

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 (и) 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-

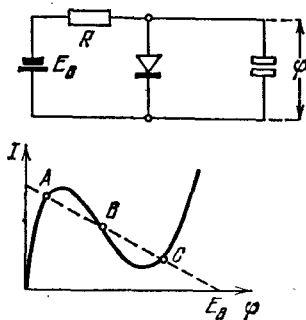


Рис. 15.17. Электрический контур с диодом и его вольт-амперная характеристика

тивлением R и дифференциальным сопротивлением $d\phi/dI$ диода. Если эти два параллельных сопротивления положительны, контур устойчив. Это справедливо для точек A и C , но не B . Система имеет два различных устойчивых стационарных состояния A и C , она бистабильна, и переход из одного состояния в другое имеет характер фазового перехода. Система является проточной, неравновесной.

Обратимся теперь к автокаталитическим химическим реакциям (Шлёгль, 1972). Мы видели, что химические процессы такого рода могут приводить к возникновению динамической упорядоченности.

Рассмотрим реакции



Суммарная реакция есть $A + B \rightleftharpoons C$. Скорости реакций равны

$$v_1 = k_1 A X^2 - k_{-1} X^3, \quad v_2 = k_2 B X - k_{-2} C. \quad (15.53)$$

Положим для простоты $k_{-1} = 1$, $k_1 A = 3$ и обозначим $k_2 B = f$, $k_{-2} C = g$. Скорость изменения концентрации X равна

$$\dot{X} = v_1 - v_2 = -X^3 + 3X^2 - fX + g. \quad (15.54)$$

В стационарных состояниях $\dot{X} = 0$ или

$$g = X^3 - 3X^2 + fX. \quad (15.55)$$

Кривые $g(X)$, представляющие эту зависимость, показаны на рис. 15.18. Уравнение $\dot{X} = 0$ имеет три корня. Эти корни совпадают при критическом значении $f = f_{кр}$:

$$g = 1, \quad f_{кр} = 3, \quad X_{кр} = 1.$$

Три различных действительных и положительных значения корней $X_2 > X_3 > X_1$ возможны лишь при $f < 3$. Решения X_1 , X_2 устойчивы, неустойчивый корень X_3 находится на убывающей ветви $g(X)$. Получилась картина, сходная с описанной для контура с диодом. Еще более поучительно сходство с диаграммой состояния газ — жидкость. При этом концентрация X играет роль плотности V^{-1} , величина g соответствует давлению p , а величина f соответствует температуре RT . Получаем

$$g = \frac{f}{V} - \frac{3}{V^2} + \frac{1}{V^3}. \quad (15.55a)$$

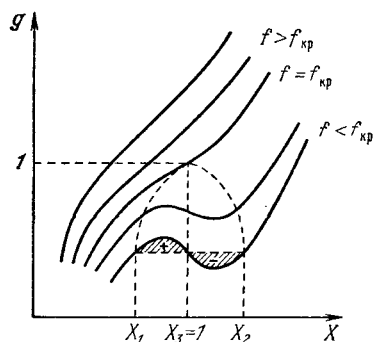


Рис. 15.18. Фазовый переход первого рода в автокаталитической химической реакции

Уравнение Ван-дер-Ваальса имеет вид

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}, \quad (15.56)$$

или, разлагая в ряд по b (вириальная форма),

$$p = \frac{RT}{V} + \frac{bRT - a}{V^2} + \frac{b^2RT}{V^3} + \dots \quad (15.57)$$

Полная аналогия получается для вириального уравнения состояния

$$p = \frac{RT}{V} - \frac{a_1}{V^2} + \frac{a_2}{V^3} \quad (15.58)$$

с коэффициентами a_1 и a_2 , не зависящими от температуры.

Таким образом, в рассматриваемой автокаталитической системе при $f < f_{кр}$ происходит переход между двумя устойчивыми стационарными состояниями X_1 и X_2 , подобный фазовому переходу первого рода. Внешним условием, задаваемым f и g , отвечают два конкурирующих состояния X_1 и X_2 . Этот переход не связан с нарушением симметрии (газ и жидкость имеют одинаковую симметрию). Можно показать, что условие Максвелла — равенство площадей $+$ и $-$ на рис. 15.18 — соблюдается.

Если одновременно с химической реакцией происходит диффузия вещества X — система является распределенной, — то при постоянных значениях A, B, C получаем

$$\dot{X} = g(X) + D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2}, \quad (15.59)$$

причем $g(X)$ можно представить в виде

$$g(X) = \frac{\partial}{\partial X} \Phi(X) \equiv \frac{\partial}{\partial X} \left(\frac{1}{4} X^4 - X^3 + \frac{1}{2} f X^2 \right), \quad (15.60)$$

где $\Phi(X)$ играет роль некоторого потенциала. Стационарные состояния удовлетворяют условию $\dot{X} = 0$, т. е. уравнению

$$D \frac{\partial^2 X}{\partial r^2} = - \frac{\partial \Phi}{\partial X}. \quad (15.61)$$

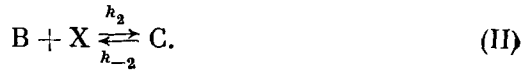
Это уравнение подобно уравнению, описывающему движение материальной точки в потенциальном поле, если D — «масса», r — «время», X — «координата». Имеется стационарное состояние, в котором сосуществуют две «фазы» X_1, X_2 , причем $X \rightarrow X_1$ при $r \rightarrow \infty$ и $X \rightarrow X_2$ при $r \rightarrow -\infty$; значения X_1 и X_2 соответствуют относительные максимумы $\Phi(X)$. В стационарном состоянии происходит перемещение «массы» D от одного максимума $\Phi(X)$, при котором эта «масса» покоилась, к другому максимуму, в котором она также достигает состояния покоя. Это возможно, лишь если значения Φ в обеих точках одинаковы (рис. 15.19):

$$\Phi(X_1) = \Phi(X_2). \quad (15.62)$$

Это — условие сосуществования двух «фаз», которое фиксирует значение g . Можно показать, что из этого условия следует

$$g = f - 2, \quad X_{1,2} = 1 \mp (3 - f)^{1/2}, \quad X_3 = 1. \quad (15.63)$$

Наряду с фазовыми переходами первого рода нелинейные автокаталитические реакции могут приводить к неравновесным переходам, подобным фазовым переходам второго рода. Рассмотрим реакции



Их скорости равны

$$v_1 = k_1AX - k_{-1}X^2, \quad v_2 = k_2BX - k_{-2}C. \quad (15.64)$$

Положим $k_1A = 1$, $k_{-1} = 1$, $k_2B = f$, $k_{-2}C = g$. Находим

$$\dot{X} = v_1 - v_2 = -X^2 + (1 - f)X + g \equiv \varphi(X) + g; \quad (15.65)$$

$\dot{X} > 0$ при малых X и $\dot{X} < 0$ при больших X . Следовательно, стационарное состояние, отвечающее $\dot{X} = 0$, устойчиво. В этом состоянии

$$g = X^2 - (1 - f)X \equiv -\varphi(X). \quad (15.66)$$

Если $g = 0$, то

$$X = \begin{cases} 1 - f & \text{при } f < 1, \\ 0 & \text{при } f \geq 1. \end{cases} \quad (15.67)$$

Такое поведение величины X характерно для фазового перехода второго рода, скажем, перехода из ферромагнитного в парамагнитное состояние. В этой аналогии X играет роль параметра упорядоченности (намагниченности), g — напряженности магнитного поля, f — температуры. Значение $f = f_{кр} = 1$ отвечает точке Кюри. При $f < f_{кр}$ происходит нарушение симметрии. Именно в критической точке малые флуктуации возрастают до макроскопических значений. На рис. 15.20 показаны кривые $X(f)$ при различных g .

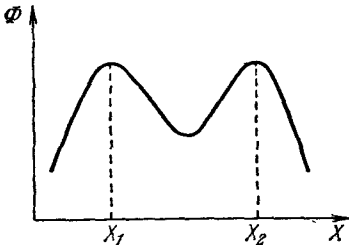


Рис. 15.19. Сосуществование фаз X_1 и X_2

Поведение модельной химической системы, подобное фазовому переходу, означает ее коллективные свойства. Переходы имеют характер «все или ничего». Они происходят в триггерных системах, являясь результатом малых флуктуаций.

Разнообразные биологические явления имеют динамический характер, подобный фазовым переходам. Развитие теории неравновесных фазовых переходов как механизмов биологических процессов представляется многообещающим. Уже получены некоторые интересные результаты. В работе Чайковского и Эбелинга

(1977) исследованы такие переходы в системах ферментативных реакций при наличии субстратного ингибирования и диффузии. Показана возможность пространственного разделения фаз, соответствующих комплексам фермента с несколькими молекулами

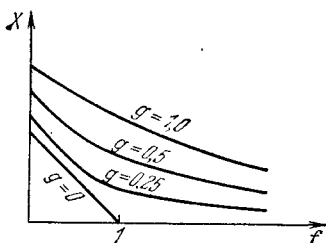


Рис. 15.20. Фазовый переход второго рода в автокаталитической химической реакции

субстрата. Белинцев и Волькенштейн (1977) показали, что возникновение нового вида в результате географического разделения популяции подобно фазовому переходу (см. с. 554). Сходные явления происходят в ряде мембранных процессов, в частности, при генерации нервного импульса (см. § 11.3, 16.5).

§ 15.6. Стохастические процессы

При описании динамических процессов мы применяли аппарат дифференциальных уравнений. Но, как уже говорилось (с. 494), при ограниченном числе молекул или особей приходится непосредственно учитывать дискретность их возникновения и уничтожения — актов «рождения» и «смерти». Не может появиться на свет или исчезнуть половина молекулы или половина зайца. Дискретные системы описываются стохастическими уравнениями, основанными на теории вероятностей. Ограничимся рассмотрением двух примеров.

Имеем систему химических реакций, уже рассматривавшуюся на с. 508:



Считая, что молекулы «рождаются» и «умирают», выведем *основное кинетическое уравнение* системы, причем в качестве переменных фигурируют уже не концентрации, а числа молекул. Обозначим через N число молекул X ; распределение вероятностей, изменяющееся во времени, выражается функцией $P(N, t)$. В каждой из реакций N меняется на единицу. Рассмотрим все переходы. Начнем с реакции (II).

1. Переход $N \rightarrow N + 1$ — «рождение» молекулы X . Число таких переходов в единицу времени равно $P(N, t)W(N + 1, N)$, где $W(N + 1, N)$ — вероятность перехода, равная

$$W(N + 1, N) = k_{-2}CV,$$

где C — концентрация молекул C , т. е. их число в единице объема, V — объем, CV есть число реагирующих молекул C .