

ДИСКУССИИ

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. А. Ю. Гросберг

ПРОЦЕССЫ В ОРГАНИЗОВАННЫХ СИСТЕМАХ: ЗА РАМКАМИ ФОРМАЛЬНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ

Дано определение организованной системы как системы произвольной физико-химической природы, после приготовления которой некоторые из ее внутренних степеней свободы оказываются замороженными. Приведено множество примеров организованных систем: химические реакции в везикулах малого объема, полимеры вообще и гетерополимеры в особенности, нейронные сети и модель общества из нейронных сетей и др. Показано, что наличие организации не только влияет на прохождение различных физико-химических процессов в системе, делая существенные флуктуации, и особенно скоррелированные, но и может совершенно изменить сами качественные представления о них, поскольку в ряде организованных систем происходящие физико-химические «реакции» естественно трактовать как процессы самоорганизации, переработки информации, вычисления и т. п.

Начнем с определения: система называется организованной, если по некоторым из ее внутренних степеней свободы движение в рассматриваемом масштабе времен не происходит, соответствующие постоянные значения обобщенных координат являются замороженными и сохраняют значения, сформировавшиеся в процессе приготовления системы. Совокупность замороженных степеней свободы и образует то, что можно назвать организацией системы. Фиксация той или иной организации чрезвычайно сильно влияет на все процессы, происходящие в системе; речь идет не только об изменении кинетических законов ее поведения (например, о характере изменения во времени концентраций реагентов), но и о возможном появлении совсем новых свойств, для описания которых необходимо выйти за рамки обычного языка физической или химической кинетики. Важнейшими примерами являются способность некоторых организованных систем перерабатывать информацию и существование в ряде других организованных систем так называемых процессов самоорганизации.

Сказанное достаточно абстрактно и, несомненно, нуждается в длительных пояснениях. Хотя речь идет о весьма общих идеях и концепциях, наиболее простой путь для их пояснения, по мнению автора, лежит не в стремлении к наибольшей общности рассуждений, а в обсуждении конкретных примеров. Поэтому предлагаемая работа представляет собой своего рода коллаж, по существу — собрание примеров организованных систем совершенно разной физико-химической природы. Общим для них является именно сам факт

присутствия организации. Подбор примеров совсем не исчерпывающий и, более того, в достаточной мере произвольный. Тем не менее автор надеется, что совместное обсуждение этого множества примеров позволит сформировать достаточно цельное представление о предмете.

Для облегчения начнем с того, что перечислим примеры организованных систем, о которых пойдет речь, в том порядке, в котором мы будем обсуждать их: 1) флуктуационное нарушение закона действующих масс при химических реакциях в малых (но макроскопических) везикулах; 2) флуктуационные режимы кинетики химических реакций; 3) химические реакции на фракталах; 4) формирование фрактальных структур при коллапсе полимерной цепи; 5) замороженная фаза типа спинового стекла в гетерополимерной глобуле; 6) модели нейронных сетей; 7) модели общества, состоящего из нейронных сетей; 8) спонтанное нарушение симметрии в предбиологической эволюции.

Относительно каждого примера будет подчеркнуто, что именно подразумевается в данной системе под организацией и к каким последствиям эта организация приводит. В остальном же обсуждение примеров будет по необходимости предельно кратким (и снабженным минимальным количеством литературных ссылок).

1. Первый разбираемый нами пример замечателен своей предельной простотой. Речь идет о простейшей обратимой химической реакции типа $P + Q \rightleftharpoons PQ$ (например, $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$), происходящей внутри малой, по макроскопической замкнутой везикулы (такая ситуация типична для биологических клеточных систем). В роли замороженной организации в этой системе выступают, разумеется, неподвижные стенки везикулы. Наличие стенок и ограниченность объема, как показано в работе [1], приводят к следующему неожиданному результату: закон действующих масс нарушается и равновесная концентрация свободных частиц (например, протонов) оказывается значительно ниже (при некоторых условиях на три порядка ниже), чем предсказывает закон действующих масс. Такая ситуация возникает, если среднее число свободных частиц в объеме везикулы порядка единицы или меньше; точнее, если константа равновесия рассматриваемой реакции K , объем везикулы V , а концентрация молекул PQ равна c , то условие проявления описываемого эффекта имеет вид $KV^2c \ll 1$ (точнее, $< 10^{-2}$).

Физический смысл этого результата очень прост. В самом деле, если в обычной макроскопической системе равновесие реакции $P + Q \rightleftharpoons PQ$ в достаточной степени сдвинуто вправо, то каждая вновь образующаяся свободная частица P или Q в течение длительного времени блуждает свободно и должна пройти большое расстояние до встречи со свободным партнером; эти блуждающие частицы и формируют концентрацию, предсказываемую законом действующих масс. В противоположность этому в везикуле малого объема нет большого расстояния для блуждания, частицы гораздо быстрее находят партнеров, в результате чего концентрация свободных частиц оказывается резко пониженней.

Другое проявление того же эффекта — гетерогенность ансамбля везикул, приготовленных в одинаковых макроскопических условиях. В таком ансамбле везикулы отличаются друг от друга весьма незначительно по общему числу частиц, однако распределение их по числу частиц сильно отличается от нормального, и это приводит к очень существенному различию везикул по величине свободной энергии, высвобождаемой при выходе из везикулы одной частицы. Такой флуктуационный эффект проявляется, по-видимому, в некоторых явлениях биоэнергетики [1].

2. Систематическое исследование флуктуационных поправок к законам классической химической кинетики было предпринято в большом числе работ (в частности, в работах [2, 3]). Классическим примером здесь является

долговременная асимптотика $\sim t^{-d/4}$ (вместо t^1 без учета флуктуаций) средних плотностей при необратимой аннигиляции типа $P + Q \rightarrow 0$. С теоретической точки зрения эти поправки связаны с выходом при описании кинетики за рамки приближения среднего поля. Но данное приближение было бы точным для сплошного («не атомарного») вещества, поэтому флуктуационные поправки являются прямым проявлением дискретной (атомно-молекулярной) природы вещества. Именно такая дискретность и выступает в данном случае в качестве зафиксированной в системе организации.

Таким образом, в первых двух примерах характер организации системы весьма прост; соответственно последствия организации хотя и существенны, но не меняют общего качественного представления о характере возможных в системе процессов.

3. Сейчас уже очень широко известны многочисленные примеры фрактальных структур в самых различных природных объектах. Известны также разнообразные примеры явлений случайного блуждания частиц по тем или иным фракталам. Существенно, что в таких блужданиях среднеквадратичное расстояние $s(t)$, проходимое частицей за время t , определяется не обычной фрактальной размерностью d_f , а особой так называемой размерностью блуждания d_w : $s(t) \sim t^{d_w/2}$ (лишь для обычного пространства с целой размерностью $d_f = d_w = d$). Ясно, что кинетика всех диффузионно-контролируемых реакций на фракталах определяется величиной d_w и, следовательно, отличается от классической. Это отличие определяется присущей рассматриваемому пространству фрактальной организацией.

4. Множество примеров совершенно другого рода доставляют нам полимерные системы. В любой полимерной макромолекуле имеется так называемая линейная память [4] — последовательность звеньев (одинаковых или различных) в цепи и характер ее ветвлений. Разумеется, линейная память не меняется без разрушения макромолекул и в этом смысле представляет собой классический пример организации. В духе предыдущего рассмотрения мы могли бы обсудить кинетику химических реакций с участием звеньев полимерных цепей и убедиться в ее отличии от классической [4]. Но в полимерных системах возможны и процессы другого типа, в которых движутся сами полимерные цепи. Классическим примером таких движений, в которых проявляется специфически полимерная организация системы, является так называемый процесс рептации [5]. Во многих случаях такого рода процессы могут приводить к формированию крайне своеобразных структур.

В частности, в работе [6] мы исследовали с этой точки зрения динамику процесса коллапса полимерной цепочки, т. е. перехода клубок — глобула. Наличие линейной памяти, в частности топологических ограничений, налагающих запреты на взаимопроникновение участков цепей, существенно влияет на весь процесс коллапса. Этот процесс становится двухстадийным, причем на первом этапе происходит превращение клубка в своеобразную так называемую скомканную (crumpled) глобулу. Это состояние цепочки стабилизировано на относительно долгое время (в $\sim N$ раз дольше собственно времени коллапса, где N — число звеньев в цепи) за счет топологического отталкивания образующихся складок цепи. По плотности это состояние значительно более рыхлое, чем равновесная глобула. Согласно оценке, данной в работе [6],

$$n_{\text{equilibrium}} / n_{\text{crumpled}} \sim 1 + \text{const } p^{32} / N_e,$$

где $n_{\text{equilibrium}}$ и n_{crumpled} — соответствующие плотности, const — число порядка единицы, p — параметр асимметрии сегмента цепочки (т. е. отношение длины эффективного сегмента к толщине), N_e — хорошо известный параметр модели рептаций. Второй этап процесса перехода клубок — глобула может

быть описан как рептация цепи среди самоограничений и этот процесс приводит к равновесному «заузливанию» цепочки и к установлению равновесной плотности.

Существенно, что цепочка в скомканном состоянии имеет нетривиальную фрактальную структуру: сепарированные друг от друга на всех масштабах складки формируются цепью при фрактальной размерности $d_f = 3$.

С целью проверки концепция скомканной глобулы была применена в работе [7] для описания режима сильного сжатия при коллапсе полимерной сетки. В сетке топологическая релаксация субцепей невозможна, поэтому скомканное состояние является равновесным. Теория, основанная на этой идеи, находится в хорошем согласии с экспериментом [8], который без данной теории объяснить не удавалось.

Таким образом, из разобранного примера видно, что наличие какой-то организации у системы (в нашем примере — линейной памяти) естественно приводит к возникновению в ходе того или иного процесса (в нашем примере — процесса коллапса) новой организации более высокой ступени (в нашем примере — фрактальной скомканной структуры).

5. Еще более яркий пример возникновения новой организации был рассмотрен в серии работ [9—11] по теории гетерополимерных глобул. В гетерополимерной системе организация сводится не просто к линейной памяти, а включает в себя также конкретное замороженное расположение звеньев разных типов вдоль цепи (первичную структуру цепочки). Гетерогенность цепочки в таких моделях описывалась [9—11] различием попарных вироидальных коэффициентов $B_{\alpha\beta}$ взаимодействия звеньев сорта α и сорта β .

Ключевой идеей указанных работ явилось введение особого параметра порядка, формально называемого параметром перекрывания реплик, а с физической точки зрения определяющего множество доступных для глобулы микроконформаций цепи (*folds*). Изучение этого параметра порядка позволило обнаружить, что с ростом гетерогенности, т. е. величины $DB = \langle (B_{\alpha\beta} - \langle B \rangle)^2 \rangle^{1/2} / \langle B \rangle$, система переходит из состояния обычной глобулы, в котором конформация цепи флуктуирует и в термодинамическом ансамбле присутствует макроскопическое число разных укладок, в состояние типа спинового стекла, где пространственный ход цепи оказывается замороженным и уникальным с точностью до малых флуктуаций. Физический смысл этого результата, конечно, сравнительно прост: если величина DB достаточно велика, то выигрыш энтропии от перебора множества конформаций цепи оказывается несущественным по сравнению с выигрышем энергии от выбора для каждого из звеньев в качестве соседа в пространстве наиболее выгодного партнера по объемным взаимодействиям. Такой выбор возможен благодаря тому, что обычная трехмерная полимерная глобула является слабофрустрированной (*weakly frustrated*) системой, т. е. продольные связи полимера налагают сравнительно слабые ограничения на подбор партнеров в объемных взаимодействиях.

С точки зрения обсуждаемого в настоящей работе вопроса о кинетике процессов в организованных системах пример гетерополимерной глобулы представляется очень важным. Из этого примера можно заключить, что наличие в системе какой-то одной формы организации (например, линейной памяти) может приводить при некоторых условиях к появлению в итоге того или иного процесса новых форм организации, отвечающих более высокой иерархической ступени.

6. Один из самых ярких и наглядных примеров организованных систем дают нам так называемые формальные нейронные сети, известные также под названием моделей типа Хопфилда (например, работы [12, 13]). Эти модели связаны с одним из возможных способов решения задачи распоз-

навания образов и используются для моделирования некоторых функций мозга. Опишем кратко устройство простейшей модели Хопфилда.

Модель представляет собой систему из N штук формальных нейронов (ввиду очевидной аналогии называемых также спинами) σ_i ($i = 1, \dots, N$). Каждый нейрон может находиться в двух состояниях — активном и пассивном, $\sigma_i = +1$ или -1 . Между нейронами имеются связи («синапсы»), поэтому система нейронов образует сеть; связь нейронов i и j характеризуется величиной J_{ij} . Внутренняя динамика сети в простейшем случае может быть описана как стремление к минимуму функции Гамильтона вида

$$H = - \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j$$

Анализ показывает, что такая функция имеет большое число минимумов, их расположение зависит от вида матрицы синаптических связей J_{ij} .

Предъявить данной системе некоторый образ для распознавания, значит закодировать этот образ в виде последовательности нулей и единиц длины N $\{s\}$ и привести нейронную сеть в начальное состояние $\{\sigma_i = s_i\}$. К какому из минимумов функции Гамильтона приведет последующая релаксация системы, зависит, естественно, от начального состояния, т. е. от предъявленного образа. В этом смысле можно сказать, что в результате релаксации сеть распознает образ — приводит его к одному из стандартных, хранящихся в памяти данной сети.

В роли фиксированной организации в данной системе выступает, очевидно, матрица синаптических связей J_{ij} . Сама эта матрица формируется в процессе так называемого обучения сети. Следует подчеркнуть, что данный процесс имеет другую природу по сравнению с процессом распознавания и с точки зрения обсуждаемых вопросов его можно считать способом приготовления системы.

Таким образом, благодаря зафиксированной нетривиальной организации матрицы J_{ij} релаксационные процессы в рассматриваемой спиновой системе оказываются столь разнообразными, что естественно трактуются как процессы переработки информации, т. е. распознавания образов.

7. В работе [14] была предпринята попытка применить модели типа Хопфилда для моделирования не индивидуального, а коллективного процесса переработки информации в обществе — по существу, попытка разработки модели человеческого общества как среды, в которой циркулирует и перерабатывается информация. Предложенная модель состоит из некоторого числа ячеек типа Хопфилда — членов общества. В определенные моменты времени ячейки обмениваются сигналами — сообщениями. Это значит, что выбирается одна из ячеек (условно назовем ее оратором), и в среду испускается сигнал, отвечающий состоянию «оратора» в данный момент: этот сигнал предъявляется всем другим ячейкам для распознавания. В следующий момент выбирается следующий «оратор» и процесс повторяется. Существенно, что следующие «реплики» данной «беседы» существенно зависят от предыдущих, т. е. динамика системы зависит от порядка выбора «ораторов».

Наиболее интересные свойства имеет рассматриваемая система в том случае, когда ячейки — члены общества не только обмениваются сигналами, но при этом еще и обучаются друг у друга. Для этого достаточно допустить, что при приеме каждого сигнала $\{s\}$ матрица синаптических связей принимающей ячейки изменялась на величину $\varepsilon s_i s_j$, где ε — «коэффициент обучаемости». Такая достаточно изощренная форма организации системы приводит к тому, что кинетика процесса, происходящего в ней, уже не просто сводится к переработке информации, но включает в себя такие

непривычные для физико-химической кинетики понятия, как выработка коллективных знаний и т. п.

8. Обратимся к последнему примеру. Он связан с представлениями о предбиологической эволюции и о процессах отбора на молекулярном уровне.

Хорошо известно, что современная биосфера хирально асимметрична — двойные спирали ДНК (в обычной В-форме) и α -спирали в белках имеют строго определенные знаки. В настоящее время можно считать весьма вероятным, что эта асимметрия не обусловлена каким-либо «фактором преимущества» (например, асимметрией слабых взаимодействий), а является результатом спонтанного нарушения симметрии — зафиксированным («запомненным») итогом «хиральной катастрофы» [15]. Уже отсюда вытекает, что биосферу в целом мы можем рассматривать как систему с зафиксированной организацией — хиральной асимметрией.

В действительности, однако, хиральная асимметрия — далеко не единственная такая черта современной биосфера. Не вдаваясь в подробности этой важной и интересной темы, скажем только, что набор первичных структур современных биополимеров не является единственно возможным, а представляет собой тоже результат запоминания случайного выбора (или, что то же самое, спонтанного нарушения симметрии).

Подведем итоги. Успехи классической «формальной» химической кинетики основаны на том факте, что в огромном количестве явлений макроскопическое поведение систем (от ядерного «горючего» до популяции животных) по пространственно-временному масштабу сильно удалено от элементарных реакционных актов. Именно это позволяет описывать систему в терминах хорошо определенного множества различных компонент $\{i\}$ и их концентраций или количеств $\{c_i\}$. Величины c_i удовлетворяют системе уравнений типа

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f_i(\{c_j\}) \cong \sum_p \alpha_{ip} c_p + \sum_{p, q} K_{ipq} c_p c_q + \dots,$$

где константы α , K и т. д. представляют собой характеристики элементарных актов (приведенные уравнения можно также дополнить соответствующими пространственными производными). При этом существенно, что многие из констант равны нулю (например, $K_{ipq} \neq 0$ только, если компоненты p и q реагируют друг с другом с образованием компонента i), так что система реальных реакций образует определенную схему (или граф).

Распространено мнение, что системы уравнений этого типа позволяют, используя достаточно мощный компьютер, описать кинетику любого физико-химического процесса. В определенном смысле такая точка зрения кажется на первый взгляд не лишенной оснований.

Например, в рассмотренной в одном из примеров модели общества в качестве компонентов можно было бы рассматривать сигналы всех возможных сортов. Для их концентраций (или вероятностей появления) действительно возникли бы кинетические уравнения указанного выше типа; соответствующая схема реакций определялась бы как свойствами отдельных нейронных сетей (превращение входного сигнала в выходной), так и порядком их «выступлений». Правда, число компонентов и соответственно уравнений было бы 2^N , т. е. реально это число непомерно велико. Но главное даже не это. Дело в том, что нас интересует не усредненное поведение всех возможных реализаций системы (скажем, общества), а конкретное поведение одной (типичной или, может быть, нетипичной) реализации. При такой постановке вопроса и при «формально-кинетическом» подходе к его решению с неизбежностью окажется, что львиная доля переменных c_i равна просто нулю (большинство возможных сигналов ни разу не появляется за время

наблюдения); вся содержательная информация определяется последовательностью появления отличных от нуля значений у ничтожной доли переменных. Плавное же поведение всех переменных возникает лишь при усреднении по реализациям.

Обратим внимание, что с этой точки зрения все разобранные нами примеры в идейном отношении практически повторяют первый элементарный пример (с химическими реакциями в малом объеме). В самом деле, в большинстве примеров речь идет о системах, где средние «числа заполнения» для интересующих нас частиц (протонов для химических реакций в малых везикулах, тех или иных определенных сигналов в модели общества, тех или иных определенных первичных структур в предбиологической эволюции и т. д.) малы — гораздо меньше единицы. Ясно, что оперировать этими средними в данной ситуации бессмысленно. Единственный выход состоит в том, что присущая системе организация должна вводиться с самого начала в достаточно явной форме, без этого невозможно даже качественно представить себе характер основных свойств системы.

Несколько утрируя, но в целом оставаясь в рамках изложенной концепции, можно сказать, что и обычный электронный компьютер представляет собой организованную систему в определенном выше смысле этих слов, а процесс вычислений, происходящий внутри компьютера — типичное кинетическое явление типа химической реакции в организованной системе. Ясно, что попытка описания процесса вычислений в терминах кинетических уравнений бессмыслена, поскольку потребует для своей реализации неизмеримо более мощного компьютера, чем тот, который мы захотели бы написать.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что кинетика процессов и реакций в организованных системах выходит далеко за рамки принципов и понятий классической формальной химической кинетики и включает в себя такие явления, как самоорганизация и переработка информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Blumenfeld L. A., Grosberg A. Yu., Tikhonov A. N.//J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 10. P. 7541.
2. Бурлацкий С. Ф. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. ИХФ. Москва: 1989. 341 с.
3. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С.//Успехи физ. наук. 1987. Т. 153. № 3. С. 469.
4. Гросберг А. Ю., Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1989.
5. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982.
6. Grosberg A. Yu., Nechaev S. K., Shakhnovich E. I.//J. Phys. 1988. V. 49. № 12. P. 2095.
7. Grosberg A. Yu., Nechaev S. K.//Macromolecules. 1991. V. 24. № 10. P. 2789.
8. Hirotsu Sh., Hirokawa Yo., Tanaka T.//J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 10. P. 1392.
9. Shakhnovich E. I., Gutin A. M.//Europhys. Lett. 1989. V. 8. № 4. P. 327.
10. Shakhnovich E. I., Gutin A. M.//J. Phys. A. 1989. V. 22. № 10. P. 1647.
11. Shakhnovich E. I., Gutin A. M.//Biophys. Chem. 1989. V. 34. № 3. P. 187.
12. Amit D. J., Gutfreund H.//Ann. Phys. 1987. V. 173. P. 30.
13. Веденов А. А. Моделирование элементов мышления. М., 1987.
14. Гросберг А. Ю.//Биофизика. 1990. Т. 35. № 6. С. 981.
15. Гольданский В. И., Кузьмин В. В.//Успехи физ. наук. 1989, Т. 157. № 1. С. 3; № 3. С. 556.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семенова
Российской Академии наук
Москва

Поступила в редакцию
29.01.92

A. Yu. Grosberg

PROCESSES IN ORGANIZED SYSTEMS: BEYOND
THE FORMAL CHEMICAL KINETICS

S u m m a r y

The organized system is determined as a system of the arbitrary physico-chemical nature for which some internal degrees of freedom are frozen after its preparation. Many examples of organized systems are given: chemical reactions in vesicles of the small volume, polymers in general and heteropolymers in particular, neuronal networks and the model of the neuronal networks society and others. The existence of the organization is shown not only to affect various physico-chemical processes in a system increasing the role of fluctuations and others, but can change essentially their qualitative conceptions, as in some organized systems the proceeding physico-chemical «reactions» should be considered as processes of selforganization, information treatment, calculations and so on.