

$\sigma(X_1, X_2)$  плоскостью  $X_1 = \text{const}$ , пока она не достигнет минимума  $\sigma$ . Если нет никаких ограничений, величина  $\sigma$  будет двигаться по поверхности до равновесной точки  $\sigma = 0$ .

Возвращение отклонившейся линейной системы в стационарное состояние, близкое к равновесному, происходит экспоненциально, без осцилляций:

$$\delta\xi = \xi(t) - \xi^{st} = (\xi(0) - \xi^{st})\exp(-t/\tau), \quad (9.94)$$

где  $\xi^{st}$  — стационарное значение координаты реакции,  $\tau$  — *время релаксации*.

### § 9.6. Сопряжение химических реакций с переносом вещества

Организм, клетка — химические машины, функционирующие в результате химических реакций и переноса вещества между клеткой и окружающей средой, а также внутри клетки. Перенос имеет определенное направление, перпендикулярное к клеточной и внутриклеточным мембранам. Поток вещества есть вектор. В то же время скорость химической реакции — скаляр. Как уже сказано (с. 312), прямое сопряжение скалярного и векторного процессов невозможно в изотропной системе в силу принципа Кюри. Невозможно оно и в анизотропных системах, имеющих центр симметрии. Однако биологические системы, в которых сопрягаются химические реакции и диффузия, а именно мембраны, построены из хиральных молекул, лишенных плоскости и центра симметрии (§ 2.7). Мембраны анизотропны. В таких системах в принципе возможно прямое сопряжение, векторные коэффициенты  $L_{sv} = L_{vs}$  могут отличаться от нуля. Теория прямого сопряжения химии и диффузии в мембранах, непосредственно учитывающая их анизотропию и хиральность, пока не развита. Можно представить себе, например, перемещение неких участников реакции вдоль винтового канала в мембране, в котором расположены центры. Тогда течение реакции будет различным для веществ, поступающих с разных концов канала. К тому же результату приведет рассмотрение симметричного канала, в котором регулярно расположены асимметричные, т. е. хиральные, реакционные центры. Однако пока нет оснований утверждать, что эти эффекты значительны.

Взаимосвязь химических реакций и транспорта веществ может определяться не прямым, но *косвенным сопряжением*, возникающим вследствие условия стационарности. В стационарном состоянии возникает связь между необратимыми процессами, которые непосредственно не сопряжены. Вернемся к примеру, рассмотренному на с. 317. Наряду с веществами, участвующими в реакции



будем вводить в систему инертное вещество Q, в реакции не участвующее. Его транспорт сопряжен, однако, с транспортом A.

Тогда

$$T \frac{d_{\text{ex}} n_A}{dt} = L_{11} \mathcal{A}_A + L_{12} \mathcal{A}_Q, \quad T \frac{d_{\text{ex}} n_Q}{dt} = L_{12} \mathcal{A}_A + L_{22} \mathcal{A}_Q, \quad (9.95)$$

$$T \frac{d_{\text{ex}} n_F}{dt} = L_F \mathcal{A}_F, \quad T v = L_{\text{хим}} \mathcal{A}_{\text{хим}}.$$

Последнее уравнение относится к суммарной химической реакции  $A \rightarrow F$ . Из условий стационарности следует:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{d_{\text{ex}} n_A}{dt} - v = 0, \quad \frac{dn_F}{dt} = \frac{d_{\text{ex}} n_F}{dt} + v = 0,$$

$$\frac{dn_Q}{dt} = \frac{d_{\text{ex}} n_Q}{dt} = 0.$$

Получаем

$$\mathcal{A}_A = \frac{Tv}{L_{11} - L_{12}^2/L_{22}}, \quad \mathcal{A}_F = -\frac{Tv}{L_F}, \quad \mathcal{A}_Q = -\frac{TvL_{12}/L_{22}}{L_{11} - L_{12}^2/L_{22}}. \quad (9.96)$$

Средство  $\mathcal{A}_Q$  инертной компоненты отлично от нуля и пропорционально скорости химической реакции, в которой вещество не участвует. Вследствие этой реакции возникает разность концентраций вещества Q внутри и вне системы:

$$c_Q^{(1)}/c_Q^{(2)} = K \exp(-\mathcal{A}_Q/RT). \quad (9.97)$$

Тем самым реализуется косвенное сопряжение транспорта инертного вещества и химической реакции.

Рассмотрим косвенное сопряжение в общем виде (Качальский и Остер). Напишем функцию диссипации для системы, в которой имеются транспорт (обобщенная сила — градиент химического потенциала) и химическая реакция:

$$T\sigma = \sum_i J_i \nabla(-\mu_i) - v \sum_i \nu_i \mu_i. \quad (9.98)$$

Условие непрерывности для  $i$ -й компоненты:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\nabla J_i + \nu_i v. \quad (9.99)$$

Условие стационарности, т. е. постоянства концентрации  $c_i$ , есть  $\dot{c}_i = 0$ , т. е.

$$\nabla J_i = \nu_i v. \quad (9.100)$$

Подставляя (9.100) в (9.98), находим

$$T\sigma = -\nabla \sum_i J_i \mu_i. \quad (9.101)$$

Проинтегрируем  $\sigma$  для одномерного потока вдоль оси  $x$  от  $x=0$  до  $x=a$ . Полная диссипация на единицу площади равна

$$\sigma_{\text{полн}} = \int_0^a \sigma dx = \frac{1}{T} \sum_i (J_i(0) \mu_i(0) - J_i(a) \mu_i(a)). \quad (9.102)$$

Аналогичное интегрирование  $\nabla J_i$  дает (ср. (9.100))

$$\int_0^a \frac{dJ_i}{dx} dx = J_i(a) - J_i(0) = v_i \int_0^a v dx = v_i J_{\text{хим}}^{\text{полн}}. \quad (9.103)$$

Из двух последних уравнений следует

$$T\sigma_{\text{полн}} = \sum_i J_i(0) [\mu_i(0) - \mu_i(a)] + J_{\text{хим}}^{\text{полн}} \sum_i [-v_i \mu_i(a)] \quad (9.104)$$

или

$$T\sigma_{\text{полн}} = \sum_i J_i(a) [\mu_i(0) - \mu_i(a)] + J_{\text{хим}}^{\text{полн}} \sum_i [-v_i \mu_i(0)]. \quad (9.104a)$$

Суммы в последних членах правых частей выражают значения сродства реакции на границах мембраны  $x=0$  и  $x=a$  для проникающих в мембрану компонентов. Переходя к феноменологическим уравнениям, напишем

$$J_i(0) = \sum_j L_{ij}(0) \Delta\mu_j + L_{i,\text{хим}}(0) \mathcal{A}(a), \quad (9.105)$$

$$J_{\text{хим}}^{\text{полн}} = \sum_i L_{\text{хим},i}(0) \Delta\mu_i + L_{\text{хим}}(0) \mathcal{A}(a),$$

или

$$J_i(a) = \sum_j L_{ij}(a) \Delta\mu_j + L_{i,\text{хим}}(a) \mathcal{A}(0), \quad (9.105a)$$

$$J_{\text{хим}}^{\text{полн}} = \sum_i L_{\text{хим},i}(a) \Delta\mu_i + L_{\text{хим}}(a) \mathcal{A}(0).$$

В макроскопических, т. е. в проинтегрированных, выражениях появились недиагональные коэффициенты  $L_{i,\text{хим}}(0)$  и  $L_{i,\text{хим}}(a)$ . Симметричны ли они? В локальных, неинтегрированных выражениях недиагональных коэффициентов для химии и диффузии нет, так как система изотропна и принцип Юри справедлив. Иными словами,

$$J_i = \sum_j l_{ij} \nabla(-\mu_j), \quad v = l_{\text{хим}} \mathcal{A}, \quad (9.106)$$

где  $l$  — локальные феноменологические коэффициенты. То же относится к обратным выражениям

$$\nabla(-\mu_j) = \sum_i r_{ji} J_i, \quad \mathcal{A} = r_{\text{хим}} v = l_{\text{хим}}^{-1} v. \quad (9.107)$$

Установим связь между локальными и макроскопическими коэффициентами. Применяя к первому уравнению (9.107) оператор  $\nabla$ , получим

$$\nabla^2(-\mu_i) = \sum_j r_{ij} \nabla J_j.$$

Подставляя условие стационарности (9.100), находим

$$\nabla^2(-\mu_i) = \left( \sum_j v_j r_{ij} \right) v = \left( l_{\text{хим}} \sum_j v_j r_{ij} \right) \mathcal{A}.$$

Умножим обе части этого уравнения на  $v_i$  и просуммируем по  $i$ . Так как  $\mathcal{A} = - \sum_i v_i \mu_i$ , получаем

$$\sum_i v_i \nabla^2(-\mu_i) = \nabla^2 \mathcal{A} = \left( l_{\text{хим}} \sum_{i,j} v_i v_j r_{ij} \right) \mathcal{A}. \quad (9.108)$$

Мы получили дифференциальное уравнение для  $\mathcal{A}$ . Коэффициент, стоящий

при  $\mathcal{A}$ , имеет размерность  $\text{см}^{-2}$ . Обозначим его через  $\lambda^{-2}$  ( $\lambda$  — длина релаксации). Имеем

$$\lambda^2 \nabla^2 \mathcal{A} = \mathcal{A}. \quad (9.108a)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$\mathcal{A}(x) = \frac{\mathcal{A}(a) \operatorname{sh}(x/\lambda) + \mathcal{A}(0) \operatorname{sh}[(a-x)/\lambda]}{\operatorname{sh}(a/\lambda)}. \quad (9.109)$$

Для перехода к макроскопическим выражениям нужно проинтегрировать локальные соотношения. Интегрирование (9.100) от 0 до  $x$  дает

$$\int_0^x \frac{dJ_i}{dx} dx = J_i(x) - J_i(0) = v_i l_{\text{хим}} \int_0^x \mathcal{A} dx. \quad (9.110)$$

Подставляя сюда (9.109) и интегрируя, находим

$$J_i(x) = J_i(0) + \frac{v_i \lambda l_{\text{хим}}}{\operatorname{sh}(a/\lambda)} \{ \mathcal{A}(0) (\operatorname{ch}(x/\lambda) - 1) - \mathcal{A}(0) (\operatorname{ch}[(a-x)/\lambda] - \operatorname{ch}(a/\lambda)) \}. \quad (9.111)$$

С другой стороны, согласно (9.106), левая часть этого выражения равна

$$J_i(x) = \sum_j l_{ij} \nabla (-\mu_j).$$

Подставим это выражение в (9.111) и проинтегрируем от 0 до  $a$ . Так как

$$-\int_0^a \frac{d\mu_i}{dx} dx = \mu_i(0) - \mu_i(a) = \Delta\mu_i$$

и

$$\mathcal{A}(a) - \mathcal{A}(0) = -\sum_i v_i \mu_i(a) + \sum_i v_i \mu_i(0) = \sum_i v_i \Delta\mu_i,$$

то в результате интегрирования получаем

$$J_i(0) \cdot a = \sum_j [l_{ij} + v_i v_j \lambda l_{\text{хим}} (a \operatorname{cth}(a/\lambda) - \lambda)] \Delta\mu_j - [v_i \lambda l_{\text{хим}} a \operatorname{th}(a/2\lambda)] \mathcal{A}(a). \quad (9.112)$$

Разделим выражение (9.112) на  $a$  и получим макроскопические феноменологические выражения. Обозначим

$$\lambda l_{\text{хим}} [\operatorname{cth}(a/\lambda) - \lambda/a] = \alpha, \quad \lambda l_{\text{хим}} \operatorname{th}(a/2\lambda) = \beta.$$

Окончательно находим

$$J_i(0) = \sum_j (l_{ij}/a + v_i v_j \alpha) \Delta\mu_j - v_i \beta \mathcal{A}(a), \quad (9.113)$$

что совпадает с (9.105), причем

$$L_{ij}(0) = l_{ij}/a + v_i v_j \alpha, \quad L_{i, \text{хим}}(0) = -v_i \beta.$$

Вычисление  $J_{\text{хим}}^{\text{полн}}$  дает

$$J_{\text{хим}}^{\text{полн}} = \int_0^a J_{\text{хим}} dx = l_{\text{хим}} \int_0^a \mathcal{A} dx = \lambda l_{\text{хим}} [\mathcal{A}(a) + \mathcal{A}(0)] \operatorname{th}(a/2\lambda) = -\sum_i v_i \beta \Delta\mu_i + 2\beta \mathcal{A}(a). \quad (9.114)$$

Сравнивая (9.114) со вторым уравнением (9.105), находим

$$L_{\text{хим}, i}(0) = -v_i \beta, \quad L_{\text{хим}}(0) = 2\beta. \quad (9.115)$$

Таким образом, макроскопические коэффициенты, характеризующие косвенное сопряжение диффузионных потоков и химической реакции, выражены через микроскопические коэффициенты. Соотношения симметрии Онзагера сохраняются. Отличие от нуля макроскопических коэффициентов сопряжения определяется в изотропной системе условиями стационарности.

Как мы увидим, косвенное сопряжение играет важную роль в теории мембранного транспорта (см. гл. 10 и 13). В главе 10 мы ознакомимся и с косвенным сопряжением при так называемом *облегченном транспорте*, происходящем с участием молекул-переносчиков.

### § 9.7. Процессы, далекие от равновесия

Живые системы характеризуются высокой упорядоченностью структуры и поведения в пространстве и времени. Мы уже отмечали кажущееся противоречие между возрастанием сложности системы в ходе ее биологического развития и вторым началом термодинамики (с. 12). Противоречие это легко снимается: живая система есть открытая система, энтропия которой может и возрастать, и убывать. Принято говорить об «антиэнтропийности» жизни. Однако эти слова никак не объясняют особенности пространственно-временного порядка открытой системы, смысл понятия «антиэнтропийность» остается неясным.

В природе мы встречаемся с двумя типами упорядоченности — со статической и с динамической упорядоченностью. В первом случае порядок реализуется в термодинамически равновесных условиях при достаточном понижении температуры, например при кристаллизации жидкости. Статическая упорядоченность возникает в результате фазового перехода, условия которого являются равновесными. С этой упорядоченностью в биологии практически не приходится встречаться — *аперриодический кристалл* Шредингера (с. 12) принципиально отличен от равновесного периодического кристалла. Динамический порядок живой системы реализуется не потому, что энтропия понижается вследствие понижения температуры, а потому, что имеется отток энтропии из открытой системы в окружающую среду. Возникновение пространственно-временной структуры и в этом случае имеет характер *фазового перехода*, однако не равновесного. Исследования динамической упорядоченности, имеющие фундаментальное значение для физики и биологии, начались сравнительно недавно. Сейчас известен ряд модельных небологических систем (в частности, химических), в которых наблюдается динамический порядок. О них рассказано в гл. 16. Здесь мы приведем пример динамического порядка, проявляющегося в излучении лазера. Атомы лазера возбуждены извне, посредством оптической накачки. Каждый атом действует подобно антенне, из-