

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 — *апериодический 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 небιологических 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-

лучая световой импульс порядка 3 м длины, причем процесс излучения длится  $10^{-8}$  с. Испускание света атомом происходит независимо от другого атома. Однако при некотором уровне накачки возникает резкий переход к когерентному излучению очень длинных световых импульсов (до 300 000 км!) с резко возросшей интенсивностью. Лазер представляет собой открытую систему, далекую от равновесия, в которой возникает динамический порядок — самоорганизация когерентных излучателей.

Как мы увидим дальше, динамический порядок, возникновение динамических структур и их упорядоченное поведение во времени возможны лишь вдали от равновесия. Линейная неравновесная термодинамика, кратко изложенная в этой главе, справедлива лишь вблизи равновесия. Ее основные положения выражаются соотношениями (9.51) и (9.80). Первое описывает сопряжение различных кинетических процессов вследствие отличия недиагональных коэффициентов  $L_{ij}$  ( $i \neq j$ ) от нуля, второе есть математическое выражение теоремы Пригожина о минимуме производства энтропии в стационарном состоянии. Несомненно, что в биологической открытой системе реализуются сопряженные процессы. Поэтому общая феноменологическая теория Онзагера — Пригожина позволяет объяснить важные биологические явления. Вопрос о применимости теоремы Пригожина к биологическим системам более сложен. Как мы видели, продукция энтропии  $\sigma$  минимальна лишь в тех стационарных состояниях биологических систем, которые близки к равновесию. Эти системы описываются линейными соотношениями (9.51). Но в физике линейная зависимость реакций системы от воздействия, вызвавшего эту реакцию, есть всегда лишь первое приближение, справедливое для малых воздействий. В нашем случае «малость» означает малое удаление от равновесия. Для рассмотрения биологических систем и их динамической упорядоченности необходимо выйти за пределы линейной термодинамики.

Рассмотрим системы, удаленные от равновесия. Встречаются ситуации трех типов. Во-первых, предположение о локальном равновесии может быть недействительным, т. е. соотношения Онзагера  $L_{ij} = L_{ji}$  не выполняются. Во-вторых, локальное равновесие может сохраняться, но свойства системы непрерывно изменяются по мере отклонения от равновесия. В этом случае система сохраняет ряд свойств линейных систем, в частности, остается справедливой теорема о минимуме продукции энтропии в стационарном состоянии. И, наконец, в третьем случае возникает динамический порядок, новые типы организации вещества в пространстве и времени, присущие только открытым, далеким от равновесия системам, именуемым *диссипативными системами*.

Очевидно, что возникновение динамического порядка определяется неустойчивостями равновесных и стационарных состояний системы. Рассмотрим соответствующие критерии устойчивости.

Если в системе нет продукции энтропии, то  $d_i S = 0$  и в частном случае выделения теплоты  $dQ$

$$dS = d_e S = dQ/T,$$

где  $d_e S$  — поток энтропии. Если  $d_i S \geq 0$ , то

$$d_i S = dS - dQ/T \geq 0.$$

Подставляя в это выражение закон сохранения энергии в виде

$$dQ = dE + p dV,$$

где  $E$  — энергия системы, получаем выражение второго начала

$$T d_i S = T dS - dE - p dV \geq 0. \quad (9.116)$$

Условие устойчивости равновесного состояния имеет вид (при постоянных  $p$  и  $T$ )

$$\delta E + p \delta V - T \delta S \geq 0. \quad (9.117)$$

При постоянных  $S$  и  $V$  вариация  $\delta E \geq 0$ , т. е. энергия минимальна для устойчивого равновесия. В равновесии  $(\delta E)_{\text{eq}} = 0$  ( $\delta^2 E)_{\text{eq}} > 0$ . Напротив, для систем с постоянными  $E$  и  $V$

$$\delta S \leq 0, \quad (\delta S)_{\text{eq}} = 0, \quad (\delta^2 S)_{\text{eq}} < 0, \quad (9.118)$$

т. е. энтропия максимальна в состоянии равновесия. Применительно к химическим реакциям это означает, что

$$\left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{\text{eq}} (\delta \xi)^2 < 0,$$

так как

$$\Delta S = \int \sigma dt = \int \frac{\mathcal{A}}{T} v dt = \int_{\xi_{\text{eq}}}^{\xi} \frac{\mathcal{A}}{T} d\xi.$$

Следовательно, условие

$$\left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \xi} \right)_{\text{eq}} < 0$$

получается из (9.118). Общий критерий устойчивости для совокупности химических реакций можно представить в виде

$$\sum_{i,j} \left( \frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial \xi_j} \right)_{\text{eq}} \delta \xi_i \delta \xi_j < 0. \quad (9.119)$$

Это термодинамическое условие эквивалентно кинетическому. При  $t \rightarrow \infty$  вариация  $\delta \xi \rightarrow 0$ . Вблизи равновесия флуктуации  $\delta \xi$  удовлетворяют линейным уравнениям

$$\frac{d(\delta \xi_i)}{dt} = \sum_j a_{ij} \delta \xi_j \quad (9.120)$$

с решениями

$$\delta \xi_i = (\delta \xi_i)_{t=0} \exp(\lambda t);$$

причем все собственные значения  $\lambda$ , являющиеся корнями уравнения

$$\|a_{ij} - \lambda \delta_{ij}\| = 0,$$

вещественны и отрицательны,  $\lambda < 0$ , т. е. флуктуации монотонно затухают (ср. с. 322).

Вблизи равновесия средство выражается формулой

$$\mathcal{A}_i \approx \sum_j \left( \frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial \xi_j} \right)_{\text{eq}} \delta \xi_j,$$

так как  $(\mathcal{A})_{\text{eq}} = 0$ . Функция диссипации равна

$$\sigma = \sum_i v_i \frac{\mathcal{A}_i}{T} \equiv \sum_i \frac{d \xi_i}{dt} \frac{\mathcal{A}_i}{T} = \sum_i \frac{d(\delta \xi_i)}{dt} \frac{\mathcal{A}_i}{T} \geq 0.$$

Подставляя в это выражение значения  $\mathcal{A}_i$  и  $\delta \xi_i$ , получаем для каждого значения  $\lambda$

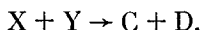
$$\lambda \sum_{i,j} \left( \frac{\partial \mathcal{A}_i}{\partial \xi_j} \right)_{\text{eq}} \delta \xi_i \delta \xi_j > 0,$$

что совпадает с (9.119), так как  $\lambda < 0$ .

Условие устойчивости для неравновесного, но стационарного состояния, близкого к равновесному, уже рассмотрено выше. Для химических реакций оно имеет вид (9.93)

$$\sum_i \delta v_i \delta \mathcal{A}_i \geq 0.$$

Рассмотрим химическую реакцию



Будем одинаково обозначать реагенты и их концентрации. Имеем

$$\mathcal{A} \sim \ln \frac{XY}{CD}, \quad v \sim XY.$$

Флуктуация концентрации  $X$  вблизи стационарного состояния приводит к избыточной продукции энтропии, пропорциональной

$$\delta v \delta \mathcal{A} \sim \frac{Y}{X} (\delta X)^2 > 0.$$

Условие устойчивости соблюдается.

Рассмотрим теперь *автокаталитическую реакцию*, текущую с увеличением концентрации исходного вещества



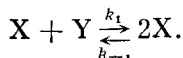
По-прежнему  $v \sim XY$ , но

$$\mathcal{A} \sim \ln \frac{XY}{X^2} = \ln \frac{Y}{X}$$

и

$$\delta v \delta \mathcal{A} \sim -\frac{Y}{X} (\delta X)^2 < 0.$$

Условие устойчивости не соблюдается. Однако оно сохраняется вблизи равновесия. Для того чтобы найти условия равновесия, необходимо учесть и обратную реакцию



Тогда имеем

$$v = k_1XY - k_{-1}X^2, \quad \delta v = k_1Y\delta X - 2k_{-1}X\delta X.$$

В равновесии  $k_1Y = k_{-1}X$ , и мы получаем

$$\delta v = -k_{-1}X\delta X \quad \text{и} \quad \delta v \delta \mathcal{A} \sim (\delta X)^2 > 0.$$

Таким образом, вдали от равновесия действительно могут возникать неустойчивые состояния диссипативной системы. Появление неустойчивости в некотором исходном состоянии означает переход системы в новый режим, которому может отвечать иной тип поведения.

Допустим, что имеется нелинейная система химических реакций, в ходе которых исходные вещества А превращаются в конечные продукты F. Систему можно охарактеризовать некоторым параметром  $R$ , зависящим от общего сродства, т. е. от отношения концентраций А и F и от константы равновесия. На рис. 9.4 стационарная концентрация промежуточного вещества представлена как функция  $R$ . При малых отклонениях от равновесия  $|R - R_{\text{eq}}|$  система перемещается плавно вдоль

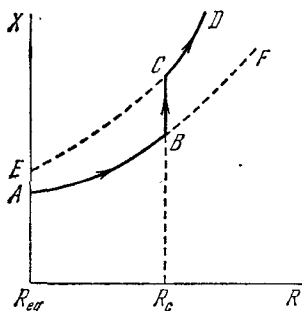


Рис. 9.4. Зависимость стационарной концентрации промежуточного вещества от параметра  $R$

термодинамической (статической) ветви  $AB$  на рис. 9.4. Все стационарные состояния на этой ветви устойчивы и согласуются с теоремой о минимумах производства энтропии. Однако на достаточно большом удалении от равновесия, при некотором пороговом значении  $R_c$  избыточная продукция энтропии, равная

$$\delta_{\chi\sigma} = \frac{1}{T} \sum_i \delta v_i \delta \mathcal{A}_i,$$

может стать отрицательной. При этом значении  $R_c$  возникает неустойчивость, и система переходит на новую кинетическую (динамическую) ветвь  $CD$ , состояния на которой вновь устойчивы. Области неустойчивых состояний на рис. 9.4 — это  $EC$  и  $BF$ . На кинетической ветви могут возникать организация системы во времени (скажем, незатухающие колебания), организация в пространстве и новые множественные стационарные состояния.

При достижении порога  $R_c$  происходит переход типа фазового вследствие усиления флуктуаций, достигающих макроскопическо-

го уровня. Становятся устойчивыми новый режим, новая структура. Этот эффект, конечно, совместим с граничными условиями, наложенными на систему. Именно таково поведение лазера. Другой пример — *нестабильность Бенара*. Слой вязкой жидкости, подогреваемой снизу, переходит при критическом значении градиента температуры в состояние внутреннего конвекци-

онного движения, образуя упорядоченные кооперативные структуры (рис. 9.5). Эффект непосредственно связан с нелинейностью уравнений гидродинамики. Сходным образом нелинейные, автокаталитические химические процессы приводят в области, расположенной за термодинамическим порогом, к возникновению пространственно-временных диссипативных структур (гл. 16). Порядок в равновесной системе возникает в соответствии с условием минимума свободной энергии, в диссипативной системе — вследствие возрастания флуктуаций до макроскопического уровня.

Область физики, изучающая диссипативные системы и их самоорганизацию, именуется *синергетикой*. В этой области мы выходим за пределы термодинамики и вынуждены обратиться к конкретным кинетическим моделям (гл. 15—17). Как мы увидим, эти модели оказываются эффективными и при изучении биологического развития — *филогенеза* и *онтогенеза* (гл. 17).

Обращение к диссипативным системам непосредственно связано с расширением теории информации. Оказывается необходимым исследовать не только количество информации, ее передачу и перекодировку, но и рецепцию информации, возможную лишь вне равновесия, при наличии неустойчивости.

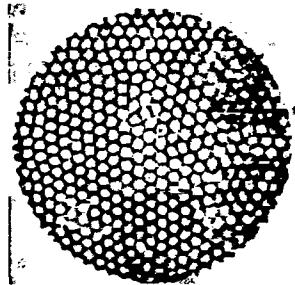


Рис. 9.5. Структура Бенара