

ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

531.1

ФЛУКТУАЦИОННАЯ КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ

Я. Б. Зельдович, А. С. Михайлов

Период индукции разветвляющейся химической реакции.— Рекомбинация различных радикалов.— Спонтанное нарушение киральной симметрии в биологии. Флуктуации и псевдоскалярные кристаллы.

ВВЕДЕНИЕ

Классическая химическая кинетика оперирует большими числами атомов и молекул, принимающих участие в реакции. В этих условиях нет необходимости рассматривать отдельные атомы или молекулы — их концентрацию или полное число можно считать непрерывной переменной. Так получаются дифференциальные уравнения: обыкновенные — для реакции в хорошо перемешанном объеме, или уравнения в частных производных — если концентрация зависит от координат и необходимо учитывать перенос вещества диффузией и за счет общего движения среды.

Классическая химическая кинетика вместе с химической термодинамикой лежит в основе замечательных практических достижений химической технологии. Тем не менее в определенных лабораторных, специально созданных условиях оказывается атомистичность реагирующих веществ. Более того, возможно, что за рамки классической кинетики выходят реакции, ответственные за самый своеобразный — и самый важный в конечном счете — процесс возникновения жизни.

Ниже, не предрешая конкретные применения, мы рассмотрим некоторые типичные ситуации, в которых учет атомистичности существен. Обычно эту область называют флюктуационной кинетикой. Это название связано с тем, что атомистичность приводит, как правило, к флюктуациям наблюдаемых величин по сравнению с детерминированным решением классических уравнений. К тому же термин «атомистичность» прочно укоренился в смысле атомного строения молекул; применение его к кинетике могло бы привести к недоразумениям.

Некоторые вопросы, связанные с ролью флюктуации в кинетике химических реакций, уже обсуждались в работах ряда авторов (см. ¹⁻⁷). Наша статья не ставит цели дать полный обзор таких исследований. Скорее, мы хотим предложить читателю цепочку примеров и конкретных ситуаций, иллюстрирующих, как нам кажется, основные принципы флюктуационной кинетики. Если позволительно говорить об эссе, как о жанре научной статьи, мы бы предпочли отнести ее именно к этому жанру.

1. ПЕРИОД ИНДУКЦИИ РАЗВЕТВЛЯЮЩЕЙСЯ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

Рассмотрим реакцию, классическое уравнение которой, согласно Семенову, имеет вид

$$\frac{dn}{dt} = \alpha n - \beta n + w, \quad (1.1)$$

или

$$\frac{dn}{dt} = \gamma n + w, \quad (1.1')$$

если ввести $\gamma = \alpha - \beta$. Напомним, что w имеет смысл скорости генерации интересующих нас частиц (например, свободных радикалов), коэффициент α характеризует быстроту размножения этих частиц, а коэффициент β — скорость их гибели.

Решение уравнения (1.1) с начальным условием $n(t=0) = 0$ при $\gamma > 0$ таково:

$$n = \frac{w}{\gamma} (e^{\gamma t} - 1). \quad (1.2)$$

«Взрывом» называется достижение величиной n определенного критического значения, n_c , при котором скорость реакции становится достаточно большой, появляется видимое свечение, повышение температуры и давления, заметно меняется количество основных компонентов и т.д.

Период индукции взрыва τ определяется условием $n(t=\tau) = n_c$ (при начальном $n(t=0) = 0$), а поэтому (при большом n_c)

$$\tau \approx \frac{1}{\gamma} \ln \frac{\gamma n_c}{w}. \quad (1.3)$$

Рассмотрим, однако, задачу с флюктуационной точки зрения. Для цепного взрыва характерна малость скорости генерации активных центров w , так как спонтанное образование активного центра (типа $S \rightarrow X$) требует, как правило, энергии активации, во много раз большей, чем реакция разветвления (типа $Y + X \rightarrow Z + 2X$); здесь X — химическое обозначение центров, концентрация которых равна n .

В классическую формулу (1.3) коэффициент w входит под знаком логарифма. Флюктуационное рассмотрение дает другой результат. Для того чтобы началась цепная реакция, в объеме V вначале должен спонтанно родиться хотя бы один активный центр. Вероятность этого события в единицу времени есть wV , а среднее время образования первого центра равно

$$\tau_1 = \frac{1}{wV}. \quad (1.4)$$

После того как активный центр родился, он начинает быстро размножаться. При нарастании цепной лавины можно, разумеется, пренебречь маловероятным спонтанным рождением новых активных центров. На этой стадии процесса число активных центров растет как $e^{\gamma t}$. Поэтому средний период индукции оказывается равным (учитывая $n(t=\tau_1) = 1/V$)

$$\bar{\tau} = \frac{1}{wV} + \frac{1}{\gamma} \ln (V n_c). \quad (1.5)$$

Величина τ имеет большую дисперсию:

$$\overline{(\tau - \bar{\tau})^2} \approx \frac{1}{(wV)^2}. \quad (1.6)$$

Если первый член в выражении (1.5) для периода индукции доминирует, то $\overline{(\tau - \bar{\tau})^2} \approx \bar{\tau}^2$.

В действительности это выражение также является приближенным, а именно — заниженным. При наличии разветвления, характеризуемого коэф-

фицентом α , и обрыва цепей (гибели активных центров), характеризуемого величиной β , отдельно взятый активный центр имеет вероятность $\frac{\alpha}{\alpha+\beta}$ превратиться в два центра и вероятность $\frac{\beta}{\alpha+\beta}$ погибнуть. Прослеживая судьбу следующих поколений, можно получить окончательно вероятность того, что одиночный центр вызовет неугасимую цепную реакцию ⁸⁾:

$$\xi = 1 - \frac{\beta}{\alpha}. \quad (1.7)$$

Таким образом, исправленное значение среднего периода индукции равно ⁸

$$\bar{\tau} = \frac{\alpha}{\gamma} \frac{1}{wV} + \frac{1}{\gamma} \ln (Vn_c). \quad (1.8)$$

Вблизи порога, когда $\gamma \ll \alpha, \beta$, учет этого обстоятельства значительно увеличивает $\bar{\tau}$.

Наконец, при большом объеме V спонтанное появление отдельных активных центров приведет к образованию независимых очагов воспламенения и к распространению пламени из этих очагов. В этом случае следует ожидать появление своеобразной пространственной структуры реакции. Для ее определения нужно найти скорость распространения реакции от локально возникшего очага зажигания.

Заметим, что известное решение задачи о цепном распространении в биологической формулировке было найдено еще в 1937 г. независимо Колмогоровым, Петровским и Пискуновым в СССР⁹ и Фишером в Англии¹⁰. Рассматривалась именно неустойчивая среда с диффузией, описываемая уравнением

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \gamma n + D \Delta n. \quad (1.9)$$

Благодаря выброшенному члену спонтанного рождения (т. е. w ; см. уравнение (1.1')) смесь реагирует лишь при попадании в нее извне, путем диффузии, новых активных центров. Как известно, скорость распространения, т. е. коэффициент v_0 в решении вида $n = f(x - v_0 t)$, дается выражением

$$v_0 = 2(D\gamma)^{1/2}. \quad (1.10)$$

Заметим, что при использовании исходного уравнения всегда подразумевается, что при $n > n_c$ реакция останавливается. Является ли такая остановка резкой ($\frac{dn}{dt} = 0$ при $n > n_c$) или плавной ($\frac{dn}{dt} \sim n(n_c - n)$) — для скорости распространения несущественно.

Пламя охватит всю среду, когда очаги пламени сольются воедино. Эта задача подобна задаче о кристаллизации переохлажденной жидкости, решенной Колмогоровым в 1938 г.¹¹. Идея, заложенная в получении приближенной формулы, состоит в определении объема, который произойдет от данного (первого центра зажигания) до того, как в этом объеме появится новый такой центр. Легко убедиться, что именно таким по порядку величины будет объем отдельного очага пламени к моменту их слияния.

Пусть $V \sim l^3$ есть искомый объем. Как видно из (1.8), среднее время появления в объеме V центра зажигания, дающего начало неугасимой цепной

⁸⁾ Пусть ξ_1 — вероятность того, что отдельно взятый центр не дает начала бесконечной цепочки делений. Эта величина равна сумме вероятностей двух независимых событий: вероятности того, что центр погибнет, не испытав ни одного деления, и вероятности того, что он испытает одно деление, но оба возникшие после него центра не дадут начала бесконечной цепочки. Поэтому ξ_1 удовлетворяет уравнению

$$\xi_1 = \frac{\beta}{\alpha+\beta} + \frac{\alpha}{\alpha+\beta} \xi_1^2.$$

Решая его и учитывая, что $\xi = 1 - \xi_1$, мы приходим к результату (1.7).

реакции, равно $\alpha/\gamma wV$. Это время должно совпасть со временем l/v_0 существования исходного очага. Поэтому получаем

$$\frac{l}{v_0} \sim \frac{\alpha}{\gamma w l^3}, \quad (1.11)$$

откуда

$$l \sim \left[\frac{\alpha (D/\gamma)^{1/2}}{w} \right]^{1/4}. \quad (1.12)$$

Перепишем интересующие нас величины единообразно, в терминах молекулярной кинетики. Пусть плотность газа (основной его компонент) равна N . Эта величина мало меняется в ходе реакции, в отличие от концентрации n активных центров, за которой мы следим. Газокинетическое сечение обозначим как σ , тогда длина свободного пробега есть $\lambda = (N\sigma)^{-1}$. Среднюю скорость молекул обозначим как c .

Скорость реакций будем описывать безразмерными коэффициентами — отношениями сечения реакций к газокинетическому сечению. Именно, положим

$$\alpha = a\sigma cN, \quad \beta = b\sigma cN, \quad \gamma = \Gamma\sigma cN, \quad w = gc\sigma N^2. \quad (1.13)$$

При этом скорость реакции мы относим к числу ударов в единицу времени с газокинетическим сечением молекул, имеющих среднюю газокинетическую, скорость c . Отличие скорости ударов, приводящих к реакции, от средней скорости c содержится в множителях a, b, Γ . С точностью до безразмерного коэффициента можно положить $D = c\lambda = c(N\sigma)^{-1}$.

Окончательно получим

$$l = \frac{a^{1/4} N^{-1/2} \sigma^{-1/4}}{g^{1/4} (a-b)^{1/8}}. \quad (1.14)$$

Эту величину поучительно сравнить с длиной пробега:

$$\frac{l}{\lambda} = \frac{N^{1/2} \sigma^{3/4}}{g^{1/4}} \frac{a^{1/4}}{(a-b)^{1/8}} \sim \frac{a^{1/4}}{\Gamma^{1/8} g^{1/4}} \frac{\rho_{\text{газ}}}{\rho_{\text{жидк}}}. \quad (1.15)$$

В последней формуле мы приняли среднее расстояние между молекулами жидкости порядка газокинетического радиуса $r_{\text{гк}} = \sigma^{-1/2}$. Отсюда следует оценка $N_{\text{жидк}} \sim r_{\text{гк}}^{-3} \sim \sigma^{-3/2}$ и далее приведенная формула. Подчеркнем, что теория имеет смысл лишь при $l/\lambda \gg 1$. Поскольку плотность газа всегда меньше плотности жидкости, для этого необходимо

$$\frac{a^{1/4}}{\Gamma^{1/8} g^{1/4}} \ll 1. \quad (1.16)$$

Требуемое неравенство может быть выполнено при медленном разветвлении ($\Gamma \ll 1$) и/или редком рождении активных центров ($g \ll 1$).

В теорию входит еще одна длина, а с ней и еще одна безразмерная величина. Найдем характерную ширину фронта пламени

$$h = \frac{D}{v_0} \sim \left(\frac{D}{\gamma} \right)^{1/2}. \quad (1.17)$$

Сводя снова все величины к сечению, молекулярной скорости и безразмерным коэффициентам, нетрудно получить

$$\frac{h}{\lambda} = \frac{1}{\Gamma^{1/2}}. \quad (1.18)$$

Это известный результат: ширина фронта пламени по порядку величины равна свободному пробегу молекулы, умноженному на корень из числа соударений, которое необходимо для реакции. Континуальное описание справедливо лишь при $h \gg \lambda$, т.е. при достаточно медленном разветвлении ($\Gamma \ll 1$).

Таким образом, выражение (1.8) для периода индукции, полученное в приближении полного диффузионного перемешивания, теряет применимость,

когда размеры сосуда становятся больше l . Вместо этого с точностью до логарифмических поправок по порядку величины период индукции (понимаемый теперь как время до воспламенения всей смеси) оказывается равным

$$\bar{\tau} \sim \frac{l}{v_0} \sim \frac{1}{\gamma^{6/8}} \left(\frac{a}{wD} \right)^{1/4} \quad (1.19)$$

и перестает зависеть от объема сосуда.

Отметим, что основная идея флюктуации периода индукции была высказана в⁸. В работах^{7,12,13} обсуждались другие вопросы флюктуации в средах с взрывной неустойчивостью (в частности, флюктуационное понижение порога взрыва или предела цепной реакции; см.¹²). Близкие соображения использовались в¹⁴ при рассмотрении процесса множественного рождения и конкуренции источников колебаний (ведущих центров) в активных средах.

2. РЕКОМБИНАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ РАДИКАЛОВ

Рассмотрим равновесную или стационарную ситуацию при реакции



Равновесной эта реакция является, если в обоих направлениях она идет в результате теплового движения. В этом случае концентрации A , B и C связаны термодинамическим законом действующих масс

$$\frac{AB}{C} = f(T). \quad (2.2)$$

Отметим особо, что в рассматриваемой схеме нет попарной рекомбинации: $A + A \neq A_2$, $B + B \neq B_2$.

Стационарная ситуация отличается тем, что A и B образуются в результате непрерывной подкачки энергии — например, при облучении фотонами v :



В этом случае

$$\frac{AB}{C} = Kv \quad (2.4)$$

и значение коэффициента K определяется кинетическими и оптическими величинами.

Пусть в начальный момент $A = B = 0$, $C = C_0$. Тогда в ходе установления появляется равное количество веществ ($A = B$). Предположим теперь, что температура мгновенно падает одинаково во всем объеме, так что, начиная с $t = 0$, $f = 0$, либо мы мгновенно выключили облучение^{*)}. Исследуем протекающую тогда бимолекулярную рекомбинацию



с начальным условием $A = B = A_0$. Будем считать, что этот процесс идет в жидкости или при постоянной примеси инертного газа, так что об отводе энергии и импульса, а также о тройных ударах можно не беспокоиться.

В макроскопическом приближении задача тривиальна:

$$\frac{dA}{dt} = -\kappa AB = -\kappa A^2, \quad (2.6)$$

$$A = \frac{A_0}{1 + \kappa A_0 t} \rightarrow \frac{1}{\kappa t} \quad \text{при } \kappa A_0 t \gg 1. \quad (2.7)$$

Результат (2.7), однако, неверен асимптотически при $t \rightarrow \infty$. Правильный результат можно получить лишь в рамках флюктуационной кинетики, учитывающей естественную неравномерность распределения A и B .

^{*)} Очевидно, что в экспериментах выключить облучение легче, чем мгновенно однородно охладить весь объем.

Рассмотрим подробнее начальную стадию до момента выключения облучения. Даже если бы исходно было приготовлено совершенно однородное распределение молекул А и В, вследствие диффузии (т. е. хаотического броуновского движения) в нем возникнут случайные неоднородности. Атомистичность реакции рекомбинации и ей обратной также будет рождать случайные неоднородности в распределении молекул А и В.

Если начальный разлет молекул А и В при их парной генерации с поглощением фотона невелик и порядка радиуса реакции парной рекомбинации, основную роль в формировании хаотического пространственного распределения молекул играет диффузия. Молекулы А и В становятся за счет нее распределенными по закону Пуассона, независимо друг от друга. В малом объеме (но таком все же, что число молекул А в нем много больше единицы) отклонения в среднем такие, что

$$[(w - \bar{w})^2]^{1/2} = \bar{w}. \quad (2.8)$$

При спектральном разложении такого хаотического распределения получается плоский спектр. Действительно, одна Отдельная молекула А описывается функцией $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A)$, спектр которой, очевидно, плоский:

$$a_k = \frac{1}{V^{1/2}} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_A) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \frac{1}{V^{1/2}} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_A},$$

$$|a_k|^2 = \frac{1}{V}.$$
(2.9)

Если мы имеем много молекул, фурье-компоненты a_k будут даваться суммой

$$a_k = \frac{1}{V^{1/2}} \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j}. \quad (2.10)$$

В пуссоновском распределении все молекулы занимают нескоррелированные положения, а значит, фазы в сумме (2.10) случайны и независимы. Таким образом, спектр распределения молекул А будет являться плоским (т. е. складываются квадраты модулей):

$$\langle |a_k|^2 \rangle = \frac{\bar{N}}{V} = \bar{A}. \quad (2.11)$$

Тем же самым будет и спектр распределения молекул В.

Дальнейшее течение событий после падения температуры или прекращения облучения описывается как реакция для произвольных пространственных распределений $A(\mathbf{r}, t)$ и $B(\mathbf{r}, t)$:

$$\frac{\partial A}{\partial t} = -\kappa AB + D \Delta A,$$

$$\frac{\partial B}{\partial t} = -\kappa AB + D \Delta B.$$
(2.12)

Для простоты мы принимаем $D_A = D_B$.

Для локальной разности двух концентраций $s = A - B$ справедливо уравнение чистой диффузии

$$\frac{\partial s}{\partial t} = D \Delta s. \quad (2.13)$$

Не вдаваясь в математические детали, рассмотрим предельную ситуацию. Через некоторое время можно считать, что в областях с первоначальным избытком А молекулы В полностью исчезают:

$$A - B = s > 0, \quad A = s, \quad B = 0. \quad (2.14)$$

В других областях остаются только молекулы В:

$$A - B = s < 0, \quad A = 0, \quad B = -s. \quad (2.15)$$

Таким образом, вся среда, в которой идет реакция рекомбинации, разбивается на два типа областей, заполненных только молекулами А или только молекулами В.

Как найти средние размеры этих областей и среднюю концентрацию А и В в областях каждого типа? Величина разности $s = A - B$ не зависит от химической реакции. Согласно уравнению диффузии (2.13) отдельные фурье-компоненты эволюционируют со временем как

$$s_k(t) = s_k(0) e^{-Dk^2 t}, \quad (2.16)$$

т. е. эффективно в каждый момент спектр обрезан при $k > (Dt)^{1/2}$. Заметим также, что исходно (при $t = 0$) спектр плоский:

$$\langle |s_k(0)|^2 \rangle = \bar{A} + \bar{B} = 2A_0, \quad (2.17)$$

поскольку положения всех молекул А и В нескоррелированы.

Поскольку спектр $\langle |s_k(t)|^2 \rangle$ содержит всего лишь один характерный пространственный размер $(Dt)^{1/2}$, им и будет определяться типичный размер областей А и В.

Благодаря тому, что молекулы А и В разнесены по разным пространственным областям, мы имеем $\langle A\bar{B} \rangle = 0$. Поэтому по теореме полноты интеграла Фурье

$$\int (A^2 + B^2) dV = V(\bar{A}^2 + \bar{B}^2) = \int \langle |s_k|^2 \rangle dk. \quad (2.18)$$

Отсюда с учетом (2.16) находим закон убывания \bar{A} и \bar{B} со временем:

$$\bar{A}^2 = \bar{B}^2 \sim A_0 (Dt)^{-3/2}, \quad (2.19)$$

а поэтому

$$\bar{A} = \bar{B} \sim A_0^{1/2} (Dt)^{-3/4}. \quad (2.20)$$

На это отличие асимптотического закона убывания впервые было указано в заметке¹⁵, опубликованной в 1977 г. Напомним, что классическая кинетика без учета флюктуации дает асимптотически при больших временах закон $\bar{A} = \bar{B} \sim t^{-1}$.

Позднее эти результаты были получены более строгими методами в работах^{5,16}. Рассматривался также и более сложный случай большого начального разлета молекул А и В в момент их образования, так что фактически их можно считать рождаемыми поодиночке. При такой генерации установившееся распределение молекул А (и В) уже не имеет плоского спектра — при не слишком больших k спектр оказывается степенным *):

$$\langle |a_k|^2 \rangle \sim \frac{1}{k^2}. \quad (2.21)$$

Тогда после выключения генерации \bar{A} и \bar{B} меняются по иному асимптотическому закону. Мы не будем подробнее обсуждать эту ситуацию; см.¹⁷.

Остановимся теперь на геометрических структурах, возникающих в задаче. В одномерном случае достаточно представить себе гладкую случайную функцию $s(x)$ с плоским спектром, обрезанным при $k > (Dt)^{-1/2}$, и в среднем равную нулю. Эта функция, очевидно, много раз проходит через нуль (т. е. пересекает ось абсцисс). Каждое такое прохождение представляет собой границу между областью, занятой молекулами А, и областью с молекулами В. Ниже для краткости мы будем называть их А- и В-областями соответственно.

Найдем скорость движения границы. Положение границы в момент времени t определяется равенством $s(x_0(t), t) = 0$. Дифференцируя его по времени, находим

$$\frac{dx_0}{dt} \frac{\partial s}{\partial x} \Big|_{x_0} + \frac{\partial s}{\partial t} \Big|_{x_0} = 0. \quad (2.22)$$

*) Степенной закон сохраняется вплоть до $k \sim 1/a$, где a — радиус начального разлета. При меньших k спектр вновь плоский.

С другой стороны, s подчиняется уравнению диффузии, и поэтому

$$\frac{\partial s}{\partial t} \Big|_{x_0} = D \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \Big|_{x_0}. \quad (2.23)$$

Подстановка (2.23) в (2.22) дает скорость смещения границы:

$$\frac{dx_0}{dt} = -D \frac{\partial^2 s / \partial x^2}{\partial s / \partial x} \Big|_{x=x_0(t)}. \quad (2.24)$$

Чтобы проиллюстрировать формулу (2.24), рассмотрим смещение границы в конкретной ситуации, когда граничат две области с максимальными концентрациями A_m и B_m и характерными линейными размерами L_A и L_B соответственно. Этой ситуации отвечает, например, такая зависимость $s(x)$:

$$s = \frac{A_m (e^{x/L_A} - 1) - B_m (e^{-x/L_B} - 1)}{e^{x/L_A} + e^{-x/L_B}}. \quad (2.25)$$

Проводя расчет по формуле (2.24), находим

$$\frac{dx_0}{dt} = -\frac{1}{2} D \frac{A_m - B_m}{A_m L_B + B_m L_A}. \quad (2.26)$$

Очевидно, что в качестве оценки по порядку величины выражение (2.26) будет справедливо и при ином детальном виде распределения концентраций в граничащих областях A и B . Согласно (2.26), если максимальная концентрация A_m в области A больше, чем максимальная концентрация B_m , то граница сдвигается вправо и область A растет за счет уменьшения области B . Поскольку, как правило, концентрация молекул в области тем больше, чем больше ее линейный размер, это означает, что с течением времени большие области будут съедать малые и их общее число уменьшается.

В двумерном и трехмерном случаях на движение границы между областями A и B влияет также кривизна этой границы. Выберем координаты так, чтобы ось z была перпендикулярна границе, а оси x и y расположим по главным осям тензора кривизны поверхности раздела. После простой подстановки лапласиана, записанного в этих координатах, получим

$$\frac{dz_0}{dt} = -D \frac{\partial^2 s / \partial z^2}{\partial s / \partial z} \Big|_{z=z_0(t)} - D \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right), \quad (2.27)$$

где R_1 и R_2 — два главных радиуса кривизны поверхности раздела в рассматриваемой точке *).

Смысл членов, зависящих от кривизны, состоит в сглаживании острых щупалец A , проникших в область B , а также в быстром уничтожении малых островов A внутри B или островов B внутри A .

Так практически реализуется общее увеличение размеров областей и уменьшение числа областей A и B с течением времени.

В действительности разделение на A - и B -области является идеализацией. С течением времени молекулы A и B реагируют, а это, очевидно, возможно лишь в том случае, когда на границе имеет место некоторое перекрытие. Это перекрытие между двумя аннигилирующими компонентами, поступающими диффузионно извне в зону реакции, было фактически рассмотрено¹⁸ еще в 1948 г. при исследовании горения неперемешанных газов. Недавно аналогичный анализ был предпринят в работе¹⁹ в связи с одной астрофизической задачей.

На границе $s = 0$, а поэтому в ее малой окрестности можно положить $s = \mu x$. Реакция в уравнение для s не входит, и, следовательно, смещение границы и изменение коэффициента μ определяются гораздо более медлен-

*) Здесь R_1 и R_2 положительны, если поверхность выпуклая в сторону оси z , и отрицательны в обратном случае.

ным диффузионным процессом. При расчете зоны перекрытия положение границы и значение μ можно считать постоянными.

Для суммы $q = A + B$ из (2.12) получаем

$$\frac{\partial q}{\partial t} = -\frac{1}{4} \kappa (q^2 - s^2) + D \frac{\partial^2 q}{\partial x^2}. \quad (2.28)$$

С учетом сделанных выше замечаний изменение q в зоне перекрытия подчиняется уравнению

$$D \frac{\partial^2 q}{\partial x^2} = \frac{1}{4} \kappa (q^2 - \mu^2 x^2) \quad (2.29)$$

с граничным условием $q \rightarrow \mu |x|$ при $x \rightarrow \pm \infty$.

После введения безразмерных переменных

$$q = \left(\frac{D\mu^2}{\kappa} \right)^{1/3} \tilde{q}, \quad x = \left(\frac{D}{\kappa\mu} \right)^{1/3} \tilde{x}. \quad (2.30)$$

оно преобразуется к виду

$$\tilde{q}'' = \frac{1}{4} (\tilde{q}^2 - \tilde{x}^2), \quad (2.31)$$

причем $\tilde{q} \rightarrow |\tilde{x}|$ при $\tilde{x} \rightarrow \pm \infty$.

Таким образом, ширина зоны перекрытия имеет порядок

$$l_0 = \left(\frac{D}{\kappa\mu} \right)^{1/3}, \quad (2.32)$$

а значения концентраций A и B в этой зоне по порядку величины равны:

$$A(0) = B(0) \sim \left(\frac{D\mu^2}{\kappa} \right)^{1/3}. \quad (2.33)$$

Зона перекрытия тем *уже*, а концентрация молекул в ней тем меньше, чем быстрее идет рекомбинация, т. е. чем больше коэффициент ее скорости κ .

В формулах (2.32) и (2.33) содержится μ , которое можно найти из следующих соображений. Как мы уже отмечали, к моменту t после выключения облучения типичный размер областей A и B будет равен $L(t) \sim (Dt)^{1/2}$, а типичная концентрация молекул A и B внутри них составит (см. (2.20)) $\bar{A} = \bar{B} \approx A_0^{1/2} (Dt)^{-3/4}$. Оценивая μ как \bar{A}/L , получаем

$$\mu(t) \sim A_0^{1/2} (Dt)^{-5/4}. \quad (2.34)$$

Следовательно, к моменту t ширина зоны перекрытия будет составлять

$$l_0 \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{5/12}. \quad (2.35)$$

С течением времени граничный слой уширяется, но все же немного медленнее, чем возрастают размеры областей A и B :

$$\frac{l_0}{L} \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{-1/12}. \quad (2.36)$$

Подчеркнем, что зависимость (2.36) относится к случаю трехмерной среды. Для двумерной среды

$$\bar{A}(t) \sim A_0^{1/2} (Dt)^{-1/2}, \quad (2.37)$$

а поэтому

$$l_0 \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{1/3}, \quad \frac{l_0}{L} \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{-1/6}. \quad (2.38)$$

В одномерном случае находим

$$\bar{A}(t) \sim A_0^{1/2} (Dt)^{-1/4}, \quad l_0 \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{1/4}, \quad \frac{l_0}{L} \sim \left(\frac{D^2}{\kappa^2 A_0} \right)^{1/6} (Dt)^{-1/4}. \quad (2.39)$$

Итак, с течением времени приближенное описание на языке областей A и B становится все лучше применимым, поскольку относительная ширина зоны перекрытия уменьшается.

Обсудим теперь более подробно свойства пространственной структуры, образуемой этими областями. Вообще говоря, пространственная картина распределения имеет иерархический характер. Внутри замкнутой области B можно найти замкнутые области A , внутри них — еще меньшие замкнутые области B и так далее, вплоть до пространственного масштаба $L = (Dt)^{1/2}$. Если не доходить до этого предельного масштаба, то (в смысле промежуточной асимптотики) совокупность областей, занимаемых молекулами A (или B), образует чрезвычайно сложную фрактальную структуру.

Основная количественная характеристика этой фрактальной структуры — распределение замкнутых областей по их размерам.

Замкнутую область можно характеризовать ее объемом. Возьмем достаточно большой участок среды и подсчитаем внутри него число замкнутых областей A с объемами от Ω до $\Omega + d\Omega$ (не обращая внимание на то, вложены ли они в пределах этого участка в какие-то большие области A или нет). Проведя подобные подсчеты для различных участков среды, можно построить плотность распределения по объемам $v_A(\Omega)$ такую, что $v_A(\Omega) d\Omega$ дает число замкнутых областей A с объемами от Ω до $\Omega + d\Omega$ в расчете на единицу объема среды.

Поскольку мы рассматриваем сейчас области с пространственными размерами гораздо больше $(Dt)^{1/2}$, спектр распределения можно считать плоским, т. е. $\langle |s_k|^2 \rangle = \text{const}$. Иными словами, в этом интервале размеров пространственные моды со всеми волновыми векторами равновероятны и не имеется никакого выделенного пространственного размера. Ввиду этого картина областей A и B должна обладать свойством самоподобия.

Возьмем некоторый объем V среды. В нем будет иметься $dN = V v_A(\Omega) d\Omega$ замкнутых областей A объемом от Ω до $\Omega + d\Omega$. Рассмотрим далее объем $V' = V/2^3$ с вдвое меньшими линейными размерами. Внутри него будет иметься $dN' = V' v_A(\Omega') d\Omega'$ замкнутых областей A объемом от $\Omega' = \Omega/2^3$ до $\Omega' + d\Omega'$, где $d\Omega' = d\Omega/2^3$. Инвариантность относительно масштабного пространственного преобразования требует, чтобы $dN' = dN$. Таким образом, мы получаем функциональное уравнение

$$v_A(\Omega) = \frac{1}{2^6} v_A\left(\frac{\Omega}{2^3}\right). \quad (2.40)$$

Нетрудно проверить, что ему удовлетворяет лишь распределение $v_A(\Omega) = C/\Omega^2$ с неизвестным пока коэффициентом C . Заметим, что из равенства $\bar{A} = \bar{B}$ следует, что $v_B(\Omega) = v_A(\Omega)$.

Из-за иерархичности картины внутри всякой замкнутой области A найдутся меньшие области B разных размеров. Если вычесть из полного объема Ω области A суммарный объем всех ее подобластей, где находятся только частицы B , и усреднить результат по всем областям A объемом Ω , мы получим величину $\Lambda_A(\Omega)$ — средний чистый объем, занятый частицами A внутри области A объемом Ω . Аналогично можно определить $\Lambda_B(\Omega)$.

Для введенных величин справедливо интегральное уравнение

$$\Lambda_A(\Omega) = \Omega - \int_0^\Omega v_B(\Omega') \Lambda_B(\Omega') \Omega' d\Omega'. \quad (2.41)$$

Масштабная инвариантность означает, что при равенстве $\bar{A} = \bar{B}$ внутри любой замкнутой области молекулы A в среднем должны занимать ровно половину объема, как и молекулы B . Поэтому $\Lambda_A(\Omega) = \Lambda_B(\Omega) = \Omega/2$. Подстановка этой зависимости в уравнение (2.41) дает окончательно

$$v_A(\Omega) = \frac{1}{\Omega^2}. \quad (2.42)$$

Обсудим этот результат. Он свидетельствует прежде всего, что в пространственной картине с конечной вероятностью найдутся замкнутые области сколь угодно большого объема. Это означает отсутствие самоусреднения при переходе к рассмотрению очень больших участков среды: существует отличная от нуля вероятность, что весь этот участок займет всего одна замкнутая область.

Пространственная картина является фрактальной вплоть до разрешения порядка $(Dt)^{1/2}$ — минимального размера областей, выживших к моменту времени t после того, как было выключено облучение. С течением времени исчезают все более крупные области, но в остальном на больших масштабах картина сохраняет свойства самоподобия *).

Описанные выше эффекты в химии имеют место лишь при очень малых концентрациях нейтральных молекул А и В. Если А и В — заряженные частицы (например, ионы A^+ и B^-), то электростатические силы резко уменьшают флуктуации заряда, т. е. величины $s = A^+ - B^-$. Характерным становится расстояние порядка дебаевского радиуса.

Однако здесь есть простой выход, состоящий в добавлении инертного электролита. В частности, к ионам Ag^+ и Cl^- можно добавить избыток $NaNO_3$ (дающего в растворе ионы Na^+ и NO_3^-). Не влияя на реакцию $Ag^+ + Cl^- = AgCl$, ионы натрия и NO_3^- сделают возможными термодинамические флуктуации Ag^+ и Cl^- на уровне, типичном для нейтральных молекул.

3. СПОНТАННОЕ НАРУШЕНИЕ КИРАЛЬНОЙ СИММЕТРИИ В БИОЛОГИИ. ФЛУКТУАЦИИ И ПСЕВДОСКАЛЯРНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

Вопрос о возможном нарушении киральной симметрии (правых и левых форм молекул) в органической химии в настоящее время привлекает огромный интерес. Этот интерес связан с асимметрией белков и ДНК во всех известных разновидностях жизни на Земле **). Таким образом, нарушение киральной симметрии оказывается связанным с важнейшей проблемой возникновения жизни.

Есть два принципиально различных ответа на вопрос о биологической асимметрии:

I) Зарождение жизни есть весьма маловероятный процесс, произошедший всего лишь один раз с определенным знаком киральности. Распространение такой жизни изменило условия, и возникновение жизни с другой киральностью стало невозможным.

II) На низших уровнях биосинтеза различные физические факторы, связанные с нарушением четности, приводят к малому (но все же отличному от нуля, имеющему определенный знак) нарушению киральной симметрии системы как целого. В дальнейшем автокаталитические эффекты усиливают эту малую асимметрию, доводя ее до 100 %-ной киральной чистоты биологического мира.

Рассмотрим подробнее этот второй вариант.

Примерно 30 лет назад было высказано предположение о существовании взаимодействия, нарушающего киральную симметрию сил, соединяющих электроны с ядром^{21,22}. Эта форма слабого взаимодействия в настоящее время полностью и всесторонне доказана на опыте. Найден **Z^0 -бозон** с массой почти в 100 раз больше массы протона — носитель нарушающего четность взаимодействия. Именно большая его масса обусловливает малость соответствующего взаимодействия. Найдены нарушающие четность «киральные» эффекты в рассеянии электронов²³. Найдено после длительной дискуссии вращение плоскости поляризации света атомными парами висмута²⁴⁻²⁸.

*) Близкие вопросы формирования структур случайными полями обсуждались в обзоре²⁰.

**) Именно, в состав живых организмов входят только правые (*d*) молекулы сахаров и левые (*l*) молекулы аминокислот.

Висмут в парах одноатомен, он был выбран потому, что в тяжелых ядрах плотность электронной волновой функции в ядре максимальна, а интересующее нас взаимодействие короткодействующее.

Для органических молекул типа аминокислот разность энергий правой и левой форм составляет (см.²⁹) около 10^{-17} от тепловой энергии при комнатной температуре (т. е. $\Delta\epsilon/k_B T \sim 10^{-17}$). Следовательно, нужно около 10^{17} молекул, чтобы в среднем число правых отличалось на единицу от числа левых молекул. Но нужно 10^{34} молекул, чтобы избыток правых молекул над левыми стал порядка средней флуктуации полного числа частиц в таком объеме.

Другая причина, вызывающая асимметрию,— это кинетика процессов радиолиза. Хорошо известен³⁰ (см. также³¹) и не мал эффект различия скоростей фотохимических реакций для разной круговой поляризации света. В процессах β -распада поляризуется спин электрона. Влияние поляризации электронов приводит к разнице в фотохимическом эффекте порядка $\hbar\omega/k_B T \sim \sim 10^5 - 10^6$ раз. Однако трудно оценить долю радиолиза в процессах биологического синтеза. Если эта доля, например, составляет около 1—10 %, то эффект асимметрии преобладает над флуктуациями при $10^{12} - 10^{16}$ молекулах. Эффект гораздо больше (в этих предположениях) по сравнению с отмеченным выше статическим эффектом, но все же очень мал.

Таким образом, одной только асимметрии слабого взаимодействия недостаточно, чтобы объяснить киральную чистоту биологических организмов. Она должна быть связана с какими-то нелинейными усиливающими факторами.

Для систем, находящихся в термодинамическом равновесии и состоящих из идеальных газов, можно было легко доказать интуитивно очевидную теорему: равновесное состояние является единственным³². Малое изменение термодинамических или кинетических параметров вызывает соответственно малое изменение равновесного состояния.

Итак, в условиях, когда теорема приложима, малые изменения энергии или скорости реакции правых изомеров по сравнению с левыми не могут вызвать сколько-нибудь заметной киральности системы.

Для объяснения наблюдаемой асимметрии необходимо резко нарушить по крайней мере одно из предположений, на которых основана теорема.

Рассмотрим сперва существенно неидеальную систему, конкретно — жидкую или твердую фазу, а не газ. Напомним несколько основных фактов. Из рацемической смеси солей *d* и *l* виннокаменной кислоты кристаллизуются соли *d* и *l* по отдельности. Как известно, именно из таких кристаллов Пастёр смог (различая их по фаскам на углах) отобрать формы отдельно *d* и отдельно *l*.

В этом примере видно, что сродство *d*—*d* и *l*—*l* больше, чем сродство *d*—*l*. Здесь преимущество определяется геометрией и взаимным расположением молекул. Оно порядка нескольких $k_B T$ и не имеет никакого отношения к эффектам, связанным с нарушением киральной симметрии на уровне взаимодействия электронов с ядрами.

В 1971 г. одним из нас³³ была высказана идея о возможности существования псевдоскалярных жидкых кристаллов. В отличие от обычных жидкых кристаллов, где параметром порядка служит пространственная ориентация молекул жидкости, для псевдоскалярного кристалла параметр порядка — это поле киральности образующих жидкость молекул, т. е. локальная разность концентраций *d* и *l* изомеров (или кирально-несимметричное расположение молекул).

Всякое упорядочение связано с нарушением симметрии. Обычный твердый кристалл нарушает как изотропию, так и однородность пространства, т. е. все элементы группы Пуанкаре. Жидкий кристалл допускает общий сдвиг, но характеризуется определенным направлением директора; нарушена группа вращения трехмерного пространства. Рассматриваемый псевдоска-

лярный жидкий кристалл (если бы он существовал) нарушал бы точечную группу отражения.

Напомним, что тела, нарушающие симметрию отражения, несомненно, существуют — мы начинали с этого. Таким телом является, например, сладкая вода, т. е. раствор обыкновенного сахара. (Не чудо ли, что свекловичный и тростниковый сахар в этом отношении одинаковы.) Однако в слабом растворе эти системы, несомненно, неравновесны. Они рацемизируются при наличии подходящего катализатора с выигрышем энтропии $R \ln 2$ на моль. Однако концентрированный раствор или расплав может вести себя по-иному! Межмолекулярные силы могут привести такой раствор или расплав к расслоению на правые и левые псевдоскалярные жидкые кристаллы.

Картина явления зависит от того, с какой скоростью идет процесс рацемизации. Если вероятность превращения одного зеркального изомера в другой пренебрежимо мала, это задача о расслоении двух несмешивающихся жидкостей. Рацемическая смесь двух изомеров разбивается на области, занятые изомерами различной киральности.

Ситуация меняется при быстрых превращениях между изомерами. Стереоселективные взаимодействия делают термодинамически более выгодным кирально-чистое состояние — левое или правое. В результате во всей жидкости осуществляется спонтанное нарушение киральной симметрии и устанавливается отличный от нуля средний параметр порядка. Возникновение такого псевдоскалярного кристалла при изменении параметров среды происходит путем фазового перехода II рода.

Не сохраняющее четность слабое взаимодействие создает внешнее поле, связанное с параметром порядка. Однако, как уже отмечалось выше, оно настолько мало, что в обычных условиях его не нужно учитывать. В неживой природе нет сколь-либо заметной выделенной киральности молекул.

Главные биологические молекулы очень устойчивы по отношению к рацемизирующему превращению. Противоположные зеркальные изомеры, как правило, не могут участвовать в тонко подогнанных биохимических реакциях в живой клетке, где часто одна молекула обязана по своей форме подходить к другой «как ключ к замку» (см., например, недавнюю интересную работу³⁴). Рацемизация вела бы к сбоям в работе клетки. Поэтому живому организму выгодно строить себя из кирально-чистых, устойчивых по отношению к рацемизации молекул — это закреплено генетически и наследуется от поколения к поколению.

Подчеркнем, что важную роль в постановке задачи о причинах и путях возникновения киральной чистоты биосфера сыграли пионерские работы, выполненные Л. Л. Морозовым и В. И. Гольданским. Результаты их исследований³⁵⁻⁴¹ подробно изложены в недавнем обзоре⁴². Кроме того, эти вопросы обсуждались в ряде работ И. Р. Пригожина и его сотрудников (см. 43-47).

Жизнь на Земле имела свое начало. При ее возникновении нарушилась киральная симметрия, свойственная неживой природе. Было ли это нарушение случайным или же это навязано асимметрией слабого взаимодействия — одна из самых глубоких загадок *). В обоих случаях необходимо включить мощные механизмы, усиливающие малую первичную асимметрию.

Имеются только косвенные данные о процессах, происходивших при зарождении жизни. Ситуация здесь в чем-то сходна с возникновением Вселенной. Единственная возможность состоит в том, чтобы строить различные сценарии событий и сравнивать их отдаленные последствия с наблюдаемыми эффектами.

Существуют разные сценарии возникновения жизни (см. 48-50). Хотелось бы обратить внимание читателя на недавнюю книгу Ф. Дайсона⁵¹, где

*) Молекулы аминокислот и сахаров в живых организмах имеют как раз ту киральность, которой благоприятствует слабое взаимодействие, но это может быть и случайным совпадением (вероятность слишком мало отличается от 1/2!).

выдвинута новая и довольно правдоподобная схема событий, развивающая взгляды А. И. Опарина.

Согласно Ф. Дайсону первая стадия зарождения жизни заключалась в том, что в некоторых из капелек-коацерватов, плавающих в первичном Мировом океане, случайно подобрались такие комбинации органических молекул, которые способны к кооперативному катализу. Они стали осуществлять химическое превращение веществ в Мировом океане. Эти огранические молекулы стали первыми ферментами. Начался процесс метаболизма, т. е. обмена веществ,— важнейшее свойство всего живого.

Первоначально «живые» капельки еще не были способны к размножению. Молекулярные механизмы размножения и наследственности появились лишь на более поздней второй стадии. Из-за случайных мутаций некоторые ферменты в составе каких-то «живых» капелек приобрели автокатализитические свойства *). Путем репликации они стали производить себе подобных. Началось цепное размножение молекул наследственности. Растущие капли дробились, их число росло, появилась конкуренция за питательный субстрат и загрязнение среды продуктами реакции, а вместе с ними и естественный отбор.

Первые «живые» капельки, состоявшие из одних только ферментов и не способные к размножению, возникли случайно из рацемического раствора, а поэтому их зеркальные формы встречались с одинаковой частотой. Однакова и вероятность появления путем мутаций размножающихся молекул двух зеркальных форм. Нарушение киральной симметрии произошло на второй стадии зарождения жизни, когда возникли цепные реакции размножения и появились связанные с ними мощные усиливающие факторы. Построим простейшую модель этого явления. Разумеется, нам неизвестна детальная схема ферментативных реакций и процессов репликации при зарождении жизни. Поэтому модель будет чисто феноменологической.

Пусть $n_d(\mathbf{r}, t)$ и $n_l(\mathbf{r}, t)$ — концентрации размножающихся молекул правой и левой киральности. В действительности, конечно, эти молекулы входят в состав отдельных капелек — «коацерватов». Мы, однако, будем использовать непрерывное описание и считать, что в физически малом элементе среды уже имеется много таких капелек. Изменение концентраций со временем подчиняется уравнениям

$$\begin{aligned} \frac{\partial n_d}{\partial t} &= (\gamma - \alpha n_d - \beta n_l) n_d + D \Delta n_d + \mu (n_l - n_d), \\ \frac{\partial n_l}{\partial t} &= (\gamma - \alpha n_l - \beta n_d) n_l + D \Delta n_l + \mu (n_d - n_l). \end{aligned} \quad (3.1)$$

Скорость цепного размножения правых молекул $K_d = \gamma - \alpha n_d - \beta n_l$ зависит от концентраций n_d и n_l по двум причинам. Во-первых, на размножение расходуется питательный субстрат, а его восстановление (например, за счет извержения вулканов или фотохимического синтеза) является довольно медленным. Увеличение концентрации размножающихся молекул приводит к обеднению среды и угнетению цепной реакции. Если бы субстрат был полностью общим для левых и правых реплицирующихся молекул (т. е. акиральным или быстро рацемизирующимся), обе зеркальные формы по отношению к нему были бы неразличимы, и тогда коэффициенты α и β совпадали бы. Как мы увидим ниже, при $\alpha = \beta$ система (3.1) не дает нарушения киральной

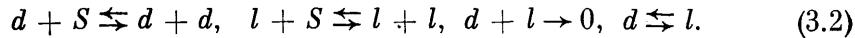
*) По современным данным⁶¹ ряд молекул РНК обладает ферментативной способностью. В недавней теоретической работе⁶² была рассмотрена химическая система, в которой полимерные молекулы вступают в реакции расщепления и соединения, причем эти реакции катализируются другими полимерами из имеющегося набора. Как показано в⁶², при выполнении определенных условий спонтанно возникает неограниченный рост числа полимеров со все большими молекулярными весами, т. е. формирование автокатализитического графа. Результаты работы⁶² интересно было бы обобщить с учетом того, что в наборе могут присутствовать молекулы одного химического состава, но с разной киральностью образующих их мономеров.

симметрии. В действительности, однако, в состав субстрата могут входить и молекулы с очень малой скоростью рацемизации. Это эквивалентно наличию, помимо общего, также и своих собственных компонентов субстрата, исчерпываемых по отдельности левыми и правыми реплицирующими молекулами. Благодаря этому эффекту коэффициент α может превышать β .

Вторая причина состоит в том, что киральные промежуточные продукты автокатализа правых молекул попадают через общую среду в коацерваты, где идет синтез левых молекул, и наоборот. Они вмешиваются в этот синтез и, ввиду высокой стереоселективности ферментативных реакций, нарушают его, т.е. играют роль яда. Это означает, что процессы цепного размножения молекул двух зеркальных форм оказывают перекрестное угнетающее воздействие друг на друга. Эффект перекрестного угнетения дает дополнительный положительный вклад в величину коэффициента β .

В модели (3.1) учтена также пространственная диффузия молекул двух зеркальных форм и их спонтанное превращение друг в друга. Скорость такого рацемизирующего превращения μ очень мала, но оказывается, что в особых ситуациях (а именно — вблизи бифуркационной точки) этот процесс играет существенную роль.

Уравнениям (3.1) можно сопоставить следующую условную схему химических реакций (здесь S — субстрат, пища):



Таким образом, модель включает в себя как реакции размножения, так и эффективную аннигиляцию.

Рассмотрим вначале случай настолько быстрой диффузии, что она осуществляет полное перемешивание реагирующих молекул и распределение концентраций однородно. Тогда в уравнениях (3.1) можно пренебречь членами с пространственными производными.

Если пренебречь возможностью рацемизирующих превращений ($\mu = 0$), то простой анализ показывает, что при $\beta < \alpha$ устойчивое состояние системы является симметричным и отвечает равноправному сосуществованию двух зеркальных форм:

$$n_l = n_d = \frac{\gamma}{\alpha + \beta}. \quad (3.3)$$

При $\beta > \alpha$ симметричное состояние неустойчиво, а устойчивыми являются два чистых асимметричных состояния только с правыми или только с левыми молекулами:

$$n_l = 0, \quad n_d = \frac{\gamma}{\alpha} \quad \text{или} \quad n_l = \frac{\gamma}{\alpha}, \quad n_d = 0. \quad (3.4)$$

При $\alpha = \beta$ в рамках этой модели левые и правые молекулы неразличимы и могут сосуществовать в любой пропорции, так что

$$n_l + n_d = \frac{\gamma}{\alpha}. \quad (3.5)$$

Следовательно, значение $\beta = \alpha$ является бифуркационным, но сама бифуркация имеет вырожденный характер. Вырождение снимается при учете рацемизирующих превращений (подробнее см. ниже).

Перейдем теперь к рассмотрению пространственных эффектов.

Если в исходно пустой ($n_d = n_l = 0$) среде случайно возник очаг размножения левых или правых молекул, он порождает волну заселения, изученную Колмогоровым, Петровским и Пискуновым⁹. При плоском фронте она движется со скоростью $v_0 = (2D\gamma)^{1/2}$, а если ее фронт имеет радиус кривизны R , то скорость распространения равна

$$v = v_0 - \frac{D}{R}, \quad R \gg \left(\frac{D}{\gamma}\right)^{1/2}. \quad (3.6)$$

Что происходит при столкновении двух волн заселения, за которыми идут молекулы противоположной киральности? Рассмотрим вначале одномерную задачу, т. е. столкновение двух волн с плоскими фронтами. После столкновения устанавливается стационарное распределение. Если пренебречь малой вероятностью рацемических превращений и ввести безразмерные переменные

$$n_d = \frac{\gamma}{\alpha} n, \quad n_l = \frac{\gamma}{\alpha} m, \quad x = \left(\frac{D}{\gamma} \right)^{1/2} \xi, \quad (3.7)$$

то в них стационарное распределение будет описываться уравнениями

$$\begin{aligned} \frac{d^2n}{d\xi^2} + (1 - n - \kappa m) n &= 0, \\ \frac{d^2m}{d\xi^2} + (1 - m - \kappa n) m &= 0. \end{aligned} \quad (3.8)$$

в которых $\kappa = \beta/\alpha$.

Пусть $\kappa \gg 1$, т. е. перекрестное угнетение гораздо сильнее прямого. Тогда устанавливается распределение с узкой зоной перекрытия. Ее ширину l_0 и концентрации молекул в ней нетрудно найти из (3.8), заметив, что в этом случае основную роль в уравнениях играют слагаемые $\kappa m n$, так что мы возвращаемся к задаче о рекомбинации из § 2. В результате получаем

$$\begin{aligned} l_0 &\sim \left(\frac{D}{\gamma} \right)^{1/2} \kappa^{-1/3}, \\ n_d(0) = n_l(0) &\sim \frac{\gamma}{\alpha} \kappa^{-1/3}. \end{aligned} \quad (3.9)$$

При уменьшении κ ширина зоны перекрытия и концентрация в ней молекул увеличиваются. Критическим является значение $\kappa = 1$. При приближении к этому значению глубина взаимного проникновения обращается в бесконечность:

$$l_0 \approx \left(\frac{D}{\gamma} \right)^{1/2} \frac{1}{\kappa-1}, \quad \kappa > 1. \quad (3.10)$$

Если $\kappa < 1$, то происходит полное перемешивание двух цепных реакций и устанавливается однородное стационарное состояние

$$n_d = n_l = \frac{\gamma/\alpha}{1+\kappa}, \quad \kappa < 1. \quad (3.11)$$

Заметим, что в окрестности критической точки становятся существенными эффекты рацемизации — мы обсудим подробнее этот вопрос несколько позднее.

Итак, ситуация очень сильно зависит от того, каким было соотношение между степенью прямого и перекрестного угнетения цепных реакций. В связи с этим можно допустить два различных сценария эволюционного взрыва, приведшего к формированию кирально-чистой биосферы.

а) При сильном перекрестном угнетении на Земле должны были первоначально образоваться большие области, где доминировали молекулы той или иной киральности. Впоследствии эта геометрическая картина областей менялась из-за перекрестного угнетения в зонах контакта, одни области вытесняли другие и окончательно одна из форм жизни оказалась полностью уничтоженной.

б) Второй сценарий предполагает, что первоначально перекрестное угнетение было достаточно слабым, размножающиеся молекулы двух киральностей были полностью перемешаны, а две цепные реакции сосуществовали. Затем, однако, величина перекрестного угнетения стала возрастать, коэффициент κ увеличиваться и в некоторый момент он прошел через критическое значение $\kappa = 1$. Полное однородное сосуществование перестало быть воз-

можным. Посредством «фазового перехода» II рода (аналогично образованию псевдоскалярного жидкого кристалла) киральная симметрия нарушается. Выбор конкретной киральности при этом обусловлен случайными флуктуациями и, возможно, влиянием слабого взаимодействия.

Рассмотрим более подробно каждый из двух сценариев.

Допустим, что перекрестное угнетение *велико* ($\kappa \gg 1$). Тогда две столкнувшиеся волны с плоским фронтом останавливаются и образуют неподвижную границу раздела. Если, однако, волны не были плоскими и образовавшаяся граница искривлена, то она начнет смещаться со временем со скоростью

$$v_T = -\frac{D}{R}, \quad (3.12)$$

где R — локальный радиус кривизны границы (большой по сравнению с диффузионной длиной $(D/\gamma)^{1/2}$). Направление движения границы определяется тем условием, что она стремится уменьшить свою длину. Благодаря этому любая замкнутая область, вся окруженная областью с молекулами другой киральности, полностью исчезнет за время порядка L_0^2/D , где L_0 — начальный размер области.

Полезно сравнить скорость распространения свободной волны заселения ($v_0 = (2D\gamma)^{1/2}$) и скорость смещения границы раздела (3.12). Эти две скорости имеют одинаковый порядок только при очень малых радиусах кривизны ($R \sim (D/\gamma)^{1/2}$). При $R \gg (D/\gamma)^{1/2}$ граница между областями движется очень медленно по сравнению со свободным распространением волн. Поэтому ход эволюционного развития разбивается на две стадии. Вначале в океане возникают очаги цепного размножения. От них быстро расходятся волны заселения и вскоре весь океан разделяется на области, содержащие только левые или только правые размножающиеся молекулы. На следующей, более медленной стадии все изгибы границ между областями слаживаются и постепенно исчезают все замкнутые области, окруженные молекулами иной киральности. Одна область с определенной киральностью захватывает со временем всю Землю *).

При таком сценарии исход эволюционного взрыва сильно зависит от случайной исходной геометрии «левых» и «правых» областей, т. е. от случайного процесса зарождения очагов цепной реакции.

Влияние слабого взаимодействия на движение границ раздела между областями с разной киральностью изучалось нами в работе⁵². Оно дает поправку порядка $\epsilon = \Delta\mathcal{E}/k_B T$ к скорости $v_T = D/R$ смещения границы. Однако эта поправка настолько мала, что даже при радиусах кривизны границы, сравнимых с радиусом земного шара, ее можно пренебречь. При этом сценарии слабое взаимодействие не способно повлиять на выбор киральности в биосфере.

Согласно другому эволюционному сценарию вначале перекрестное угнетение было довольно слабым, так что левая и правая формы жизни сосуществовали в полностью перемешанном симметричном состоянии. Затем интенсивность перекрестного угнетения (т. е. величина коэффициента β) стала расти, произошла бифуркация и путем фазового перехода II рода система перешла в несимметричное состояние с определенной преимущественной киральностью.

Рассмотрим ход событий при подобном сценарии. Удобно ввести безразмерный параметр порядка η , а также безразмерное время τ :

$$\eta = \frac{\alpha}{\gamma} (n_d - n_l), \quad \tau = \gamma t. \quad (3.13)$$

Вблизи точки бифуркации из (3.1) можно получить следующее приближенное

⁵²) На этой последней стадии упрощенные уравнения (3.1) уже неприменимы, так как физические условия в разных местах земного шара очень различны.

уравнение для параметра порядка:

$$\frac{d\eta}{d\tau} = \frac{1}{2} (\kappa - \kappa_{kp}) \eta - 2\theta\eta^3 + \epsilon + f(\tau); \quad (3.14)$$

здесь $\kappa_{kp} = 1 + 4\theta$, а коэффициент $\theta = \mu/\gamma$ очень мал и характеризует вероятность рацемического превращения отдельной молекулы за среднее время между двумя последовательными актами ее репликации. Величина ϵ характеризует относительное различие в скоростях размножения правых и левых молекул. Если это различие связано с разницей в энергиях основных состояний правых и левых молекул за счет слабого фундаментального взаимодействия, то

$$\epsilon \approx \Delta\mathcal{E}/k_B T \sim 10^{-17}.$$

При выводе уравнения (3.14) предполагается малость параметра порядка, т. е. $|\eta| \ll 1$. Если пренебречь малой вероятностью рацемизации и положить $\theta = \eta/\gamma = 0$, то при $\kappa > 1$ оно описывает начальную экспоненциальную стадию распада полностью перемешанного симметричного состояния. Заметим, что по своей форме (3.14) идентично зависящему от времени уравнению Гинзбурга — Ландау в теории фазовых переходов II рода при тепловом равновесии (см. ⁵³), причем величина ϵ играет роль внешнего поля.

Случайная функция $f(\tau)$ в уравнении (3.14) учитывает шум, связанный с атомистичностью реакций гибели и размножения. Последовательное рассмотрение такого шума проведено в дополнении II; ниже для получения оценок мы ограничимся более грубыми рассуждениями.

Если в системе из N частиц идут независимые реакции гибели и размножения отдельных частиц, то число актов реакции ΔM за некоторый промежуток времени Δt есть случайная величина с пуассоновским распределением и средним квадратом относительных флуктуаций, равным $1/\Delta M$. При динамическом равновесии число актов гибели равно числу актов размножения за тот же промежуток времени, а поэтому $\Delta M \sim \gamma N \Delta t$, где γ — вероятность размножения отдельно взятой молекулы в единицу времени. Интенсивность S шума, определяемая как

$$\langle f(\tau) f(\tau') \rangle = S \delta(\tau - \tau'), \quad (3.15)$$

равна по порядку величины среднему квадрату относительных флуктуаций числа актов реакции за единицу времени, т. е. за время $\Delta t = 1/\gamma$. Поэтому $S \sim 1/N$, где N — полное число реагирующих молекул левой и правой киральности.

В пренебрежении шумом уравнение (3.14) имеет стационарные решения, показанные на рисунке. При выполнении условия

$$(\kappa - \kappa_{kp}) > (6\sqrt{3}\epsilon\theta^{1/2})^{2/3} \quad (3.16)$$

система имеет два устойчивых стационарных состояния с противоположным знаком параметра порядка.

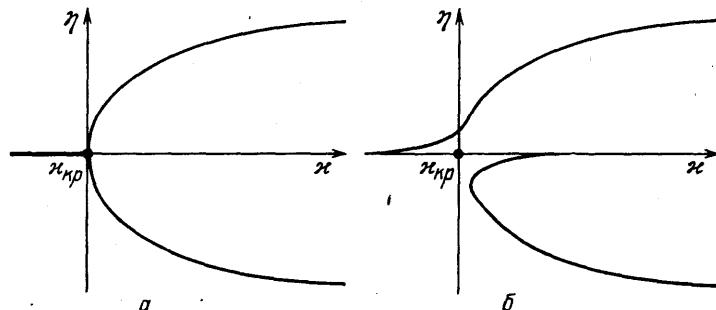
Проанализируем теперь процесс выбора стационарного состояния при прохождении через критическую точку *). Рассмотрение можно провести, выбросив из (3.14) нелинейное слагаемое $2\theta\eta^3$, приводящее к ограничению экспоненциального роста при достаточно больших значениях параметра порядка η .

Нетрудно убедиться, что в отсутствие шума при прохождении через критическую точку система всегда переходит из исходного симметричного состояния ($\eta = 0$) в состояние со знаком параметра порядка, навязанным внеш-

*) Эти вопросы рассматривались в работах ^{46,47}. См. также недавнюю работу ⁶³, посвященную прохождению с конечной скоростью через точку бифуркации в присутствии шума.

ним полем. Вопрос в том, как повлияет на этот выбор шум, связанный с атомистичностью актов реакции.

Поскольку нас интересуют только оценки по порядку величины, будем считать, что в начальный момент времени $\tau = 0$ система находилась в критической точке $\chi = \chi_{kp}$ в симметричном состоянии $\eta = 0$, а затем параметр



Стационарные решения уравнения (3.14): *a* — при $\epsilon = 0$, *b* — при $\epsilon > 0$.

Симметричное состояние $\eta = 0$ выше критической точки χ_{kp} неустойчиво

χ стал возрастать со временем по линейному закону:

$$\chi = \chi_{kp} + c\tau. \quad (3.17)$$

Исходя из уравнения (3.14) с выброшенным нелинейным членом, можно получить два уравнения, описывающие изменение со временем среднего значения параметра порядка $\langle \eta \rangle$ и среднего квадрата его флюктуации:

$$\frac{d}{d\tau} \langle \eta \rangle = \frac{1}{2} c\tau \langle \eta \rangle + \epsilon, \quad (3.18)$$

$$\frac{d}{d\tau} \langle \delta\eta^2 \rangle = c\tau \langle \delta\eta^2 \rangle + S. \quad (3.19)$$

Из уравнений (3.18) и (3.19) следует, что, пока $c\tau \langle \eta \rangle \ll \epsilon$ и $c\tau \langle \delta\eta^2 \rangle \ll S$, рассматриваемые величины растут со временем как

$$\langle \eta \rangle = \epsilon\tau, \quad \langle \delta\eta^2 \rangle = S\tau. \quad (3.20)$$

Линейный рост продолжается до момента времени $\tau^* \sim c^{-1/2}$; в последующие моменты времени $\tau \gg \tau^*$ главную роль играет развитие экспоненциальной неустойчивости, а эффектами шума и внешнего поля можно уже пренебречь. Иными словами, если при $\tau = \tau^*$ параметр порядка имел, например, положительный знак, то он останется положительным и в последующем. Таким образом, шум способен повлиять на выбор знака параметра порядка лишь в течение интервала времени $0 < \tau < \tau^*$.

Согласно (3.20) при $0 < \tau < \tau^*$ среднее значение параметра порядка возрастает линейно с течением времени, но одновременно увеличиваются и его флюктуации. Шум не сможет повлиять на выбор знака параметра порядка, если к моменту τ^* среднеквадратичная флюктуация параметра порядка будет меньше его среднего значения. Это дает условие

$$\tau^* \gg \frac{S}{\epsilon^2}. \quad (3.21)$$

Возвращаясь к размерным единицам времени и учитывая, что $S \sim 1/N$, мы получаем неравенство для времени перехода $t_{\text{пер}} = \tau^*/\gamma$:

$$t_{\text{пер}} \gg \frac{1}{\gamma N \epsilon^2}. \quad (3.22)$$

Если оно выполнено, то асимметрии слабого взаимодействия достаточно, чтобы навязать знак киральности в биосфере.

Попытаемся хотя бы грубо оценить минимальное время перехода, определяемое неравенством (3.22).

Поскольку нам неизвестны характеристики и численность первых живых организмов, мы воспользуемся аналогичными данными для современного этапа биологической эволюции *). Согдня в одном кубическом метре поверхностного слоя океана содержится около 10^7 живых клеток, в каждой из которых имеется по одной молекуле ДНК. Считая глубину заселенного слоя порядка 100 м, мы получаем для полного числа размножающихся молекул в Мировом океане грубую оценку $N \sim 10^{23}$. Интервал времени между последовательными делениями у современных одноклеточных микроорганизмов варьируется от 1 до 100 часов; для оценки мы возьмем $\gamma = 1 \text{ ч}^{-1}$. Будем также считать, что различия в скоростях размножения левых и правых молекул обусловлены разницей в их энергиях связи из-за асимметрии слабого взаимодействия, т. е. $\epsilon \sim 10^{-17}$. Подставляя эти значения в формулу (3.22), находим, что минимальная длительность перехода, достаточная, чтобы слабое взаимодействие навязало выбор знака киральности в биологическом мире, составляет около 10 млн лет. Эта оценка вполне реалистична, поскольку общая длительность биологической эволюции порядка 1 млрд лет. Тем не менее точность проведенных оценок настолько низка, что в действительности они могут быть завышенными или заниженными на один-два порядка. Кроме того, они относятся лишь к одному из допустимых сценариев эволюционного развития. Поэтому мы можем лишь сделать вывод, что рассмотрение этого вопроса *не исключает* возможности детерминации киральности биомолекул асимметрией слабого взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обычно флюктуации, связанные с атомистичностью отдельных актов химической реакции, проявляются лишь на микроскопическом уровне, в процессах и явлениях с относительно малыми пространственными и временными масштабами. Тем не менее, как свидетельствуют приведенные нами примеры, возможны также ситуации, когда из-за действия каких-либо мощных нелинейных усиливающих механизмов этот изначально слабый микроскопический шум определяет исход макроскопических наблюдаемых событий. До определенной степени это аналогично макроскопическим квантовым эффектам.

ДОПОЛНЕНИЕ I

В этом Дополнении мы рассматриваем общую задачу о поведении флюктуации при прохождении с конечной скоростью через точку фазового перехода II рода. Мы находим условия, которым должна удовлетворять скорость прохождения, чтобы после перехода в заданном внешнем поле среда не разбилась на домены противоположных фаз.

Изменение со временем вещественного параметра порядка η при равновесном фазовом переходе II рода описывается **) уравнением Гинзбурга — Ландау ⁵³:

$$\dot{\eta} = a\eta - b\eta^3 + g \Delta\eta + h + f(\mathbf{r}, t). \quad (I.1)$$

В этом уравнении случайная гауссова сила $f(\mathbf{r}, t)$ учитывает шумовое действие термостата. Ее интенсивность определяется температурой T среды:

$$\langle f(\mathbf{r}, t) f(\mathbf{r}', t') \rangle = 2T\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (I.2)$$

*) Авторы благодарны В. В. Алексееву за помощь в проведении оценок.

**) Мы измеряем время в единицах обратной скорости релаксации параметра порядка γ .

Бифуркационный коэффициент a в уравнении (I.1) задается внешними условиями. Мы будем предполагать, что он меняется со временем по линейному закону, причем в качестве начала отсчета времени выберем момент прохождения через критическую точку:

$$a = ct. \quad (I.3)$$

Напомним, что в установившемся стационарном режиме при постоянном значении a радиус корреляции параметра порядка r_c и его время корреляции t_c обращаются в бесконечность при $a \rightarrow 0$. В частности, это означает, что процесс установления теплового равновесия требует тем больше времени, чем ближе мы находимся к критической точке. Очевидно поэтому, что при прохождении с конечной скоростью через критическую точку всегда имеется промежуток времени, в течение которого система характеризуется распределением вероятности, сильно отличающимся от теплового равновесия.

Для определенности предположим, что система стартует в момент $t = 0$ непосредственно из критической точки, причем параметр порядка равен исходно нулю во всей среде *). Возникновение флуктуации при $t > 0$ связано с шумом термостата, т. е. с действием случайной силы $f(\mathbf{r}, t)$ в уравнении (I.1). Из-за своего микроскопического происхождения эта случайная сила дельта-коррелирована по пространственным координатам. Поэтому установление пространственных корреляций для флуктуации параметра порядка обусловлено только взаимодействием между разными областями, которое описывается слагаемым диффузионного типа $g \Delta n$ в уравнении (I.1). За конечный интервал времени t это взаимодействие способно установить корреляции лишь в пределах элемента объема с линейным размером не более диффузионной длины $r_d(t) = (gt)^{1/2}$.

Диффузионную длину $r_d(t)$ следует сравнивать со значением корреляционного радиуса $r_c(t)$ при мгновенном значении бифуркационного коэффициента $a = ct$ в соответствующий момент времени. Если $r_d(t) \gg r_c(t)$, справедливо адиабатическое приближение и флуктуации параметра порядка в момент t являются теми же самыми, как и при тепловом равновесии со значением бифуркационного коэффициента $a = ct$. С другой стороны, в неадиабатической области, где $r_d(t) \ll r_c(t)$, флуктуации качественно отличны от равновесных.

Хорошо известно, что при рассмотрении равновесных флуктуаций в окрестности фазового перехода II рода можно выделить флуктуационную область и область применимости теории среднего поля. Приближение среднего поля справедливо достаточно далеко от точки перехода, когда (см. §4)

$$a \gg \frac{T^2 b^2}{g^3}. \quad (I.4)$$

При тепловом равновесии флуктуации в этой области малы — точнее, средний квадрат флуктуации параметра порядка в объеме с размером, равным корреляционному радиусу, мал по сравнению с квадратом среднего значения параметра порядка. Ближе к критической точке расположена флуктуационная область, где относительные флуктуации параметра порядка при тепловом равновесии велики.

При прохождении через критическую точку с конечной скоростью вся картина явлений существенно зависит от того, захватывает ли неадиабатическая область *всю* флуктуационную или же нет. Иными словами, важно, будет ли удовлетворять значение бифуркационного параметра $a^* = ct^*$ в момент t^* , когда $r_d(t^*) = r_c(t^*)$, неравенству (I.4) или нет.

*) Это предположение не очень существенно. Окончательные результаты справедливы для общего случая, когда система проходит с конечной скоростью через критическую точку от симметричного состояния в область с нарушенной симметрией.

Если при выходе из неадиабатической области мы оказываемся в области флуктуационной, то фактически не имеет значения, до какого уровня наросли флуктуации к этому моменту, велики они или малы — все равно затем они станут сильными в адиабатическом режиме. Гораздо интереснее случай, когда из неадиабатической области система сразу же попадает в область применимости теории среднего поля.

Поскольку в приближении среднего поля корреляционный радиус дается выражением $r = (g/a)^{1/2}$, длительность неадиабатической области составляет $t^* = c^{-1/2}$, а значение бифуркационного параметра к моменту ее окончания равно $a^* = c^{1/2}$. Неадиабатичность захватывает всю флуктуационную область, если

$$c \gg \left(\frac{T^2 b^2}{g^3} \right)^{1/2}. \quad (I.5)$$

Вне флуктуационной области (т. е. при выполнении неравенства (I.4)) рождение за счет равновесных тепловых флуктуаций макроскопических доменов противоположной фазы с размерами больше корреляционного радиуса является экспоненциально редким событием. Если изначально среда была разбита на домены с противоположными знаками параметра порядка, в ней начинается процесс установления окончательного теплового равновесия, в ходе которого осуществляется смещение границ между доменами, так что исчезают домены метастабильной фазы.

Нетрудно показать, что радиус R сферического домена, погруженного внутрь противоположной фазы, меняется со временем как

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{2g}{R} \pm \xi \frac{hg^{1/2}b^{1/2}}{a}, \quad (I.6)$$

где численный коэффициент ξ порядка единицы. В этой формуле нужно брать знак «+», если внутри домена $\eta > 0$, и знак «—» в обратном случае.

Как следует из (I.6), все домены метастабильной фазы ($\eta < 0$) с течением времени сокращаются и в конце концов исчезают. Сферический домен устойчивой фазы ($\eta > 0$) внутри области, заполненной метастабильной фазой, увеличивается со временем, если его радиус больше критического $R_{kp} \sim (a^2 g / hb)^{1/2}$.

Вне флуктуационной области сколь угодно слабое внешнее поле h переводит со временем всю среду в состояние с определенным, навязанным им знаком параметра порядка. Для этого, однако, необходимо, чтобы после прохождения через точку перехода прошло достаточно времени и процессы исчезновения метастабильных доменов, если таковые имелись, успели завершиться. Поскольку скорость смещения плоской межфазной границы обращается в нуль при $h \rightarrow 0$, ясно, что для очень слабых полей длительность этой последней стадии может быть чрезвычайно большой и превысить само время существования системы. В этой ситуации фазовое расслоение отсутствует, лишь если по приходу в область среднего поля в системе нет макроскопических доменов метастабильной фазы. В задаче о прохождении с конечной скоростью через точку фазового перехода это означает, что при выходе из неадиабатической области в область применимости приближения среднего поля флуктуации в объеме корреляционного радиуса должны оказаться малыми по сравнению со средним значением параметра порядка, навязанным внешним полем.

Рассмотрим теперь, что происходит в неадиабатической области, т. е. при $t \ll t^*$. Легко убедиться, что при выполнении условия (I.5) внутри этой области исходное уравнение Гинзбурга — Ландау (I.1) допускает существенное упрощение и сводится к виду

$$\dot{\eta} = g \Delta\eta + h + f(\mathbf{r}, t). \quad (I.7)$$

Используя (I.7), получаем, что при $t \ll t^*$ среднее значение параметра порядка растет со временем как

$$\langle \eta \rangle = ht, \quad (I.8)$$

а средний квадрат флуктуации $\delta\eta = \eta - \langle \eta \rangle$ в объеме V , т. е. величина

$$\langle (\delta\eta^2)_V \rangle \equiv \frac{1}{V^2} \int \int \langle \delta\eta(\mathbf{r}, t) \delta\eta(\mathbf{r}', t') \rangle d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (I.9)$$

увеличивается со временем как

$$\langle (\delta\eta^2)_V \rangle = \frac{Tt}{V}. \quad (I.10)$$

Потребуем, чтобы к моменту t^* флуктуации в объеме V_c с корреляционным радиусом $r_c(t^*) = (gt^*)^{1/2} = (g^2/c)^{1/4}$ были малы, т. е. чтобы выполнялось условие

$$\langle (\delta\eta^2)_{V_c} \rangle \ll \langle \eta \rangle^2. \quad (I.11)$$

С учетом (I.9) и (I.10) для этого необходимо

$$c \ll \left(\frac{h^2 g^{3/2}}{T} \right)^{4/5}. \quad (I.12)$$

Итак, мы получили ограничения на скорость прохождения через точку фазового перехода II рода, обеспечивающие, что при всем прохождении система никогда не разбивается на области с противоположными фазами *). Эти ограничения даются неравенствами (I.5) и (I.12). В общем случае, при произвольной размерности среды d , они принимают вид

$$(h^2 g^{d/2} T^{-1})^{4/(d+2)} \gg c \gg (b T g^{-d/2})^{4/(4-d)}. \quad (I.13)$$

При слишком слабых полях два неравенства (I.13) несовместимы между собой. Поэтому существует минимальная интенсивность внешнего поля, начиная с которой систему можно привести через точку перехода без разбиения на смесь доменов двух противоположных фаз. Для трехмерной среды это минимальное значение по порядку величины равно

$$h_{\min} = \frac{T^3 b^{5/2}}{g^{9/2}}. \quad (I.14)$$

Проведенный выше анализ естественно обобщается на случай неравновесных фазовых переходов II рода, примером которых может служить исследованный в разделе 3 переход с нарушением киральной симметрии биосферы. Единственное отличие состоит в том, что теперь случайная сила $f(\mathbf{r}, t)$ в уравнении Гинзбурга — Ландау (I.1) имеет несколько иную природу.

При реакциях, протекающих в жидкой среде, вклад в случайную силу $j(\mathbf{r}, t)$ дают гидродинамические шумы и флуктуации, связанные с атомистичностью реакций и диффузии (подробнее см. дополнение II). Для перехода, рассмотренного в разделе 3, главную роль играют флуктуации, обусловленные атомистичностью реакций. Фактически этими флуктуациями определяется эффективная температура $T_{\text{эфф}}$, которой нужно заменить T в формуле (I.2). Можно показать, что в данном случае $T_{\text{эфф}} \sim 1/N_0$, где $N_0 = n_0 l^3$ — число размножающихся молекул в элементе объема с длиной $l = (D/\gamma)^{1/2}$. При учете пространственно-неоднородных флуктуаций формула (3.22) заменяется на следующее неравенство для длительности перехода:

$$t_{\text{пер}} \gg \frac{1}{\gamma (N_0 \epsilon^3)^{2/5}}. \quad (I.15)$$

*) Точнее говоря, вероятность появления в процессе перехода доменов метастабильной фазы экспоненциально мала.

При его выполнении после перехода среда не разобьется на домены с противоположной киральностью размножающихся молекул.

Однако для описания процессов в земной биосфере формула (I.15) вряд ли применима. На временах перехода порядка 10 млн лет основную роль будет играть крупномасштабный турбулентный перенос реагирующих веществ, не описываемый уравнением диффузии. Более естественным является предположение о полном турбулентном перемешивании на таких временах, которое как раз и было сделано в разделе 3.

ДОПОЛНЕНИЕ II

В этом математическом Дополнении мы обсудим методы описания флуктуации в реагирующих системах с диффузией. Напомним, что уравнения формальной кинетики химических реакций записываются для нефлуктуирующей концентрации $n(x)$ реагирующих частиц. С другой стороны, при полном микроскопическом описании реагирующей системы необходимо вводить набор функций распределения $\{P_n(x_1, \dots, x_N; t)\}$, каждая из которых дает вероятность найти в системе $N = 0, 1, 2, \dots$ частиц, расположенных в точках с координатами x_1, \dots, x_N . Изменение этих функций со временем за счет реакций и диффузии частиц описывается управляющими уравнениями. Имеется целый ряд методов, позволяющих при решении задач кинетики исходить непосредственно из этих микроскопических управляющих уравнений (например, строить диаграммную технику теории возмущений; см. ⁵⁵⁻⁵⁹). В настоящей статье, однако, мы сосредотачиваем внимание на промежуточном (или *мезоскопическом*) уровне описания, при котором оно формулируется в терминах плавных распределений концентраций $p(x)$, но учитываются флуктуации этих концентраций, обусловленные атомистичностью отдельных актов реакции и процесса диффузии.

Рассмотрим вначале наиболее простой случай. Пусть реакция состоит в том, что в сосуде с вероятностью w_0 в единицу времени происходит одиночное рождение частиц. Тогда для изменения со временем вероятности $p(n)$ обнаружить в сосуде n частиц справедливо следующее точное управляющее уравнение:

$$\frac{\partial p(n)}{\partial t} = w_0 p(n-1) - w_0 p(n). \quad (\text{II.1})$$

Когда число частиц в сосуде довольно велико, величину n можно приближенно считать непрерывно меняющейся переменной и записать

$$p(n-1) = p(n) - \frac{\partial p}{\partial n} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial n^2} + \dots \quad (\text{II.2})$$

Для плавных распределений $p(n)$ членами с более высокими производными в разложении (II.2) можно пренебречь. Подставляя (II.2) в (II.1), мы приходим к приближенному уравнению Фоккера — Планка для рассматриваемой реакции:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial n} (w_0 p) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} (w_0 p). \quad (\text{II.3})$$

Перейдем далее к рассмотрению реакции распада $X \rightarrow R$. Пусть w_1 — вероятность распада отдельной частицы X в единицу времени. Соответствующее управляющее уравнение имеет вид

$$\frac{\partial p(n)}{\partial t} = w_1(n+1) p(n+1) - w_1 p(n). \quad (\text{II.4})$$

Производя при больших n разложение $p(n+1)$ аналогично формуле (II.2), мы получаем вновь уравнение Фоккера — Планка

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial n} (w_1 n p) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial n^2} (w_1 n p). \quad (\text{II.5})$$

Наконец, для реакции размножения $X \rightarrow 2X$ управляющее уравнение записывается так:

$$\frac{\partial p(n)}{\partial t} = w_2(n-1)p(n-1) - w_2np(n), \quad (\text{II.6})$$

где w_2 — вероятность удвоения отдельной частицы X в единицу времени. Ему соответствует следующее приближенное уравнение Фоккера — Планка:

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial n}(w_2np) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2}{\partial n^2}(w_2np). \quad (\text{II.7})$$

Распределенную среду можно приближенно описать как совокупность сосудов — «ящиков», в каждом из которых протекают реакции рождения, распада или размножения, и, кроме того, частицы могут переходить случайно из одного «ящика» в другие, что приводит к их диффузии. Чтобы упростить изложение, мы вначале рассмотрим процессы в одномерной распределенной среде, которую можно представить в виде линейной цепочки «ящиков» с номерами $j = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$. Состояние такой системы задается указанием набора чисел частиц в каждом из ящиков.

Если диффузии нет (т. е. отсутствуют переходы частиц от одного ящика к другому), то числа частиц n_j в каждом из ящиков будут меняться независимо в соответствии с имеющимися реакциями ($S \rightarrow X$, $X \rightarrow R$, или $X \rightarrow 2X$). При этом совокупная функция распределения $p(\{n_j\})$ будет подчиняться приближенному уравнению Фоккера — Планка

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(\{n_j\})}{\partial t} = & - \sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} [(w_0 - w_1 n_j + w_2 n_j) p(\{n_j\})] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j^2} [(w_0 + w_1 n_j + w_2 n_j) p(\{n_j\})]. \end{aligned} \quad (\text{II.8})$$

Рассмотрим теперь флуктуации, обусловленные диффузией. Пусть с вероятностью w частица в единицу времени может перескочить в один из соседних ящиков в цепочке. Управляющее уравнение для такого случайного процесса имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial p(\{n_j\})}{\partial t} = & w \sum_j [(n_j + 1) p(/n_{j-1} - 1, n_j + 1) + (n_j + 1) p(/n_j + 1, n_{j+1} - 1) - \\ & - 2n_j p(\{n_j\})]; \end{aligned} \quad (\text{II.9})$$

здесь использовано обозначение $p(/n_{j-1} - 1, n_j + 1)$, указывающее, что в наборе чисел заполнения $\{n_j\}$ изменены на ± 1 только числа частиц в $(j-1)$ -м и j -м ящиках.

Если числа заполнения n_j достаточно велики, их можно считать непрерывными переменными и приближенно записать

$$\begin{aligned} p(/n_{j-1} - 1, n_j + 1) \approx & p - \frac{\partial p}{\partial n_{j-1}} + \frac{\partial p}{\partial n_j} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial n_j^2} + \\ & + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 p}{\partial n_{j-1}^2} - \frac{\partial^2 p}{\partial n_j \partial n_{j-1}}. \end{aligned} \quad (\text{II.10})$$

Аналогичное выражение справедливо для $p(/n_j + 1, n_{j+1} - 1)$. Подставляя их в (II.9), мы приходим к уравнению Фоккера — Планка для функции распределения:

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} = & -w \sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} [(n_{j+1} + n_{j-1} - 2n_j) p] + \\ & + \frac{1}{2} w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j^2} [(2n_j + n_{j+1} + n_{j-1}) p] - \\ & - \frac{1}{2} w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j \partial n_{j-1}} (2n_j p) - \frac{1}{2} w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j \partial n_{j+1}} (2n_j p). \end{aligned} \quad (\text{II.11})$$

Следующий шаг состоит в переходе от дискретного описания, при котором среда разбита на последовательность ящиков, к непрерывному описанию на языке плавной концентрации $n(x)$. Тогда многомерная функция распределения $p(\{n_j\})$ переходит в функционал $p[n(x)]$, дающий плотность вероятности различных реализаций поля концентрации $n(x)$. При этом многомерное уравнение Фоккера — Планка (II.11) преобразуется в функциональное уравнение Фоккера — Планка. Как будет показано ниже, это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -D \int dx \frac{\delta}{\delta n(x)} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} p \right) + D \int \int dx dy \frac{\delta^2}{\delta n(x) \delta n(y)} \left[\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (n(x) \delta(x-y)) p \right], \quad (\text{II.12})$$

где $D = wl^2$ — коэффициент диффузии (l — размер отдельного исходного ящика).

Чтобы продемонстрировать справедливость уравнения (II.12), осуществим путем дискретизации переход от него к уравнению (II.11). Проделаем это по отдельности для слагаемых с первой и второй функциональными производными.

После дискретизации первое слагаемое оказывается равным

$$D \int dx \frac{\delta}{\delta n(x)} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} p \right) = w \sum_j \frac{\partial}{\partial n_j} [(n_{j+1} + n_{j-1} - 2n_j) p] \quad (\text{II.13})$$

и, таким образом, совпадает с первым слагаемым в (II.11).

Проведение дискретизации во втором слагаемом является более сложной процедурой. Прежде всего, введем обозначения $\hat{A}(x) \equiv \delta/\delta n(x)$ и $\hat{A}(y) \equiv \delta/\delta n(y)$, так что это слагаемое запишется в виде

$$J = D \int \int dx dy \hat{A}(x) \hat{A}(y) \frac{\partial^2}{\partial x \partial y} (n(x) \delta(x-y)) p. \quad (\text{II.14})$$

Произведем далее в (II.14) интегрирование по частям, получая

$$J = D \int \int dx dy \frac{\partial \hat{A}(x)}{\partial x} \frac{\partial \hat{A}(y)}{\partial y} n(x) \delta(x-y) p = D \int dx \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right)^2 np. \quad (\text{II.15})$$

Заметим, что

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \right)^2 n &= \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (\hat{A} n) - \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \hat{A} \frac{\partial n}{\partial x} = \\ &= \frac{\partial \hat{A}}{\partial x} \frac{\partial}{\partial x} (\hat{A} n) + \frac{1}{2} \hat{A}^2 \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\hat{A}^2 \frac{\partial n}{\partial x} \right). \end{aligned} \quad (\text{II.16})$$

Последний член здесь является полной производной и исчезает после интегрирования по x . Окончательно мы находим, что интересующее нас слагаемое может быть преобразовано к виду

$$J = D \int dx \frac{\partial}{\partial x} \frac{\delta}{\delta n(x)} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\delta}{\delta n(x)} n(x) \right) p + \frac{1}{2} D \int dx \frac{\delta^2}{\delta n^2(x)} \left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} p \right), \quad (\text{II.17})$$

где операторы дифференцирования по x действуют только на выражения, стоящие в круглых скобках непосредственно вслед за ними.

Теперь уже удобно осуществить дискретизацию. Она дает

$$\begin{aligned} J &= w \sum_j \left(\frac{\partial}{\partial n_{j+1}} - \frac{\partial}{\partial n_j} \right) \left[\frac{\partial}{\partial n_{j+1}} (n_{j+1} p) - \frac{\partial}{\partial n_j} (n_j p) \right] + \\ &\quad + \frac{1}{2} w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j^2} [(n_{j+1} + n_{j-1} - 2n_j) p] = \end{aligned}$$

$$= \frac{1}{2} w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j^2} [(n_{j+1} + n_{j-1}) p] + w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_{j+1}^2} (n_{j+1} p) - \\ - w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_{j+1} \partial n_j} (n_j p) - w \sum_j \frac{\partial^2}{\partial n_j \partial n_{j+1}} (n_{j+1} p). \quad (\text{II.18})$$

Легко убедиться, что после изменения индексов суммирования это выражение совпадает с последним слагаемым в формуле (II.11).

Следовательно, функциональное уравнение Фоккера — Планка (II.12) действительно описывает флуктуации поля концентрации, связанные с атомистичностью диффузии.

В общем случае, когда среда является трехмерной и в ней одновременно осуществляются реакции рождения, распада и размножения, а также процесс диффузии, функциональное уравнение Фоккера — Планка имеет вид

$$\frac{\partial p}{\partial t} = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} \{ (K_0 - K_1 n + K_2 n + D \Delta n) p \} + \\ + \frac{1}{2} \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta^2}{\delta n(\mathbf{r}) \delta n(\mathbf{r}')} \{ \{ (K_0 + K_1 n + K_2 n) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \\ + \nabla_{\mathbf{r}} \nabla_{\mathbf{r}'} (2Dn \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) \} p \}, \quad (\text{II.19})$$

где K_0 — вероятность рождения частицы в единицу времени в единице объема (т. е. $K_0 = w_0/l^3$), а $K_1 = w_1$, $K_2 = w_2$.

Как известно из теории случайных процессов (см. ⁶⁰), уравнению Фоккера — Планка можно однозначно сопоставить стохастическое уравнение Ланжевена. Это уравнение для флуктуирующего поля концентрации имеет вид

$$\dot{n} = K_0 - K_1 n + K_2 n + D \Delta n + f_0(\mathbf{r}, t) + (K_1 n)^{1/2} f_1(\mathbf{r}, t) + \\ + (K_2 n)^{1/2} f_2(\mathbf{r}, t) + \text{div} [((2Dn)^{1/2} \mathbf{f}(\mathbf{r}, t))], \quad (\text{II.20})$$

где гауссовские случайные силы f_0, f_1, f_2 и \mathbf{f} независимы и имеют корреляционные функции

$$\langle f_0(\mathbf{r}, t) f_0(0, 0) \rangle = \langle f_1(\mathbf{r}, t) f_1(0, 0) \rangle = \langle f_2(\mathbf{r}, t) f_2(0, 0) \rangle = \\ = \delta(\mathbf{r}) \delta(t), \langle f^{(\alpha)}(\mathbf{r}, t) f^{(\beta)}(0, 0) \rangle = \delta(\mathbf{r}) \delta(t) \delta_{\alpha\beta}, \alpha, \beta = 1, 2, 3. \quad (\text{II.21})$$

Стохастическое дифференциальное уравнение (II.20) следует интерпретировать в смысле Ито.

Институт физических проблем
им. С. И. Вавилова АН СССР

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полак Л. С. *Неравновесная химическая кинетика и ее применения*. — М.: Наука, 1979.
- Николис Г., Пригожин И. *Самоорганизация в неравновесных системах*. — М.: Мир, 1979.
- Хакен Г. *Синергетика*. — М.: Мир, 1980.
- Полак Л. С., Михайлов А. С. *Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах*. — М.: Наука, 1983.
- Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А. *Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов*. — М.: Химия, 1986.
- Хорстхемке В., Левефер Р. *Индукционные шумы фазовые переходы*. — М.: Мир, 1987.
- Михайлов А. С., Упоров И. В. // УФН. 1984. Т. 144. С. 79.
- Зельдович Я. Б. // ДАН СССР. 1981. Т. 257. С. 1173.
- Колмогоров А. Н., Петровский И. Е., Пискунов Н. С. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 1 «Математика, механика». 1937. Т. 1. С. 1.
- Fisher R. A. // Ann. Eugenics. 1937. V. 7. P. 355.
- Колмогоров А. Н. // Изв. АН СССР. Сер. «Математика». 1937. Т. 1. С. 1.
- Михайлов А. С., Упоров И. В. // ЖЭТФ. 1983. Т. 84. С. 1481.
- Nicolis G., Baras F., Malek-Mansour M. // *Non-Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*/Eds. C. Vidal, A. Pacault. — Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1984. — P. 184.

14. Mikhailov A. S., Engel A.//Phys. Lett. Ser. A. 1986. V. 117. S. 257.
15. Зельдович Я. Б.//Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 677.
16. Ovchinnikov A. A., Zeldovich Ya. B.//Chem. Phys. 1978. V. 28. P. 215.
17. Бурлацкий С. Ф., Овчинников А. А.//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 43. С. 494.
18. Зельдович Я. Б.//ЖТФ. 1949. Т. 19. С. 1199.
19. Соколов И. М.//Письма ЖЭТФ. 1986. Т. 44. С. 53.
20. Шандарин С. Ф., Дорошкевич А. Г., Зельдович Я. Б.//УФН. 1983. Т. 139. С. 83.
21. Bludman S.//Nuovo Cimento. 1958. V. 9. P. 433.
22. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ. 1959. Т. 36. С. 964.
23. Хриплович И. Б. Несохранение четности в атомных явлениях. — М.: Наука, 1981.
24. Buckbaum P., Commins E., Hunter L.//Appl. Phys. Ser. B. 1982. V. 328. P. 280.
25. Богданов Ю. В., Собельман И. И., Сорокин В. Н., Струк И. И.//Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 31. С. 234.
26. Hollister J., Arpperson G., Lewis L. et al.//Phys. Rev. Lett. 1981. V. 46. P. 643.
27. Барков Л. М., Золотарев М. С.//ЖЭТФ. 1980. Т. 79. С. 713.
28. Борич Г. Н., Богданов Ю. В., Канорский С. И., Собельман И. И. и др.//ЖЭТФ. 1984. Т. 87. С. 776.
29. Mason S. F., Tangle G. E.//Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1985. V. 397. P. 45.
30. Зельдович Б. Я., Саакян Д. Б.//ЖЭТФ. 1980. Т. 78. С. 2233.
31. Кизель В. А. Физические причины диссимметрии живых систем. — М.: Наука, 1985.
32. Зельдович Я. Б.//ЖФХ. 1938. Т. 11. С. 685.
33. Зельдович Я. Б.//ЖЭТФ. 1971. Т. 67. С. 2357.
34. Гольданский В. И., Аветисов В. А., Кузьмин В. В.//ДАН СССР. 1986. Т. 290. С. 734.
35. Mologozov L. L.//Orig. Life 1979. V. 9. P. 187.
36. Keszthelyi L., Zegge J., Fajszai G., Pesfai J., Goldanskii V. I.//Origins of Optical Activity in Nature/Ed D. C. Waler. — Amsterdam: Elsevier, 1979. P. 229.
37. Mologozov L. L., Kuzmin V. V., Goldanskii V. I.//Orig. Life. 1983. V. 13. P. 119.
38. Mologozov L. L., Goldanskii V. I.//Self-Organization/Ed. V. I. Krinsky. — Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag, 1984. — P. 224.
39. Морозов Л. Л., Гольданский В. И.//Вестн. АН СССР. 1984. № 6. С. 54.
40. Аветисов В. А., Аникин С. А., Гольданский В. И., Кузьмин В. В.//ДАН СССР. 1985. Т. 282. С. 115.
41. Аветисов В. А., Аникин С. А., Гольданский В. И., Кузьмин В. В.//Ibidem. Т. 283. С. 1231.
42. Гольданский В. И., Кузьмин В. В., Морозов Л. Л.//Наука ичество. — М.: Знание, 1986. — С. 139.
43. Nicolis G., Prigogine I.//Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1981. V. 78. P. 659.
44. Kondepudi D., Prigogine I.//Physica Ser. A. 1981. V. 107. P. 1.
45. Kondepudi D., Nelson G. W.//Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 1013.
46. Moss F., Kondepudi D., McClintock P. V. F.//Phys. Lett. Ser. A. 1985. V. 112. P. 293.
47. Kondepudi D., Gao M. J.//Phys. Rev. Ser. A. 1987. V. 35. P. 340.
48. Фолсом К. Происхождение жизни. — М.: Мир, 1982.
49. Oparin A. I. Genesis and Development of Life. — New York: Academic Press, 1968.
50. Эйген М., Шустер П. Гиперцикл. — М.: Мир, 1982.
51. Dyson F. Origins of Life. — Cambridge, England: Cambr. Univ. Press, 1985.
52. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С.//Хим. физ. 1986. Т. 5. С. 587.
53. Ма Ш. Современная теория критических явлений. — М.: Мир, 1980.
54. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Ч. I. — М.: Наука, 1976.
55. Зельдович Я. Б., Овчинников А. А.//ЖЭТФ. 1978. Т. 74. С. 1588.
56. Doi M.//J. Phys. Ser. A. 1976. V. 9. P. 1465.
57. Mikhailov A. S.//Phys. Lett. Ser. A. 1981. V. 85. P. 214, 427.
58. Mikhailov A. S., Yashin V. V.//J. Stat. Phys. 1985. V. 38. P. 347.
59. Гутин А. М., Михайлов А. С., Яшин В. В.//ЖЭТФ. 1987. Т. 92. С. 941.
60. Стратонович Р. Л. Избранные вопросы теории флуктуаций в радиотехнике. — М.: Сов. радио, 1961.
61. Zang A. J., Cech T. R.//Science. 1986. V. 231. P. 470.
62. Farmer J. D., Kauffman S. A., Packard N. H.//Physica. Ser. D. 1986. V. 22. P. 50.
63. Van den Broeck C., Mandel P.//Phys. Lett. Ser. A. 1987. V. 122. P. 36.