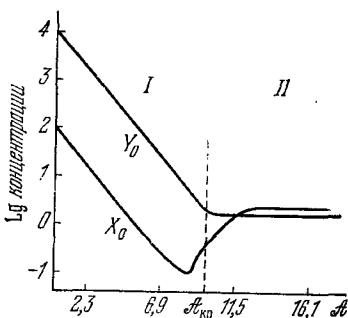


Рис. 8.12. Кривые зависимостей стационарных концентраций X_0 и Y_0 от полного сродства в логарифмическом масштабе.
I — область монотонного поведения
II — область колебаний.

несколько более сложную, чем система Лотка — Вольтерра:



Суммарная реакция есть $A + B \rightleftharpoons D + E$. Условия равновесия имеют вид

$$X_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} A, \quad Y_{\text{eq}} = \frac{k_{-2} k_1}{k_2 k_{-1}} A,$$

$$\frac{E}{A} = \frac{k_1 k_4}{k_{-1} k_{-4}}, \quad \frac{D}{B} = \frac{k_2 k_3}{k_{-2} k_{-3}}.$$

Положим для простоты $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$ и $k_{-1} = k_{-2} = k_{-3} = k_{-4} = 0$. Кинетические уравнения записываются следующим образом:

$$\left. \begin{aligned} \dot{X} &= A + X^2 Y - BX - X + k(DY + E - X - X^3), \\ \dot{Y} &= BX - X^2 Y + k(X^3 - DY). \end{aligned} \right\} \quad (8.55)$$

Стационарные решения имеют вид

$$X_0 = \frac{A + kE}{1 + k}, \quad Y_0 = \frac{kX_0^2 + B}{X_0^2 + B} X_0. \quad (8.56)$$

Реакции (I) и (IV) на устойчивость системы не влияют. Поэтому можно упростить выражения (8.56), считая, что A и E находятся в равновесии, т. е. $A = k^2 E$. Получаем

$$X_0 = \frac{A}{k}, \quad Y_0 = \frac{A(A^2 + kB)}{A^2 + k^3 B}. \quad (8.57)$$

Ищем решения линеаризованных уравнений вблизи стационарного состояния и находим характеристическое уравнение (ср. стр. 415)

$$\begin{aligned} \lambda^2 + [X_0^2 + B + 1 - 2X_0 Y_0 + k(3X_0^2 + D + 1)]\lambda + \\ + X_0^2 + k(X_0^2 + D) = 0. \end{aligned} \quad (8.58)$$

Значение B/D , при котором коэффициент при λ обращается в нуль, отвечает точке перехода. В ней вещественные части корней λ_1 и λ_2 меняют знак, и система становится неустойчивой.

Имеем $\lambda_1 + \lambda_2 = 0$, и условие перехода на основании (8.57) и (8.58) имеет вид

$$\begin{aligned} R_{kp} &= \left(\frac{B}{D}\right)_{kp} = \\ &= \frac{k}{A^2 - k^3 D} \left\{ k^3 D + k^2 A + (1+k) \left[2A^2 + k^2 + \frac{A^2(A^2 + k^2)}{k^3 D} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (8.59)$$

Соответствующее критическое сродство равно

$$\mathcal{A}_{kp} = -RT \ln R_{kp} k^2. \quad (8.60)$$

Зависимость критического сродства \mathcal{A}_{kp} от D (при $A = 1$) показана на рис. 8.13. Из (8.59) следует, что $R_{kp} > 0$, если $0 < D < A^2/k^3$. При $D = 0$ или бесконечности \mathcal{A}_{kp} стремится к ∞ , для значения D_{min} сродство \mathcal{A}_{kp} имеет минимум. Стационарные состояния устойчивы и лежат на термодинамической ветви для значений $\mathcal{A} < \mathcal{A}_{kp}$.

Упростим задачу. Положим $k = 0$; тогда кинетические уравнения (8.55) примут форму

$$\begin{cases} \dot{X} = A + X^2 Y - BX - X, \\ \dot{Y} = BX - X^2 Y. \end{cases} \quad (8.61)$$

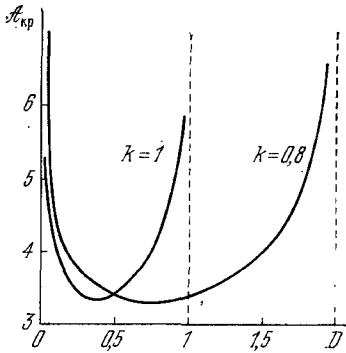


Рис. 8.13. Зависимость критического сродства от D .

Уравнение (8.58) превратится в уравнение

$$\lambda^2 + (X_0^2 + B + 1 - 2X_0 Y_0)\lambda + X_0^2 = 0, \quad (8.62)$$

причем

$$X_0 = A, \quad Y_0 = B/A. \quad (8.63)$$

Система становится неустойчивой при переходе через значение B , удовлетворяющее условию

$$X_0^2 + B + 1 - 2X_0 Y_0 = A^2 + B + 1 - 2B = 0,$$

т. е. при

$$B > B_{kp} = 1 + A^2. \quad (8.64)$$

Исключая Y и \dot{Y} из (8.61) и положив $X(t) = A + x(t)$, получаем нелинейное уравнение для x :

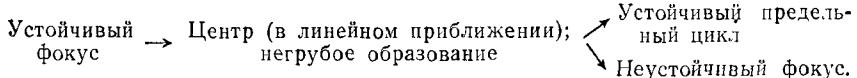
$$\begin{aligned} \ddot{x} + \frac{1}{x+A} [x^3 + 3Ax^2 + (3A^2 - B - 1)x + A(A^2 - B + 1) - 2\dot{x}] \dot{x} + \\ + x(x+A)^2 = 0. \end{aligned} \quad (8.65)$$

Теория показывает, что при

$$A^2 - B + 1 < 0$$

последнее уравнение имеет периодическое решение. Но это и есть условие неустойчивости (8.64). За точкой перехода периодические решения всегда находятся на конечном расстоянии от стационарного состояния.

Точка перехода есть точка бифуркации (см. стр. 404), описываемая схемой



Для области за точкой бифуркации численные расчеты фазовых траекторий, отвечающих системе (8.61) при различных начальных значениях X, Y , проведены в работе [29]. Результаты расчетов показаны на рис. 8.14. Неустойчивый фокус (он показан крестиком) находится при $X = 1, Y = 3$. Предельный цикл, представляющий незатухающие колебания, возникает независимо от начальных условий и является устойчивым и единственным.

В отличие от системы Лотка — Вольтерра, имеющей бесконечное число возможных периодических движений, система (8.55) или (8.61) характеризуется когерентным поведением и не является консервативной. Это автоколебательная система, которую можно называть «химическими часами» (см. § 8.5). Дальнейшие подробности см. в работах [1, 2].

Рассмотренные нелинейные химические системы обнаруживают поведение, упорядоченное во времени, — периодические колебания.

§ 8.4. НЕЛИНЕЙНЫЕ ХИМИКО-ДИФФУЗИОННЫЕ СИСТЕМЫ

Системы, рассмотренные в предыдущем параграфе, были точечными, или сосредоточенными. Происходящие в них события не зависели от положения в пространстве. Рассмотрим теперь распределенные системы. Пространственная нетермодинамическая упорядоченность, т. е. пространственная диссипативная структура, может возникать в гомогенной системе.

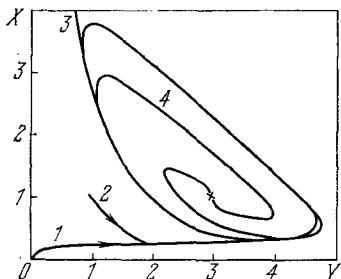


Рис. 8.14. Фазовые траектории на плоскости X, Y .

Результаты численного интегрирования уравнений (8.61) с $A=1, B=3$ при начальных значениях: $X=Y=0$ (1), $X=Y=1$ (2), $X=10, Y=0$ (3), $X=1, Y=3$ (4).