

(ср. (15.3)). Вблизи стационарного состояния

$$T\delta_X\sigma = \sum_i \delta v_i d(\delta\mathcal{A}_i) \leq 0. \quad (15.38)$$

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

$$\delta v_i = \sum_j L'_{ij} \delta\mathcal{A}_j, \quad (15.39)$$

где $L'_{ij} = (\partial v_i / \partial \mathcal{A}_j)_0$ — производные, взятые 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 и антисимметричные их части равны нулю. Вдали от равновесия это также возможно. Тогда

$$Td_X\sigma = d\Psi \leq 0, \quad (15.40)$$

где

$$\Psi = 1/2 \sum_{i,j} L'_{ij} \delta\mathcal{A}_i \delta\mathcal{A}_j \quad (15.41)$$

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 антисимметричной матрицей L'_{ij} , т. е.

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

Тогда

$$T\delta_X\sigma = L'(\delta\mathcal{A}_2 d(\delta\mathcal{A}_1) - \delta\mathcal{A}_1 d(\delta\mathcal{A}_2)) \leq 0. \quad (15.42)$$

Такая система вращается вокруг стационарного состояния, не попадая в

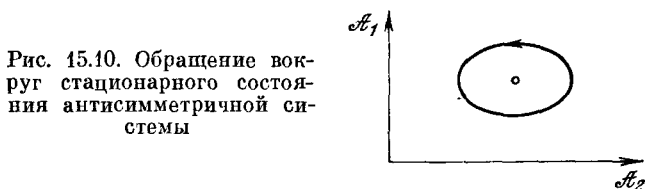


Рис. 15.10. Обращение вокруг стационарного состояния антисимметричной системы

него. Фазовая диаграмма имеет вид, показанный на рис. 15.10; точка, отвечающая стационарному состоянию, есть центр. Вводя полярные координаты r и φ на плоскости $\mathcal{A}_1, \mathcal{A}_2$, имеем

$$Td_X\sigma = -L'r^2 d\varphi \leq 0. \quad (15.43)$$

Но функция $\Psi = L'r^2\varphi$ не является потенциалом — она возрастает на $2\pi L'r^2$ при каждом обороте.

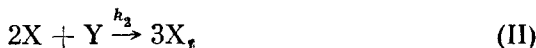
Именно с такой ситуацией мы встретились при рассмотрении системы Лотка — Вольгерра.

§ 15.4. Автокаталитические системы

Рассмотренная нами химическая автокаталитическая система Лотка является колебательной, она характеризуется особой точкой типа центра. Обратимся к другим, более сложным точечным автокаталитическим химическим системам. Исследуем так назы-

ваемый «брюсселятор» — модель Пригожина, Лефевра и Николаиса.

Имеем четыре сопряженных реакции:



Суммарная реакция есть $A + B \rightarrow D + E$. Реакция (II) — автокаталитическая.

Кинетические уравнения для промежуточных веществ X и Y имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{X} &= k_1 A + k_2 X^2 Y - k_3 B X - k_4 X, \\ \dot{Y} &= -k_2 X^2 Y + k_3 B X. \end{aligned} \quad (15.44)$$

Введем безразмерные переменные

$$\begin{aligned} \tau &= k_4 t, & x &= X \sqrt{k_2/k_4}, & y &= Y \sqrt{k_2/k_4}, \\ a &= A(k_1/k_4) \sqrt{k_2/k_4}, & b &= B k_3/k_4. \end{aligned}$$

Получаем уравнения

$$\begin{aligned} dx/d\tau &= a + x^2 y - b x - x, \\ dy/d\tau &= -x^2 y + b x. \end{aligned} \quad (15.45)$$

Такие же уравнения получатся при $k_1 = k_2 = k_3 = k_4 = 1$ и $\tau = t$. Найдём стационарное решение, приравняв левые части уравнений (15.45) нулю. Из второго уравнения находим $x_0^2 y_0 = b x_0$; подставляя в первое уравнение, получаем $x_0 = a$ и, следовательно, $y_0 = b/a$. Это решение единственное. Исследуем его устойчивость. Ищем решения (15.45) в виде

$$x = a + \alpha \exp(\lambda \tau), \quad y = b/a + \beta \exp(\lambda \tau), \quad (15.46)$$

причем $|\alpha|, |\beta| \ll a, b/a$. В линейном приближении получаем

$$\alpha \lambda = (b - 1)\alpha + a^2 \beta, \quad \beta \lambda = -b\alpha - a^2 \beta$$

и характеристическое уравнение

$$\lambda^2 + (a^2 + 1 - b)\lambda + a^2 = 0, \quad (15.47)$$

имеющее корни

$$\lambda_{1,2} = -1/2(a^2 + 1 - b) \pm 1/2 \sqrt{(a^2 + 1 - b)^2 - 4a^2}. \quad (15.48)$$

Так как $\lambda_1 \lambda_2 = a^2 > 0$, корни либо действительны и имеют одинаковые знаки, либо комплексно-сопряженные. Следовательно, мы имеем дело со случаями 1, 2 или 5, 6 классификации, приведенной на с. 490. Особая точка, отвечающая стационарному состоянию, есть устойчивый или неустойчивый узел или фокус. Система становится неустойчивой при переходе параметра b через значение, удовлетворяющее условию

$$p = a^2 + 1 - b = 0,$$

Значение $b_{кр} = a^2 + 1$ является критическим, бифуркационным. Парабола $b = a^2 + 1$ на плоскости a, b отделяет устойчивые области от неустойчивых: при $b > b_{кр} = a^2 + 1$ система имеет неустойчивые узлы или фокусы, при $b < b_{кр} = a^2 + 1$ — устойчивые узлы или фокусы. Самой параболе $b = a^2 + 1$ отвечают центры — при этом значении $\lambda_{1,2} = \pm ai$ и система выполняет незатухающие колебания. Кривые, отделяющие область фокусов от области узлов, находятся из условия равенства нулю корня квадратного в (15.48). Получаем

$$b = (a \pm 1)^2.$$

Таким образом, плоскость a, b разбивается на четыре области (рис. 15.11). В области I отклонения от стационарного состояния экспоненциально убывают, в области IV — экспоненциально растут. В области II происходят затухающие колебания, в области III — неустойчивые автоколебания. Экспоненциальный рост в области IV при большой амплитуде обрывается и периодически повторяется — возникает предельный цикл. Фазовая траектория брюсселятора при $a = 2$ и $b = 10$, т. е. в области IV, показана на рис. 15.12. Предельный цикл имеет форму, близкую к треугольной, автоколебания имеют острый релаксационный характер (рис. 15.13). Следует подчеркнуть, что предельный цикл не усматривается при исследовании линеаризованных уравнений — он возникает при достаточном отдалении от особой точки. Результаты, приведенные на рис. 15.12 и 15.13, получены численным интегрированием нелинейных уравнений.

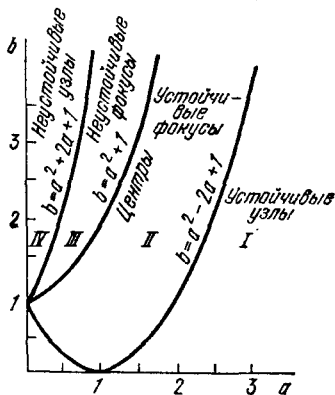


Рис. 15.11. Области на плоскости a, b

«Брюсселятор» отличается от системы Лотка — Вольтерра. Последняя имеет бесконечное число возможных периодических движений, переходы между которыми осуществляются посредством изменений начальных условий и параметров. Напротив, «брюсселятор» — система неконсервативная, которая приходит к упорядоченному во времени когерентному режиму автоколебаний, независимо от начальных условий, если параметры системы отвечают области неустойчивых узлов.

Таким образом, точечные автокаталитические системы, примером которых является «брюсселятор», способны к переходу в состояние, упорядоченное во времени.

Обратимся теперь к *распределенным автокаталитическим системам*. Как мы увидим, вдали от равновесия такие системы могут образовывать пространственно упорядоченные диссипативные структуры. Распределение системы в пространстве определяется наличием диффузии.

Впервые проблема устойчивости по отношению к диффузии была исследована в работе Тьюринга (1952), имеющей примечательное название «О химической основе морфогенеза». Эта работа, а также исходящие из нее исследования ставят своей конечной целью модельное толкование биологических явлений, определяющих онтогенетическое развитие (см. гл. 17).

Дополним уравнения (15.45) членами, описывающими одномерную диффузию вдоль координаты r . Имеем

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial \tau} &= a + x^2 y - bx - x + D_x \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial \tau} &= -x^2 y + bx + D_y \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}.\end{aligned}\tag{15.49}$$

Вещества x и y (т. е. X и Y) характеризуются разными константами одномерной диффузии D_x и D_y .

Ищем решения системы (15.49) в виде концентрационных волн (ср. (15.46)):

$$\begin{aligned}x &= x_0 + \alpha \exp(\lambda \tau + ir/l), \\ y &= y_0 + \beta \exp(\lambda \tau + ir/l).\end{aligned}\tag{15.50}$$

Здесь l есть длина волны, характеризующая пространственную неоднородность, $\alpha \ll x_0$, $\beta \ll y_0$, $x_0 = a$, $y_0 = b/a$. Подставляя (15.50) в (15.49), находим характеристическое уравнение

$$\lambda^2 + (a^2 + 1 - b + \xi + \eta)\lambda + a^2(1 + \xi) + (1 - b)\eta + \xi\eta = 0,\tag{15.51}$$

где $\xi = D_x/l$, $\eta = D_y/l$. При $l \rightarrow \infty$ система становится гомогенной и уравнение (15.51) совпадает с (15.48).

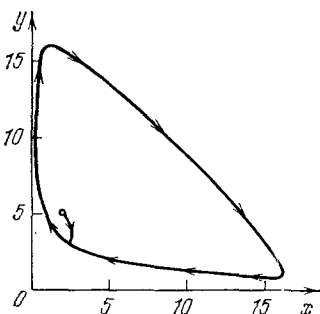


Рис. 15.12. Фазовая траектория брюсселятора

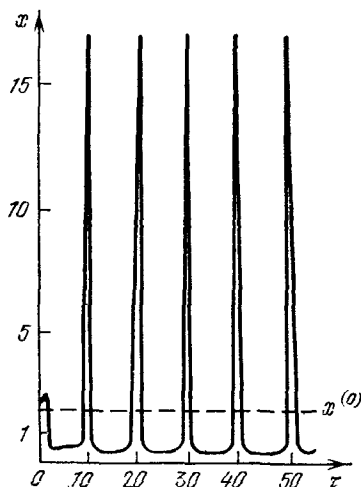


Рис. 15.13. Автоколебания брюсселятора

Уравнение (15.51) дает два типа неустойчивостей. Переход к первому типу соответствует равенству нулю множителя при λ и положительному значению суммы свободных членов:

$$b'_{кр} = 1 + a^2 + \xi + \eta.$$

Второй переход соответствует равенству нулю суммы свободных членов:

$$b''_{кр} = (a^2 + \eta)(1 + \xi)/\eta.$$

Во втором случае один из корней (15.51) обращается в нуль. Таким образом, решения устойчивы в области

$$b'_{кр} < b < b''_{кр}.$$

Условия неустойчивостей имеют вид

$$b > b''_{кр} \text{ и } b < b'_{кр}.$$

Длина волны l , при которой $b'_{кр}$ минимально, есть $l \rightarrow \infty$, $\xi, \eta \rightarrow 0$ и $\min b'_{кр} = 1 + a^2$. Минимум $b''_{кр}$ находим, приравнявая производную $b''_{кр}$ по l нулю. Получаем $l^2_{кр} = (D_x D_y)^{1/2} / a^{-1}$ и $\min b''_{кр} = [1 + a (D_x / D_y)^{1/2}]^2$. Неустойчивость возникает, когда b достигает меньшего из этих двух значений. Если $D_x = D_y$, то

$$\min b'_{кр} = 1 + a^2 < \min b''_{кр} = (1 + a)^2$$

и реализуется предельный цикл. Но при достаточно малых D_x / D_y $\min b'_{кр} > \min b''_{кр}$ — возникает пространственная неоднородность т. е. происходит нарушение симметрии. Для b , большего $b_{кр}$, флуктуации

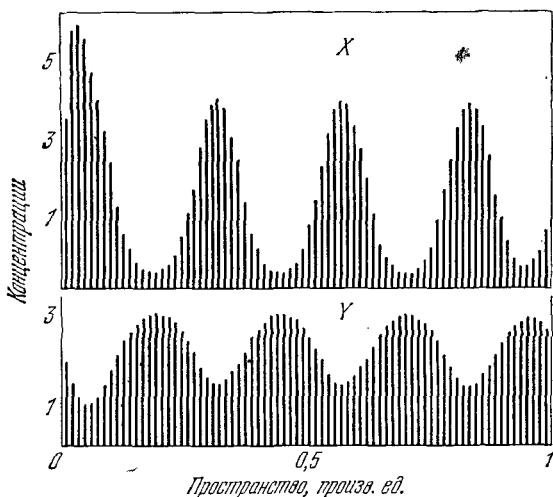


Рис. 15.14. Стационарное распределение вещества в результате нарушающей симметрию неустойчивости. Концентрации X, Y на границах области поддерживаются равными гомогенным стационарным значениям $X = 2, Y = 2,62$. Значения параметров: $a = 2,00, b = 5,24, D_x = 1,6 \cdot 16^3, D_y = 8 \cdot 10^{-3}$, т. е. $\min b'_{кр} \approx 5, \min b''_{кр} \approx 7,7$

с l , близкой к $l_{кр}$, усиливаются, и система покидает стационарное состояние. Затем она стабилизируется в новом стационарном состоянии, уже пространственно неоднородном. На рис. 15.14 показано вычисленное стационарное распределение X и Y в пространстве для системы (15.49), возникающее за пределами неустойчивости, нарушающей симметрию.

При рассмотрении точечного и распределенного «брюсселятора» мы пренебрегли обратными реакциями и, тем самым, удалились от равновесия. Пространственная структура, изображенная на рис. 15.15, стабилизирована потоком энергии и вещества, проходящим сквозь открытую систему. Эта дис-

сипативная структура характеризуется меньшей энтропией, чем исходная гомогенная система,— осуществлен *порядок через флуктуации*.

Конечно, реальная система не является однородной с постоянными граничными условиями. Сами концентрации (безразмерные) a и b , фигурирую-

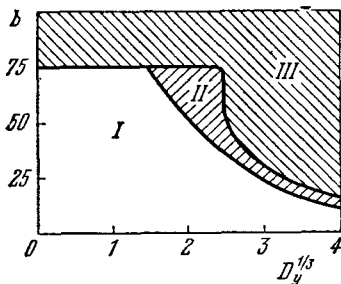


Рис. 15.15. Свойства рассматриваемой автокаталитической системы при заданных a , D_a , D_x и при $D_b \rightarrow \infty$ как функции b и D_y (в произвольных единицах): I — область устойчивого стационарного состояния, II — область монотонного возрастания флуктуаций, III — область усиливаемых колебаний

щие в качестве параметров, зависят от r и t . Рассмотрим ту же систему (15.49), считая для простоты b постоянным, но учитывая изменения a :

$$\frac{\partial a(r, t)}{\partial t} = -a(r, t) + D_a \frac{\partial^2 a(r, t)}{\partial r^2}. \quad (15.52)$$

Ищем совместное решение уравнений (15.49) и (15.52), удовлетворяющее граничным условиям:

$$\begin{aligned} a(0) &= a(L) = \bar{a}, & x(0) &= x(L) = \bar{x}, \\ y(0) &= y(L) = \bar{y} & (0 \leq r \leq L). \end{aligned}$$

Свойства этого решения следующие.

1. Вблизи равновесия имеется единственное устойчивое стационарное состояние.

2. Вдали от равновесия возможны различные ситуации, представленные на диаграмме (рис. 15.15).

3. В области II диаграммы термодинамическая (статическая) ветвь становится неустойчивой по отношению к флуктуациям химического состава.

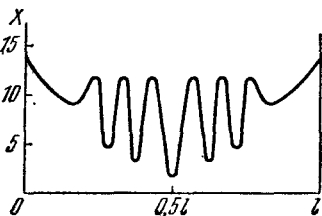


Рис. 15.16. Локализованная стационарная диссипативная структура, возникающая в области II предыдущей диаграммы

За порогом b начальные отклонения от стационарного состояния усиливаются и в конце концов приводят систему в новое стационарное состояние, соответствующее неоднородному распределению x и y (рис. 15.16).

4. Для $D_b \gg D_a \gg D_y \approx D_x$ термодинамическая ветвь неустойчива, система переходит в пространственно неоднородное состояние, зависящее от времени. Возникают *концентрационные волны*, распространяющиеся в реакционном объеме и отражающиеся от границ системы. В каждой точке происходят колебания концентрации.

5. При конечных значениях D_a описанные структуры локализованы внутри реакционного объема. Их границы, а также периоды определяются значениями величин a , b , D_x и т. д., независимо от начальных условий. При $D_a, D_b \rightarrow \infty$ структуры захватывают весь объем. Если D_x, D_y очень велики

по сравнению с химическими скоростями в области III (рис. 15.15), то пространственная зависимость исчезает и система осциллирует везде с одной и той же фазой. Реализуется предельный цикл, периодическое движение устойчиво.

Модель Тьюринга легла в основу ряда теоретических исследований морфогенеза. В дальнейшем, однако, выяснилось, что механохимические процессы при морфогенезе более существенны, чем автокатализ и диффузия (см. § 17.9).

§ 15.5. Фазовые переходы

Возникновение статического порядка из беспорядка в термодинамически равновесных условиях всегда происходит путем фазового перехода. В области перехода система неустойчива. При переходе первого рода, скажем, при переходе газ — жидкость, испытывают разрыв основные термодинамические величины — энтальпия, энтропия, объем. При переходе второго рода состояние системы меняется непрерывно, но скачком меняется симметрия. Разрыв испытывают не основные термодинамические величины, но их производные — теплоемкость, сжимаемость, коэффициент расширения. Пример — переход парамагнетик — ферромагнетик в точке Кюри.

Точки фазовых переходов — особые точки, в которых меняется характер функциональной зависимости химического потенциала от температуры и давления.

Как мы видели, переходы с возникновением пространственной или (π) временной упорядоченности вдали от равновесия также происходят скачкообразно, будучи связанными с неустойчивостями исходных состояний. Переход излучающих атомов при критическом значении параметра оптической накачки к когерентному, лазерному излучению обладает всеми особенностями фазового перехода.

Рассмотрим более простой физический пример — электрический контур с диодом (рис. 15.17). Прямая штриховая линия на графике изображает ток, текущий через сопротивление, как функцию напряжения на диоде, сплошная линия есть вольт-амперная характеристика диода. В стационарных состояниях токи, текущие через сопротивление и через диод, должны быть равны — этому отвечают точки *A*, *B*, *C*. Для определения устойчивости этих состояний нужно, как всегда, линеаризовать вблизи них уравнения, описывающие контур. Линеаризованный контур содержит емкость, включенную параллельно с линейным сопро-

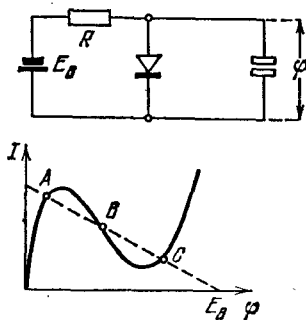


Рис. 15.17. Электрический контур с диодом и его вольт-амперная характеристика