

(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

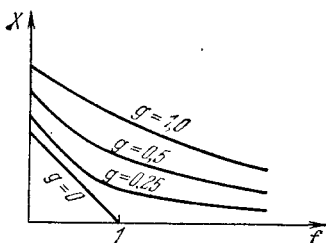


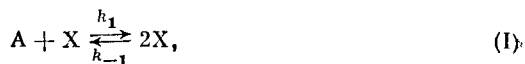
Рис. 15.20. Фазовый переход второго рода в автокаталитической химической реакции

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 .

2. Переход $N-1 \rightarrow N$ — также «рождение» X. Число этих переходов в одну секунду равно $P(N-1, t)k_{-2}CV$. Учитывая, что «населенность» уровня N одновременно уменьшается вследствие процесса (I), получаем полную скорость перехода в реакции $C \rightarrow B + X$:

$$[P(N-1, t) - P(N, t)]k_{-2}CV.$$

Теперь рассмотрим реакцию $B + X \rightarrow C$. В этой реакции молекулы X «умирают», число N уменьшается на единицу. Имеем переходы $N+1 \rightarrow N$ и $N \rightarrow N-1$. Полная скорость есть

$$[P(N+1, t)(N+1) - P(N, t)N]k_2B,$$

где B — концентрация B. Аналогичным образом находим скорости для прямой и обратной реакций (I). В реакции $A + X \rightarrow 2X$ молекулы X «рождаются» со скоростью

$$[P(N-1, t)(N-1) - P(N, t)N]k_1A,$$

а в реакции $2X \rightarrow A + X$ «умирают» со скоростью

$$[P(N+1, t)(N+1)N - P(N, t)N(N-1)]k_{-1}/V.$$

Теперь мы можем написать кинетическое уравнение. Оно имеет вид

$$\dot{P}(N, t) = P(N-1, t)W(N, N-1) + P(N+1, t)W(N, N+1) - P(N, t)[W(N+1, N) + W(N-1, N)], \quad (15.68)$$

где

$$W(N, N-1) = \left(k_1A \frac{N-1}{V} + k_{-2}C \right) V, \quad (15.69)$$

$$W(N, N+1) = \left[k_{-1} \frac{(N+1)N}{V^2} + k_2B \frac{N+1}{V} \right] V.$$

Имеется трудность, состоящая в том, что стационарное решение (15.68) есть $P(0) = 1, P(N) = 0$ при $N \neq 0$. Поэтому нужно ввести третий процесс спонтанного рождения молекул X из молекул A



При этом формулы (15.69) изменяются:

$$W(N, N-1) = \left(k_1A \frac{N}{V} + k_{-2}C \right) V, \quad (15.70)$$

$$W(N, N+1) = \left[k_{-1} \frac{(N+1)N}{V^2} + k_2B \frac{N+1}{V} \right] V.$$

Решение уравнения (15.68) имеет вид

$$P(N) = P(0) \prod_{n=0}^{N-1} \frac{W(n+1, n)}{W(n, n+1)}. \quad (15.71)$$

Для того чтобы перейти к детерминистическому континуальному уравнению (15.64), (15.65), найдем средние значения N и вероятностей W . Имеем

$$\langle N \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} NP(N, t), \quad (15.72)$$

$$\langle W(N \pm 1, N) \rangle = \sum_{N=0}^{\infty} W(N \pm 1, N) P(N, t) \quad (15.73)$$

и

$$\frac{d}{dt} \langle N \rangle = \langle W(N+1, N) \rangle - \langle W(N-1, N) \rangle. \quad (15.74)$$

С помощью (15.69) находим

$$\frac{d}{dt} \langle N \rangle = \left[k_1 A \frac{\langle N + 1 \rangle}{V} + k_{-2} C - k_{-1} \frac{\langle N(N-1) \rangle}{V^2} - k_2 B \frac{\langle N \rangle}{V} \right] V. \quad (15.75)$$

Это уравнение совпадает с континуальным при больших N , когда можно пренебречь единицей по сравнению с N и заменить $\langle N \rangle / V$ на X . Получаем

$$\dot{X} = k_1 A X + k_{-2} C - k_{-1} X^2 - k_2 B X = v_1 - v_2,$$

что совпадает с (15.64). Замена $\langle N \rangle / V$ на концентрацию является вполне строгой, если P есть распределение Пуассона. Условием такого распределения является детальное равновесие для распределений в каждой из реакций (I) и (II) порознь. Это всегда справедливо при термодинамическом равновесии, но может не выполняться вдали от него. Поэтому вопрос о соотношении детерминистических и стохастических уравнений всегда требует специального исследования.

В качестве второго примера рассмотрим модель «хищник — жертва» Вольтерра (§ 15.3). Обозначим число зайцев через M , число рысей — через N . Размножение зайцев, т. е. переходы $M \rightarrow M + 1$, описывается вероятностью

$$W(M + 1, N; M, N) = k_1 M.$$

Смерть рысей описывается вероятностью переходов $N \rightarrow N - 1$

$$W(M, N - 1; M, N) = k_2 N.$$

При встречах рысей с зайцами происходят переходы $M \rightarrow M - 1$, $N \rightarrow N + 1$ с вероятностями

$$W(M - 1, N + 1; M, N) = kMN.$$

Мы положили $k' = k$ (см. с. 496). Основное кинетическое уравнение имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{P}(M, N; t) = & k_1(M-1)P(M-1, N; t) + k_2(N+1)P(M, N+1; t) + \\ & + k(M+1)(N-1)P(M+1, N-1; t) - (k_1M + k_2N + kMN)P(M, N; t). \end{aligned} \quad (15.76)$$

Конечно, накладывается условие $P = 0$ при отрицательных значениях M и

N . Единственное стационарное решение, $\dot{P} = 0$, отвечает $P(0, 0) = 1$ и все остальные $P = 0$. Иными словами, оба вида должны вымереть. Сопоставление с дифференциальными уравнениями Лотка — Вольтерра раскрывает смысл этого результата. Мы видели, что замкнутые фазовые траектории, охватывающие центр, могут изменяться при любых флуктуациях — система переходит с одной траектории на другую при изменении начальных условий. Если зайцы случайно вымерли, то рыси не смогут выжить и $M = N = 0$ есть единственное стационарное состояние. В природе зайцы могут укрываться от рысей или убежать от них в другие районы.

Мы видим, что анализ стохастического уравнения дает в этом случае новые поучительные результаты.

§ 15.7. Динамика и регуляция

Возникновение упорядоченного во времени и пространстве коллективного поведения открытой системы в результате перехода, подобного фазовому, означает наличие особых регуляторных возможностей у таких систем. Пространственная локализация вещества (см. с. 503) является вероятным механизмом стабилизации диссипативной структуры по отношению к изменениям химического окружения.

Локализованные структуры характеризуются производством больших количеств определенного вещества в ограниченной области пространства. Тем самым система обладает регуляторными