1973 г. Март *Том 109, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

577.21

БИОЛОГИЧЕСКИЙ ПОРЯДОК, СТРУКТУРА И НЕУСТОЙЧИВОСТИ *)

И. Пригожин, Ж. Николис

СОДЕРЖАНИЕ

I. Введение 517
1. Каково состояние живых систем в отношении второго закона термодинамики? (518). 2. Случайность и порядок (519). 3. Случай или закон (520). 4. Иерархическая организация структур (522).
II. Термодинамика необратимых процессов 522
1. Линейная область (522). 2. Нелинейная термодинамика (524).
III. Химические неустойчивости в однородной среде 527
IV. Локализованные диссипативные структуры в неоднородной среде 531
1. Анализ устойчивости (531). 2. Локализованные стационарные диссипативные структуры (532). 3. Концентрационные волны (534).
V. Другие примеры и экспериментальное доказательство существования диссипативных структур 537
1. Теоретические модели и колебания в органических реакциях (537). 2. Колебания в ферментативных реакциях (540). 3. Неустойчивости, нарушающие симметрию, и концентрационные волны (540). 4. Множественные стационарные состояния (541).
VI. Заключительные замечания и дальнейшее развитие 542
Цитированная литература 543

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема происхождения жизни относится, очевидно, как к физике, так и к биологии, и поэтому не удивительно, что этот вопрос возникает при обсуждении соотношения этих двух дисциплин.

Общая проблема происхождения жизни обычно распадается на две части. С одной стороны, независимо от того, что́ такое живая система, ясно, что ее функционирование может быть мыслимо только в среде, уже готовой принять жизнь. Поэтому длительная *химическая эволюция* является необходимым условием жизни и в то же время в большой степени определяет химический состав реальных живых систем. Вторым и столь же важным аспектом является определение типа событий, ведущих от неживых объектов к живым. Безусловно, эта часть проблемы связана с изучением реальных биологических структур и функций и последующей попыткой соответствующей экстраполяции в прошлое.

В настоящем обзоре мы обсуждаем в основном вторую часть проблемы. В этой области интересы часто концентрируются около определенного

*) I. Prigogine, G. Nicolis, Biological Order, Structure and Instabilities, Quart. Rev. Biophys. 4(2/3), 107 (1971). Перевод Б. Н. Гольдштейна, под редакцией М. В. Волькенштейна.

Обзор является расширенной версией заказанной авторам лекции, которая была прочитана одним из них (И. П.) на Нобелевском симпозиуме «Химическое происхождение и ранняя эволюция жизни» (Стокгольм, 7—8 декабря 1970 г.)

И. Пригожин работает в Брюссельском университете, Ж. Николис (в данное время) — в Техасском университете (Остин, Техас, США).

числа главных тем. Это относится к большинству недавних публикаций [1-6] и показывает, что затронутые вопросы касаются фундаментальных проблем.

Во введении мы постараемся сформулировать и кратко прокомментировать некоторые из этих вопросов. Кроме того, мы покажем, как можно сформулировать эти вопросы в более точных терминах, позволяющих конструировать модели и делать определенные предсказания, основанные на термодинамике необратимых процессов.

1. Каково состояние живых систем в отношении второго закона термодинамики? Обычно полагают, что современный биологический порядок отражает действие структур, возникших в течение длительной эволюции [1]: для живых систем характерна способность к усвоению и передаче прошлого опыта. Примечательно, что эта идея биологической эволюции, возникшая в XIX столетии, кажется действительно противоречащей идее эволюции, сформулированной в термодинамике: а) в биологии или в социологии идея эволюции связана с необратимым возрастанием организации, приводящим к созданию все более сложных структур; б) в термодинамике и статистической механике второй закон формулируется как принцип Карно — Клаузиуса. В современной форме содержание этого закона следующее. Существует функция, энтропия S, зависящая от макроскопического состояния системы. Для систем, обменивающихся энергией и веществом с окружающей средой, изменение энтропии dS за время dt можно разложить на слагаемые:

$$dS = d_eS + d_iS, \tag{1}$$

где d_eS — *поток энтропии* из окружающей среды и d_iS — *продукция энтропии* вследствие необратимых процессов внутри системы. Второй закон при этом гласит, что для всех физических процессов

$$d_iS \geqslant 0, \tag{2}$$

причем равенство относится только к равновесию. В приближении изолированной системе (энергия E постоянна) $d_eS = 0$ и (2) приобретает вид

$$(dS)_E \geqslant 0 \tag{3}$$

Следовательно, энтропия изолированной системы необратимо возрастает.

Эволюция всегда направлена к непрерывной дезорганизации, т. е. к деструкции структур, введенных начальными условиями. Работа Больцмана добавила новый важный элемент: необратимость в термодинамике выражает статистический закон эволюции к «наиболее вероятному» состоянию, соответствующему состоянию максимального беспорядка.

Как только второй закон термодинамики был сформулирован, стало ясно, что он имеет широкие последствия. Распространение термодинамической концепции эволюции на мир в целом ведет к идее, что «структура» возникла в некотором далеком «золотом веке» [4]. С тех пор этот порядок аннигилируется в прогрессирующий хаос, соответствующий «наиболее вероятному» состоянию.

Биологическая эволюция указывает на точно противоположное направление. Можно ли совместить эти два явно противоположных аспекта эволюции? *). Верно, что биологи в настоящее время настаивают на том, что второй закон приложим к системе в целом — к живой системе +

*) Здесь мы следуем некоторым недавним статьям Пригожина [7] и монографии Глансдорфа и Пригожина [8].

+ окружение [1-3], что он полностью совместим с уменьшением энтропии в организме и что сам Дарвин объяснял необратимую эволюцию к более организованным структурам в живых системах через естественный отбор. Другими словами, вследствие того, что естественный отбор благоприятствует исключительным ситуациям, соответствующим некоторому виду «статистической флуктуации», эти исключения, т. е. организованные структуры, в конечном счете становятся правилом в биологии [3]. Однако эти общие аргументы не могут помочь в решении проблемы. Хотелось бы быть более точным и объяснить явления, исходя из определенных физических законов.

С этой точки зрения снова возникает противоречие вследствие того, что в действительности мы здесь встречаемся с различными типами поведения. Например, если смешать две жидкости, начинается диффузия, приводящая к прогрессирующему «забыванию» системой начальных условий. Это — типичный пример ситуаций, описываемых увеличением энтропии. Наоборот, в биологических системах гетерогенность является правилом: неравенство концентраций поддерживается химическими реакциями и активным транспортом. *Когерентное поведение* действительно является характерной особенностью биологических систем [9].

Какую же занять позицию? Существуют ли два различных неприводимых друг к другу типа физических законов? Различие в поведении настолько разительно, что этот вопрос возникал неоднократно [10].

Хотя общий ответ, по-видимому, в настоящее время труден, физик может помочь, указывая, что в физической химии существует множество систем с двумя типами поведения: системы, ведущие себя «хаотически» (термодинамически) в некоторых случаях и когерентным образом — в других случаях. По крайней мере в этих случаях существует только один тип физического закона, но различные физические ситуации. Вообще говоря, разрушение структур является ситуацией, преобладающей вблизи термодинамического равновесия. Наоборот, как будет показано в следующих главах, создание структур *может* осуществляться по *определенным нелинейным кинетическим законам* вне области стабильности состояний, отвечающих обычному термодинамическому поведению.

К первой теме тесно примыкает проблема случайности и порядка.

2. Случайность и порядок. Наиболее подробный анализ порядка, проведенный в физике, относится к равновесным ситуациям. Хорошо известно, что при термодинамическом равновесии энтропия достигает максимума в изолированной системе, свободная энергия достигает минимума в системе с заданной температурой и объемом и т. д., появлению упорядоченных структур способствует уменьшение температуры. Действительно, равновесные структуры соответствуют конкуренции между энергией и энтропией. При достаточно низкой температуре энергия становится доминирующим фактором (энтропийный вклад в свободную энергию при этом мал) и система приобретает конфигурацию с минимумом потенциальной энергии.

Мы можем назвать это *больцмановским потенциалом порядка*, поскольку он выражается через конкуренцию энергии E и температуры T в больцмановском факторе $\exp(-E/kT)$. Эта конкуренция на молекулярном уровне усиливается на макроскопическом уровне, когда происходят явления типа фазовых переходов, ферромагнетизма или частичного смешивания.

Одной из наиболее интересных проблем статистической физики и термодинамики является распространение концепции порядка на

неравновесные ситуации для систем, появление упорядоченных структур в которых при термодинамическом равновесии было бы маловероятным. Даже очень простые примеры показывают, какие здесь имеются тонкости. Рассмотрим горизонтальный слой жидкости, прогреваемый снизу (проблема Бенара). Создается градиент температур, который приводит к эффектам, противоположным действию силы тяжести. Для малых величин этого градиента (т. е. в состояниях, близких к равновесию) происходит простая передача тепла, обусловленная проводимостью покоящейся жидкости. Однако при критической величине градиента появляется внутреннее конвективное движение, которое устанавливается спонтанно (неустойчивость Бенара). Более того, конвективное движение организовано в форме очень правильных фигур, например гексагональных клеток. Это — типичное явление структурирования, которое с молекулярной точки зрения требует высокой степени кооперативности. Действительно, энергия системы ниже неустойчивости распределена по случайному тепловому движению молекул. За точкой Бенара она проявляется, по крайней мере частично, как энергия макроскопического регулярного движения. При термодинамическом равновесии вероятность того, что макроскопическое число молекул (порядка 10^{20}) спонтанно организуется в регулярный поток, пренебрежимо мала. Система может образовать упорядоченные, высоко кооперативные структуры только вследствие того, что внешние ограничения (температурный градиент) удерживают систему существенно далеко от равновесия.

Во всех этих явлениях появляется новый принцип упорядочения, не сводимый к больцмановскому принципу порядка. В неустойчивости Бенара существует также конкуренция [8], но совершенно другого динамического типа, поскольку она включает диссипативные процессы (в данном случае вязкостную и тепловую диссипацию) и конвекцию, вызванную флуктуациями. Поэтому существует второй принцип упорядочения, который мы можем назвать кратко «*порядок через флуктуации*».

Мы покажем в последующих главах, что такие явления могут возникнуть также вдали от равновесия в химических процессах, существенных для биологии.

3. Случай или закон. Предыдущее обсуждение приводит к вопросу об относительной роли случая и детерминистических законов при образовании порядка, т. е. ситуаций, соответствующих низкой энтропии. Критический вопрос в биологии, возникавший неоднократно, состоит в следующем: какой тип описания следует применять к эволюции биологических систем? Является ли жизнь реализацией «наиболее невероятного» или она возникла с вероятностью, равной «единице», в соответствии с «детерминистическим» путем?

Обычно классическую физику связывают с детерминистическим каузальным описанием. Однако в проблемах, связанных с большим числом степеней свободы, такое описание может быть недостаточным.

Главной причиной является то, что существование многих степеней свободы автоматически приводит к существованию флуктуации, т. е. к спонтанным отклонениям от некоторого среднего макроскопического поведения. В большинстве случаев появление флуктуации данного типа можно рассматривать как случайное событие, подчиняющееся определенным вероятностным законам. С другой стороны, система откликается на возникшую флуктуацию в соответствии с некоторыми макроскопическими законами.

Рассмотрим на простом примере, как эти два элемента могут кооперироваться, а не противоречить друг другу. Обратимся вновь к проблеме

Бенара. Предположим, что появилась малая флуктуация $\delta E_к$ кинетической энергии, которая приводит к установлению макроскопических путей конвекции. Если $\delta E_к$ уменьшится при $t \to \infty$, то состояние покоящейся жидкости будет стабильным; если $\delta E_к$ увеличивается со временем, то будет достигнуто новое состояние, соответствующее конвективному движению жидкости. Как мы видели, это действительно происходит после появления неустойчивости Бенара. Выражаясь техническим языком, существует безразмерная величина, известная как число Рэлея, определяющая свойства устойчивости системы. За порогом, соответствующим критическому значению этого числа, флуктуации усиливаются и система становится неустойчивой.

Главный пункт, который нужно понять, состоит в том, что новая структура или организация (такая, как клеточная конвективная структура, появляющаяся вслед за нестабильностью Бенара), всегда является результатом неустойчивости. Она возникает в результате флуктуации, т. е. существенно стохастического элемента. За флуктуацией обычно следует отклик, возвращающий систему в начальное состояние и являющийся истинным детерминистическим процессом. Только в точке образования новой структуры *флуктуации усиливаются*, достигают макроскопического уровня и, наконец, делают устойчивым новый режим, представляющий структуру, возникающую вслед за неустойчивостью. Если этот эффект совместим с граничными условиями, наложенными на систему, то он произойдет с вероятностью, равной единице, при условии, что первоначально флуктуация создана неким механизмом.

В этом примере физическое явление включает элементы и случайности, и детерминизма, которые скорее кооперируются, чем конфликтуют. На самом деле динамика жидкостей содержит множество подобных примеров: переход ламинарность — турбулентность, образование поверхностных волн конечной амплитуды и т. д. Это общее свойство является прямым следствием нелинейности уравнений гидродинамики, которая означает существование многих возможных решений. Появление режима данного типа определяется при этом устойчивостью соответствующего решения при условиях, наложенных на систему.

Одной из целей данного обзора будет попытка соотнести теорию устойчивости нелинейных систем с термодинамикой необратимых процессов.

Это означает, что нужно некоторым способом включить в термодинамическое описание отклик системы на флуктуации, т. е. построить *обобщенную термодинамику*, которая должна также включать макроскопическую теорию флуктуаций.

Одним из основных результатов этого подхода будет возможность показать (см. гл. III — V), что большинство свойств гидродинамических неустойчивостей присуще также системам, подчиняющимся нелинейным законам химической кинетики с дополнительной важной особенностью, состоящей в том, что множество нелинейных ситуаций в химической кинетике на много порядков больше. Эволюция таких систем могла бы проходить через ряд неустойчивостей, возникающих вследствие флуктуаций определенных типов (стохастических элементов), с последующей детерминистической эволюцией к новому типу режима. Порядок через флуктуации всегда подразумевает и макроскопический, и микроскопический элементы и, следовательно, как случай, так и закон. Приложение этого результата к эволюции биологических систем также будет обсуждено более детально.

Изучение архитектуры упорядоченных систем приводит к четвертой главной теме, на которую мы хотим обратить внимание в этом введении.

4. Иерархическая организация структур. Обычно принимают, что биологические системы состоят из суперпозиции координированных структур и функций возрастающей сложности. Такая иерархия в структуре, по-видимому, является характерным свойством также и других систем, например систем, взаимодействующих посредством сил гравитации [4, 11]. В биологии ситуация осложняется тем, что системы, управляющие фундаментальными процессами, по-видимому, так сильно связаны, что появляется искушение рассматривать их как целое, а не как совокупность более элементарных, рыхло связанных частей.

Многие биологи почувствовали, что единственным подходящим языком для обсуждения ситуации такого типа является язык *теории систем*, в частности, идеи, основанные на *теории автоматов*. Для наиболее яркой иллюстрации этой точки зрения можно сослаться на Розена (см. [4]). По-видимому, противоположную позицию занимают специалисты по молекулярной биологии, считая, что знание соответствующего низшего уровня биологической активности (в частности, информации, закодированной в ДНК) определяет свойства на высших уровнях.

В данном обзоре мы рассмотрим проблему иерархических структур, пытаясь соотнести существование различных уровней организации с последовательностью неустойчивостей. Действительно, поведение живых объектов в основном определяется несколькими ключевыми химическими реакциями и процессами транспорта. В современной химии нелинейность является общим правилом и практически может проявляться бесконечным числом способов, на порядки много большим, чем в гидродинамике. Поэтому можно получить неустойчивости и множественные переходы ко все более и более упорядоченным состояниям. Состояние данной сложности может в этом случае обладать «памятью» о прошлых неустойчивостях, каждая из которых может внести вклад в появление новой особенности, существенной для устойчивости и сохранения конечного состояния. Это — та информация, которая должна быть передана. Мы еще вернемся к этой проблеме.

После этого введения обсудим теперь вкратце, в следующей главе, общие идеи термодинамики необратимых процессов и их приложения к изучению устойчивости нелинейных систем. В гл. III и IV мы рассмотрим несколько характерных примеров химических систем, приводящих к упорядоченным структурам. В гл. V мы попытаемся описать живые системы в соответствии с законами термодинамики и сравнить некоторые особенности биологических структур и функций с поведением в примерах из гл. III и IV. Гл. VI будет посвящена общим выводам относительно приложений результатов и о возможном дальнейшем развитии.

II. ТЕРМОДИНАМИКА НЕОБРАТИМЫХ ПРОЦЕССОВ

1. Линейная область. Исходной точкой является разложение вариации энтропии в соответствии с уравнением (1) и проведение макроскопического анализа двух частей d_eS и d_iS. В классической термодинамике имеют дело в основном с равновесными ситуациями, когда можно пренебречь продукцией энтропии. В неравновесной термодинамике изучают макроскопические состояния на основе продукции энтропии в этих состояниях.

Точная форма продукции энтропии может быть получена из уравнения сохранения массы, моментов и энергии, если сделано предположение о *локальном равновесии* [8]. Аналитически это предположение означает, во-первых, что возможна локальная формулировка неравновесной термодинамики, и, во-вторых, что в этой формулировке локальная энтропия

может быть выражена через те же соотношения между теми же функциями состояния, что и в равновесии. Было показано, что справедливость предположения о локальном равновесии означает, что эффекты столкновений достаточны для того, чтобы уменьшить большие отклонения моментов функций распределения от локального максвелловского распределения [8]. Это условие, конечно, выполняется в плотной среде или в условиях, представляющих интерес для биологии.

Теперь можно перейти к вычислению продукции энтропии σ за единицу времени в единице объема, определяемую из уравнения

$$P = d_i S/dt = \int \sigma \, dV \; (\sigma \geqslant 0). \tag{4}$$

Окончательный результат:

$$\sigma = \sum_i J_i X_i. \tag{5}$$

Мы получаем билинейную форму, суммированную по всем необратимым процессам i для соответствующим образом выбранных потоков (или скоростей) J_i, связанных с этими необратимыми процессами, и обобщенных сил X_i, приводящих к этим потокам. В случае химических реакций, которым мы уделим особое внимание в этом обзоре, имеем

$$J_i = v_i, \qquad X_i = \mathcal{A}_i/T = -\Big(\sum_\rho \nu_{\rho i}\mu_\rho/T\Big), \tag{6}$$

где v_i — скорость реакции, $\mathcal{A}_i$ — соответствующее сродство, T — температура, μ_ρ — химический потенциал составной части ρ и $\nu_{\rho i}$ — стехиометрический коэффициент ρ в i-й реакции.

Вначале развитие неравновесной термодинамики, основанное на уравнении (5), было проведено для *линейной области* в виде соотношений [12–14]

$$J_i = \sum_j L_{ij} X_j, \tag{7}$$

где *феноменологические коэффициенты* L_{ij} в общем случае зависят от термодинамических переменных состояния.

Предположение о линейности соотношений между потоками и силами дает особенно сильные ограничения в следующих двух случаях:

а) *Инерциальные эффекты.* Всегда, когда система не находится в механическом равновесии, связь между диссипативными и конвективными процессами приводит к эффектам нового типа, которые не могут быть рассмотрены методами линейной теории. Примером является неустойчивость Бенара, описанная в предыдущей главе.

б) *Химические эффекты.* Для получения линейных соотношений между скоростью реакции и сродством необходимо условие (см. уравнение (6) при допущении идеальности системы)

$$|\mathcal{A}/RT| \ll 1, \tag{8}$$

где R — газовая постоянная. Неравенство (8) обычно выполняется только вблизи равновесия. В общем случае необходимо принять нелинейные феноменологические законы. Заметим, что предположение о локальном равновесии может быть еще справедливым вне области справедливости линейных соотношений (7) [8].

В области линейности могут быть доказаны две основные теоремы, имеющие широкое применение. В первую очередь Онзагер показал, что всегда можно выбрать потоки и силы так, чтобы матрица $[L_{ij}]$ была симметричной [15]:

$$L_{ij} = L_{ji}. \tag{9}$$

Эти знаменитые *соотношения взаимности* Онзагера были позднее обобщены Казимиром [16] на широкий класс необратимых явлений.

Вторая теорема доказывает существование общего *вариационного принципа* для необратимых процессов в линейной области. Проблема формулируется следующим образом. Рассмотрим неизолированную систему, например замкнутую систему, которая может обмениваться энергией с внешним миром, или открытую систему, которая может обмениваться как энергией, так и веществом ($d_e S \neq 0$). В этом случае, в предположении о том, что граничные условия, наложенные на систему, остаются не зависящими от времени, система стремится к постоянному режиму, отличному от равновесия. Это будет *стационарное неравновесное состояние*. Выберем потоки J_i так, чтобы в этом состоянии выполнялось

$$J_i^{(0)} = \sum_j L_{ij} X_j^{(0)} = 0 \qquad (i = 1, \ldots, \gamma) \tag{10}$$

и в то же время коэффициенты L_{ij} оставались постоянными. Рассмотрим, наконец, продукцию энтропии σ в единице объема за единицу времени как функцию обобщенных сил X_i ($i = 1, \ldots, \gamma$). Пригожин [12] (см. также [8]) показал, что σ в стационарном состоянии имеет минимум по отношению к вариациям обобщенных сил, совместимым с граничными условиями. Это *теорема минимума продукции энтропии* доказывает, что σ является неравновесной функцией состояния, играющей ту же роль, что и термодинамические потенциалы в равновесной теории. В частности, свойство минимума гарантирует устойчивость стационарного состояния. С другой стороны, теорема дает *критерий эволюции*, который означает, что физическая система обязательно будет эволюционировать к стационарному неравновесному состоянию, начиная с близкого к нему произвольного состояния. Полная эволюция, таким образом, укладывается в термодинамический принцип. Аналитически это можно выразить в форме

$$\int (d\sigma/dt)\, dV \leqslant 0. \tag{11}$$

Несмотря на то, что такие общие свойства интересны, необходимо понимать, что в линейной области нельзя обосновать образование новых упорядоченных структур. Вследствие самой своей устойчивости линейная область является экстраполяцией равновесного режима и предполагает монотонное приближение к единственному стационарному состоянию, если само равновесие устойчиво. Чтобы связать концепцию *эволюции* с концепцией *структуры*, необходимо теперь обобщить термодинамику на нелинейную область.

2. Нелинейная термодинамика. Мы уже подчеркивали ранее в этой главе, что для анализа инерциальных и химических эффектов необходимо расширить термодинамику с тем, чтобы включить нелинейные явления. Интересно, что эта область может быть, по-видимому, проанализирована методами макроскопической физики, поскольку предположение о локальном равновесии справедливо для всех явлений динамики жидкости, описываемых уравнениями Навье — Стокса, и для всех химических реакций с энергиями активации порядка нескольких RT [8].

Опишем теперь кратко расширение термодинамики на нелинейные явления, разработанное в течение последних лет Гландсдорфом и Пригожиным [8]. Основная идея метода состоит в расширении в некотором смысле теоремы минимума продукции энтропии.

Проверить, что неравенство (11) не распространяется тривиальным образом за пределы линейной области, достаточно просто. Можно поступить следующим образом. Возвращаясь к общему выражению (5) для σ,

разложим $d\sigma$ на две части:

$$d\sigma = d_J\sigma + d_X\sigma, \quad d_J\sigma = \sum_i X_i\, dJ_i, \quad d_X\sigma = \sum_i J_i\, dX_i. \tag{12}$$

Рассмотрим сначала чисто диссипативные системы без конвекционного движения. В предположении, что эти системы находятся в не зависящих от времени граничных условиях и что состояние равновесия остается устойчивым, оказывается, что всегда выполняется следующее неравенство:

$$\int d_X\sigma\, dV \leqslant 0. \tag{13}$$

Равенство выполняется только в стационарном состоянии. Неравенство (13) будем называть *критерием эволюции*. Мы видим, что в нелинейной области вариацию продукции энтропии следует разбить на части для получения общего неравенства. Для систем, осуществляющих механическое движение, неравенство (13) видоизменяется в более сложную форму, которая здесь обсуждаться не будет [8].

Математический анализ дифференциальной формы $d_X\sigma$ показывает, что в общем случае $d_X\sigma$ не является полным дифференциалом какой-либо функции состояния. В рамках предположения о локальном равновесии эффекты, ответственные за это свойство, обусловлены химическими реакциями. $d_X\sigma$ становится дифференциалом функции состояния и половиной продукции энтропии только в предельном случае линейных явлений и справедливости соотношений Онзагера. В этом случае эволюционный критерий сводится к теореме о минимуме продукции энтропии. В нескольких исключительных случаях можно также преобразовать $d_X\sigma$ к общему дифференциалу введением соответствующих интегрирующих множителей. То, что $d_X\sigma$ может не быть полным дифференциалом, означает, что истинный вариационный принцип отсутствует вдали от равновесия и поэтому не всегда выполняется устойчивость стационарных состояний. Поэтому необходимо изучение независимых критериев устойчивости. Получим критерий устойчивости в пределе, когда рассматриваются только химические реакции. Это не является очень серьезным ограничением: мы уже видели, что $d_X\sigma$ становится неполным дифференциалом, в основном вследствие химических реакций.

Дадим прежде всего точную форму неравенства (13) для химических реакций. Пользуясь уравнениями (6) и (12) и предполагая, что система поддерживается при постоянной температуре, получаем

$$\sum_i v_i\, d\mathcal{A}_i \leqslant 0, \quad \sum_i v_i^{(0)}\, d\mathcal{A}_i = 0 \text{ в стационарном состоянии.} \tag{14}$$

В (14) предполагается, что i таковы, что все сродства независимы. Этого всегда можно достичь, образуя подходящие линейные комбинации скоростей и сродства индивидуальных реакций. После такого выбора v_i и $\mathcal{A}_i$, равенство (14) означает, что

$$v_i^{(0)} = 0 \text{ в стационарном состоянии.} \tag{15}$$

Заметим теперь, что стационарное состояние системы преобразуется в результате случайной флуктуации или внешнего воздействия. Пусть δv_i, $\delta\mathcal{A}_i$ — флуктуации v_i и $\mathcal{A}_i$:

$$v_i = v_i^{(0)} + \delta v_i = \delta v_i, \quad \mathcal{A}_i = \mathcal{A}_i^{(0)} + \delta\mathcal{A}_i. \tag{16}$$

Вариация продукции энтропии вследствие флуктуаций сродства будет (см. уравнения (12) и (16))

$$T\,\delta_X\sigma = \sum_i v_i\,\delta\mathcal{A}_i = \sum_i \delta v_i\,\delta\mathcal{A}_i. \tag{17}$$

Допустим теперь, что $d_X\sigma < 0$. Тогда в соответствии с неравенством (14) вариация $\delta_X\sigma$ будет также отрицательной и никогда не достигнет нуля. Другими словами, флуктуация никогда не будет затухать. Мы получаем, таким образом, критерий устойчивости [7, 8]

$$T\,\delta_X\sigma = \sum_i \delta v_i\,\delta\mathcal{A}_i \geqslant 0 \tag{18}$$

для всех флуктуаций, совместимых с уравнениями эволюции.

Этот критерий также может быть сформулирован в терминах избытка энтропии вследствие флуктуаций. Пусть s_0 — удельная стационарная энтропия, s — удельная энтропия состояния, достигаемого в результате случайной флуктуации. Разложим s в окрестности s_0 и перейдем к пределу при малых флуктуациях:

$$s = s_0 + \delta s + (1/2)\,\delta^2 s + \ldots \tag{19}$$

Из равновесной теории устойчивости имеем

$$\delta^2 s \leqslant 0. \tag{20а}$$

С другой стороны, можно прямым методом показать [8], что

$$(\partial/\partial t)\,(\delta^2 s/2) = \delta_X\sigma = (1/T)\sum_i \delta v_i\,\delta\mathcal{A}_i. \tag{20б}$$

$\delta_X\sigma$ — избыток продукции энтропии вследствие флуктуаций. Неравенства (20а) и (18) дают эквивалентный критерий устойчивости в духе теории устойчивости Ляпунова (см. [17]). Видно, что $\delta^2 s$ играет роль термодинамической функции Ляпунова.

Неравенство (18) содержит сложную зависимость между различными реакциями. Устойчивость системы будет находиться под угрозой, как только появятся процессы, дающие отрицательный вклад в избыток продукции энтропии. Более детальное изучение показывает, что это действительно справедливо для автокаталитических и некоторых типов перекрестных каталитических реакций. Мы снова находим более точное выражение сказанного уже в гл. I, т. е. что нелинейности необходимы для появления неустойчивостей. Равное значение, конечно, имеет тот факт, что система действует на конечном удалении от термодинамического равновесия.

Полезно взглянуть на критерий устойчивости еще с иной точки зрения — с позиций теории флуктуаций. Рассмотрим сначала изолированную систему в равновесии. Эйнштейн показал, что вероятность флуктуаций около равновесия выражается как

$$P \sim \exp\,(\Delta S/k) \tag{21а}$$

(см. [8]), где ΔS — изменение энтропии около равновесия ($\Delta S < 0$ для флуктуаций) и k — константа Больцмана. Для малых флуктуаций ΔS можно разложить в ряд до величин второго порядка *). Поскольку для изолированной системы при равновесии S максимальна, уравнение (21а) можно свести к

$$P \sim \exp\,[(\delta^2 S)_{\mathrm{eq}}/2k]. \tag{21б}$$

*) В теории флуктуаций S рассматривается как функция множества макроскопических наблюдаемых величин $a_1, \ldots, a_n$ при $n \ll N$; N — число степеней свободы системы.

Недавно было показано [8, 18–20], что эйнштейновская теория флуктуаций может быть применена к неравновесным состояниям, по крайней мере для широкого класса модельных систем. Уравнение (21б) теперь сводится к

$$P \sim \exp\,[(\delta^2 S)_0/2k], \tag{22}$$

где $(\delta^2 S)_0$ вычисляется вблизи стационарного неравновесного состояния. Сравнивая с уравнением (20), мы видим, что механизм неустойчивости можно теперь понять в терминах теории флуктуаций. Если начать с $(\delta^2 S)_0 < 0$ около некоторого исходного состояния, то система всегда будет оставаться вблизи этого состояния, и в конечном счете деградировать к этому состоянию, которое будет соответствовать наиболее вероятной конфигурации, пока $(\partial/\partial t)\,(\delta^2 S)_0$ положительно. С другой стороны, для отрицательного $(\partial/\partial t)\,(\delta^2 S)_0$ P будет вначале уменьшаться. Затем система будет эволюционировать к новому режиму, соответствующему наиболее вероятному состоянию.

III. ХИМИЧЕСКИЕ НЕУСТОЙЧИВОСТИ В ОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

Когда исходное состояние системы становится неустойчивым, система переходит в новый режим, который может соответствовать совершенно другому типу поведения. Для того чтобы начать исследование различных

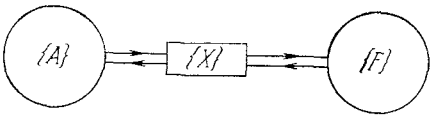

Рис. 1.

возможностей, мы сформулируем сначала проблему неустойчивостей в несколько более общей форме. Рассмотрим нелинейную систему химических реакций, описывающих, например, превращение множества исходных продуктов {A} в конечные продукты {F}. Обозначим через {X, Y, . . .} величины концентраций промежуточных веществ. Систему можно представить как «черный ящик» (рис. 1).

Понятно, что система {X, Y, . . .} открыта для {A}, {F} и находится в не зависящих от времени условиях. Удобно измерять отклонение от равновесия значением некоторого параметра R, зависящего от общего сродства, т. е. от отношений {A} и {F} и от константы равновесия (рис. 2). Первое, что следует заметить в описанной системе, это то, что вследствие нелинейности уравнений эволюции промежуточных веществ имеется возможность существования a priori более одного стационарного состояния. При равновесии ($R = R_{eq}$) точное решение получается независимым образом, как минимизирующее свободную энергию (при постоянной температуре

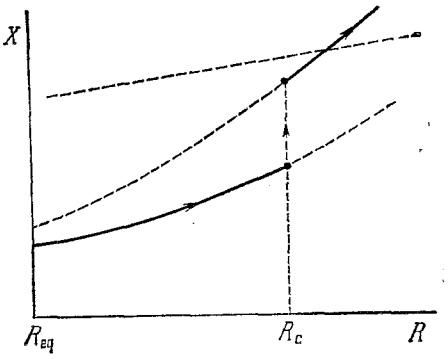

Рис. 2. Стационарная концентрация химического интермедиата как функция параметра R, измеряющего отклонение от равновесия.

Штриховые линии соответствуют неустойчивым решениям кинетических уравнений.

и объеме). Отсюда понятно, что R отклоняется все более и более от R_{eq}. Для «малых» $|R - R_{eq}|$ равновесное решение сначала изменяется плавно, и мы получаем ветвь, называемую *термодинамической ветвью*. Все состояния на этой ветви устойчивы в соответствии с теоремой минимума продукции энтропии. Снова среди всех возможных режимов эта теорема определяет независимо от деталей кинетики точное стационарное решение. По мере возрастания $|R - R_{eq}|$ устойчивость состояний термодинамической ветви перестает выполняться автоматически. Если в некоторой точке R_c избыток продукции энтропии (20б) может стать отрицательным, то система может резко покинуть термодинамическую ветвь и перейти в новое состояние, которое теперь становится устойчивым.

Переходная величина R_c является *термодинамическим порогом* области появления неустойчивостей. Точная его величина зависит от отклонения от равновесия, т. е. от уровня диссипации. Кроме того, она сильно зависит от конкретной кинетики химических реакций. Это следует сопоставить с поведением, характерным для динамики жидкостей. Уравнения Навье — Стокса удовлетворяют ряду сходных теорем, определяющих ограниченное число безразмерных параметров, которые влияют на свойства устойчивости. В химической кинетике разнообразие нелинейных ситуаций практически бесконечно и свойства устойчивости сильно зависят от кинетики.

Какими свойствами обладают новые состояния, возникающие вслед за неустойчивостью термодинамической ветви? Можно ли связать с этими неустойчивостями появление упорядоченных структур нового типа? Такие неравновесные структуры отличались бы от равновесных (таких, как кристалл) тем, что их сохранение потребовало бы непрерывного обмена энергией и веществом с внешним миром. По этой причине их можно назвать *диссипативными структурами*.

Подробное изучение неравновесных неустойчивостей показало, что такие структуры действительно возможны. Вообще говоря, можно показать, что на новой ветви может возникнуть одна из следующих ситуаций: а) временна́я организация, б) пространственная организация, в) стационарные состояния.

Мы кратко обсудим эти возможности для простого примера, предполагая, что концентрации начальных и конечных продуктов поддерживаются постоянными в пространстве и времени. Более реальный случай негомогенной среды изучается в следующей главе.

Рассмотрим следующую схему реакций:

$$A \rightleftarrows X, \quad B + X \rightleftarrows Y + D, \quad 2X + Y \rightleftarrows 3X, \quad X \rightleftarrows E. \tag{23}$$

Автокаталитическая стадия, включающая тримолекулярную реакцию, удобна для введения нелинейности, которая, как мы видели выше, является необходимым условием появления неустойчивостей. Система открыта для A, B, D, E, которые поддерживаются постоянными во времени и пространстве. Положим для простоты все кинетические константы равными единице. Отклонение состояния системы (23) от равновесия задано тогда отношениями концентраций A/E и B/D. Равновесие соответствует равенству

$$(A/E)_{eq} = (B/D)_{eq} = 1. \tag{24а}$$

Изучение системы сильно упрощается в предельном случае

$$D \to 0, \; E \to 0. \tag{24б}$$

Физически это означает, что продукты D и E удаляются, как только они возникают. Сродство соответствующих реакций стремится при этом к бес-

конечности, т. е. система действует на «бесконечном расстоянии» от равновесия. Кроме того, примем другое упрощение, состоящее в пренебрежении обратными реакциями в оставшихся двух стадиях (23). Схема, таким образом, становится полностью необратимой. Однако можно определить продолжение термодинамической ветви, которое дается просто однородным стационарным решением

$$X_0 = A, \; Y_0 = B/A. \tag{25}$$

Предположим для простоты, что система эволюционирует в единственном пространственном измерении r. Уравнения химической кинетики, соответствующие (23), имеют вид (мы рассматриваем предельный случай идеальной смеси)

$$\begin{aligned} \partial X/\partial t &= A - (B+1)\,X + X^2Y + D_X\,(\partial^2 X/\partial r^2), \\ \partial Y/\partial t &= BX - X^2Y + D_Y\,(\partial^2 Y/\partial r^2); \end{aligned} \tag{26}$$

D_X, D_Y — коэффициенты диффузии X и Y. Одним из важнейших вопросов, касающихся поведения системы уравнений (26) вдали от равновесия, является вопрос об устойчивости термодинамического решения. Для ответа на этот вопрос мы должны исследовать поведение вокруг (25) *любых видов флуктуаций, которые возможны*. Это может быть выполнено как путем точного решения уравнений (26), так и термодинамическими методами, рассмотренными в предыдущей главе, т. е. определяя условия, при которых избыточная продукция энтропии стремится к нулю. Ниже мы опишем кратко результаты, соответствующие двум в значительной степени различающимся типам флуктуаций.

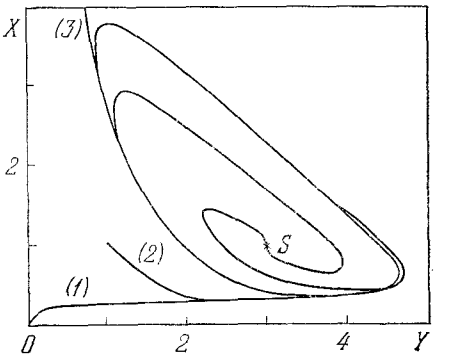

Рис. 3. Приближение к предельному циклу в модели (23) для $A = 1$, $B = 3$ и для различных начальных условий.

а) Предположим прежде всего, что начальная флуктуация практически не зависит от пространственного положения [8]. В этом случае достаточно изучить уравнения (26) после отбрасывания диффузионных членов. Тогда находим, что для

$$B > B_c, \quad B_c = A^2 + 1 \tag{27}$$

состояние (25) неустойчиво. Вслед за неустойчивостью система эволюционирует к незатухающему периодическому режиму, представленному на рис. 3. Видно, что этот режим достигается независимо от начальных условий. Его характеристики, например период или амплитуда колебания, являются, следовательно, внутренними свойствами системы и не зависят от начальных условий: мы имеем здесь поведение, известное в нелинейной математике как предельный цикл [17].

Выше неустойчивости флуктуации ведут себя, следовательно, совершенно иначе, чем около неустойчивости или ниже неустойчивости. В последних случаях флуктуации либо затухают экспоненциально, либо в лучшем случае осциллируют около стационарного состояния, образуя затухающие колебания. Вдали от равновесия и за пределами неустойчивости флуктуации усиливаются. Система покидает стационарное состояние и идет к определенной единственным образом траектории (в нашем

примере) или к дискретному множеству траекторий (в общем случае). Такой тип «эргодического» поведения характерен для химических часов. Можно показать, что траектория, представляющая эти часы, всегда асимптотически устойчива. Следовательно, химические часы характеризуются отчетливо *когерентным поведением*. Несколько более обычное периодическое поведение, наблюдаемое в консервативных системах (колебания маятника малой или конечной амплитуды, колебания Вольтерра — Лотки и т. д. [17]), наоборот, носит типично некогерентный характер: имеется континуум амплитуд и периодов, а соответствующие траектории асимптотически неустойчивы [17, 21]. Консервативные системы могут не проявлять когерентного поведения, характерного для химических часов.

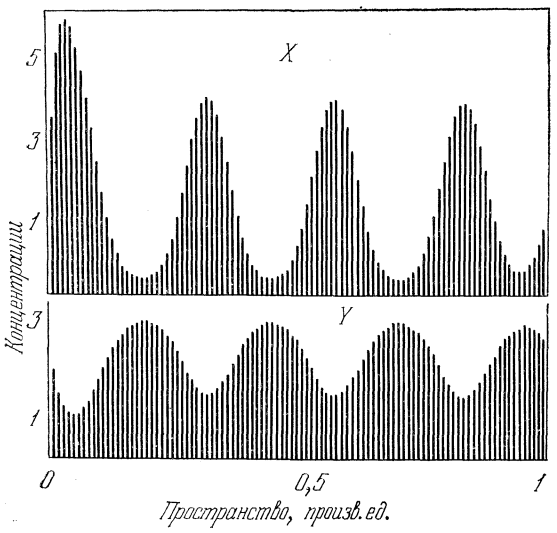

Рис. 4. Стационарное распределение, не постоянное в пространстве, для системы (23), возникающее за пределами неустойчивости, нарушающей симметрию.

Концентрации X и Y на границах поддерживаются равными гомогенным стационарным значениям $X = 2$, $Y = 2{,}62$. Выбраны следующие численные величины различных параметров: $A = 2{,}00$, $B = 5{,}24$, $D_X = 1{,}6 \cdot 10^{-3}$ и $Y = 8 \cdot 10^{-3}$.

б) Допустим теперь, что начальные флуктуации не постоянны в пространстве. Снова оказывается, что стационарное состояние (25) становится неустойчивым в области величин B выше некоторой критической величины B_c. На этот раз B_c зависит и от A, и от коэффициентов диффузии D_X, D_Y. Для B немного выше B_c флуктуации с длиной волны около критической величины λ_c, зависящей от A, D_X, D_Y, усиливаются, и система покидает состояние (25). Затем она стабилизируется в новом стационарном состоянии, которое теперь зависит от пространственных координат [22]. Рис. 4 представляет пространственное распределение X и Y в этом состоянии. Длина волны пространственной периодичности приблизительно определяется λ_c — длиной волны флуктуации, наиболее быстро растущей после перехода.

Мы получаем пространственную структуру, возникающую вслед за неустойчивостью, которая изменяет свойства симметрии системы, так как последняя становится спонтанно неоднородной (неустойчивость, *нарушающая симметрию*). Свойства этой структуры заметно отличаются от классического поведения равновесных структур. В частности, ее образование требует существования термодинамического порога, соответствующего минимальному уровню диссипации: диссипативная структура является гигантской флуктуацией, стабилизированной потоком энергии и вещества из внешнего мира. Легко проверить, что конфигурация, представленная на рис. 4, имеет энтропию меньшую, чем постоянная стационарная энтропия. Это уменьшение энтропии обусловлено появлением пространственного порядка. Мы имеем здесь пример «порядка через флуктуации».

Дальнейшие выводы о значении диссипативных структур сделаны в следующей главе. Основным итогом данной главы является то, что система, описанная схемой (23), приводит к единственному неизменному стационарному состоянию. Можно построить нелинейные химические модели,

которые под влиянием неравновесных ограничений могут приобрести несколько стационарных состояний и осуществить переходы между этими состояниями. Подробное исследование нескольких моделей можно найти в книге Гландсдорфа и Пригожина [8].

IV. ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ В НЕОДНОРОДНОЙ СРЕДЕ

1. Анализ устойчивости. Обсудим теперь следствия неустойчивостей в более общем случае при менее жестких условиях постоянства начального и конечного распределений продуктов. Конечно, этот случай соответствует более реальной ситуации. На большинство систем, реализуемых в лабораторных экспериментах или действующих в физиологических условиях, влияет поток энергии или вещества, возникающий при непостоянстве граничных условий. Кроме того, в этой главе мы увидим, что непостоянство распределения исходных и конечных продуктов приводит к существенно новым особенностям и новым типам решений кинетических уравнений. Проиллюстрируем снова различные типы поведения на простом примере, введенном в предыдущей главе (уравнение (23)). Кинетические уравнения, описывающие эволюцию X и Y во времени, имеют по-прежнему вид (26). Однако на этот раз концентрации продуктов А и В, фигурирующие в качестве параметров, зависят от r. Мы видим, что продукт В связан с X в виде произведения BX, а продукт А входит аддитивно. Чтобы избежать усложнения, возникающего вследствие связи В — X, предположим, что B поддерживается еще постоянным, и только A может иметь непостоянное распределение. В соответствии со схемой (23) эволюция A будет задана уравнением

$$\partial A\,(r,\ t)/\partial t = -A\,(r,\ t) + D_{\mathrm{A}}\,(\partial^2 A\,(r,\ t)/\partial r^2). \qquad (28)$$

Простота уравнений (26) и (28) состоит, таким образом, в том, что A удовлетворяет условиям замкнутого уравнения, решение которого полностью определяет $A\,(r,\ t)$. При этом систему (26) следует решать только относительно X и Y, учитывая, что A является заданной функцией r.

Решение уравнений (26) и (28) будет удовлетворять следующим граничным условиям:

$$A\,(0) = A\,(l) = \overline{A},\ X\,(0) = X\,(l) = \overline{X},\ Y\,(0) = Y\,(l) = \overline{Y}\ \ (0 \leqslant r \leqslant l).$$

Изучим сначала стационарное решение уравнений (26) и (28), переходя к состоянию (25) в пределе $D_{\mathrm{A}} \to \infty$, который соответствует постоянному распределению A. Это обобщенное «термодинамическое решение» соответствует теперь непостоянной конфигурации и не может быть найдено точно. Поэтому возникла необходимость применения численных вычислений и использования техники вариации локального потенциала [23]. Результат показан на рис. 5 и 6. Заметим, что форма X и Y еще очень хорошо аппроксимируется уравнением (25) (с учетом того, что A теперь зависит от r) и лишь немного модифицирована диффузией.

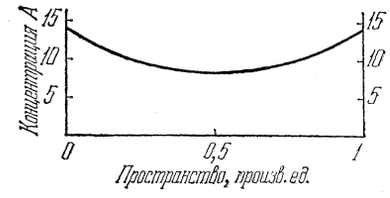

Рис. 5. Стационарный профиль A для $\overline{A} = 14{,}0$ и $D_{\mathrm{A}} = 197 \cdot 10^{-3}$.

Следующим этапом является исследование устойчивости профилей, изображенных на рис. 6 *). Проблема снова не может быть решена точно

*) Уравнение (28) определяет единственный стационарный профиль для $A\,(r)$ (см. рис. 5), который всегда устойчив.

вследствие зависимости коэффициентов уравнения (26) от пространственной координаты. Однако еще можно применить ту же самую вариационную технику [24]. В результате получаем *неравновесную фазовую диаграмму*, изображенную на рис. 7. Для простоты параметры A, D_A и D_X приняты постоянными. Мы видим, что на рис. 7 можно выделить три области:

а) Область устойчивости I. Флуктуации около стационарных состояний, принадлежащих к этой области, затухают во времени.

б) Область неустойчивости II, где стационарные состояния неустойчивы. В этой области флуктуации монотонно возрастают.

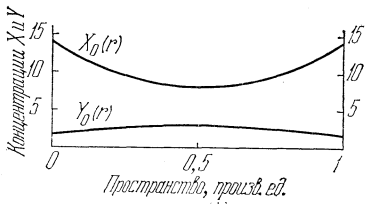

Рис. 6. Стационарное решение уравнений (26), сводящееся к «термодинамическому» решению (25) при постоянном распределении A.

Выбраны следующие численные значения: $D_X = 1{,}05\cdot10^{-3}$, $D_Y = 5{,}25\cdot10^{-3}$, $B = 26{,}0$, $\overline{X} = 14{,}0$ и $\overline{Y} = 1{,}86$.

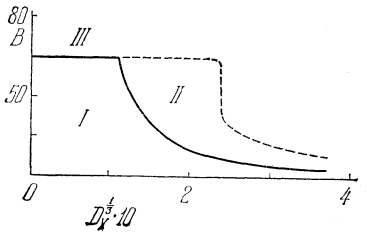

Рис. 7. Диаграмма устойчивости на плоскости $B - D_Y$ при $\overline{A} = 14{,}0$, $D_A = 197\cdot10^{-3}$ и $D_X = 1{,}05\cdot10^{-3}$.

в) Вторая область неустойчивости III, где флуктуации усиливаются и в то же время протерпевают колебания.

Опишем теперь более подробно поведение системы вслед за неустойчивостью для стационарных состояний, принадлежащих к областям II и III.

2. Локализованные стационарные диссипативные структуры [24]. Обозначим

$$A = A_0(r) + \alpha(r, t), \quad X = X_0(r) + x(r, t), \quad Y = Y_0(r) + y(r, t), \tag{29}$$

где A_0, X_0, Y_0 — стационарные решения, представленные на рис. 5 и 6. Мы выбрали

$$D_A = 197\cdot10^3, \quad \overline{A} = 14{,}0, \quad D_X = 1{,}05\cdot10^{-3},$$
$$D_Y = 5{,}25\cdot10^{-3}, \quad \overline{X} = \overline{A} = 14{,}0, \quad \overline{Y} = B/\overline{A} = 1{,}86.$$

Мы понимаем, что вследствие флуктуации стационарное состояние возмущается и мы следим за эволюцией этого возмущения во времени методом Рунге — Кутта, в соответствии с уравнением (29). Численный анализ, выполненный на машине CDC-6400 Брюссельского университета, показывает, что для $B \leqslant 22{,}0$ возмущения прекращаются и восстанавливается начальное состояние. Наоборот, для B, равного, например, 26,0, возмущения усиливаются и начальное состояние, которое принадлежит теперь области II на рис. 7, является неустойчивым *).

*) Уравнения (26) были проинтегрированы численно при стационарном значении A (см. рис. 5). Это оправдано тем, что A_0 является всегда устойчивой конфигурацией, и тем, что при $D_A \gg D_X$, D_Y концентрационный профиль A очень быстро релаксирует к A_0.

Численный анализ показывает, что система достигает нового стационарного состояния. Последнее представлено на рис. 8. Для удобства пространство $0 \leqslant r \leqslant l = 1$ было разделено на 78 равных интервалов, обозначенных точками 1—79. Как и в гл. III, мы снова наблюдаем, что система достигла упорядоченного состояния, соответствующего пространственной организации компонент X и Y, которая поддерживается потоком вещества через границы. В этом отношении данное состояние является *диссипативной структурой* типа, подобного изображенному на рис. 4.

Однако новым и очень важным свойством, появляющимся на рис. 8, которое отсутствовало в прежних исследованиях, является то, что диссипативная структура *локализована* в пространстве. Она выглядит так, как будто в зависимости от величин параметров B, D_X и D_Y система определяет свои собственные «естественные» границы, отличные от границ, соответствующих точкам 0 и $l = 1$. Именно в этой характеристической области система создает четкую коротковолновую структуру. Этот интересный эффект локализации, обусловленный, конечно, непостоянством распределения A в системе, становится менее резко выраженным при возрастании B и возрастании D_Y относительно D_X. Например, он исчезает для $B \gtrsim 50$. Зависимость от B легко понять на основе анализа устойчивости гомогенного стационарного решения [22], который показывает, что система становится неустойчивой для B, существенно превышающих A. Если теперь B превышает критическую гомогенную величину, соответствующую наибольшему A в системе (т. е. величину A на границах, равную $\bar{A}$), то неустойчивость, и соответственно появляющаяся диссипативная структура, будет распространяться по всей системе. Зависимость от D_Y также обусловлена тем, что для D_Y, близких к D_X, система уже не в состоянии поддерживать стационарную диссипативную структуру. Поэтому при уменьшении D_Y область диссипативной структуры сохраняется при $D_Y \to D_X$.

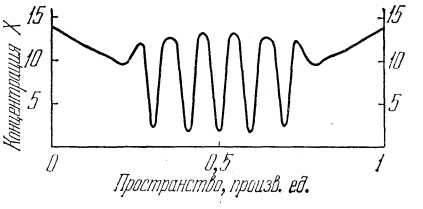

Рис. 8. Локализованная стационарная диссипативная структура, возникающая за точкой неустойчивости на профиле, изображенном на рис. 6. Численные значения различных параметров те же, что и на рис. 6.

Очень интересен вопрос об устойчивости и единственности диссипативных структур, представленных на рис. 8. В гомогенном случае $D_A \to \infty$ было показано [22], что для дискретной системы из двух ящиков, проницаемых для веществ X и Y, после неустойчивости возникают два симметричных стационарных состояния, очень устойчивых к возмущениям, меньшим, чем среднее расстояние между ними. При разделении на 78 интервалов, представленном на рис. 8, и в более общем случае, при переходе к непрерывной системе, ситуация сложнее. Предварительные исследования показали [24], что система допускает несколько форм диссипативных структур, зависящих от типа начальной флуктуации и устойчивых лишь относительно определенных классов возмущений *).

Таким образом, мы начинаем понимать в количественной форме роль статистического элемента в описании системы, подобной рассматриваемой в этой главе. Кроме «каузальных законов», определяемых уравнениями (26),

*) Это свойство отсутствия единственности является прямым следствием нелинейности системы.

мы должны знать, например, положение, в котором система легче возмущается случайной флуктуацией. Вероятность этого события будет определять последующую эволюцию, отбирая одно из многих решений, a priori возможных для системы. Этот выбор, проявляющийся в качестве упрощенного типа «информации», представляет *исторический элемент*, который следует добавить к системе, чтобы вместе с каузальными законами определить ее дальнейшую эволюцию. Возвращаясь к обсуждению пп. 2—4 введения, мы приходим к начальному параллелизму между образованием диссипативной структуры и появлением определенных свойств на ранних стадиях биогенеза с последующей эволюцией к высшим формам. Аналогия стала бы более близкой, если бы обсуждаемая нами модель давала несколько критических точек неустойчивых переходов. Мы бы получили тогда иерархию диссипативных структур, каждая из которых обогащалась бы информацией, содержащейся в предыдущих структурах, посредством «запоминания» начальных флуктуаций, которые привели к их созданию. Мы вернемся к этому вопросу в гл. VI.

3. Концентрационные волны[24]. Перейдем теперь к неустойчивой области *III* на рис. 7 и, более определенно, к области

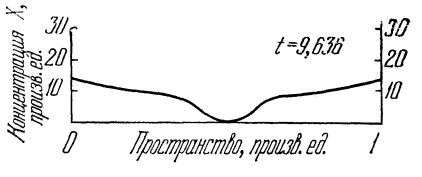

Рис. 9. Пространственное распределение X на определенной стадии его периодической эволюции.
Образуется и расширяется провал. Выбраны следующие численные значения параметров: $D_X = 1{,}05 \cdot 10^{-3}$, $D_Y = 0{,}66 \cdot 10^{-3}$, $B = 77{,}0$, $\overline{X} = 14{,}0$, $\overline{Y} = 1{,}86$.

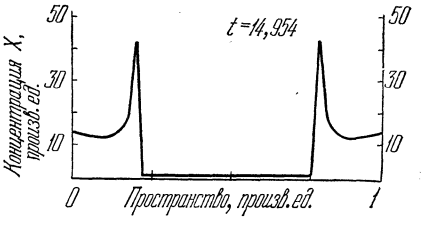

Рис. 10. Пространственное распределение X в части периода, соответствующего медленному образованию пиков X в точках 9 и 31.

больших B и D_Y, близких к D_X. Для определенности мы будем поддерживать величины $\overline{A}$, $\overline{X}$, $\overline{Y}$, D_A, D_X такими же, что и раньше, и положим

$$B = 77{,}0, \quad D_Y = 0{,}66 \cdot 10^{-3}. \tag{30}$$

Проблема состоит снова в изучении эволюции во времени возмущений $x(r, t)$ и $y(r, t)$ около стационарных профилей X и Y. Для численных величин (30) профили подобны по форме изображенным на рис. 5, и здесь не воспроизводятся. Пространство $0 \leqslant r \leqslant l \leqslant 1$ теперь делится на 39 интервалов точками 1—40. Численные расчеты снова производились на машине CDC-6400 Брюссельского университета. Первым результатом является установление неустойчивости стационарного состояния, так что система теперь достигает асимптотически диссипативной структуры, зависимой от времени и пространства. Этот режим быстро стабилизируется в периодическом во времени состоянии.

Рис. 9—12 показывают распределение X в пространстве для определенных характеристических стадий эволюции во времени. Представим себе, что при $t = t_0$ мы начинаем с профиля приблизительно такого же типа, как и на рис. 6. Затем около средней точки образуется и увеличивается провал (см. рис. 9). Через интервал времени $\Delta t \approx 1{,}47$ расширение провала прекращается в двух точках (точки 9 и 31, для численных вели-

чин, заданных уравнением (30)). В этих точках X начинает медленно расти в течение интервала $\Delta t \approx 4{,}10$ (см. рис. 10). Как только X достигает максимальной величины, начинается новая стадия движения, направленного на этот раз к средней точке. Эта часть движения чрезвычайно быстрая; она длится только $\Delta t \approx 0{,}33$ (см. рис. 11). Наконец (см. рис. 12) два фронта ямы «сталкиваются» и X медленно уменьшается до начального профиля. Длительность этой фазы составляет $\Delta t \approx 2{,}50$. После этого все явление повторяется и система проходит через те же самые стадии.

Картина, представленная на рис. 9—12, означает, что система

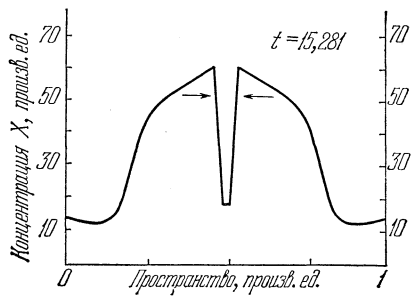

Рис. 11. Пространственное распределение X во время быстрого продвижения волновых фронтов к средней точке.

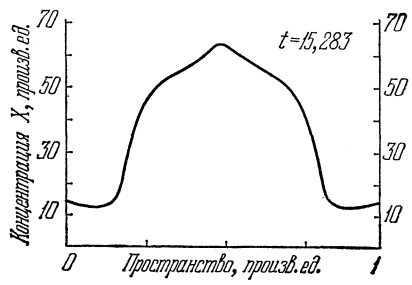

Рис. 12. Пространственное распределение X во время медленного общего уменьшения концентрации до начального профиля.

допускает *волнообразное решение*. Это подтверждается также наблюдением в области между двумя пиками, представленными на рис. 10, локально дискретных или релаксационных колебаний в системе [25]. На рис. 13 представлена форма этих колебаний для средней точки 20. Колебания распространяются немного за область, ограниченную точками пиков, но имеют здесь форму плавных периодических движений. Главный вывод, однако, состоит в том, что эти локальные колебания *не* организуются для образования стоячей волны. Наоборот, на некотором этапе общего движения существуют две стадии, соответствующие *продвижению волновых фронтов* или друг от друга (рис. 9), или друг к другу (рис. 11). Скорость продвижения этих фронтов зависит не только от параметров, но и от локальной концентрации X. Например, в точке пика 9 (см. рис. 10), где продвижение только начинается, величина концентрации в максимуме, т. е. на волновом фронте, равна $X_9 = 43{,}0$, а скорость продвижения $c_9 = 0{,}66$. В точке 11 $X_{11} = 58{,}0$ и $c_{11} = 0{,}90$, а в точке 16 $X_{16} = 62{,}5$ и $c_{16} = 0{,}94$. Мы видим, что скорость продвижения возрастает с ростом концентрации и быстро достигает величины насыщения. Это свойство является результатом *нелинейного характера волны*, обусловленного нелинейностью химических кинетических уравнений (26). Для тех же величин параметров скорость распространения X в результате простой диффузии была бы равна

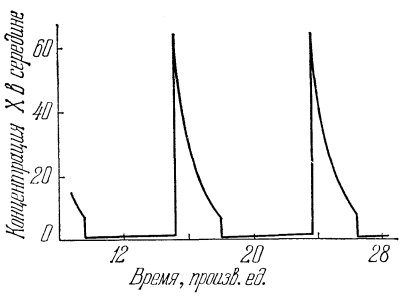

Рис. 13. Изменение во времени концентрации X в средней точке (точка 20).

$$c_{\mathrm{dif}} \approx D_X/\Delta r = 1{,}05 \cdot 10^{-3}/(1/39),$$

или

$$c_{\mathrm{dif}} \approx 0{,}04.$$

Мы видим, что волнообразное продвижение X быстрее по крайней мере на порядок, чем чисто диффузионное. Кроме того, диффузия всегда была бы направлена к области низкой концентрации. Для продвижения вдоль волнового фронта ситуация может быть противоположной. Пример показан на рис. 9.

Кроме того, анализ показывает, что распространение волны проходит через стадии медленной эволюции концентрации, которые, по-видимому, лимитируются диффузией. Однако и на этих стадиях система совершает локально релаксационные колебания.

Суммируем еще несколько характеристических свойств этих концентрационных волн:

1. В ходе быстрого подъема X вблизи середины (см. рис. 11 и 13) общая концентрация $X + Y$ остается практически постоянной, т. е. система удовлетворяет условию сохранения. Смысл этого условия был проанализирован Лавендой и соавторами [25].

2. Для заданных величин параметров положения r_1 и r_2 двух пиков X (см. рис. 10) определяются автоматически. Система снова, как и в предыдущем разделе, имеет *естественную границу*, отделяющую область диссипативной структуры ($r_1 \leqslant r \leqslant r_2$) от области, где превалирует непрерывность термодинамического поведения, близкого к равновесию (r, близкие к границам 0 и 1). Для заданных $\overline{A}$, D_X положение точек r_1 и r_2 сильно зависит от отношения D_Y/D_X. Для $D_Y/D_X = 1$ r_1 и r_2 совпадают с точками, которые находятся на границе устойчивости по отношению к образованию предельного цикла, в соответствии с критерием устойчивости однородного стационарного решения (см. уравнение (27)). Для $D_Y/D_X \neq 1$ точки раздвигаются и волна становится все более и более делокализованной по мере уменьшения D_Y.

3. Период колебания в различных точках диссипативной структуры удлиняется при $D_Y/D_X \to 1$.

Между различными точками, по-видимому, также существует синхронизация, приводящая к единственному общему периоду колебаний. С другой стороны, имеется довольно резко выраженное различие фаз от точки к точке. Например, для численных величин, заданных уравнением (30), для точек 9 и 20 задержка между образованием двух максимумов составляет приблизительно $\Delta t \approx 0{,}33$,или 13°. Для тех же значений численных величин общий период волны равен 8,4. Зависимость разности фаз от локальной величины концентрации нелинейна. Следует подчеркнуть, что существование разности фаз, по-видимому, вызвано диффузией, а не различием в периодах колебаний индивидуальных точек. Действительно, как мы видели раньше, индивидуальные периоды синхронизируются в один общий период, характерный для волны.

То, что система химических кинетических уравнений типа (26), являющаяся параболической системой, может дать волнообразные решения, обусловлено некоторыми очень интересными аналитическими свойствами этих уравнений. Детальное аналитическое изучение, встречающееся обычно с некоторыми трудностями, проводится в настоящее время Нарасимхой, Николисом и Гершковиц-Кауфман [26]. Мы заметим здесь лишь, что предварительное изучение свидетельствует о том, что в фазах распространения (см. рис. 9 и 11) система уравнений (26) ведет себя как гиперболическая система. С другой стороны, в ходе фазы формирования (см. рис. 10) и фазы медленного движения, представленного на рис. 12, движение практически определяется локальным поведением предельного

цикла и диффузией, действие которой сводится к модификации амплитуды колебаний и созданию разности фаз между различными точками.

В заключение настоящего обсуждения локализованных диссипативных структур мы подчеркнем еще раз поразительное различие в функциях, осуществляемых системой в этих состояниях и в состояниях на термодинамической ветви. Во-первых, следует ожидать, что локализация является вероятным механизмом стабилизации диссипативной структуры по отношению к внезапным изменениям химического окружения. С другой стороны, характеристическим свойством локализованных структур является производство больших количеств отдельного вещества в течение короткого периода времени (см. рис. 13) и в ограниченной области пространства (см. рис. 8 и 11). Наличие порогов и четкая локализация в пространстве и времени являются очень эффективным путем осуществления регуляторных функций. Наконец, концентрационные волны являются вероятным механизмом *распространения и передачи информации* в форме химических сигналов, и стационарные локализованные структуры могут быть полезными, как мы видели, для *хранения* информации. Биологическое значение таких функций будет обсуждаться в гл. V — VI.

V. ДРУГИЕ ПРИМЕРЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВО СУЩЕСТВОВАНИЯ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР

1. Теоретические модели и колебания в органических реакциях. Один из первых примеров неустойчивости в диссипативных системах рассмотрен Тьюрингом [27], которому также удалось приближенно исследовать последовательную эволюцию к состоянию, зависящему от положения в пространстве. Развитие необратимой термодинамики и примеры, рассмотренные в гл. III — IV, показывают, что появление упорядоченных структур вслед за неустойчивыми представляет собой значительно более общее явление, чем первоначально предполагал Тьюринг, который интересовался специальными формами морфогенетических путей в ходе эмбрионального развития.

Экспериментальное доказательство существования колебаний в процессах клеточного регулирования стимулировало многих авторов к исследованию моделей, которые могут привести к поведению, характеризующемуся предельным циклом. Эти модели в основном инспирированы моделью Жакоба — Моно индукции или репрессии [28] и обычно делятся на два основных класса. В первом классе, изученном Гриффитом [29], рассматривается процесс репрессии с участием белка E, кодируемого тРНК, и метаболита P, образующегося при каталитическом регулировании белка и действующего как репрессор.

Применяя линейный анализ устойчивости и качественную теорию, основанную на критерии Бендиксона (см. [17]), Гриффит нашел строгое доказательство образования предельного цикла, если параметры удовлетворяют определенным условиям. Второй класс моделей химического контроля рассмотрен Уолтером [30]. Обозначим через S_i множество метаболитов. Схема имеет вид

$$dS/dt = \{b_0/[1 + \alpha\,(S_{n+1})^\rho]\} - b_1S_1,$$
$$dS_i/dt = b_{i-1}S_{i-1} - b_iS_i \quad (i = 2, \ldots, n + 1)$$

Уолтер показал, что для достаточно больших n и ρ (по крайней мере при $n \geqslant 2$, $\rho > 2$) возможен предельный цикл. Другие примеры предельных циклов в каталитических реакциях с отрицательной обратной связью рассмотрены Сельковым [31], Спанглером и Снеллом [32], Моралесом и МакКеем [33].

Как мы видели в гл. III — IV, если нелинейная химическая система, действующая вдали от равновесия, становится неустойчивой по отношению к флуктуациям определенного типа (приводящим, например, к образованию предельного цикла), то вполне вероятно, что для других граничных условий возникнут другие типы неустойчивостей (приводящие, например, к пространственно упорядоченному состоянию). Мы можем поэтому ожидать, что большинство рассмотренных выше моделей даст примеры неустойчивостей, нарушающих симметрию. Это было проверено точно [34] для моделей Селькова [31].

Имеется также ряд примеров неустойчивостей, приводящих к переходам между множественными стационарными состояниями. Подробности изложены в гл. XVI книги Гландсдорфа и Пригожина [8].

Обратимся теперь к экспериментальным аспектам диссипативных структур. В настоящее время имеются два источника экспериментального доказательства образования диссипативных структур: органические и биохимические реакции.

Наиболее известным примером органической реакции является реакция катализа ионами церия окисления аналогов малоновой кислоты броматами [35]. Когда реакция протекает в непрерывно перемешиваемой среде, наблюдаются длительные колебания концентраций промежуточных веществ, существующие при определенных значениях величины начальной концентрации продукта и температуры. Стабильность и идеальная воспроизводимость результатов, без сомнения, говорят о существовании колебаний типа предельного цикла, т. е. о том, что колебания действительно начинаются после диссипативной неустойчивости. При небольшом изменении концентрации наблюдалась эволюция к пространственно-организованному состоянию [36, 37]. На рис. 14 и 15 соответственно показаны промежуточные стадии эволюции и стабилизации системы в конечном стационарном состоянии. Темные линии соответствуют избытку Ce^{3+}, светлые — избытку Ce^{4+} *). Особый интерес представляет тот факт, что пространственно-упорядоченная структура (см. рис. 15) возникает только после того, как термодинамическая ветвь становится нестабильной по отношению к колебаниям (две первые стадии, показанные на рис. 14), которые в свою очередь становятся нестабильными по отношению к диффузии (последние стадии, показанные на рис. 14).

Эксперименты, описанные Гершковиц-Кауфман [37] и Жаботинским [35], были выполнены в замкнутой системе. В результате этого структура сохраняется в течение ограниченного времени (порядка часов) **). Однако четкость структуры, воспроизводимость результатов и быстрое по сравнению с временем жизни появление или исчезновение полос, показанных на рис. 15, предполагает, что этот эффект действительно свидетельствует о появлении диссипативной структуры после нарушающей симметрию неустойчивости. Мы получили конкретное экспериментальное доказательство того, что когерентное поведение полностью совместимо с законами как термодинамики, так и химической кинетики. Свойства системы в этом состоянии настолько отличаются от свойств в начальном гомогенном растворе, что можно подумать, что конфигурация, показанная на рис. 15, является *новым состоянием вещества*.

Если обычное разделение фаз или неполное смешивание является макроскопическим подтверждением больцмановского принципа порядка,

*) В эксперименте Гершковиц-Кауфман [37] был использован редокс-индикатор (ферроин). Поэтому наблюдались только локальные концентрации Ce^{3+} и Ce^{4+} соответственно красного и голубого цвета.

**) Недавно Вавилин, Жаботинский и Заикин [38] сообщили об эксперименте, выполненном в открытой системе.

то частичное разделение фаз в реакции Жаботинского соответствует макроскопическому усилению флуктуаций. Этот пример наиболее ярким образом иллюстрирует принцип «порядок из флуктуаций».

Наконец, если та же реакция протекает в тонком слое неперемешиваемого раствора, то наблюдается распространение волновых факторов из различных центров [39]. В каждой точке пространства система претерпевает релаксационные колебания, характеризующиеся короткой, окислительной, и более длительной, восстановительной, фазами. В течение длительного времени волны, исходящие из различных центров, «сталкиваются» и взаимно аннигилируют.

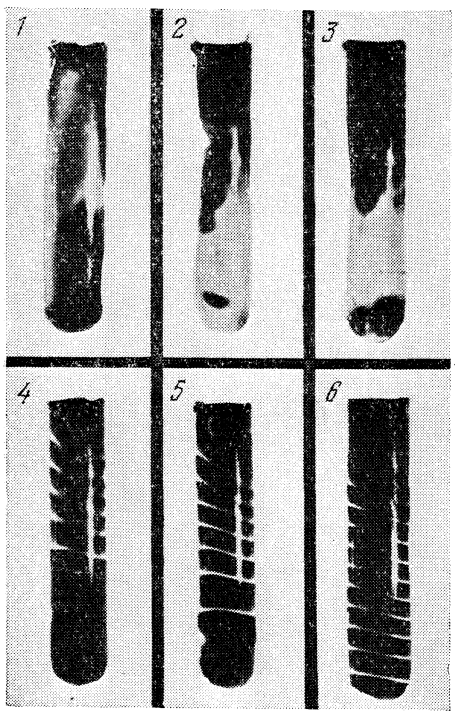

Рис. 14. Различные стадии образования диссипативной структуры, показанной на рис. 15.

Первая стадия: колебание во времени. Вторая стадия: появление небольшой неоднородности. Последние четыре стадии: появление и распространение пространственных неоднородностей в форме горизонтальных полос. Колебания во времени сохраняются.

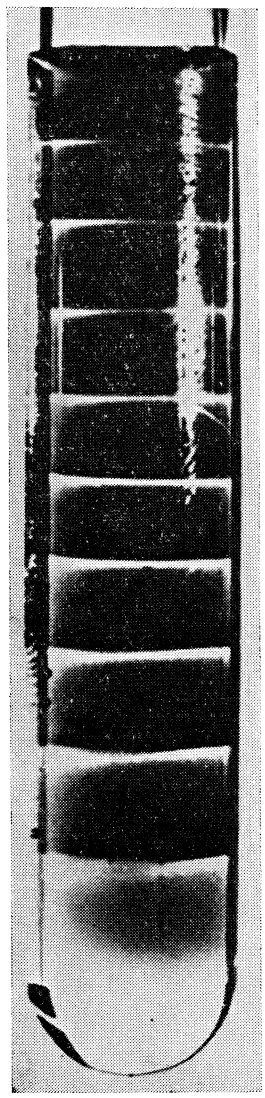

Рис. 15. Пространственная диссипативная структура для реакции Жаботинского: ионы Ce^{3+} и Ce^{4+} собираются в разных горизонтальных полосах (темные линии соответствуют избытку концентрации Ce^{3+}).

Когда волна из высокочастотного центра достигает низкочастотного центра, все явление в конечном счете синхронизируется при наиболее высокой частоте. Качественно эти наблюдения очень похожи на картину, представленную на рис. 9—13, и на синхронизацию различных центров

колебаний единственным общим периодом, показанную на модели в гл. IV.

Интересно заметить, что одна и та же система может привести к нескольким типам диссипативных структур при малых изменениях граничных условий. Вместе с результатами гл. III — IV это означает, что системы, обнаруживающие поведение типа предельного цикла, вероятно, проявляются также (при различных экспериментальных условиях) в пространственно-упорядоченных состояниях. Это — важный момент, поскольку, как мы сейчас увидим, экспериментальное доказательство неустойчивостей в биохимических реакциях практически ограничено наблюдением незатухающих колебаний. Мы будем обсуждать отдельно доказательства, относящиеся к трем типам диссипативных структур, рассмотренных в предыдущих главах.

2. Колебания в ферментативных реакциях. Экспериментально незатухающие колебания наблюдались и были установлены, несомненным образом, в гликолизе. Большинство экспериментов было выполнено Гессом [40], Бетцом и Чансом [41]. Теоретическое исследование приписывает эти колебания ферменту фосфофруктокиназе, являющейся аллостерическим ферментом, который может активироваться продуктами АДФ и ФДФ и ингибироваться субстратом АТФ. Сельков [31] и Хиггинс [42] разработали модели для интерпретации наблюдаемых колебаний. В частности, Селькову удалось показать, что экспериментальные данные могут быть объяснены на основе механизма, включающего неустойчивую переходную точку и последующий предельный цикл. В его модели аллостерический характер фосфофруктокиназы учитывается феноменологическим параметром γ, описывающим стехиометрию ее активации продуктом АДФ ($\gamma > 1$). Недавно Гольдбетер и Лефевер [43] построили модель, точно учитывающую аллостерические эффекты и свободную от феноменологических факторов. Совпадение предсказаний с экспериментальными данными снова очень хорошее.

Замечено, что колебания происходят также в синтезе ферментов на клеточном уровне. Теоретическое исследование относит эти эффекты к механизмам индукции и репрессии типа Жакоба — Моно [28,29]. Мы не рассматриваем здесь этот вопрос, поскольку экспериментальных доказательств здесь много меньше, чем для ферментативных реакций.

3. Неустойчивости, нарушающие симметрию, и концентрационные волны. Внутренняя связь предельного цикла с образованием пространственной структуры, которая неоднократно была подчеркнута в этой главе, подтверждает то, что системы, описанные в п. 2, могли бы также создать пространственно-организованные состояния. Это положение было позднее развито Пригожиным и соавторами [34]. В частности, было показано, что для величин параметров в физиологической области модель гликолиза Селькова предсказывает переход, нарушающий симметрию. Экспериментальное подтверждение этого предсказания, однако, отсутствует.

Появление пространственного порядка и передача информации в системе, до этого однородной, является также центральной проблемой эмбриогенеза и вообще всех проблем, касающихся клеточной дифференциации.

Локализованные диссипативные структуры типа изученных в гл. IV, могут служить основой количественного изучения таких процессов передачи информации. Более того, существование химических волн подтверждает концепцию «организующих волн», недавно постулированную в литературе [44, 45]. Основным свойством этих волн является то, что концен-

трация характеристического морфогена периодична и фаза колебания контролируется механизмом волнообразного распространения. В гл. IV мы показали, что все эти свойства могут возникнуть в определенных классах нелинейных химических реакций вслед за появлением неустойчивости *).

Вопрос об образовании пространственного порядка на *клеточном и макромолекулярном уровне* является одним из самых глубоких и еще практически открытых вопросов биологии. Интуитивно трудно избавиться от ощущения, что пространственные диссипативные структуры имели существенное значение на начальных биогенетических стадиях, а следовательно, и при образовании самих макромолекулярных и клеточных структур. В частности, возможность создания (в ограниченной области пространства) концентраций ключевых веществ, по порядку величины бóльших, чем в гомогенном пребиотическом растворе, может иметь важное значение в процессе эволюции. Если эти вещества собраны вместе, вероятность определенных важных реакций возрастает, и система начинает эволюционировать к биологически существенным конфигурациям **).

Вопрос в целом требует дальнейшего изучения. Дополнительные замечания делаются также в следующей главе.

4. Множественные стационарные состояния. Проблема множественных стационарных состояний имеет важное значение во всех явлениях, включающих переходы типа «все или ничего». Например, при соответствующих критических величинах параметров система может внезапно переходить из одного стационарного состояния в другое, имеющее, строго говоря, ту же самую симметрию, но отличающееся от первого по уровню концентрации определенных характеристических веществ.

В биологии существуют по крайней мере два типа эффектов «все или ничего»: процесс дифференциации в высших организмах и функционирование возбудимых мембран.

а) *Проблема дифференциации.* Моно и Жакоб [28] предложили ряд моделей, описывающих дифференциацию. Одна из этих моделей была проанализирована Чернавским, Григоровым и Поляковой [48] и Баблоянцем и Николисом [49]. Они нашли, что действительно существуют критические области, в которых система может переключаться в такой режим, в котором предпочтительно производится данный тип вещества. Другой тип модели, также предложенный Моно и Жакобом, совершенно не зависит от метаболической активности ферментов и описывает систему, переключающуюся из «неактивного» состояния во второе, «активное», при контакте со специфическим индикатором.

б) *Возбудимые мембраны.* Строго говоря, биологическая возбудимая мембрана типа мембраны нервной клетки может существовать в двух неизменных состояниях: в одном, поляризованном (связанном с сохранением различных ионных зарядов на двух сторонах), и в другом, деполяризованном, возникающим из первого после прохождения импульса или после изменения проницаемости. Блюменталь, Шанжё и Лефевер [50] недавно показали, что такая деполяризация может быть количественно интерпретирована как переход, возникающий за точкой неустойчивости поляризованного состояния, лежащего вне термодинамической ветви.

---

*) Анализ морфогенетических процессов в терминах устойчивости уравнений эволюции был выполнен также Томом [46]. Кроме того, Келлеру и Сегелю [47] удалось проанализировать первые стадии агрегации миксомицета в терминах устойчивости уравнений эволюции химических веществ, определяющих агрегацию.

**) Мы благодарны за это замечание профессору М. Эйгену.

Эта неустойчивость обусловлена различием ионных концентраций, играющих здесь роль ограничений, которые удерживают систему вдали от равновесного состояния. С другой стороны, экспериментальные наблюдения показывают, что переход происходит действительно в форме «все или ничего» как для биологической, так и для искусственной мембран.

VI. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗВИТИЕ

Характеристическим свойством химических неустойчивостей является зависимость их появления от минимального уровня диссипации и от специфических нелинейных типов кинетики. Образующаяся впоследствии диссипативная структура действительно является *новым состоянием вещества*, которое индуцируется потоком свободной энергии в неравновесных условиях. В этом новом состоянии мы имеем новую физическую химию на *супермолекулярном уровне*, в то время как законы, относящиеся к молекулярному уровню, остаются неизменными и выражаются через квантовомеханические или классические уравнения движения.

Как мы видели в предыдущей главе, вполне вероятно, что на пребиологической стадии появление диссипативных структур могло привести систему к условиям, далеким от равновесия, и к сохранению этих условий, что необходимо для возникновения определенных ключевых реакций, обеспечивающих дальнейшую эволюцию. Кроме того, мы показали, что предсказания, основанные на концепции диссипативных структур, позволяют интерпретировать ряд биологических функций на клеточном уровне, наблюдаемых в реальных живых системах (например, гликолитические колебания, возбуждение мембраны и т. д.).

На более общем уровне мы можем показать, что идеи, развитые в настоящем обзоре, дают ответ на некоторые философские вопросы, поставленные во введении. Возникновение порядка, роль вероятностых и каузальных событий, зависимость структуры от предыстории, иерархия структур — все это, по-видимому, вытекает из неравновесной термодинамики, примененной к определенным типам нелинейных систем, далеких от равновесия. Нет никакой необходимости пользоваться концепциями, отличными от законов химической кинетики и теории флуктуаций.

Рассматривая теперь перспективы, мы чувствуем, что теория диссипативных структур должна развиваться по крайней мере в трех основных направлениях. В первую очередь требует дальнейшего развития проблема флуктуаций в химических структурах и в самом химическом механизме. Особый интерес представляет поведение флуктуаций вблизи неустойчивых переходов. В большой степени это требует определять механизм, в соответствии с которым система покидает неустойчивое состояние и эволюционирует к диссипативной структуре. Некоторые предварительные результаты в этом направлении были недавно получены авторами [51].

Проблема устойчивости и флуктуаций тесно связана с проблемой эволюции в биологии. Вообще говоря, для обсуждения эволюции необходимо провести синтез идей, рассмотренных в предыдущих главах, применительно к широким классам систем и включая возможность последовательности неустойчивостей. Более определенно, мы должны разделить общий вопрос на две части, соответствующие наиболее примитивной и наиболее продвинутой стадиям пребиотической эволюции:

а) Образование относительно больших полимеров с определенной биологической функцией, которую не могут выполнять составляющие полимер мономеры. Очевидным примером является проблема полимеризации, приводящей к макромолекулам, способным служить матрицами для самовоспроизведения и для синтеза других макромолекул.

б) Если предположить, что имеется популяция макромолекулярных видов, включающая необходимый аппарат для синтеза на матрицах, то в каком направлении пойдет последующая эволюция?

Оба аспекта недавно привлекли внимание. Касаясь пункта а), мы рассмотрели простейшую возможную проблему образования небольших гомополимеров. Особым вопросом является определение типа процессов, приводящих к росту популяции полимеров, который был бы невозможен в обычном линейном процессе полимеризации. Предварительные исследования Гольдбетера, Баблоянца и Николиса [52] показывают, что условия для такого роста эффективности имеют существенно двойственный характер. Во-первых, необходимо, чтобы в системе был *неравновесный поток* мономеров. Во-вторых, также очень важны *автокаталитические* процессы типа увеличения скорости реакции полимеризации уже синтезированными полимерами. При этих двух условиях можно построить несколько химически правдоподобных схем, имеющих множественные стационарные состояния и способных перескочить с «термодинамической» ветви с низкой концентрацией полимеров в новое состояние, где популяция полимеров может вырасти на порядки величины.

Необходимо дальнейшее изучение для распространения модели на случай высокой степени полимеризации с учетом нескольких типов мономеров.

Пункт б) был исследован совсем недавно Эйгеном [53]. Он предполагает, что макромолекулярные виды подчиняются кинетике конкурирующих популяций. Ему удалось, кроме того, показать, что система может эволюционировать в соответствии с механизмом последовательных неустойчивостей до конечного состояния, характеризующегося некоторым типом генетического кода.

Наконец, процессы больших масштабов, типа роста и развития высших организмов, дают пример другого рода, когда концепция неустойчивостей, по-видимому, имеет значение. Особый интерес представляет возможность передачи информации на макроскопические расстояния в форме химических сигналов (см. гл. IV).

Реализация программы, выдвинутой в этой главе, требует, конечно тесного сотрудничества физиков, химиков-органиков, биохимиков и специалистов по молекулярной биологии.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. A. Lwoff, Biological Order, Cambridge, Mass., M.I.T. Press, 1962.
2. J. Monod, Le Hasard et la Nécessité, P. Seuil, 1970.
3. F. Jacob, La Logique du Vivant, P., Gallimard, 1970.
4. Hierarchical Structures, ed by L. White, and A. Wilson, N. Y., American Elsevier Publ. Co., 1969.
5. The Anatomy of Knowledge, ed by M. Grene, L., Routledge and Kegan Paul, 1969.
6. Beyond Reductionism, ed. by A. Koestler, and J. Smythies, L., Hutchinson, 1969.
7. I. Prigogine, Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.) 53, 273 (1967); сборник Theoretical Physics and Biology, ed. by M. Marois, Amsterdam, North-Holland, 1969.
8. P. Glansdorff, I. Prigogine, Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations, London—New York—Sydney—Toronto, Wiley Interscience, 1971 (в изд-ве «Мир» в 1973 г. выйдет перевод: П. Гланздорф, И. Пригожин, Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций).
9. P. Weiss, Dynamics of Development: Experiments and Inferences, N. Y. Academic Press, 1968.
10. W. Elsasser, The Physical Foundation of Biology, Oxford, Pergamon Press, 1958.
11. M. Haggerty, Physica 50, 391 (1970).
12. I. Prigogine, Etude Thermodynamique des Processus Irreversibles, Liége, Desoer, 1947.

13. И. Пригожин, Введение в термодинамику необратимых процессов, М., ИЛ, 1961.
14. С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, М., «Мир», 1964.
15. L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405; **38**, 2265 (1931).
16. H. Casimir, Rev. Mod. Phys. **17**, 343 (1945).
17. N. Minorski, Non-linear Oscillations, Princeton, Van Nostrand, 1962.
18. M. Lax, Rev. Mod. Phys. **32**, 25 (1960).
19. G. Nicolis, A. Babloyantz, J. Chem. Phys. **51**, 2632 (1969).
20. G. Nicolis, Adv. Chem. Phys. **19**, 209 (1971).
21. R. Lefever, G. Nicolis, J. Theor. Biol. **30**, 267 (1971).
22. R. Lefever, J. Chem. Phys. **49**, 4977 (1968); Bull. Acad. Roy. Belg. (Cl. Sci.) **54**, 712 (1968).
23. M. Herschkowitz-Kaufman, J. Platten, ibid. **57**, 26 (1971).
24. M. Herschkowitz-Kaufman, G. Nicolis, J. Chem. Phys. **56**, 1890 (1972).
25. B. Lavenda, G. Nicolis, M. Herschkowitz-Kaufman, J. Theor. Biol. **32**, 283 (1971).
26. R. Narasimha, G. Nicolis, M. Herschkowitz-Kaufman (1971) (не опубликовано).
27. (A. Turing, Phil. Trans. Roy. Soc. (L.) **B237**, 37 (1952).
28. J. Monod, F. Jacob, Cold. Spring Harbor Symp. Quant. Biol. **26**, 389 (1961).
29. J. Griffith, J. Theor. Biol. **20**, 202 (1968).
30. C. Walter, ibid. **25**, 39 (1969).
31. Е. Е. Сельков, Europ. J. Biochem. **4**, 79 (1968); Мол. биол. **2**, 252 (1968).
32. R. Spangler, F. Snell, Nature (L.) **191**, 457 (1961); J. Theor. Biol. **16**, 381 (1967).
33. M. Morales, D. McKay, Biophys. J. **7**, 621 (1967).
34. I. Prigogine, R. Lefever, A. Goldbeter, M. Herschkowitz-Kaufman, Nature (L.) **223**, 913 (1969).
35. А. М. Жаботинский, Биофизика **9**, 306 (1964).
36. H. Busse, J. Phys. Chem. (Ithaca) **73**, 750 (1969).
37. M. Herschkowitz-Kaufman, C. R. Ac. Sci. **C270**, 1049 (1970).
38. В. А. Вавилин, А. М. Жаботинский, А. Н. Заикин, ЖФХ **42**, 1649 (1968).
39. A. N. Zaikin, A. M. Zhabotinski, Nature (L.) **225**, 535 (1970).
40. B. Hess, сборник Funktionelle und morphologische Organisation der Zelle, B., Springer-Verlag, 1962.
41. A. Betz, B. Chance, Arch. Biochem. Biophys. **109**, 585 (1965).
42. J. Higgins, Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A. **51**, 989 (1964).
43. A. Goldbeter, R. Lefever (1971) (не опубликовано).
44. Л. Вольперт, сборник «На пути к теоретической биологии. I. Пролегомены», М., «Мир», 1970.
45. M. Cohen, сборник Some Mathematical Questions in Biology (136th Meeting of AAAS), Boston, 1969.
46. R. Thom, Stabilite Structurelle et la Morphogenese, N. Y., Benjamin, 1971.
47. E. Keller, L. Segel, J. Theor. Biol. **26**, 399 (1970).
48. Д. С. Чернавский, Л. Н. Григоров, М. С. Полякова, сборник «Колебательные процессы в биологических и химических системах», М., «Наука», 1967.
49. A. Babloyantz, G. Nicolis, J. Theor. Biol. **34**, 185 (1972).
50. R. Blumenthal, J. Changeux, R. Lefever, J. Membrane Biol. **2**, 351 (1970).
51. G. Nicolis, I. Prigogine, Proc. Nat. Ac. Sci. U.S.A. **68**, 2102 (1971).
52. A. Goldbeter, G. Nicolis, Biophysik **8**, 212 (1972).
53. M. Eigen, Naturwiss. **58**, 465 (1971) (в изд-ве «Мир» в 1973 г. выйдет перевод книги М. Эйгена «Самоорганизация материи и эволюция биологических макромолекул»).