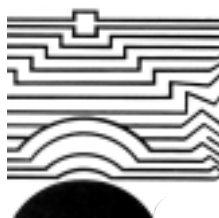


Глава VI

Термодинамика систем вдали от равновесия (нелинейная термодинамика)



§ 1. Общие критерии устойчивости стационарных состояний

Постановка проблемы. В предыдущих разделах были представлены методы вычисления скорости продуцирования энтропии в открытых системах и описано их применение в изучении свойств биологических объектов. Общее заключение, которое следует из приведенного материала, состоит в том, что хотя нахождение диссипативных функции β (V.3.1), (V.3.6) и имеет значение для энергетической характеристики системы, однако определить на этой основе направление ее эволюции можно только в области линейной термодинамики, где справедливы соотношения (V.3.3), (V.3.5). Это обстоятельство, конечно, существенно ограничивает область применения термодинамики необратимых процессов в анализе свойств биологических систем, которые находятся вдали от термодинамического равновесия. Поэтому вдали от равновесия однозначных выводов о значениях величины β при приближении системы к стационарному состоянию сделать нельзя. Это особенно важно для биохимических превращений, где наиболее характерны реальные переходы с изменением значения термодинамического потенциала ΔG порядка 4–8 кДж/моль, в то время как применимость линейных соотношений в химических реакциях ограничена пределами изменения $\Delta G \simeq 0,8$ кДж/моль и где, кроме того, существуют дополнительные кинетические ограничения.

Вместе с тем именно в области изучения механизмов регуляции существенно неравновесных процессов клеточного метаболизма были получены важные результаты на основе математического моделирования (см. гл. I–IV). Описание динамики биологических процессов с помощью дифференциальных уравнений основано на том, что в сущности эти процессы подчиняются законам химической кинетики (см. гл. I). Это означает, что эволюция системы, установление и свойства ее стационарных состояний определяются не статистическими закономерностями, а прежде всего кинетическим характером взаимодействия составных элементов.

Неравновесные кинетические системы построены по принципу химических машин, так что для них понятие энтропии в отличие от равновесных систем не имеет решающего значения для предсказания поведения во времени.

Динамические системы обладают ограниченным числом возможных состояний, достижение которых нельзя предсказать путем сравнения статистической упорядоченности начального и конечного состояний системы.

Следовательно, возможность и пути достижения того или иного конечного состояния определяются здесь начальными условиями и видом дифференциальных уравнений, если, конечно, они правильно отражают существующие в системе кинетические закономерности.

Вид траекторий в неравновесных системах может быть определен только путем анализа исходной системы уравнений, равно как и характер особых стационарных точек (см. гл. I).

∎ Распространение идеи термодинамики на такие неравновесные динамические системы связано с решением основной проблемы: можно ли, зная кинетические параметры системы реакций, но исходя из термодинамических соображений, предсказать такие свойства стационарного состояния, как устойчивость или, наоборот, возможность самопроизвольного перехода в другой стационарный режим при небольших возмущениях, и найти условия установления стационарного колебательного режима? □

Именно на эти вопросы, связанные с термодинамической характеристикой далеких от равновесия стационарных состояний, важнейших для существования открытых систем, и призвана ответить нелинейная термодинамика.

∎ **Критерии устойчивости.** Основной смысл рассуждений при нахождении термодинамических критериев устойчивости стационарных состояний, далеких от равновесия, состоит в том, что при отклонении системы от устойчивого стационарного состояния в ней должны возникнуть силы, стремящиеся вернуть ее в первоначальное положение. Допустим, что в устойчивом стационарном состоянии значения скоростей и химического сродства были равны

$$v = \bar{v}, \quad A = \bar{A}. \quad \square \quad (\text{VI.1.1})$$

При небольшом возмущении значения v и A станут равными

$$v^* = \bar{v} + \delta v, \quad A^* = \bar{A} + \delta A, \quad (\text{VI.1.2})$$

где v^* , A^* — значения в возмущенном состоянии; δv , δA величины отклонения от стационарной точки по переменным v и A .

Строгое рассмотрение показывает, что в том случае, если начальное стационарное состояние было устойчивым, произведение величин δv и δA должно быть положительным. Это обозначается как

$$\beta[\delta S] = \delta v \delta A > 0. \quad (\text{VI.1.3})$$

Величина $\beta[\delta S]$ в (VI.1.3) называется величиной избыточной продукции энтропии в возмущенном состоянии. Ее положительный характер соответствует тому, что система самопроизвольно возвращается из возмущенного состояния назад к первоначальному устойчивому стационарному положению.

Нарушение критерия (VI.1.3) означает, что исходное состояние не было устойчивым и поэтому, покинув его, система не вернется назад. Иными словами, если величина избыточной продукции энтропии отрицательна

$$\beta[\delta S] = \delta v \delta A < 0, \quad (\text{VI.1.4})$$

то возникшая в стационарном состоянии флуктуация будет «уводить» от него систему все дальше, что и означает его неустойчивый характер.

В качестве примера рассмотрим химическую реакцию второго порядка



где $c_1 > 0$, $c_2 > 0$, $c_3 > 0$, $c_4 > 0$ — концентрация реагентов.

Очевидно, скорость и сродство для нее имеют вид (см. (V.2.12), (V.2.13))

$$v = dc_1/dt = c_1c_2,$$

$$A = -(-\mu_1 - \mu_2 + \mu_3 + \mu_4) = \ln \frac{c_1c_2}{c_3c_4},$$

где все константы скорости приняты равными единице, а $\mu_i = \mu_{0i} + RT \ln c_i$, где все μ_{0i} равны между собой. Найдем избыточную продукцию энтропии в условиях, когда система претерпевает флуктуацию δc_1 вблизи стационарного состояния, а c_2, c_3, c_4 остаются постоянными:

$$\delta v = c_2 \delta c_1, \quad \delta A = \frac{1}{c_1} \delta c_1. \quad (\text{VI.1.5})$$

Тогда (VI.1.3) имеет вид

$$\beta[\delta S] = \frac{c_2}{c_1} (\delta c_1)^2 > 0. \quad (\text{VI.1.6})$$

Как видно, $\beta[\delta S]$ положительна при любых δc_1 , что соответствует устойчивости стационарного состояния. Наоборот, в автокаталитических реакциях может происходить нарушение условия (VI.1.3).

Рассмотрим, например, автокаталитическую реакцию образования c_1 :



Очевидно,

$$v = c_1c_2, \quad A + \ln \frac{c_1c_2}{c_1^2} = \ln \frac{c_2}{c_1}. \quad (\text{VI.1.8})$$

Для $\beta[\delta S]$ имеем следующее выражение:

$$\beta[\delta S] = (c_2 \delta c_1) \left(-\frac{1}{c_1} \delta c_1 \right) = -\frac{c_2}{c_1} (\delta c_1)^2 < 0. \quad (\text{VI.1.9})$$

▽ Это и означает нарушение условия устойчивости в данной химической системе.

Критерии эволюции. Для критериев направления движения системы к стационарному состоянию, если последнее находится вдали от положения равновесия, не удастся получить в общем случае количественного выражения. □

Как было показано, в области линейной термодинамики монотонное уменьшение скорости продуцирования энтропии в результате внутренних необратимых процессов (см. (V.4.7)) $\delta\beta \leq 0$ указывает на стремление системы к стационарной точке.

Направление эволюции определяется здесь характером изменения потенциальной функции β (аналогично во втором законе), значение которой в точке фазового пространства не зависит от начальных условий и пути перехода. Это означает, что переход системы к конечному стационарному состоянию эквивалентен движению вдоль траекторий, нормальных к эквипотенциальным поверхностям:

$$\beta_1(X_1, X_2, \dots, X_n) = \text{const.} \quad \square$$

Полный дифференциал $d\beta = d(\sum_k J_k X_k)$ имеет вид

$$d\beta = d_X\beta + d_J\beta, \quad (\text{VI.1.10})$$

где слагаемые

$$d_X\beta = \sum_k J_k dX_k, \quad (\text{VI.1.11})$$

$$d_J\beta = \sum_k X_k dJ_k \quad (\text{VI.1.12})$$

обусловлены изменением сил и потоков соответственно. Когда система находится вблизи от равновесия, то в силу (V.3.4) и (V.3.5) $\frac{1}{2}d\beta = d_X\beta = d_J\beta$, т. е. каждое из слагаемых $d_J\beta$ и $d_X\beta$ также является полным дифференциалом. Это означает, что величину $2d_X\beta = d\beta$ можно рассматривать в качестве элементарной работы, производимой в единицу времени по перемещению системы к конечному состоянию. Однако вдали от равновесия, когда соотношения Онзагера не выполняются, $d_X\beta$ уже не есть полный дифференциал и, следовательно, изменения этой величины зависят от пути перехода и не могут служить однозначным критерием эволюции системы. Тем не менее и вдали от равновесия общий характер изменения $d_X\beta$ состоит в уменьшении этой величины, что записывается в виде

$$d_X\beta \leq 0, \quad (\text{VI.1.13})$$

где знак равенства соответствует достижению стационарного состояния, после чего уже не происходит дальнейших изменений $d_X\beta$ ($d_X\beta_{\text{стац}}$).

Если $d_X\beta$ зависит не более чем от двух переменных A_1, A_2 , то возможно введение интегрирующего множителя λ , превращающего $Td_X\beta$ в полный дифференциал $dD(A_1, A_2)$ переменных A_1, A_2 :

$$dD = Td_X\beta.$$

В случае химических процессов соответствующее выражение для dD имеет вид

$$dD = v dA = Td_X\beta \leq 0, \quad (\text{VI.1.14})$$

где $D = D(A)$, $v(A) = dD/dA$, A — химическое сродство.

Выражение (VI.1.14) означает, что $D(A)$ и есть потенциальная функция, значение которой все время уменьшается: $dD/dt \leq 0$, а в стационарном состоянии

$$\bar{v}(A) = dD/dA = 0. \quad \square$$

Очевидно, в устойчивом стационарном состоянии D минимально, т. е. $d^2D/dA^2 > 0$.

Функция $D(A)$ называется кинетическим потенциалом или потенциалом скоростей. Вблизи равновесия выражение (VI.1.14) совпадает с (V.4.7), а D совпадает со скоростью продуцирования энтропии β . Как видно, эволюционный критерий (см. (VI.1.13)) применим вдали от равновесия только в случае одной-двух переменных (v_1, A_1, v_2, A_2). Кроме того, так же как и вблизи равновесия, таким способом невозможно описать периодические явления вблизи стационарной точки. В частности, выражение (VI.1.14) не описывает колебательные процессы, предельные циклы, точки типа «центр», а также движения системы вблизи точки типа «фокус». \square

Рассмотрим в качестве примера химической системы, далекой от равновесия, реакцию



где $P > 0, Q > 0$ — постоянные; c_1, c_2 — переменные концентрации.

Уравнения кинетики мономолекулярных реакций в простейшем случае, где все константы равны единице, имеют вид

$$J_1 = P - c_1, \quad J_2 = c_1 - c_2, \quad J_3 = c_2 - Q \quad (\text{VI.1.16})$$

или

$$\begin{aligned} \dot{c}_1 &= v_1 - v_2 = P - 2c_1 + c_2, \\ \dot{c}_2 &= v_2 - v_3 = c_1 - 2c_2 + Q. \end{aligned} \quad (\text{VI.1.17})$$

Значения c_1, c_2 при $\bar{v}_1 = \bar{v}_2 = \bar{v}_3$ составляют

$$\bar{c}_1 = (Q + 2P)/3, \quad \bar{c}_2 = (2Q + P)/3. \quad (\text{VI.1.18})$$

Вначале определим тип устойчивости особой точки (\bar{c}_1, \bar{c}_2) . На основании (I.3.11) легко найти, что в линейном приближении

$$c_1 = \bar{c}_1 + \xi, \quad c_2 = \bar{c}_2 + \eta,$$

а дифференциальные уравнения (VI.1.17) имеют вид

$$\dot{\xi} = -2\xi + \eta + \dots, \quad \dot{\eta} = \xi - 2\eta + \dots \quad (\text{VI.1.19})$$

Характеристическое уравнение (I.3.16) для определения показателя ω в решениях вида $\xi = \alpha_1 \exp(\omega t), \eta = \alpha - 2 \exp(\omega t)$ имеет вид

$$\begin{vmatrix} -2 - \omega & 1 \\ 1 & -2 - \omega \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{VI.1.20})$$

или

$$\omega^2 + 4\omega + 3 = 0.$$

Отсюда следует $\omega_1 = -1, \omega_2 = -3$, что обуславливает тип особой стационарной точки «устойчивый узел» и монотонный характер приближения к ней системы.

Посмотрим, в какой степени результаты термодинамического и математического анализа совпадают друг с другом. Величины сродства реакций с точностью до постоянных RT и при равенстве между собой всех μ_0 запишутся в виде

$$A_1 = \ln \frac{P}{c_1}, \quad A_2 = \ln \frac{c_1}{c_2}, \quad A_3 = \ln \frac{c_2}{Q}. \quad (\text{VI.1.21})$$

Вначале применим эволюционный критерий (VI.1.13). Вычисления $d_X\beta$ показывают, что

$$\begin{aligned} d_X\beta &= (P - c_1) \ln \frac{P}{c_1} + (c_1 - c_2) d \ln \frac{c_1}{c_2} + (c_2 - Q) d \ln \frac{c_2}{Q} = \\ &= \left(\frac{c_1 - P}{c_1} - \frac{c_2 - c_1}{c_1} \right) dc_1 + \left(\frac{c_2 - c_1}{c_2} - \frac{Q - c_2}{c_2} \right) dc_2 \leq 0. \end{aligned} \quad (\text{VI.1.22})$$

Легко убедиться в том, что $d_X\beta$ в данном случае не является полным дифференциалом ($d_X\beta \neq dD$), а следовательно, потенциальной функции $D = D(c_1, c_2)$ не существует. В самом деле, если бы $d_X\beta = dD$, то это означало бы, что

$$\frac{\partial D}{\partial c_1} = \frac{c_1 - P}{c_1} - \frac{c_2 - c_1}{c_1}, \quad \frac{\partial D}{\partial c_2} = \frac{c_2 - c_1}{c_2} - \frac{Q - c_2}{c_2},$$

причем одновременно должно было бы устанавливаться равенство смешанных производных

$$\frac{\partial^2 D}{\partial c_1 \partial c_2} = -\frac{1}{c_2} \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 D}{\partial c_2 \partial c_1} = -\frac{1}{c_1}.$$

однако в действительности это не имеет места, поскольку из (VI.1.18) следует, что $\bar{c}_1 \neq \bar{c}_2$, а следовательно,

$$\frac{\partial^2 D}{\partial c_1 \partial c_2} = -\frac{1}{\bar{c}_2} \neq -\frac{1}{\bar{c}_1} = \frac{\partial^2 D}{\partial c_2 \partial c_1}. \quad (\text{VI.1.23})$$

однако вблизи равновесия, когда суммарное сродство в системе (VI.1.15) близко к нулю, $A = \ln P/Q \sim 0$ и величины P и Q должны быть близки между собой: $P \simeq Q$. Отсюда следует, что и стационарные значения \bar{c}_1 и \bar{c}_2 равны: $\bar{c}_1 = \bar{c}_2 = P$. Следовательно, в этом случае существует и потенциал скоростей dD , т. е. $d_X\beta = dD$ приобретает свойства полного дифференциала, поскольку теперь в (VI.1.23)

$$\frac{\partial^2 D}{\partial c_1 \partial c_2} = \frac{\partial^2 D}{\partial c_2 \partial c_1} = -\frac{1}{P}.$$

Теперь обратимся к термодинамическому критерию (VI.1.3) устойчивости стационарного состояния

$$\begin{aligned} \beta[\delta S] &= \delta v_1 \delta A_1 + \delta v_2 \delta A_2 + \delta v_3 \delta A_3 = \\ &= \frac{2}{c_1} (\delta c_1)^2 + \frac{2}{c_2} (\delta c_2)^2 - \left(\frac{1}{c_1} + \frac{1}{c_2} \right) \delta c_1 \delta c_2. \end{aligned} \quad (\text{VI.1.24})$$

Подстановка \bar{c}_1 и \bar{c}_2 из (VI.1.18) показывает, что $\beta[\delta S] > 0$ при любых δc_1 и δc_2 . Аналогичный результат получается и вблизи равновесия, когда $\bar{c}_1 = \bar{c}_2 = P$. Следовательно, независимо от степени удаленности системы (VI.1.15) от положения равновесия ($P = Q$) стационарное состояние в ней всегда будет устойчивым.

§ 2. Термодинамика нелинейных кинетических систем

В гл. I подробно изложены различные типы устойчивости стационарных состояний и переходы между ними. Интересно сравнить изменение характера устойчивости системы с изменением ее термодинамических свойств при соответствующем изменении параметров системы.

В качестве изменяющегося параметра, носящего общий характер, целесообразно выбрать значение химического сродства или пропорциональную ему величину, которые характеризовали бы удаленность системы от положения равновесия.

Действительно (см. § 1), вблизи равновесия невозможны периодические процессы, и, следовательно, устойчивое стационарное состояние в системах, находящихся в области линейной термодинамики, будет характеризоваться особой точкой типа «устойчивый узел», для которой $\omega < 0$. Пусть наша модель представляет собой систему дифференциальных уравнений

$$dx/dt = P(x, y, \alpha), \quad dy/dt = Q(x, y, \alpha), \quad (\text{VI.2.1})$$

где α — параметр, характеризующий удаленность от положения равновесия. При изменении α будут соответствующим образом изменяться значения коэффициентов характеристического уравнения. А это, в свою очередь, может привести не только к изменению координат особой точки «устойчивый узел», но и к изменению самого типа устойчивости стационарного состояния, если при этом система покинет область устойчивых узлов (рис. VI.1). Переходы между областями ($I-V$) устойчивости особых точек можно сопоставить с изменением значения параметра α . Это удобно сделать с помощью графика, на котором по оси ординат отложены значения координат стационарной точки \bar{x} , а по оси абсцисс — значения параметра α , измеряющего степень удаления от равновесия (рис. VI.2). \square

При дальнейшем удалении от точки равновесия $\alpha = \alpha_0$ мы можем выйти за пределы применимости термодинамики, оставаясь, однако, все еще на термодинамической ветви. Тогда необходимо использовать критерий устойчивости стационарных состояний (VI.1.3) по положительному характеру избыточной продукции энтропии. Согласно этому критерию, все состояния на термодинамическом участке 1 кривой $\bar{x}(\alpha)$ устойчивы:

$$\beta[\delta S] > 0, \quad |\alpha_0| < |\alpha| < |\alpha^*|. \quad (\text{VI.2.2})$$

Потеря устойчивости и переход на так называемую нетермодинамическую ветвь происходят при $\alpha = \alpha^*$, когда избыток продукции энтропии становится отрицательным:

$$\beta[\delta S] < 0, \quad |\alpha| > |\alpha^*|. \quad (\text{VI.2.3})$$

Бифуркационная точка $\alpha = \alpha^*$ соответствует термодинамическому порогу появления неустойчивостей. В этой точке система находится на границе устойчивости, а величина избыточной продукции энтропии обращается в нуль:

$$\beta[\delta S] = 0, \quad |\alpha| = |\alpha^*|. \quad \square \quad (\text{VI.2.4})$$

В свою очередь, на нетермодинамической ветви в области неустойчивых стационарных состояний свойства системы зависят от вида дифференциальных уравнений, описывающих ее поведение при значениях параметров за точкой бифуркации.

Возникающая неустойчивость обязана своим появлением термодинамической флуктуации (VI.2.3), которая может быть причиной распада системы. Однако

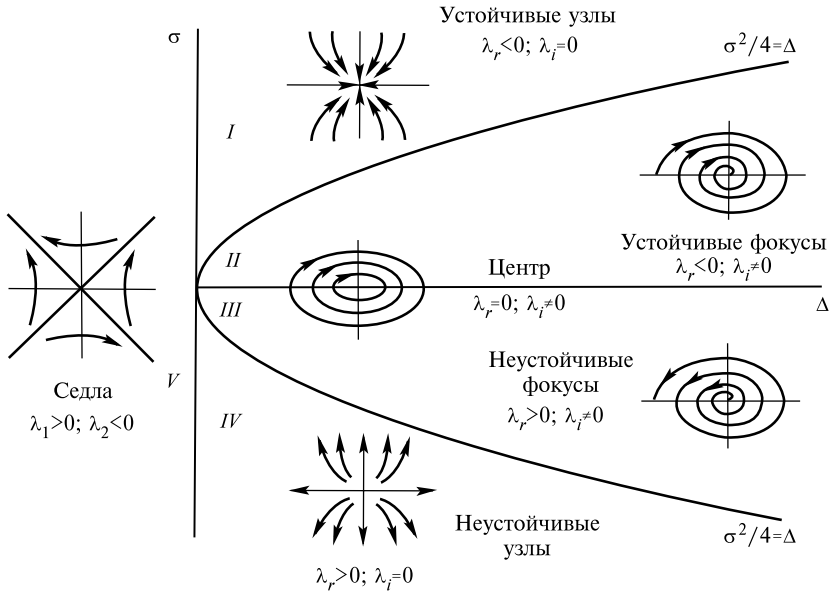


Рис. VI.1

Диаграмма типа устойчивости особых точек системы линейных дифференциальных уравнений $dx/dt = ax + by$; $dy/dt = cx + dy$

Диаграмма получается путем линеаризации системы уравнений:

$$\text{Здесь } a = \left. \frac{\partial P}{\partial x} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}, \quad b = \left. \frac{\partial P}{\partial y} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}, \quad c = \left. \frac{\partial Q}{\partial x} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}, \quad d = \left. \frac{\partial Q}{\partial y} \right|_{\bar{x}, \bar{y}}.$$

Тип устойчивости зависит от величины характеристических чисел $\lambda_{1,2}$ — решений характеристического уравнения системы (см. гл. I):

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left[(a + b) \pm \sqrt{(a + d)^2 - (ad - bc)} \right].$$

Диаграмма представлена в координатах σ, Δ : $\sigma = a + d$, $\Delta = ad - bc$; λ_r — действительная часть, λ_i — мнимая часть характеристического числа; I-V — области, в которых сохраняется тип устойчивости решения. Устойчивые точки характеризуются отрицательной действительной частью ($\lambda_r < 0$) и располагаются в областях I и II ($\sigma > 0$, $\Delta > 0$), которые разделены кривой $\sigma^2/4 = \Delta$. Для точек в области I, кроме того, $\sigma^2/4 > 0$ и, следовательно $\lambda_i = 0$. Область I соответствует устойчивым узлам. Наоборот, в области II $\sigma^2/4 = \Delta$, т.е. $\lambda_i \neq 0$. Это область соответствует устойчивым фокусам. Неустойчивые фокусы и неустойчивые узлы расположены соответственно в областях III и IV ($\lambda_r > 0$), также разделенных кривой $\sigma^2/4 = \Delta$. На полуоси $\sigma = 0$, $\Delta = 0$ расположены точки типа «центр», для которых $\lambda_r = 0$, $\lambda_i \neq 0$ и $\lambda_{1,2} = \pm i\lambda$. Область V соответствует особым точкам типа «седло». Здесь $\lambda_i = 0$, а λ_r , имеет разные знаки ($\lambda_1 > 0$, $\lambda_2 < 0$)

гораздо более интересен случай, когда появление неустойчивости приводит появлению нового состояния системы, которое стабилизируется во времени пространстве. Один из примеров этого был приведен в гл. III и представляет собой образование предельного цикла в системе, обладающей особой точкой типа «неустойчивый фокус». Орбитальная устойчивость такой системы и означает существование стаби-

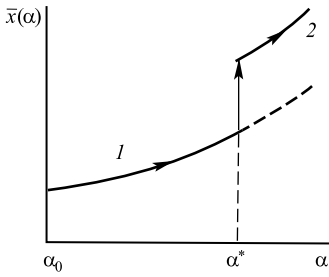


Рис. VI.2

Зависимость стационарной концентрации компонента \bar{x} от параметра α

Пусть при удалении от равновесия α увеличивается. Допустим, что в начальный момент времени $\alpha = \alpha_0$, что соответствует стационарной точке «устойчивый узел» (область I на рис. VI.1) системы (VI.2.1). При увеличении α получается некая ветвь стационарных состояний $\bar{x} = \bar{x}(\alpha)$, которая будет устойчивой, т. е. включать устойчивые стационарные точки до тех пор (участок 1 кривой), пока α не достигнет в конечном итоге бифуркационного значения α^* . При значении $\alpha = \alpha^*$ система теряет устойчивость, а на диаграмме (см. рис. VI.1) это означает

переход из области I в одну из неустойчивых областей III или V. При дальнейшем увеличении α движение пойдет вдоль неустойчивой ветви (участок 2 кривой $\bar{x}(\alpha)$, где также возможны переходы между областями неустойчивости. Основной критический пункт достигается, таким образом, при бифуркационном значении $\alpha = \alpha^*$, когда система теряет устойчивость. С точки зрения развитых выше термодинамических представлений, стационарные состояния, расположенные на участке I кривой при малых $\alpha = \alpha_0$, устойчивы в силу теоремы о минимуме скорости продуцирования эн-

тропии

лизированного во времени определенного типа изменения концентрации реагентов, поддержание которого достигается за счет непрерывного обмена с окружающей средой энергией и веществом.

Рассмотрим возможные переходы из области I устойчивых узлов (см. рис. VI.1), которые система может совершать при изменении параметра α . Очевидно, из области I возможны два типа переходов: 1) с потерей устойчивости при переходе в область «седла» V, когда на границе устойчивости один из действительных корней обращается в нуль; 2) в область устойчивых фокусов II, где корни становятся комплексно-сопряженными числами. Ясно, что переход $I \rightarrow V$ с потерей общей устойчивости $\lambda_2 < 0$, $\lambda_j > 0$ должен сопровождаться и нарушением термодинамических условий стационарных состояний. Он может произойти поэтому за точкой бифуркации $\alpha = \alpha^*$ и сопряжен с переходом системы на нетермодинамическую ветвь. Наоборот, переход $I \rightarrow II$ не приводит к потере устойчивости стационарных состояний, но сопряжен с нарушением условия монотонности (апериодичности) релаксационных процессов приближения системы к стационарному положению. Следовательно, при увеличении α переходы с нарушением условия апериодичности могут происходить при $|\alpha| < |\alpha^*|$ до достижения точки бифуркации α , т. е. совершаться на термодинамической ветви без нарушения критерия устойчивости (VI.2.2). При дальнейшем увеличении α может уже произойти потеря устойчивости в точке α^* и переход в область III неустойчивых фокусов.

Таким образом, при увеличении α может нарушиться либо вначале условие апериодичности при сохранении общей стабильности, либо, наоборот, сразу усло-

вие устойчивости стационарного состояния с переходом на нетермодинамическую ветвь.

∎ В гл. IV было показано, что реагенты часто неоднородно распределяются в пространстве, так что происходит одновременная диффузия веществ от одной точки к другой внутри системы, а колебания концентраций реагентов в нелинейных реакциях будут определенным образом распределены в пространстве. В результате возникает новая диссипативная структура с пространственно неоднородным распределением вещества. Это следствие взаимодействия процесса диффузии, стремящейся привести состав системы к однородности, и локальных процессов изменений концентраций в ходе кинетических нелинейных реакций. Возникновению этой диссипативной структуры также предшествуют нарушение условия термодинамической устойчивости вдали от равновесия в точке бифуркации α^* и переход в неустойчивое состояние на нетермодинамическую ветвь. Аналогичным образом можно сопоставить триггерные свойства в системах, обладающих S -образными характеристиками, с изменением потенциальной функции $d_X\beta = dD$. В описанных триггерных системах (см. §1 гл. II) происходят скачкообразные переходы между двумя устойчивыми состояниями при изменении управляющего параметра α . ∎

В этих системах имеется всего одна независимая переменная. Это значит, что применение эволюционного критерия (VI.1.13) $d_X\beta \leq 0$ возможно в форме полного дифференциала (VI.1.14):

$$dD = Td_X\beta = v dA, \quad (\text{VI.2.5})$$

где v , A — переменные величины ($v = v(x)$ — скорость реакции, $A(x)$ — ее сродство, x — переменная концентрация реагента). Если сравнить свойства кинетического потенциала D с математическими критериями устойчивости стационарных состояний, то системе соответствует исходное дифференциальное уравнение общего вида

$$v = dx/dt = f(x, \alpha), \quad (\text{VI.2.6})$$

где α — параметр. Стационарные значения $\bar{x} = \bar{x}(\alpha)$ находят из уравнения

$$v = f(x, \alpha) = 0.$$

Поскольку изменения x происходят в открытой системе, в правой части (VI.2.6) должны существовать члены, описывающие приток из внешней среды и отток во внешнюю среду вещества x :

$$v = f(x, \alpha) = f_1(x) - f_2(x). \quad (\text{VI.2.7})$$

Если принять, что во внешней среде концентрации источника (Q_1) и конечного продукта (Q_2) превращения x , выходящего из системы, остаются постоянными, сродство реакций обмена с внешней средой выразится как

$$A_1 = \ln \frac{Q_1}{x} \quad (\text{VI.2.8})$$

для поступления $f_1(x)$ и

$$A_2 = \ln \frac{x}{Q_2} \quad (\text{VI.2.9})$$

для оттока $[-f_2(x)]$ вещества x . Очевидно, величины dA_1 и dA_2 выразятся как

$$dA_1 = -\frac{1}{x} dx, \quad dA_2 = \frac{1}{x} dx. \quad (\text{VI.2.10})$$

Тогда общее изменение кинетического потенциала dD примет вид

$$dD = f_1(x, \alpha) dA_1 - f_2(x, \alpha) dA_2, \quad (\text{VI.2.11})$$

или с учетом соотношений (VI.2.10) и (VI.1.7),

$$dD = -\frac{1}{x} f_1(x, \alpha) dx + \frac{1}{x} f_2(x, \alpha) dx, \quad dD = -\frac{1}{x} f(x, \alpha) dx. \quad (\text{VI.2.12})$$

Найдем значение потенциала D в стационарных точках, расположенных на ветвях S-образной кривой стационарных состояний. Очевидно,

$$dD/dx = -f(x, \alpha)/x. \quad (\text{VI.2.13})$$

Найдем вторую производную d^2D/dx^2 в некоторой стационарной точке $\bar{x} = \bar{x}(\alpha)$:

$$d^2D/dx^2 = -[f'_x(x, \alpha)/x - f(x, \alpha)/x^2]_{\bar{x}}. \quad (\text{VI.2.14})$$

Так как второй член в квадратных скобках (VI.2.14) в стационарной точке $\bar{x}(\alpha)$ обращается в нуль, а $x(\alpha) > 0$ по смыслу задачи, то знак

$$(d^2D/dx^2)_x = -f'_x(\bar{x}, \alpha)/\bar{x}(\alpha) \quad (\text{VI.2.15})$$

противоположен знаку производной правой части (VI.2.6) в стационарной точке $\bar{x}(\alpha)$:

$$\text{sign}(D''_{xx})_{\bar{x}} = -\text{sign}[f'_x(\bar{x}, \alpha)]. \quad (\text{VI.2.16})$$

Согласно эволюционному термодинамическому критерию (VI.1.16), потенциальная функция $D(x)$ принимает минимальное значение, при этом ее вторая производная положительна в устойчивом стационарном состоянии. В этом же случае, согласно (VI.2.16), знак первой производной правой части (VI.2.6) в стационарной точке отрицателен, но, согласно математическому критерию, это и означает устойчивый характер стационарного состояния. Наоборот, в неустойчивых стационарных состояниях потенциал D принимает максимальное значение, его вторая производная отрицательна, а знак первой производной $f'(x, \alpha)$ в точке $\bar{x}(\alpha)$ положителен.

Во всех точках верхней и нижней ветвей S-образных кривых значения производных правых частей соответствующих дифференциальных уравнений отрицательны, а для промежуточного участка — положительны. Таким образом, термодинамические критерии устойчивости стационарного состояния совпадают с соответствующими математическими признаками.

С термодинамической точки зрения, кинетический потенциал в устойчивых стационарных точках принимает минимальные значения, а скачкообразные самопроизвольные переходы в системе между устойчивыми стационарными состояниями происходят, когда два состояния обладают одинаковым значением потенциала. Можно считать поэтому, что эти переходы связаны с преодолением потенциального барьера, как схематически показано на рис. VI.3. \square

§ 3. Энтропия, информация и биологическая упорядоченность

Общие выводы. В гл. V–VI изложены основные положения феноменологической термодинамики необратимых процессов, главным образом в применении к анализу химических реакций или к таким изменениям в открытых системах, для которых можно использовать понятие скорости реакций и химического потенциала. Важно подчеркнуть, что попытки применить такой подход для анализа не отдельных процессов метаболизма, а общих свойств целостных биологических систем встречает ряд принципиальных трудностей.

В самом деле, вычисление диссипативных функций непосредственно основано на уравнениях кинетики, которые дают значения скоростей и движущих сил процессов.

Однако имеющиеся математические модели биологических систем с использованием дифференциальных уравнений (см. гл. I–IV) могут отразить отдельные стороны клеточного метаболизма, но не описывают всей совокупности сложных реакции, лежащих в основе важнейших биологических процессов роста, развития, адаптации к внешним воздействиям, эволюции.

Выше был рассмотрен критерий устойчивости стационарного состояния в виде положительного характера величины избыточной продукции энтропии при небольшом возмущении системы

$$\beta[\delta S] = \delta A \delta v > 0.$$

Отрицательный характер этой величины указывает на неустойчивость стационарной (особой) точки. Вблизи равновесия критерий устойчивости $\beta[\delta S] > 0$ совпадает с теоремой о минимуме продуцирования энтропии в стационарном состоянии. Что касается термодинамических критериев эволюции открытых систем, то эта задача решена только для состояний, близких к равновесию. Именно в этой области монотонное уменьшение скорости продуцирования энтропии $d\beta/dt < 0$ и служит критерием самопроизвольного стремления к устойчивому стационарному состоянию.

Вблизи равновесия, где $J_i = \sum L_{ik} X_k$, $L_{ik} = L_{ki}$, $L_{ii} > 0$, функция

$$\beta = \sum_i J_i X_i = \sum_{i,k} L_{ik} X_i X_k$$

приобретает свойства полного дифференциала и является потенциальной функцией, так что $d\beta/2 = d_X \beta = d_J \beta = dD$.

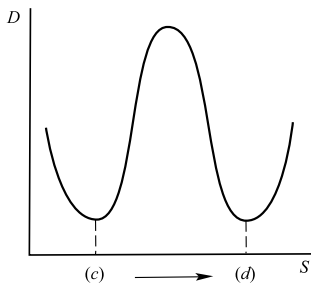


Рис. VI.3

Изменение кинетического потенциала D при переходе между устойчивыми стационарными состояниями (c и d)

Как было показано (см. § 4, гл. V), это означает, что вблизи состояния равновесия невозможны периодические явления и, в частности, отсутствуют особые точки типа «фокус» или автоколебательные стационарные режимы.

Необходимость поисков каких-то новых критериев направления или оптимальности функционирования биологических систем, основанных на понимании особенностей их внутреннего строения и жизнедеятельности, является важной проблемой биофизики. Одна из таких попыток связана с постулированием того, что оптимальная самонастройка метаболических процессов происходит в направлении максимально возможного в данных условиях энергетического сопряжения реакций. Это выражается в минимальном значении скорости уменьшения свободной энергии dF/dt за счет определенной согласованности метаболических процессов, а не в результате уменьшения скорости продуцирования энтропии по теореме Пригожина. Иными словами, предполагают, что в процессе эволюции биологических систем выжили только те из них, которые обладали типом метаболизма, обеспечивающим максимально возможное в данных условиях значение свободной энергии F системы. Однако данное заключение в общем виде не может считаться доказанным.

∇ Изменение сложной системы включает различные масштабы времени, соответствующие разным процессам, начиная с небольших характерных времен быстрых взаимодействий составных элементов и кончая большими эволюционными временами (см. § 3 гл. II). На существовании разных масштабов времени в пределах одной большой системы, в сущности, основан и постулат о разделении изменения энтропии открытой частично равновесной системы на две независимые части: $dS = d_e S + d_i S$. Именно роль медленных переменных проявляется в процессах обмена с окружающей средой, а быстрые процессы представляют собой внутренние необратимые изменения. Это же обстоятельство фактически лежит в основе теоремы о минимуме скорости продуцирования энтропии в стационарном состоянии. □

Действительно, возможность установления стационарного режима лишь для одного из двух сопряженных уравнений Онзагера

$$\bar{J}_1 = 0, \quad J_2 \neq 0, \quad J_1 = L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \quad J_2 = L_{21}X_1 + L_{22}X_2$$

может осуществляться, если в исходной кинетической системе ему соответствует некое дифференциальное уравнение, описывающее изменение скорости быстрой переменной. Другой процесс ($J_2 \neq 0$) соответствует медленно меняющейся переменной, которая является практически постоянной в пределах времени установления стационарного состояния по быстрой переменной. Это равносильно предположению о расслоении всей системы на две подсистемы с быстрыми и медленными переменными, т. е. предположению о двух масштабах времени. Разделение переменных на быстрые и медленные, позволяющее сократить в математических моделях исходное число дифференциальных уравнений (см. гл. III), термодинамически соответствует переводу подсистемы быстрых переменных в стационарное состояние, в котором скорость продуцирования энтропии минимальна.

В далеких от равновесия системах может также осуществляться расслоение на быстрые и медленные переменные. Однако теорема Пригожина о минимуме скорости продуцирования энтропии там неприменима так же, как и не существуют величины, имеющие характер потенциала.

☐ Существенно новой проблемой является построение термодинамики комплексов активных молекул переносчиков, представляющих собой «молекулярные машины» со статистическими и механическими степенями свободы (см. гл. III). Очевидно, скорости процессов переноса и трансформации энергии в таких системах зависят от конкретных молекулярно-кинетических механизмов кооперативных взаимодействий внутри каждого комплекса, а не от общего числа переносчиков в системе. Поэтому в общем случае выражения для сил (химические потенциалы) и потоков в комплексах молекул-переносчиков не совпадают с обычными выражениями, применяемыми в случае подвижных переносчиков. ☐

Все эти проблемы интенсивно разрабатывают в современной биофизике. Они требуют развития новых физических понятий и моделей, где учитывались бы взаимодействие механических (детерминистских) и статистических степеней свободы и их вклад в процессы переноса и трансформации энергии в биологических системах.

Проблема устойчивости. Указанная особенность биологической организации вызывает трудности в использовании термодинамики в биологии и обуславливает сложность самого понятия устойчивости в применении к биологическим системам. Эта проблема касается сопоставления общих принципов механики и статистической физики и в целом выходит за рамки настоящего учебника.

Кратко говоря, в основе статистического поведения системы, состоящей из многих частиц, лежит неустойчивость их механических траекторий. Небольшие по величине случайные возмущения приводят к столь сильным отклонениям, что вид траектории отдельной частицы уже не определяется начальными условиями. В таких неустойчивых процессах исчезающе малая «причина» может привести к «большому» следствию. В результате в системе наступает состояние глобальной неустойчивости механических состояний отдельных частиц, в силу чего система в целом становится статистической, а траектории отдельных частиц — практически непредсказуемыми. В противоположность этому в реальных системах могут наблюдаться только устойчивые решения любой динамической задачи. С точки зрения статистического подхода, динамическое решение является флуктуацией, а развитие неустойчивости при разрушении решения — релаксацией флуктуации. Одновременное наличие в системе статистических и детерминистских свойств тождественно разделению степеней свободы на сильно неустойчивые и устойчивые. Например, для сосуда с газом по относительно устойчивым степеням система очень далека от термодинамического равновесия (стенки сосуда), а статистические свойства определяются неустойчивыми степенями свободы (молекулы газа).

☐ Неустойчивые степени определяют число возможных различных состояний, которыми может быть осуществлено данное макроскопическое состояние. Именно с числом этих микросостояний, или статистическим весом (W), и связана энтропия системы. Согласно формуле Больцмана, энтропия определяется как логарифм статистического веса:

$$S = k_B \ln W, \quad (\text{VI.3.1})$$

где k_B — постоянная Больцмана, равная $1,38 \cdot 10^{-16}$ эрг · град $^{-1}$ или $3,31 \cdot 10^{-24}$ энтропийных единиц (1 э. е. = 1 кал · град $^{-1}$ = 4,2 Дж/К), или $1,36 \cdot 10^{-23}$ Дж/К. ☐

В полностью устойчивых системах реализуется только единственное динамическое решение. Поэтому и число способов, или микросостояний, которыми осуществляется единственное макросостояние, равно единице ($W = 1$), а следовательно, энтропия равна нулю. В реальных системах энтропия характеризует неустойчивые степени свободы, а именно к ним применимо это понятие. В этом случае говорят о термодинамическом равновесии по неустойчивым степеням свободы. Однако по детерминистским (механическим) степеням свободы система не находится в состоянии термодинамического равновесия. Строго говоря, применять понятие энтропии можно лишь к тем степеням свободы, по которым развивается неустойчивость за время наблюдения за системой. Стабильные степени свободы не дают вклада в статистический вес системы и не учитываются в ее общей энтропии. С этой точки зрения, твердые стенки сосуда с газом — гигантская термодинамическая флуктуация, релаксирующая за время существования сосуда, т. е. за время, много большее времени наблюдения за системой.

Использование понятия энтропии для существенно неравновесных и гетерогенных систем оправдано только по отношению к выделенным статистическим степеням свободы. Именно поэтому характеризовать в целом поведение биологической системы с помощью понятия энтропии неправильно. Его можно применять только по отношению к конкретным метаболическим процессам. Пренебрежение этим обстоятельством создает причины серьезных ошибок при попытках дать чисто термодинамическую трактовку жизненных явлений. В этом плане следует рассматривать и проблему биологической информации. \square

Связь энтропии и биологической информации. Связь этих понятий раскрывается по мере изучения информационных процессов в биологии. Как известно, на всех уровнях биологической организации существуют информационные системы, в которых производится, запасается, передается, перерабатывается и воспринимается информация. Когда исследователь получает информацию о действительном состоянии системы, то первоначальная неопределенность, которой характеризовались его знания о системе, уменьшается. Очевидно, количество полученной информации в этой ситуации будет тем больше, чем больше была исходная неопределенность в состоянии системы. Пусть число микросостояний, которыми можно осуществить данную систему, равно W , а вероятность каждого из них равна $p = 1/W$.

Допустим, что в простейшем случае мы получаем сообщение о единственном и реальном состоянии системы. Количество информации I , содержащееся в этом сообщении, будет равно, согласно теории информации,

$$I = -\log_2 p = \log_2 W. \quad (\text{VI.3.2})$$

За единицу количества информации (бит) принимается информация, содержащаяся в достоверном сообщении, когда число исходных возможных состояний равно $W = 2$ (априорная вероятность события равна $p = 1/2$), т. е.

$$I = \log_2 2 = 1 \text{ бит}. \quad \square \quad (\text{VI.3.3})$$

какое количество информации содержится, например, в сообщении о том, на какую сторону упала при бросании в воздух монета. Аналогично, информация в том, какая

из 64 клеток шахматной доски занята, содержит

$$I = \log_2 64 = 6 \text{ бит.}$$

Сопоставление формул (VI.3.2) и (VI.3.1) устанавливает связь между энтропией и информацией:

$$S(\text{э. е.}) = 2,3 \cdot 10^{-24} I \text{ бит.}$$

Следовательно, одна энтропийная единица (4,2 Дж/К) соответствует $2 \cdot 10^{-24}$ бит, или 1 бит информации эквивалентен $k_B \ln 2 = 10^{-24}$ Дж/К. Величина энтропии, выраженная в битах, составит $\tilde{S} \simeq S(k_B \ln 2)^{-1}$, где S — физическая энтропия, выраженная в энтропийных единицах.

▽ Совпадение (с точностью до множителя) выражений для энтропии и информации имеет глубокий смысл: энтропия системы и информация о системе являются взаимосвязанными. Полагают, что энтропия есть недостающая информация для полного описания системы или информация есть недостающая энтропия, т. е. разность между максимально возможной энтропией системы и той энтропией, которой на самом деле обладает система, что выясняется после получения о ней информации. □

Формулы (VI.3.1) и (VI.3.2) свидетельствуют о том, что формально величины I и S идентичны. Считают, что эквивалентность I (бит) и S (Дж/К) в некотором смысле подобна эквивалентности массы и энергии по закону Эйнштейна $E = mc^2$.

Это соотношение между энтропией и информацией было выявлено Бриллюэном и сформулировано в виде неэнтропийного принципа информации. Однако сказанное справедливо лишь по отношению к микроинформации, т. е. информации о реализации в данный момент одного из возможных микросостояний системы. Микроинформация в принципе не может быть «запомнена», поскольку любое из микросостояний очень быстро переходит в другое из-за сильной неустойчивости микроскопических движений (тепловые флуктуации). Реально в биологии, так же как и в технике, системой запоминается макроинформация, свойства которой будут описаны ниже. Здесь необходимо лишь отметить, что макроинформация не связана с физической энтропией соотношением Бриллюэна.

Формула (VI.3.2) получена для упрощенной ситуации, когда может произойти W равновероятных событий. В более общем случае, когда исходно имеется N событий с набором вероятностей p_1, p_2, \dots, p_N , количество информации, соответствующей этой ситуации, равно

$$I = - \sum_{j=1}^N p_j \log_2 p_j. \quad (\text{VI.3.4})$$

▽ Выражения (VI.3.2) и (VI.3.4) были получены К. Шенноном для оценки абсолютного количества информации при передаче сообщения о событии, которое априори может произойти с некоторой вероятностью. □

Количество биологической информации. Используя формулы теории информации, можно оценить, какое количество информации содержится в организме,

составными элементами которого являются отдельные клетки (Л. А. Блюменфельд, 1974). В теле человека содержится $\sim 10^{13}$ клеток. Будем считать, что все они уникальны и их нельзя менять местами без нарушения целостности организма. Априори число способов, которым может быть осуществлена эта структура, составит $W = 10^{13}!$, а количество информации, необходимое для ее построения,

$$I = \log_2(10^{13}!) \sim 10^{13} \log_2 10^{13} \sim 4 \cdot 10^{14} \text{ бит.}$$

Понижение энтропии при построении упорядоченного организма человека из системы хаотически расположенных $10^{13}!$ клеток составит

$$\Delta S = 2,3 \cdot 10^{-24} \cdot 4 \cdot 10^{14} \sim 10^{-9} \text{ э. е.} \sim 4 \cdot 10^{-9} \text{ Дж/К.}$$

Количество необходимой информации увеличится, если учесть уникальность расположения аминокислотных остатков в белках ($3 \cdot 10^{25}$ остатков/150 г ДНК) в теле взрослого человека. Тогда общее количество информации, соответствующее их регулярному расположению, составит $I = 1,3 \cdot 10^{26}$ бит, что эквивалентно понижению энтропии на $\Delta S = 300 \text{ э. е.} \sim 1200 \text{ Дж/К.}$

Это понижение энтропии при возникновении сложнейшей биологической организации — организма человека — на самом деле незначительно. По величине оно равно, например, уменьшению энтропии при конденсации 170 см^3 паров воды. В процессах метаболизма понижение ΔS на 300 э. е. с легкостью может компенсироваться увеличением энтропии при окислении 900 г глюкозы.

Таким образом, формальное применение выражения (VI.3.2) показывает, что степень упорядоченности и, следовательно, количество информации, содержащееся в биологических системах, мало и не превышает таковую в твердом теле той же массы.

Ценность информации. До сих пор в предыдущих рассуждениях не учитывали структурный характер организации живого, считая, что упорядоченность элементов имеет одинаковое значение во всей системе для ее построения. Однако на разных уровнях организации живого ценность информации, закодированной в биологических структурах, может быть различной.

Увеличение сложности биологической системы происходит за счет увеличения числа разнородных элементов системы и связей между ними. Если на данном уровне возрастает незаменимость элементов системы, то это означает увеличение ценности содержащейся в нем информации. Согласно М. В. Волькенштейну, на данном уровне ценностью обладает лишь избыточная информация, связанная с незаменимыми элементами. Избыточная информация — это повторная информация, которая играет роль, уменьшая вероятность разрушения ценной информации шумом при ее передаче. С этой точки зрения, аperiodическая система содержит значительно большее количество незаменимых элементов, а следовательно, большее количество ценной избыточной информации, чем эквивалентная периодическая система, где элементы взаимозаменяемы.

Ценность информации можно определить по степени избыточности, или незаменимости, сообщения. Например, количество информации, закодированной последовательностью из общего типа n нуклеотидов (аденин, гуанин, тимин, цитозин), в цепи ДНК равно

$$I_1 = \log_2 4^n = 2n \text{ бит.}$$

Однако на следующем уровне в белковой цепи количество содержащейся информации уменьшается по сравнению с уровнем ДНК. В самом деле, каждый из 20 аминокислотных остатков кодируется тремя нуклеотидами, так что количество информации в синтезированной на n нуклеотидах белковой цепи равно


$$I_2 = \log_2 20^{n/3} = 1,44n \text{ бит.}$$

Таким образом, первоначальное количество информации низшего уровня (ДНК) уменьшается на более высоком уровне (белок). В данном случае это обусловлено вырождением триплетного кода, когда один и тот же аминокислотный остаток кодируется разными кодонами: общее число кодонов $4^3 = 64$ больше числа аминокислот (20). На следующем уровне возможны замены некоторых аминокислот другими без изменения свойств белка. Тем самым количество действительно незаменимых аминокислот уменьшается ($N < 20$), а количество информации I_3 на этом уровне соответственно падает:

$$I_3 = \log_2 n^{n/3} < \log_2 20^{n/3}, \quad I_3 < I_2.$$

Так, на участке ДНК из 600 нуклеотидов заключена информация $I_{\text{ДНК}} = \log_2 4^{600} = 1200$ бит, а информация $I_{\text{Б}}$ в первичной последовательности белка, синтезированной на этом участке и содержащей 200 аминокислот, уже меньше и составляет $I_{\text{Б}} = \log_2 20^{200} = 860$ бит.

Разница $\Delta I = I_{\text{ДНК}} - I_{\text{Б}} = 340$ бит является избыточной и самостоятельной ценности не представляет. Таким образом, на каждом следующем уровне количество необходимой информации уменьшается. Отсюда следует, что на более высоких уровнях организации возрастает ценность содержащейся в их элементах информации по сравнению с первоначальной информацией низшего уровня. Это уменьшение информации 1-го низшего уровня можно заменить уменьшением числа элементов следующего уровня. Тем самым ценность элемента информационного сообщения на более высоком уровне повышается по сравнению с низшим, что может быть определено как повышение степени незаменимости этого элемента.

 **Рецепция и возникновение информации.** Результаты приведенных расчетов, основанных на представлениях теории информации, подтверждают сделанный выше вывод о том, что специфика информационных процессов в биологии определяется не повышенной информационной емкостью молекулярных структур, а особенностями самих информационных процессов. Речь идет о характеристиках процессов рецепции, запоминания и передачи информации другим акцепторным системам организма. □

Основным условием восприятия информации является способность рецепторной системы переходить в одно из возможных устойчивых состояний вследствие полученной информации. Иными словами, информационная система должна быть мультистационарной, а число N устойчивых стационарных состояний определяет информационную емкость системы, т. е. максимальное количество информации I_{max} которое система может акцептировать:

$$I_{\text{max}} = \log_2 N. \tag{VI.3.5}$$

Принципиальное различие формул (VI.3.5) и (VI.3.3) состоит в том, что в (VI.3.2) характеристика микросостояний W включает мгновенные значения координат и импульсов всех атомов системы. Информация, связанная с W , называется микроинформацией I^{mic} , и именно для нее выполняется принцип Бриллюэна эквивалентности информации и физической энтропии:

$$\tilde{S}_{\text{max}} = I_{\text{max}}^{\text{mic}} = \log_2 W, \quad \tilde{S} + I^{\text{mic}} = \tilde{S}_{\text{max}} = I_{\text{max}}^{\text{mic}}, \quad (\text{VI.3.6})$$

где $\tilde{S} = S(k_B \ln 2)^{-1}$ — энтропия, выраженная в битах (VI.3.1). В такой системе, однако, информация не может запоминаться и храниться сколько-нибудь длительное время, поскольку, попав в любое из микросостояний, система тут же выйдет из него в результате неустойчивости. \square

Между тем в биологии особую важность приобретает запоминание и хранение информации в молекулярных системах, обладающих микроскопическими размерами, где при нормальных температурах тепловые флуктуации вызывают неустойчивость микроскопических движений. Поэтому для рецепции, запоминания и хранения информации необходимо произвести определенную работу, за счет которой система перейдет в одно из устойчивых состояний, потеряв часть энергии в процессах диссипации. В результате затраты энергии повысится энтропия всей системы на величину, превышающую количество запомненной информации. Таким образом, информационные системы обладают диссипативными свойствами, за счет которых происходит переход на выделенные детерминистские степени свободы, сохраняющие свои значения в течение длительного времени. Именно здесь и осуществляется превращение микроинформации I^{mic} в макроинформацию I^{mac} , которую система запоминает и затем может передать другим акцепторным системам. В реальных информационных системах характерное время запоминания зависит от их конструкции, температуры и свободной энергии.

Рассмотрим в качестве простого примера поведение перемешивающихся шаров в корзине, используемой в лотерее. В корзине сделано несколько лунок, и выигрыш определяется шаром, попавшим случайно в одну из них. Физическая энтропия в этой системе связана только с быстро релаксирующими степенями свободы, а их поведение определяется шарами в корзине и не зависит от того, находится ли шар в лунке или нет. Однако количество информации равно нулю, если лунки пустые, и равно I_{max} , если определенный шар лежит в лунке. Рецепция информации возникает при попадании шара в определенную лунку. Это требует затраты работы ΔE , которая сопровождается переходом энергии в теплоту, что и делает рецепцию необратимой. Физическая энтропия системы увеличивается на величину $\Delta E/T$, превышающую возникшую информацию $\Delta E/T \gg I_{\text{max}}$. Время запоминания здесь определяется временем нахождения шара в лунке. Ясно, что при достаточной глубине лунки шар не может выйти из нее за счет тепловых флуктуаций.

В молекулярных системах ситуация должна быть аналогичной. Так, сохранение определенной последовательности нуклеотидов (I^{mac}) зависит прежде всего от химической стабильности молекулы ДНК. Информационная емкость определяется количеством определенных комбинаций нуклеотидов, а не числом микросостояний, включающих колебания всех атомов цепочки ДНК. Само образование макроинформации здесь сопряжено с работой и затратой энергии в процессе биосинтеза

молекулы ДНК. Точно так же реализация этой информации возможна при затрате энергии в процессах трансляции и синтеза белковой цепи.

⌋ Таким образом, информационная система должна включать статистическую и динамическую подсистемы. С ними соответственно связаны физическая энтропия как мера множества незанимаемых системой микросостояний и макроинформация как мера множества тех состояний, о пребывании в которых система должна помнить. □

Само возникновение информации носит случайный характер (номер лунки, комбинация нуклеотидов). Однако, возникнув в системе, случайная информация запоминается и тем самым может приобрести ценность и смысл. Принцип запоминания «случайного выбора» (Г. Кастлер) лежит в основе возникновения биологической информации. Именно рецепция и использование содержащейся в биополимерах информации в реальных биологических процессах придают ей биологическую ценность и определяют роль биологической упорядоченности и организации. В свою очередь, организм может отбирать ценную информацию из внешней среды, необходимую для его жизнедеятельности. Это достигается за счет соответствующего устройства рецепторных систем, которые пропускают только «ценную» информацию и предотвращают ненужные ответные реакции организма, не пропуская информацию, лишенную для него ценности.

Одна из тенденций в использовании физических понятий энтропии и информации в биологии включает развитие с их помощью теоретических представлений о «порядке» и «организации» биологических систем. В центре внимания здесь стоит основной парадокс, что увеличение упорядоченности биологических систем сопровождается спонтанным продуцированием в них положительной энтропии. Однако, решение этой проблемы пытаются найти не на основе постулата Пригожина (V.2.1), а исходя из общих структурных аспектов организации живого. Соответственно этому энтропию и упорядоченность организмов связывают непосредственно с количеством возможных форм или состояний, которые могут быть достигнуты организмом в процессе его развития. Понятие состояния здесь характеризуется набором реально измеряемых параметров, характеризующих определенные свойства организма (например, размеры, вес тела или отдельных органов). Таким образом, измеряемые внешние параметры дают обобщенную характеристику макросостоянию организма, которое определяется совокупностью его микросостояний — специфических конфигураций составных элементов, взаимодействующих друг с другом в процессах метаболизма.

Статистический разброс в значениях данного параметра для группы особей дает представление о реальной энтропии соответствующего макросостояния организма. В процессе развития и эволюции организмы не реализуют всего набора своих потенциальных макросостояний в основном из-за ограничений, налагаемых условиями их существования. Поэтому, возможна ситуация, когда в процессе развития и эволюции количество потенциально возможных макросостояний (форм) организмов будет увеличиваться быстрее, чем количество реальных состояний, действительно занимаемых организмами. Это может интерпретироваться как рост и усложнение биологической организации с одновременным продуцированием положительной энтропии в процессах жизнедеятельности.

∇ Полезным результатом такого подхода является возможность количественных оценок энтропии и информации состояний организма на основе статистического анализа реальных значений их параметров. Следует однако иметь в виду условный характер этих данных, сильно зависящий от способов статистической обработки. Во всяком случае для глубокого обоснования формальный статистический подход требует дальнейшего развития теории информации и термодинамики в применении к упорядоченным биологическим системам, где количество элементов хотя и велико, но все же недостаточно для того, чтобы система могла считаться чисто статистической. □

Как известно, два основных типа передачи наследственной информации в биологических системах, записанной в виде последовательности нуклеотидов ДНК, связаны с филогенезом и онтогенетическим развитием организмов. Структурный подход может быть плодотворным в оценке филогенетической передачи информации, где информационная емкость ДНК реализуется в процессах эволюции. В то же время онтогенетическая реализация записанной в ДНК информации протекает в ходе морфогенетической самоорганизации ферментативных метаболических процессов в организме. Концепция диссипативных самоорганизующихся биологических структур Пригожина (гл. IV) позволяет понять взаимодействие этих двух типов информационных процессов.

В самом деле, считывание филогенетической информации, записанной в ДНК, приводит к биосинтезу первичной аминокислотной последовательности на рибосомах. На втором этапе происходит самосворачивание белковой глобулы, развитие ферментативных реакций и самоорганизация живой системы. Характер этих процессов и, в частности, возникающих диссипативных структур, зависит от значений конкретных управляющих параметров метаболизма (гл. IV). Итак, окончательная реализация наследственной информации происходит путем динамического считывания параметрически заданной информации о метаболических процессах, лежащих в основе морфогенеза.