

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ В.Н. КАРАЗІНА

(повне найменування вищого навчального закладу)

ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ФАКУЛЬТЕТ

(назва факультету)

КАФЕДРА КАФЕДРА ФІЗИКИ ЯДРА ТА ВИСОКИХ ЕНЕРГІЙ ІМ. О. І. АХІЄЗЕРА

(повна назва кафедри)

Пояснювальна записка

до дипломного проекту (роботи)

МАГІСТРА

(освітньо-кваліфікаційний рівень)

на тему

укр. Еволюція та критичні явища

англ. Evolution and critical phenomena

Виконав: студент 2 курсу навчання

за ОПП магістр

спеціальності 105 Прикладна фізика та
наноматеріали

освітня програма: Експериментальна ядерна фізика
та фізика плазми

Шимановський А. Р.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Керівник член-кориспонтент НАН України

д.ф.-м.н., проф. Клепіков В. Ф.

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Рецензент _____

(прізвище та ініціали)

(особистий підпис)

Анотація

У цій дипломній роботі було розглянуто параметричну еволюцію однокомпонентного параметра порядку при спонтанному порушенні симетрії, а також нелінійні властивості параметру порядку. Аналіз критичних явищ здійснюється за допомогою калібрувального принципу.

Розглянуто проблему опису спонтанного порушення симетрії для рацемічних сумішей дзеркально дисиметричних молекул.

Обговорюється вплив флуктуацій поля параметрів порядку на застосовність наближення середнього поля для опису критичних явищ при спонтанному порушенні рацемічності.

Abstract

In this diploma paper, the parametric evolution of a one-component order parameter with spontaneous symmetry breaking was considered, and nonlinear properties of the order parameter were also considered. The analysis of critical phenomena is carried out using the gauge principle.

The problem of describing spontaneous symmetry breaking for racemic mixtures of mirror-asymmetric molecules is considered.

The influence of fluctuations in the field of order parameters on the applicability of the mean field approximation to describe critical phenomena in spontaneous racemic disturbance is discussed.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	10
РОЗДІЛ 2. ПАРАМЕТРИЧНА ЕВОЛЮЦІЯ	
2.1. Фазові переходи.....	13
2.2. Дослідження умов параметрів функціоналу	16
2.3. Флуктуація параметру порядку.....	20
2.4. Межі застосовності теорії	21
2.5. Рішення варіаційного рівняння.....	22
2.6. Еволюція фази	24
2.7. Релаксація параметру порядку	29
РОЗДІЛ 3. ПЕРЕТВОРЕННЯ НЕЖИВОЇ ПРИРОДИ У ЖИВУ ПРИРОДУ	
3.1. Проблема кіральної чистоти. Власна рацемізація	31
3.2. Основні типи процесів.....	35
3.3. Гіпотези виникнення кіральної чистоти	39
ВИСНОВКИ.....	43
ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	46

ВСТУП

У 1848 році Луї Пастер відкрив явище, значимість якого можливо, навіть, вище ніж його досягнення в мікробіології – оптичну (дзеркальну) ізомерію хімічних речовин.

Молекули, в яких є асиметричний атом вуглецю, тобто атом С, пов'язаний своїми чотирма валентностями з чотирма різними сусідами, існують у двох дзеркально антиподних формах: схожих і водночас відмінних один від одного, як ліва і права рука (див. Рис.1.1). Це - так звані ліві (L - від лат. *laeva*) і праві (D - від лат. *dextra*) оптично активні дзеркальні стерео-ізомери, характерною властивістю яких є обертання - відповідно ліворуч або праворуч - площині поляризації падаючого на них світла. Властивість дзеркальної асиметрії, тобто нетотожність предмета з його дзеркальним відображенням, одержала назву кіральності.

До органічних речовин, що мають дзеркальну ізомерію, належать такі біохімічно важливі сполуки, як амінокислоти і цукру. При їх синтезі в лабораторних умовах (без використання складних методів асиметричного синтезу) виникають так звані рацемічні суміші, рацемати, що не мають оптичної активності, оскільки вони містять однакову кількість лівих і правих молекул. Процес рацемізації термодинамічно вигідний: хоча L- і D-ізомери енергетично еквівалентні, ентропія рацемічної суміші завжди вище, ніж у чистих оптичних антиподів. Тому рацемізація є характерним для мертвої природи самовільним процесом. Але в біоорганічному світі, в живій природі царює абсолютна кіральна чистота: всі природні амінокислоти - це ліві, а всі природні сахара - це праві дзеркальні ізомери.

Таким чином, одним з найважливіших властивостей, що відрізняють живе від неживого, є його кіральна чистота, тобто в біоорганічному світі повністю порушена дзеркальна симетрія.

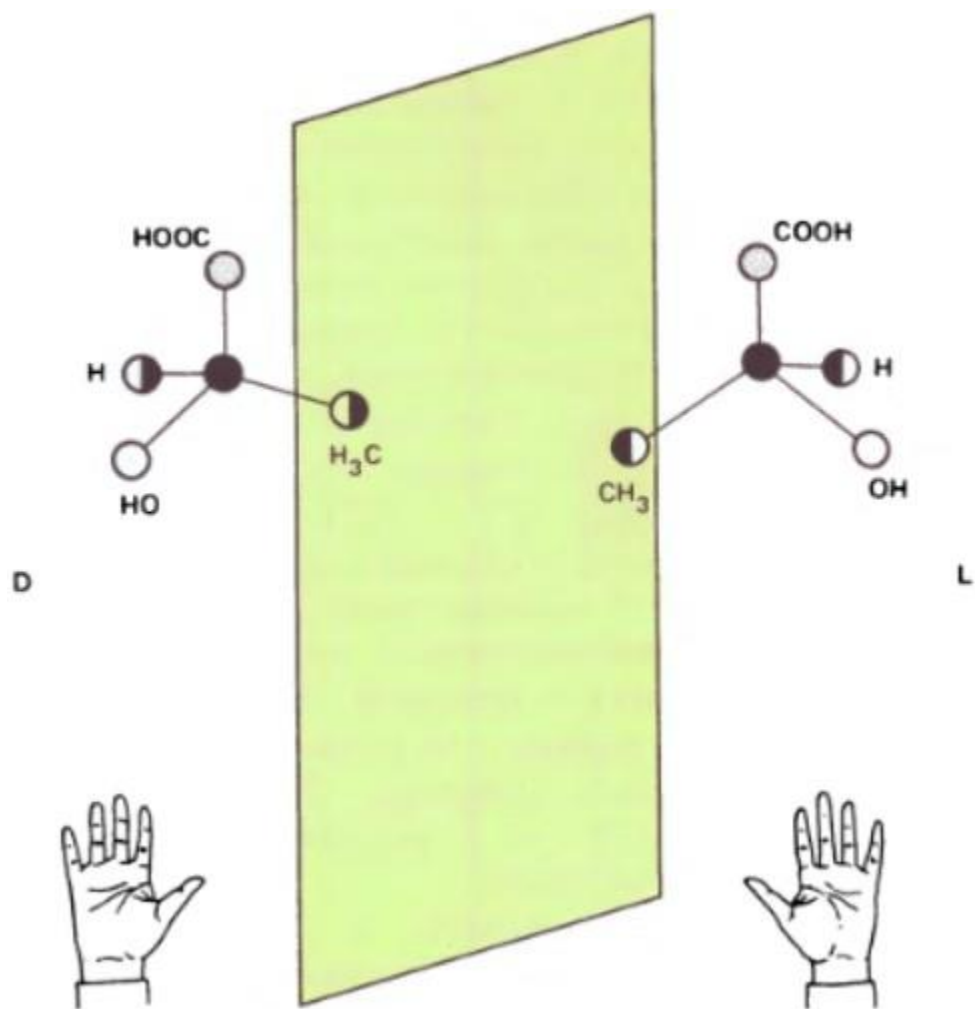


Рис. 1.1. Дзеркально антиподні ізомери молекули аланіна – амінокислоти, які входять до складу багатьох білків.

Можна сказати, що виникнення життя нерозривно пов'язане з виникненням кіральної чистоти, а відтворення і підтримання кіральної чистоти - всупереч тенденцій рацемізації - одна з найхарактерніших функцій життєдіяльності, так що виявлення кіральної чистоти природних об'єктів служить і необхідним і достатнім для твердження про наявність життя в таких об'єктах.

Це означає, що відкривається можливість чіткого фізико-математичного аналізу умов виникнення життя як завдання про формування кірально чистої системи з початку дзеркально симетричної.

Таким чином, у задачі про виникнення киральної чистоти фігурує і протидія селективному відбору лівих або правих дзеркальних ізомерів, що описується фактором рацемізації. За наявності тільки названих факторів киральна чистота живої природи не могла б виникнути.

Наявність селективності — лише необхідна, проте ще далеко не достатня для виникнення кіральної чистоти умова. І все-таки природа не тільки розтасувала цю гігантську колоду, але і відібрала для використання карти лише одного кольору!

На думку Л. Пастера, дзеркальна асиметрія живого - наслідок «дисиметрії Всесвіту». Більше ніж півстоліття тому існування нічемно слабого нерівноправності лівого і правого у Всесвіті стало очевидним завдяки відкриттю незбереження парності у слабких взаємодіях. У хімічних реакціях за участю кіральних молекул така нерівноправність може виявитися у відмінності констант швидкостей реакцій: для однієї з антиподних форм ця константа більше (фактор переваги). До теперішнього часу можна вважати твердо-встановленим: внесок слабких взаємодій занадто малий, щоб поступове накопичення надлишку одного з оптично активних ізомерів хімічних сполук над іншим могло привести (навіть за весь час існування Всесвіту, тобто за 20 млрд років) до кіральної чистоти біосфери.

У результаті - еволюційний шлях виникнення кіральної чистоти живої природи не проходить.

Детальний фізико-математичний аналіз показує, що в реальних умовах гри і протиборства трьох названих вище факторів - флуктуацій, рацемізації і переваги - існують такі класи взаємоперетворень дзеркальних ізомерів і оптично неактивного субстрату, які приходять (при досягненні критичних умов) до стрибкоподібного якісного переходу спочатку в цілому рацемічної системи в стан з порушеною (аж до кіральної чистоти) дзеркальною симетрією.

Теорія подібних процесів, що описуються нелінійними диференціальними рівняннями, називається теорією біфуркацій, теорією катастроф. Виникла ціла галузь науки — синергетика, яка вивчає складні взаємозв'язки процесів, що посилюють один одного процесів, що призводять до зміни еволюційного розвитку системи стрибкоподібною зміною її найважливіших властивостей і якостей.

Виникнення кіральної чистоти органічного середовища у рамках сценарію спонтанного порушення дзеркальної симетрії на стадії хімічної еволюції. Суть його в тому, що процес дерацемізації передбіосфери пов'язується не із зовнішнім асиметричним впливом, а з самоорганізацією кіральності у «первісному бульйоні». Досягнення кіральної чистоти спочатку рацемічним середовищем відбувається як своєрідний нерівноважний "фазовий перехід". Слід зазначити, що в основі цього сценарію лежить не тільки теоретичний аналіз кінетики процесів у нерівноважних кіральних системах, але й кооперативність поведінки навіть малов'язких розчинів дзеркальних ізомерів.

Спонтанне порушення симетрії описуються (в тому числі) вищими похідними полів параметрів порядку (ППП), без яких неможливо описати просторово модульовані структури PPP як екстремуми вільної енергії. Це один із прикладів використання старших похідних PPP в правилах відбору для потенційної енергії систем.

Найпростіші лагранжіани з вищими похідними неминучі також в теорії фазових перетворень, як і взагалі у випадках спонтанного порушення консолідованої парності (КП) (наприклад, типу $\varphi(\pm x) = \pm \varphi(x)$, де $\varphi(x)$ - PPP). Додатки у вигляді старших похідних в теоріях тяжіння можуть генеруватися ефектами поляризації вакууму в зовнішньому гравітаційному полі, а також теорією струн. Векторні (тензорні) PPP в таких системах нерідко вироджуються в скалярні (в математичному описі). Завдяки цьому, а також одномірності польових градієнтів нерідко вдається вирішити точно варіаційну

проблему, яка визначається диференціальними рівняннями (ДУ) вищих порядків.

Поняття спонтанного порушення симетрії є основою теорії фазових переходів (ФП) Ландау другого роду, яке дозволяє в загальних рисах описати критичні явища в різних фізичних та біологічних системах.

Еволюція фізичних систем регулює процеси встановлення рівноваги і встановлення симетрії, які розвиваються безперервно: або явно (у реальному часі – це звичайна еволюція), або неявно (параметрична еволюція, супутня спонтанного порушення симетрії).

Актуальність роботи полягає в тому, що розуміння які процеси були під час еволюції дозволить розробити більш точну теорію.

Метою даної роботи є дослідження спонтанного порушення симетрії в процесі еволюції.

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Питання про можливе порушення кіральної симетрії (правих та лівих форм молекул) в органічній хімії нині привертає величезний інтерес. Цей інтерес пов'язаний з асиметрією білків та ДНК у всіх відомих різновидах життя на Землі. Таким чином, порушення кіральної симетрії виявляється пов'язаним із найважливішою проблемою виникнення життя.

Цей феномен - порушення дзеркальної симетрії молекулярної основи життя, - мабуть, перший і один із найяскравіших прикладів порушення симетрії в природознавстві. Інтерес до цієї проблеми, здавалося б, суто біологічної, виявляли переважно хіміки та фізики, ніж біологи. Данину їй віддали П. Кюрі, лорд Кельвін, П. Йордан, Е. Фішер, Дж. Бернал та багато інших [1-5].

Важливу роль у постановці завдання про причини та шляхи виникнення кіральної чистоти біосфери відіграли роботи, виконані Л. Л. Морозовим та В. І. Гольданським [6-13]. Крім того, ці питання обговорювалися у ряді робіт І. Р. Пригожина та його співробітників [14-16].

У роботах [6-13] було запропоновано застосування теорії фазових переходів для спонтанного порушення кіральної симетрії.

Ландау запропонував загальне формулювання всіх фазових переходів як зміна симетрії речовини. Для кількісного опису ступеня порушення симетрії в теорії фазових переходах Ландау ввів поняття параметра порядку, який лінійно перетворюється при перетворенні з групи симетрії неупорядкованої фази [17]. Він припустив, що термодинамічний потенціал F є аналітичною функцією в околі фазового переходу, то F можна представити у вигляді розкладання за ступенями параметра порядку поблизу цієї точки:

$$F = a_0 + a_1\varphi + a_2\varphi^2 + a_3\varphi^3 + a_4\varphi^4 + a_5\varphi^5 + \dots, \quad (1.1)$$

але накладаючи симетрійні обмеження Ландау отримав

$$F = a_0 + a_2\varphi^2 + a_4\varphi^4 + a_6\varphi^6 + \dots, \quad (1.2)$$

де фазовий перехід здійснюється зміною знаку a_2 .

Однак дана теорія є теорією самоузгодженого (середнього) поля, тобто не враховує наявності в системі флуктуацій. Гінзбург разом з Ландау [18] запропонували включити градієнтний доданок в теорію Ландау, що дало можливість не тільки описувати флуктуації в системі, але й дало можливість зрозуміти поведінку надпровідників. Теорія Гінзбурга-Ландау являє собою найпростішу картину просторового розподілення параметру порядку.

В роботах [19; 20] pojawiaються несумірні структури параметру порядку. Ці моделі ефективно застосовуються для фазових переходів у конкретних середовищах (деякі сегнетоелектрики, двійкові сплави, і т. п.).

Серед систем з однокомпонентним параметром порядку, в яких можуть існувати несумірні фази (просторово-неоднорідні стани, властивості яких змінюються при зміні параметрів, що викликають фазовий перехід), представляють неабиякий інтерес [19; 20]. Картина фазового переходу в таких системах зрозумілий за загальними ознаками, але деякі особливості поведінки однокомпонентного параметру порядку несумірних структур досі були незрозумілі, зокрема, можливість появи нелінійного розподілу параметру порядку (і просторових розв'язків), їх роль і властивості. Ця ситуація різко відрізняється від випадку в теорії двокомпонентного параметру порядку, де нелінійні розв'язки відомі давно [21] і досліджені в деталях [19; 20].

В роботах [21-29] новий аналітичний підхід був розроблений в рамках моделі, яка узагальнює теорію фазових переходів Ландау. Цей підхід дозволяє вивести нове приблизний розв'язок для просторового розподілу однокомпонентного параметра порядку в системах з конкуруючими взаємодіями. Тактика цього підходу полягає в тому, що він дає алгоритм побудови послідовного нелінійного наближення до точного розв'язку варіаційного рівняння. У найпростішому випадку ці розв'язки можна виразити

через еліптичні функції Якобі. Ці функції зручніші в аналізі і дозволяють отримати більше інформації про властивості несумірних розподілів параметру порядку, ніж зазвичай використовуване наближення через ряд Фур'є, яке в загальному випадку може бути нескінченним.

У недавній роботі [30] було запропоновано використання узагальненої теорії фазових переходів Ландау [30] для дослідження спонтанного порушення рацемічності.

Ця робота присвячена дослідженню еволюції неживої природи у живу за допомогою теорії фазових переходів Ландау.

РОЗДІЛ 2. ПАРАМЕТРИЧНА ЕВОЛЮЦІЯ

2.1. Фазові переходи

Розглянемо теорію скалярного стаціонарного дійсного поля $\varphi(x)$ з одновимірними градієнтами. Опис СПС для консолідованої парності ($\varphi(\pm x) = \pm\varphi(x)$) вимагає конструювання лагранжіана для поля $\varphi(x)$, значення якого в просторовій точці x є узагальнені координати даної системи, яка має нескінченне число ступенів свободи. Взаємодіючі сусідні в просторі ступені свободи, які описуються градієнтами ППП, відповідають принципу близькосяжності, характерному для польових теорій. Для опису СПС в польовій системі необхідно забезпечити перетворення симетричної фази $\varphi(x) \equiv 0$ у модульовану (довгоперіодичну, несумірну) фазу $\varphi(x)$ з нескінченно малою амплітудою та нескінченно великим періодом L шляхом фазового перетворення (ФП) II роду. Ці фази та їх ФП можуть бути розглянуті для довільних польових фізичних систем, а не тільки у фізиці конденсованого стану.

Для опису параметричної еволюції будемо використовувати теорію фазових переходів Гінзбурга-Ландау [23] з однокомпонентним параметром порядку. Запишемо термодинамічний потенціал у вигляді:

$$F = F_0 + \int dx \left[\frac{1}{2} (\varphi'')^2 - \frac{g}{2} (\varphi\varphi')^2 - \frac{\gamma}{2} (\varphi')^2 + \frac{q}{2} \varphi^2 + \frac{p}{4} \varphi^4 + \frac{h}{6} \varphi^6 \right], \quad (2.1)$$

де g , γ , p , h - матеріальні параметри. Формулу (2.1) можна розглядати як перші члени розкладання функціонала в ряд по малій величині $\varphi(x)$ й її похідним.

Ми припускаємо, що температура є тільки зовнішній параметр, що викликає ФП в системі та $q = q_0(T - T_c)/T_c = q_0\tau$, а інші параметри не залежать від температури. Коефіцієнт q у точці фазового переходу другого роду змінює свій знак. Коефіцієнт h поблизу точки фазового переходу потрібно вважати додатнім із міркувань стійкості.

У теорії Ландау для переходів другого роду $p > 0$, а для фазових переходів першого роду $p < 0$; в трикритичній точці ($T = T_{tc}$, $P = P_{tc}$), в якій

фазовий перехід другого роду переходить у лінію переходів першого роду $p(P_{tc}, T_{tc}) = 0$ (див. Рис. 2.1).

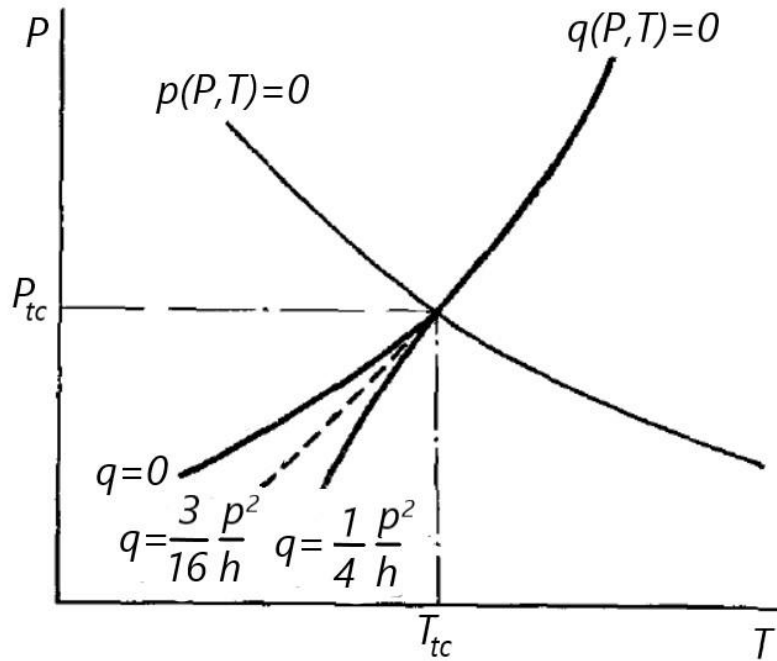


Рис. 2.1. Схематичний вигляд фазової діаграми поблизу трикритичної точки

Рівноважне значення параметру порядку φ_0 визначається з умови мінімальності (2.1), тобто для просторово-однорідної системи

$$F = F_0 + \frac{q}{2} \varphi^2 + \frac{p}{4} \varphi^4 + \frac{h}{6} \varphi^6, \quad (2.2)$$

з умови

$$\frac{\partial F}{\partial \varphi} = 0. \quad (2.3)$$

Для φ_0 знаходимо

$$q\varphi_0 + p\varphi_0^3 + h\varphi_0^5 = 0. \quad (2.4)$$

Тобто отримуємо три різних рішення:

$$\varphi_0 = 0, \quad q > 0 \wedge p > 0; \quad (2.5)$$

$$\varphi_0^2 = \frac{-p + \sqrt{p^2 - 4hq}}{2h}, \quad q < 0 \wedge p > 0; \quad (2.6)$$

$$\varphi_0^2 = \frac{-p - \sqrt{p^2 - 4hq}}{2h}, \quad q < \frac{p^2}{4h} \wedge p < 0. \quad (2.7)$$

В точці $q = 0$ перехід з (2.5) в (2.6) відбувається безперервним чином, тобто мова йде про фазовий перехід другого роду, а перехід з (2.5) в (2.7) – стрибкоподібним чином, тобто мова йде про фазовий перехід першого роду.

Найбільш вірогідною точкою фазового переходу є точка, у якій значення F в обох фазах зрівнюються:

$$F(\varphi_I) = F_0, \quad \left. \frac{\partial F}{\partial \varphi} \right|_{\varphi=\varphi_I} = 0. \quad (2.8)$$

Отримаємо систему рівнянь:

$$\begin{cases} q + \frac{p}{2}\varphi_I^2 + \frac{h}{3}\varphi_I^4 = 0, \\ q + p\varphi_I^2 + h\varphi_I^4 = 0 \end{cases}, \quad (2.9)$$

звідки знаходимо рівняння кривої фазових переходів першого роду

$$q = \frac{3}{16} \frac{p^2}{h}, \quad (2.10)$$

і значення φ_I на цій кривій

$$\varphi_I^2 = -\frac{3p}{4h}. \quad (2.11)$$

Введемо узальнене зовнішнє поле f , доповнивши термодинамічний потенціал F членом $\Delta F = -f\varphi$. Рівняння (2.3) для рівноважного значення φ приймає вигляд

$$q\varphi_0 + p\varphi_0^3 + h\varphi_0^5 = f. \quad (2.12)$$

Визначимо узагальнену сприйнятливість

$$\chi = \frac{\partial \varphi_0}{\partial f}. \quad (2.13)$$

Просте обчислення приводить до формули

$$\chi = (q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4)^{-1}. \quad (2.14)$$

Зокрема, при $f \rightarrow 0$ отримаємо

$$\chi^{-1} = \begin{cases} q, & q > 0 \\ 2\varphi_0^2 \sqrt{p^2 - 4hq}, & q < 0 \end{cases}. \quad (2.15)$$

Для переходів другого роду, далеких від три критичної точки, $p^2 \gg 4h|q|$, отримаємо

$$\chi^{-1} \approx 2|q|, \quad q < 0. \quad (2.16)$$

Отримані співвідношення для сприйнятливості виражають закон Кюри-Вейсса, згідно якому поблизу фазового переходу $\chi \sim |T - T_c|^{-1}$, при цьому сприйнятливості у високосиметричній і низькосиметричній фазах відрізняються вдвічі.

Для переходів, що відповідають трикритичній точці (при підході до неї при $p = 0$)

$$\chi^{-1} = 4|q|, \quad q < 0. \quad (2.17)$$

У випадку переходів першого роду, на найбільш імовірній кривій (2.10), (2.11) отримаємо

$$\chi_I^{-1} = \frac{9p^2}{4h}. \quad (2.18)$$

2.2. Дослідження умов параметрів функціоналу

Нехай $\varphi(x) = \varphi_0(x) + \eta(x)$, де $\varphi_0(x)$ – рівноважний розподіл параметру порядку, а $\eta(x) \equiv \delta\varphi(x) \ll |\varphi_0(x)|$ – варіація функції $\varphi_0(x)$. Підставляючи це подання для $\varphi(x)$ у вираз для функціоналу (2.1) і виділяючи складові, квадратичні по $\eta(x)$, отримуємо:

$$\delta^2\Phi = \frac{1}{2} \int dx \{ \eta''^2 - \gamma\eta'^2 - g\varphi_0^2\eta'^2 + q\eta^2 + 3p\varphi_0^2\eta^2 + 5h\varphi_0^4\eta^2 \}. \quad (2.19)$$

Тоді другу варіацію (2.19) можна написати для 17високосиметричної фази

$\varphi_0 = 0$ у вигляді:

$$\delta^2 \Phi = \frac{1}{2} \int dx \left\{ \left(\eta'' + \frac{1}{2} \gamma \eta \right)^2 + \left(q - \frac{1}{4} \gamma^2 \right) \eta^2 \right\}. \quad (2.20)$$

Цей вираз позитивний при $q \geq \frac{1}{4} \gamma^2$, тобто високосиметрична фаза стійка тільки вище точки фазового переходу в модульовану фазу. Межа стійкості відповідає $\delta^2 \Phi = 0$, яке набуває при $q = \frac{1}{4} \gamma^2$ і

$$\eta'' + \frac{1}{2} \gamma \eta = 0, \quad (2.21)$$

тобто на межі стійкості високо симетричної фази варіація параметру порядку дорівнює $\eta(x) = a_\eta \cos(b_\eta x)$, де $b_\eta^2 = \frac{1}{2} \gamma$, звідки випливає умова $\gamma > 0$.

Розглянемо перше наближення рішення для термодинамічного потенціалу (2.1), тобто візьмемо пробну функцію $\varphi(x) = a * \cos(bx)$ і виконаємо інтегрування по x , отримаємо:

$$F = \frac{1}{4} a^2 \left(b^4 + q - \frac{g}{2} a^2 b^2 - \gamma b^2 + \frac{3p}{4} a^2 + \frac{5h}{12} a^4 \right). \quad (2.22)$$

Необхідно, щоб $F = 0$, тобто треба варіювати потенціал (2.22) по параметрам a, b . Візьмемо

$$b^2 = \frac{\gamma}{2}. \quad (2.23)$$

Підставляємо (2.23) в (2.22), отримуємо таке бікватричне рівняння відносно a :

$$\frac{5h}{3} a^4 + [3p - \gamma g] a^2 + 4q - \gamma^2 = 0. \quad (2.24)$$

Знайдемо рішення (2.24):

$$a^2_{1,2} = 3 \frac{\gamma g - 3p \pm \sqrt{(\gamma g - 3p)^2 - \frac{20h}{3} (4q - \gamma^2)}}{10h}. \quad (2.25)$$

Щоб були дійсні рішення відносно квадрату амплітуди, необхідно щоб дискримінант був додатнім:

$$(\gamma g - 3p)^2 - \frac{20h}{3}(4q - \gamma^2) \geq 0, \quad (2.26)$$

звідки отримаємо умову

$$q \leq \frac{\gamma^2}{4} + \frac{3(\gamma g - 3p)^2}{80h}. \quad (2.27)$$

Для існування хоча б періодично обмежених рішень $\varphi(x)$, необхідно виконання однієї з двох умов:

$$\gamma g - 3p \geq 0 \quad \rightarrow \quad p \leq \frac{\gamma g}{3}, \quad (2.28)$$

$$4q - \gamma^2 \geq 0 \quad \rightarrow \quad q \geq \frac{\gamma^2}{4}. \quad (2.29)$$

Дивлячись на умови (2.27) і (2.29), бачимо, що q завжди більше нуля, але в теорії фазових переходів Гінзбурга-Ландау для переходів другого роду необхідно, щоб був перехід з $q > 0$ у $q < 0$, тому для переходів другого роду виконуються умови (2.28), $q \leq \gamma^2/4$, $p > 0$, $\gamma > 0$, тобто отримаємо додатково ще одну умову

$$g > 0. \quad (2.30)$$

Насправді роль g -члену не зводиться тільки до незначної модифікації рішення. Врахування g -члена дозволяє досліджувати різні послідовності фазових переходів із неупорядкованої фази у впорядковану через проміжні модульовані фази, а також описати відповідні цим фазам стани. Насправді, використання g -члена дає можливість розглядання умови $\gamma < 0$. Замість (2.23) треба використовувати

$$b^2 = \frac{\gamma + ga^2}{2}, \quad \gamma + ga^2 > 0. \quad (2.31)$$

Тепер g -член нелінійно впливає як на амплітудну частину, так і на модульовану, при чому, підставляючи (2.31) у (2.22), ми отримаємо таке ж саме біквадратичне рівняння як і в (2.24), тобто $a^2_{1,2}$ не змінюється.

При $\gamma < 0$ з'являється ланцюг фазових переходів високосиметрична фаза – впорядкована фаза – модульована фаза (Див. Рис. 2.2). Цей ланцюг потрібен для опису переходів в деяких магнітних речовинах. У яких фази з модульованими структурами мають свої особливості, зокрема, можуть виникати після впорядкованої фази і не відчувати «запирання» хвильового вектора.

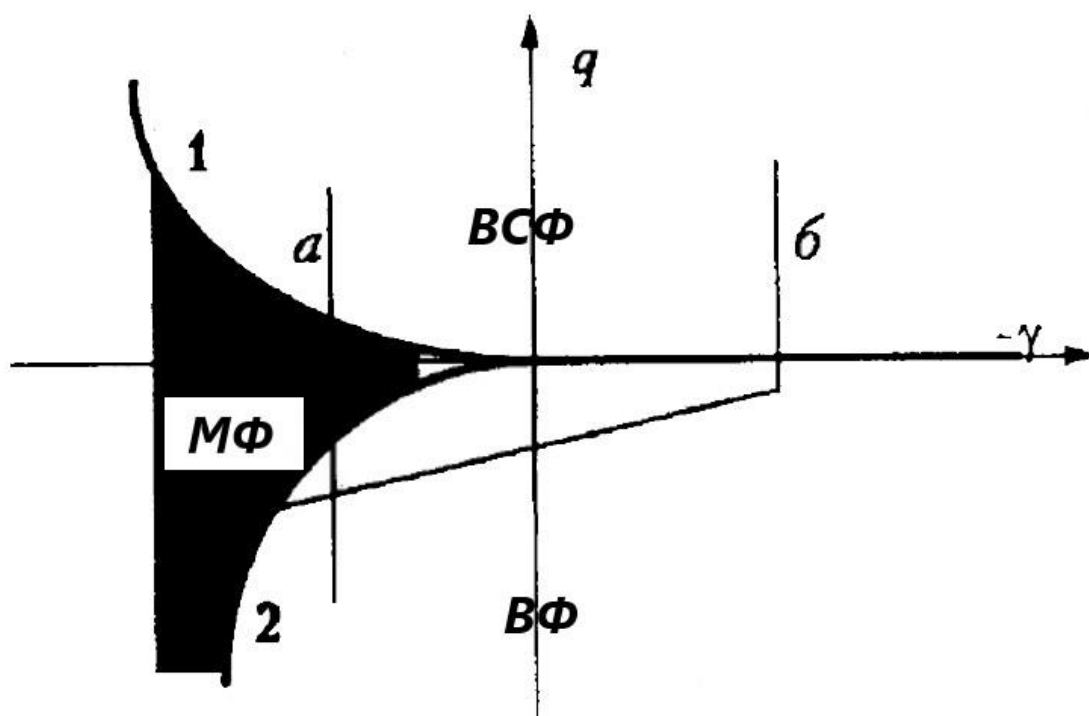


Рис. 2.2. Фазова діаграма. **ВСФ** – високосиметрична фаза, **МФ** – фаза з модульованою структурою параметра порядку, **ВФ** – впорядкована фаза. **1** – лінія переходів другого роду, **2** – лінія переходів першого роду. Шлях «а» ($\gamma > 0$) – ланцюг переходів **ВСФ-МФ-СФ**, шлях «б» ($\gamma < 0$) – переходи **ВСФ-МФ-СФ**

При $g < 0$ частина щільності термодинамічного потенціалу, залежна від ϕ'^2 , має вигляд:

$$F_1 = (|g|\varphi^2 - \gamma)\varphi'^2. \quad (2.32)$$

При малих значень φ^2 з формули (2.32) витікає, що $F_1 \approx -\gamma\varphi'^2 < 0$, й енергетично вигідно існування модульованих структур параметру порядку. Але при досить великих φ^2 (чим більше $|g|$, тим при більшій температурі настає така можливість) функція F_1 стає додатною, і стани з модульованими структурами стають нестійкими.

2.3. Флуктуація параметру порядку

Розклад потенціалу F (2.1) в ряд по φ недійсна поблизу точки фазового переходу, тобто свідчить про те, що точка переходу є особливою точкою термодинамічного потенціалу. Фізична природа цієї особливості полягає в аномальному зростанні флуктуації параметру порядку.

Мінімальна робота, яка потрібна для виведення системи з рівноваги при заданих постійних значень тиску та температури, дорівнює зміни ΔF її термодинамічного потенціалу [31; 32]. Звідси вірогідність флуктуації:

$$w \sim \exp\left(-\frac{\Delta F}{T}\right). \quad (2.33)$$

При малому відхиленні від рівноваги

$$\Delta F = \frac{1}{2}(\varphi - \varphi_0)^2 V \left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right)_{P,T}. \quad (2.34)$$

Другу похідну термодинамічного потенціалу можна виразити через сприйнятливості речовини у слабкому полі

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \varphi^2} \right)_{P,T} = \chi^{-1}. \quad (2.35)$$

Тоді вірогідність флуктуації запишеться у вигляді

$$w \sim \exp\left(-\frac{(\varphi - \varphi_0)^2 V}{2\chi T}\right). \quad (2.36)$$

Звідки отримаємо середній квадрат флуктуації

$$\langle (\Delta\varphi)^2 \rangle = \frac{\chi T}{V}. \quad (2.37)$$

З (2.15) він зростає при $T \rightarrow T_c$ як $|T - T_c|^{-1}$.

Далі будемо розглядати малі флуктуації параметра порядку, які повільно змінюються у просторі (довгохвильові флуктуації). Флуктуації параметра порядку η малі по відношенню до рівноважного значення

$$\varphi = \varphi_0 + \eta, \quad \eta \ll \varphi_0. \quad (2.38)$$

Тоді η можна представити у вигляді ряду Фур'є

$$\eta = \sum_k \eta_k e^{ikx}, \quad \eta_k^* = \eta_{-k} \quad (2.39)$$

При підстановці цих виразів у (2.1) інтегрування звертає в нуль всі члени, за винятком лиш тих, які мають добутки $\eta_k \eta_{-k} = |\eta_k|^2$. В результаті отримаємо

$$\Delta F = \frac{1}{2} V \sum_k [k^4 - (\gamma + g\varphi_0^2)k^2 + q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4] |\eta_k|^2 \quad (2.40)$$

і звідси

$$\langle |\eta_k|^2 \rangle = \frac{T}{V[k^4 - (\gamma + g\varphi_0^2)k^2 + q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4]} \quad (2.41)$$

Ми бачимо, що при $T \rightarrow T_c$ дійсно зростають саме довгохвильові флуктуації.

2.4. Межі застосовності теорії

Розклад (2.1) і результати, які з нього виходять, можуть бути справедливі в деякій області поблизу точки переходу, за виключенням самої цієї точки й її найближчих меж. Для знаходження області застосовності розкладу (2.1) треба зрівнювати φ_0^2 і $\langle |\eta|^2 \rangle$. При цьому розклад справедливий, поки

$$\langle |\eta|^2 \rangle \ll \varphi_0^2. \quad (2.42)$$

У разі лінійного об'єму в (2.37) будемо використовувати величину, яку будемо називати кореляційним радіусом, вона визначає порядок величини відстаней, на яких кореляція значно зменшується:

$$r_c \sim \sqrt{\frac{\gamma + g\varphi_0^2}{q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4}}. \quad (2.43)$$

З виразу (2.42) і (2.43) отримаємо

$$\frac{T_c \chi}{r_c} \ll \varphi_0^2. \quad (2.44)$$

Визначення температурних залежностей в отриманих вище формулах вимагало також і розклад по ступеням $\tau = (T - T_c)/T_c$. Допустимість такого розкладу вимагає дотримування умови $\tau \ll 1$. При такій умові φ_0^2 у (2.6) можна спростити до

$$\varphi_0^2 \approx -\frac{q_0 \tau}{p}. \quad (2.45)$$

І вираз (2.44) спрощується до

$$T_c \sqrt{\frac{p}{2\gamma q_0^2}} \ll \tau \ll 1. \quad (2.46)$$

Умова (2.46), яка забезпечує досить малі флуктуації, є в той же самий час умовою застосовності взагалі всієї теорії фазових переходів Ландау.

2.5. Рішення варіаційного рівняння

Варіаційне рівняння для функціоналу (2.1) є наступне нелінійне диференційне рівняння четвертого порядку:

$$\varphi^{(IV)} + g[\varphi^2 \varphi'' + \varphi \varphi'^2] + \gamma \varphi'' + q\varphi + p\varphi^3 + h\varphi^5 = 0. \quad (2.47)$$

Помножуючи (2.46) на φ' , отримаємо перший інтеграл

$$2\varphi' \varphi''' - (\varphi'')^2 + g(\varphi \varphi')^2 + \gamma(\varphi')^2 + q\varphi^2 + \frac{p}{2}\varphi^4 + \frac{h}{3}\varphi^6 = D \quad (2.48)$$

де D – постійна інтегрування, що має сенс щільності енергії. Ще одне зниження ступеня нелінійного диференційного рівняння (2.48) досягається введенням змінних

$$w(z) = (\varphi')^2, \quad z = \varphi^2. \quad (2.49)$$

Тоді отримаємо

$$2(ww'_z + 2zww''_{zz}) - zw'^2_z + (\gamma + gz)w + qz + \frac{p}{2}z^2 + \frac{h}{3}z^3 = D. \quad (2.50)$$

Маючи на увазі, що z , як і φ , мало, будемо шукати розв'язок у вигляді ряду:

$$w(z) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n z^n, \text{ тобто } (\varphi')^2 = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \varphi^{2n}. \quad (2.51)$$

Коефіцієнти a_n знаходяться з нескінченної системи зв'язаних алгебраїчних рівнянь.

Взагалі, розв'язок рівняння (2.51) та відповідної системи для коефіцієнтів a_n не є більш простою задачею, ніж початкова задача. Тим не менш, це дозволяє суттєво полегшити наш розгляд. Дійсно, ми можемо порахувати усічену суму

$$(\varphi')^2 = \sum_{n=0}^N a_n \varphi^{2n} \quad (2.52)$$

як апроксимацію N -го порядку точного розв'язку (2.51). У випадку (2.52) коефіцієнти $a_0, a_1, \dots, a_N$ можуть бути знайдені шляхом мінімізації термодинамічного потенціалу (2.1) за ними.

Розкладання (2.51) можна також переписати у вигляді

$$\pm x + x_0 = \int_0^{\varphi} \frac{d\varphi}{\sqrt{a_0 + a_1 \varphi^2 + \dots}}. \quad (2.53)$$

Так як термодинамічний потенціал (2.1) є трансляційно-інваріантним, тобто не залежить явно від просторової координати, то дана константа x_0 не представляє істотного інтересу з фізичної точки зору та може бути покладена рівній нулю: $x_0 = 0$.

Всього можуть бути три абсолютно різних типів розв'язків:

1. $a_0 \neq 0, a_1 \neq 0$ – $\varphi(x)$ є періодичною функцією;
2. $a_0 = 0, a_1 \neq 0$ – $\varphi(x)$ має експоненціальну асимптотику, тобто

$$\varphi(x) \approx F\{\exp(-x)\}, \quad x \rightarrow \infty; \quad (2.54)$$

3. $a_0 = 0, a_1 = 0, a_2 \neq 0 - \varphi(x) \approx F\{x^{-1}\}, x \rightarrow \infty$.

Випадки, коли $a_0 = 0, a_1 = 0, a_2 = 0$ ($a_3 = 0$ та інші), а послідовні коефіцієнти не дорівнюють нулю, принципово аналогічні третьому випадку – параметр порядку має ступеневу асимптотику при $x \rightarrow \infty$. Дана обставина дозволяє використовувати, принаймні для якісного аналізу, усічений ряд (2.52).

Як показує дослідження відповідних фазових портретів, що представляють поведінку системи в площині $(\varphi'^2 - \varphi)$, обмеження двома першими додатками ряду (2.52) виявляється недостатнім, оскільки не охоплює картину з наявністю трьох ізольованих областей фазової площини, яка відповідає співіснуванню впорядкованої і невпорядкованої фаз. Тому слід враховувати не менше трьох поправок ряду (2.52). З іншого боку, четверта поправка призводить до менш суттєвого уточнення траєкторії, не змінюючи в цілому вид фазового портрета.

2.6. Еволюція фази

Розглянемо ланцюжок ФП від фази $\varphi(x) = 0$ до впорядкованої фази $\varphi(x) = \text{const} \neq 0$ у випадку

$$(\varphi')^2 = a_0 + a_1 \varphi^2 + a_2 \varphi^4. \quad (2.55)$$

Рівняння (2.55) є диференціальним рівнянням для еліптичних функцій Якобі. Серед еліптичних функцій Якобі лише еліптичний синус $sn(x, k)$, еліптичний косинус $cn(x, k)$ і функція $dn(x, k)$ є скінченними на дійсній осі x . Еліптичний модуль k задовольняє нерівності $0 \leq k^2 \leq 1$.

1. У високосиметричній фазі $\varphi(x) = 0 = \text{const}$, початковий стан має трансляційну симетрію ($x \rightarrow x + C$), також початковий стан є інваріантом відносно перетворень $\varphi \rightarrow -\varphi$ і $x \rightarrow -x$. Цей випадок можна побачити на рис. 2.3.

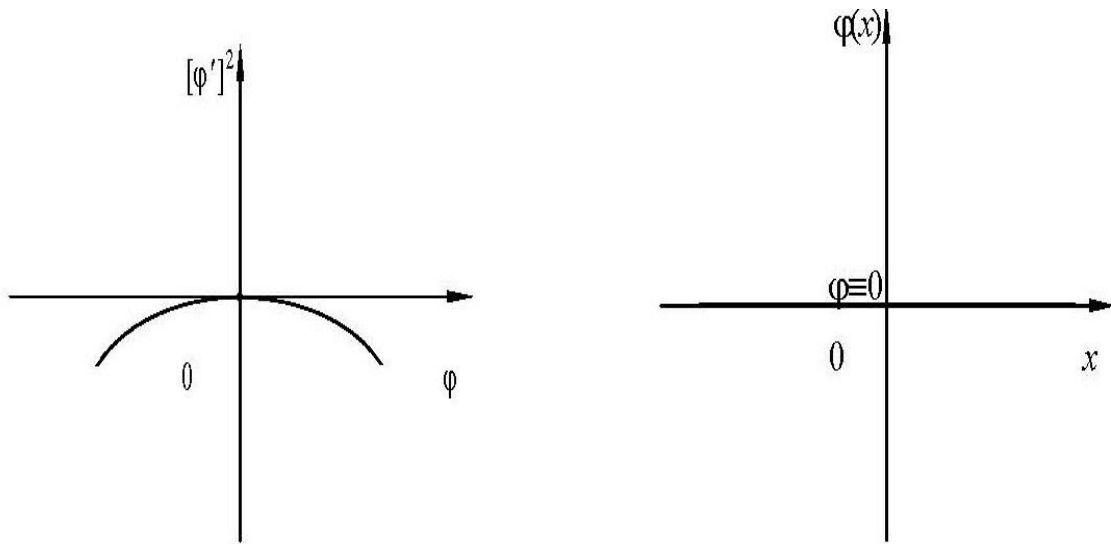


Рис. 2.3 – Початкова високосиметрична фаза

2. ФП в фазу MS1 відбувається на межі стійкості ($\delta^2\Phi = 0$, або $q = \gamma^2/4$). Параметр порядку $\varphi(x) \approx 0$, тому просторовий розподіл можна знайти в лінійному наближенні від рівняння (2.47) (див. рис. 2.4):

$$\varphi(x) = a * cn(bx, k) \approx a_1 \cos(cx) + a_2 \cos(3cx) + \dots \quad (2.56)$$

де a_1, a_2, c – відомі функції вихідних параметрів a, b, k . Параметр порядку φ періодична функція.

Інваріантність відносно відображення ($\varphi \rightarrow -\varphi$) порушена у фазі MS1, а трансляційна інваріантність редукована до операції $x \rightarrow x + C$, де C може приймати значення пропорційне періоду T замість довільних для фази 1. Тим часом, $\langle \varphi(x) \rangle_T = 0$. Таким чином параметр порядку локально не інваріантний відносно відображення, але глобально він все ще зберігає інваріантність відносно заміни $\varphi \rightarrow -\varphi$.

Таким чином, періодичний розподіл параметра порядку є реакцією системи на появу локального ненульового параметра порядку та відновлює порушену симетрію $\varphi \rightarrow -\varphi$.

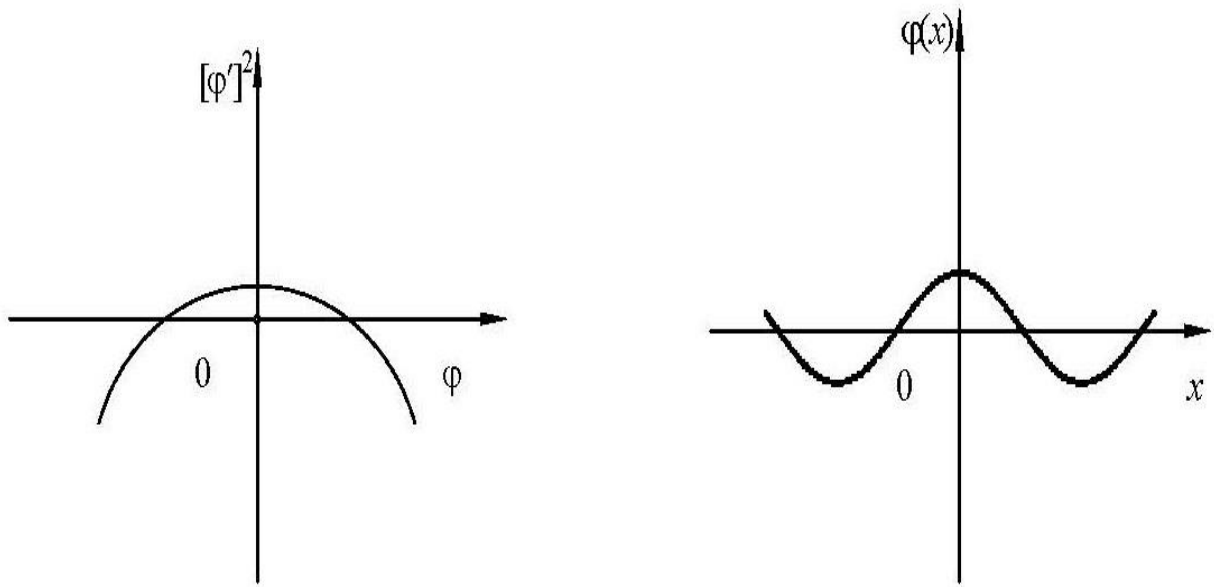


Рис. 2.4 – Модульована фаза MS1

Змінення знаку a_1 в (2.55) призводить до появи нових властивостей залежності φ'^2 від φ (Рис. 2.5). Ця поведінка параметра порядку реалізується в моделі еліптичного косинуса, якщо $0.5 < k^2 < 1$.

3. $\varphi'^2(x)$ становиться еквівалентною нулю при $\varphi(x) = 0$ знову (див. рис. 2.6). У випадку $a_0 = 0, a_1 \neq 0$ в формулі (2.55) розв'язок має вигляд:

$$\varphi(x) = a * cn(bx, 1) = \frac{a}{ch(vx)} = \tilde{a} * dn(\tilde{b}x, 1). \quad (2.57)$$

Тут немає жодної парності для трансляційних симетрій в системі. Період T еквівалентний нескінченності та $\langle \varphi(x) \rangle_T \neq 0$, тобто відбувається повне порушення симетрії в системі, не лише локальні, а й глобальні.

Рівняння $a_0 = 0$: є однією з основних характеристик цього ФП MS1→MS2.

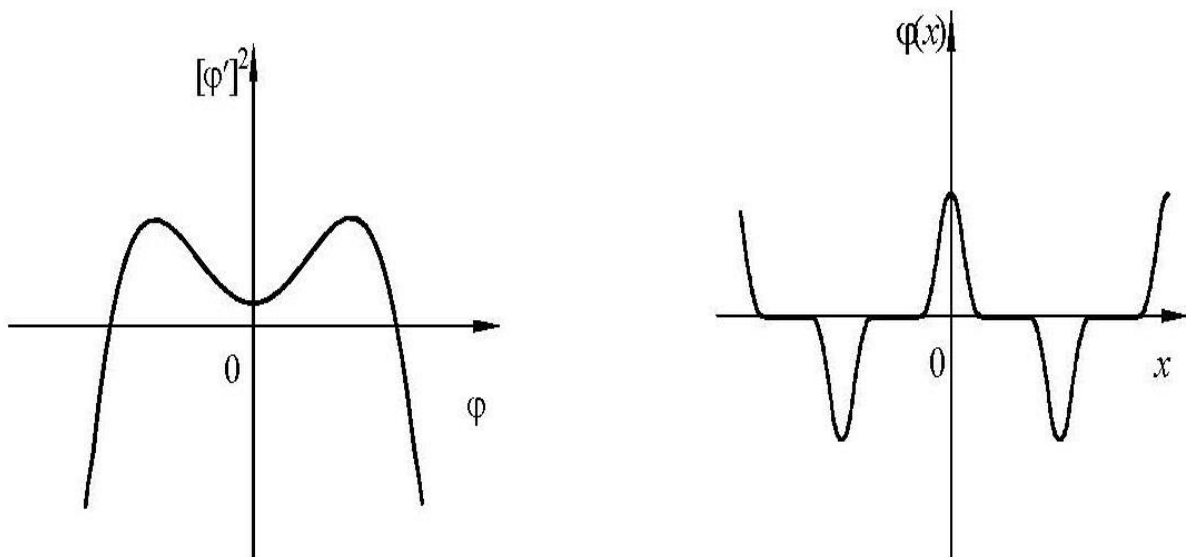


Рис. 2.5 – Еволюція фази MS1

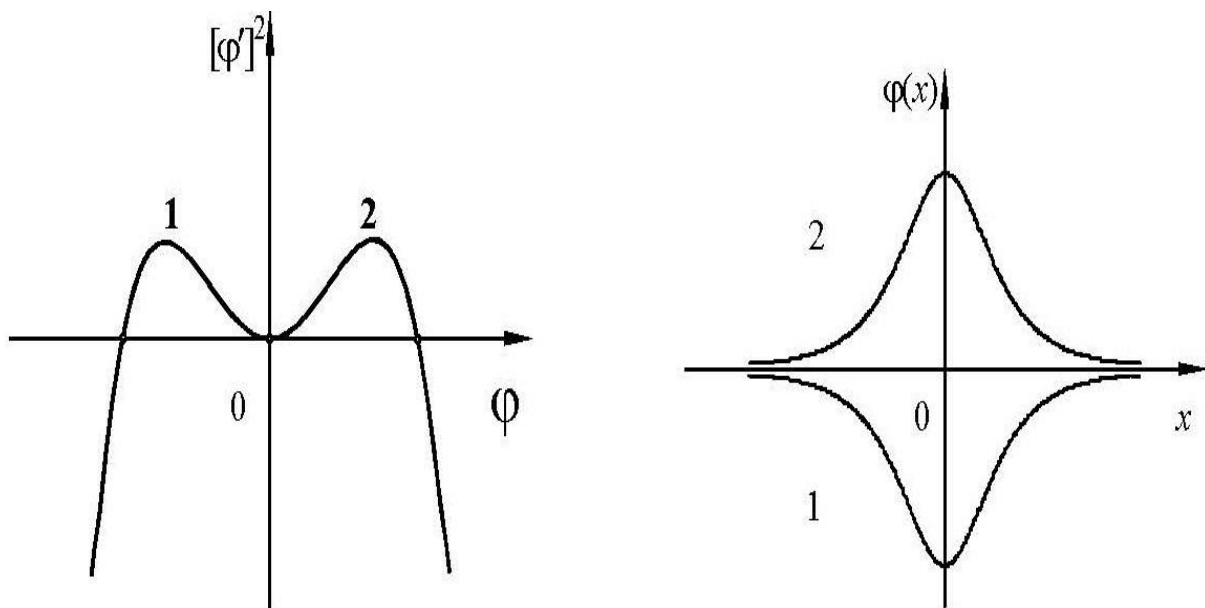


Рис. 2.6 – Точка переходу в фазу MS2

4. MS2 фаза – див. рис. 2.7. Функція $\phi(x)$ більша за нуль для всіх значень x та $\langle \phi(x) \rangle_T \neq 0$, період T скінченний. Ми маємо

$$\phi(x) = \tilde{a} * dn(\tilde{b}x, k) \quad (2.58)$$

де $0 < k^2 < 1$. Розв'язок інваріантний відносно $x \rightarrow x + C$. Якщо структури із значеннями параметра порядку $-\varphi$ та $+\varphi$ являються фізично еквівалентними, то обидва ці стани можуть бути реалізовані, як відокремлені області.

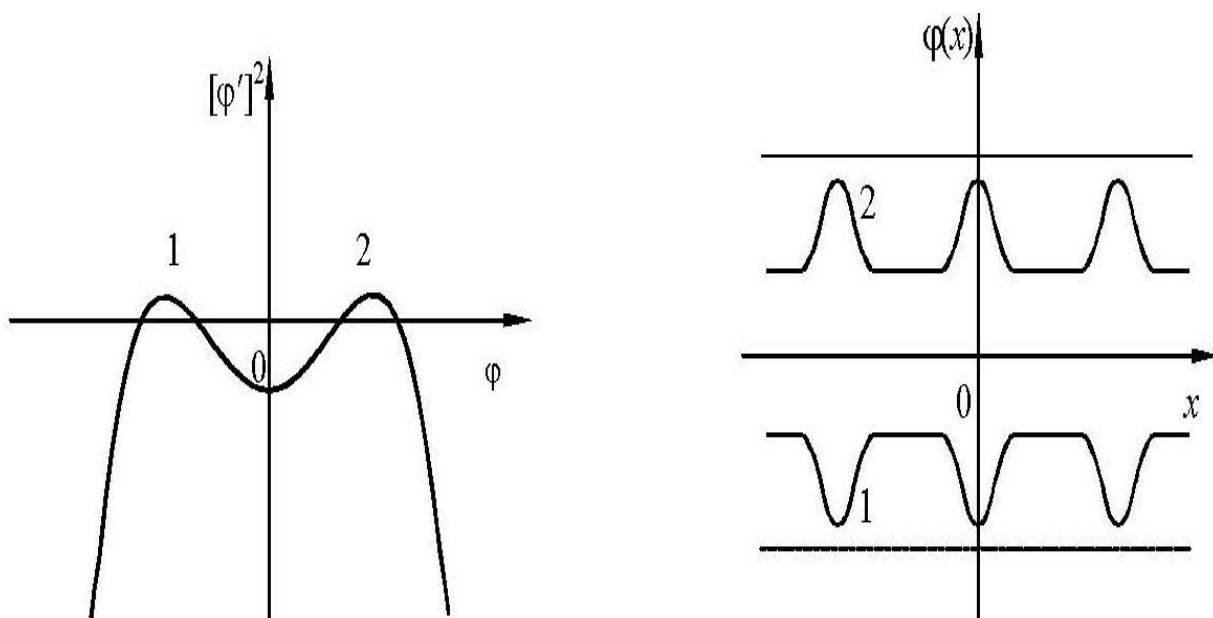


Рис. 2.7 – Модульована фаза MS2

5. Фінальна фаза $\varphi(x) = \pm\varphi_0 = const$ (див. рис. 2.8). Для рівняння (2.55) точка, де відбувається ФП з MS2 в фінальну фазу характеризується рівнянням

$$a_0^2 - 4a_1a_2 = 0. \quad (2.59)$$

Трансляційна група симетрії повністю відновлена для довільної константи C : $x \rightarrow x + C$.

Таким чином, можна зробити висновок, що система втрачає свою симетричність частино. І MS може розглядатися, як дуже важливий «інструмент» цього процесу. Аналіз ФП від фази $\varphi(x) = 0$ до впорядкованої фази $\varphi(x) = const$ дозволяє зробити висновок, що модульовані структури можуть бути необхідним елементом будь-якого 2-го роду.

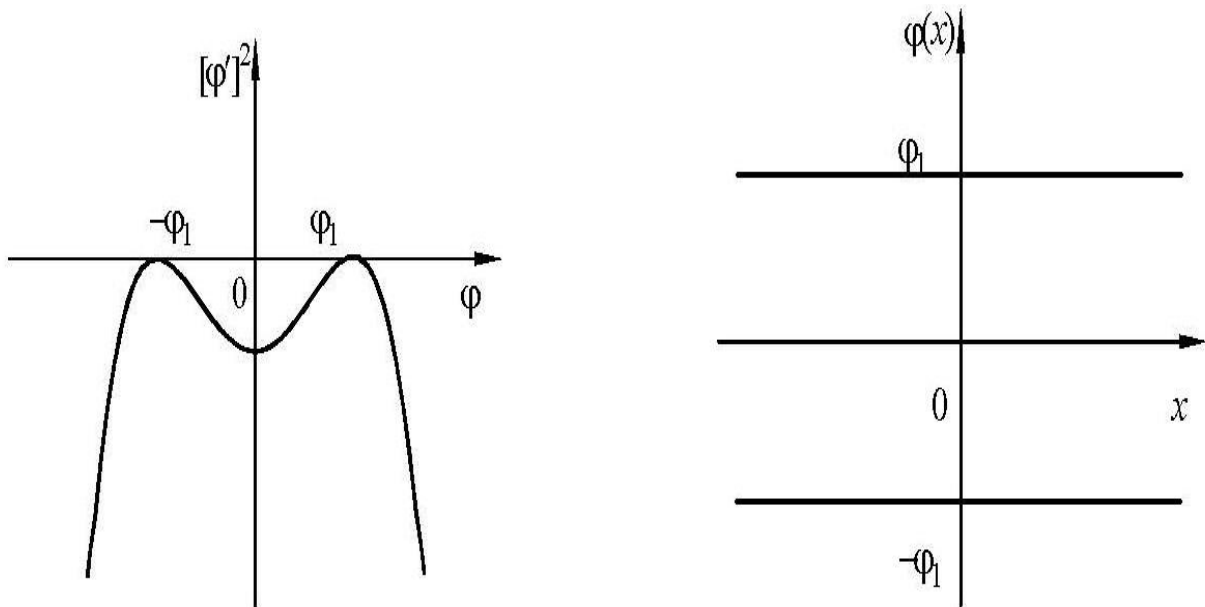


Рис. 2.8 – Кінцева низькосиметрична фаза

2.7. Релаксація параметру порядку

Розглянемо релаксацію параметру порядку поряд точки фазового переходу другого роду. Згідно основним положенням термодинаміки нерівноважних процесів швидкість змінення φ пропорційна сполученій термодинамічній сили при малому відхиленні від положення рівноваги:

$$\dot{\varphi} = -\Gamma \frac{\delta F}{\delta \varphi}. \quad (2.59)$$

Підставляючи (2.47) у рівняння (2.59) отримаємо

$$\dot{\varphi} = -\Gamma [\varphi'''' + g(\varphi^2 \varphi'' + \varphi \varphi'^2) + \gamma \varphi'' + q\varphi + p\varphi^3 + h\varphi^5]. \quad (2.60)$$

Якщо φ недалеко від рівноважного значення φ_0

$$\varphi = \varphi_0 + \delta\varphi. \quad (2.61)$$

рівняння (2.60) лінеаризується

$$\frac{1}{\Gamma} \delta\dot{\varphi} + (q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4) \delta\varphi + (\gamma + g\varphi_0^2) \delta\varphi'' + \delta\varphi'''' = 0 \quad (2.62)$$

Якщо функцію $\delta\varphi(t, x)$ розкласти по фур'є-компонентам, то можна отримати рівняння

$$\frac{d \delta\varphi_k}{dt} = -\frac{\delta\varphi_k}{\tau_k}, \quad (2.63)$$

де

$$\frac{1}{\tau_k} = \Gamma(q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4) + \Gamma\{k^4 - (\gamma + g\varphi_0^2)k^2\} \quad (2.64)$$

Ми бачимо, що час релаксації для компонент із $k \neq 0$ є скінченим при $T \rightarrow T_c$, але зростає при зменшенні k .

Нарешті, якщо ввести у F член $\Delta F = -f\varphi$, і вважаючи зовнішнє поле періодичним

$$f \sim e^{i(kx - \omega t)} \quad (2.65)$$

отримуємо узагальнену сприйнятливість

$$\chi(\omega, k) = \frac{\Gamma}{\tau_k^{-1} - i\omega}. \quad (2.66)$$

Відповідно флуктуаційно-дисипаційної теоремі [32], узагальнена сприйнятливість (2.66) визначає спектральний корелятор флуктуацій параметру порядку по формулі

$$(\delta\varphi^2)_{\omega k} = \frac{2T}{\omega} \text{Im} \chi(\omega, k) = \frac{2\Gamma T}{\tau_k^{-2} + \omega^2}. \quad (2.67)$$

РОЗДІЛ 3. ПЕРЕТВОРЕННЯ НЕЖИВОЇ ПРИРОДИ У ЖИВУ ПРИРОДУ

3.1. Проблема кіральної чистоти. Власна рацемізація

Питання можливе порушення кіральної симетрії (правих і лівих форм молекул) в органічній хімії нині привертає величезний інтерес. Цей інтерес пов'язаний з асиметрією білків та ДНК у всіх відомих різновидах життя на Землі. Таким чином, порушення кіральної симетрії виявляється пов'язаним із найважливішою проблемою виникнення життя.

Є дві принципово різні відповіді питання біологічної асиметрії:

I) Зародження життя є дуже малоімовірний процес, що стався лише один раз з певним знаком кіральності. Поширення такого життя змінило умови, і виникнення життя з іншою кіральністю стало неможливим.

II) На нижчих рівнях біосинтезу різні фізичні фактори, пов'язані з порушенням парності, призводять до малого (але все ж таки відмінного від нуля, що має певний знак) порушення кіральної симетрії системи як цілого. Надалі автокаталітичні ефекти посилюють цю малу асиметрію, доводячи її до 100% кіральної чистоти біологічного світу.

Розглянемо докладніше цей варіант.

Для систем, що у термодинамічному рівновазі і які з ідеальних газів, можна було легко довести інтуїтивно очевидну теорему: рівноважний стан є єдиним. Мала зміна термодинамічних чи кінетичних параметрів викликає відповідно мале зміна рівноважного стану.

Отже, в умовах, коли теорема прикладна, малі зміни енергії або швидкості реакції правих ізомерів у порівнянні з лівими не можуть викликати скільки-небудь помітної кіральності системи.

Для пояснення асиметрії необхідно різко порушити принаймні одне з припущень, на яких заснована теорема.

Розглянемо спершу значно неідеальну систему, саме — рідку чи тверду фазу, а не газ. З рацемічної суміші солей D і L виннокам'яної кислоти кристалізуються солі D і L окремо. Як відомо, саме з таких кристалів Пастер зміг (розрізняючи їх фасками на кутах) відібрати форми окремо D і окремо L.

У цьому прикладі видно, що спорідненість D - D і L - L більше, ніж спорідненість D - L. Тут перевага визначається геометрією та взаємним розташуванням молекул. Воно порядку кількох kT не має жодного відношення до ефектів, пов'язаних з порушенням кіральної симетрії на рівні взаємодії електронів з ядрами.

У 1971 р. [33] було висловлено ідею про можливість існування псевдоскалярних рідких кристалів. На відміну від звичайних рідких кристалів, де параметром порядку служить просторова орієнтація молекул рідини, для псевдоскалярного кристала параметр порядку - це поле кіральності утворюють рідину молекул, тобто локальна різниця концентрацій D і L ізомерів (або кіральнonesиметричне розташування молекул).

Будь-яке впорядкування пов'язані з порушенням симетрії. Звичайний твердий кристал порушує як ізотропію, і однорідність простору, т. е. все елементи групи Пуанкаре. Рідкий кристал допускає загальне зрушення, але характеризується певним напрямом директора; порушено групу обертання тривимірного простору. Цей псевдоскалярний рідкий кристал (якби він існував) порушував би точкову групу відображення.

Легко бачити також, що в симетричних умовах (в ізотропному просторі) мінімум термодинамічного потенціалу F системи дзеркальних ізомерів з концентраціями їх x_D і x_L

$$F = NkT(x_D \ln x_D + x_L \ln x_L) - u(x_L|x_D) \quad (3.1)$$

відповідає рацемічна суміш ($x_L = x_D$), оскільки в цьому випадку ентропія змішування максимальне (u - внутрішня енергія молекул-ізомерів). Таким чином, навіть якщо в початковий момент часу існував надлишок одного з

ізомерів, то рано чи пізно, в результаті хімічних перетворень, система прийде до рацемічного стану, що відповідає термодинамічній рівновазі.

Слід зазначити, що ще 1927 р. Хунд [34] звернув увагу, що рацемізація є, якщо можна сказати, внутрішньо властивою кіральним молекулам. Справа в тому, що дзеркальні ізомери являють собою з погляду квантової механіки вироджені по енергії стану (рис. 3.1), і, отже, вони не є власними станами молекули, бо L- і D-стану мають кіральність, але не мають певної парності. Власними станами молекули, здатної існувати у двох дзеркально-ізомерних формах, є симетрична та антисиметрична комбінація $|+\rangle$ -, $|-\rangle$ -станів:

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle + |D\rangle) \\ |-\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|L\rangle - |D\rangle) \end{aligned} \quad (3.2)$$

які мають певну парність, але некіральністю. Отже, молекула «осцилює» між L- та D-станами за допомогою тунелювання з характерною частотою

$$\omega \sim \exp\left(-\frac{Q\sqrt{2mE}}{\hbar}\right) \quad (3.3)$$

де m – маса молекули, E – висота енергетичного бар'єру, що розділяє L- та D-стану, Q – його ширина. Отже, якщо в початковий момент часу молекула знаходилася, наприклад, в L-стані, то через час $t_0 = \omega^{-1}$ вона опиниться в стані D. Таким чином, на часі $t \gg t_0$ ймовірність виявити молекулу або в L-або D-стані буде однакою і дорівнює 1/2. Це означає, що система ізомерів часом рацемізується.

Процеси рацемізації перешкоджають порушенню дзеркальної симетрії, прагнучи відновити систему в рацемічний стан. Отже, дерацемізація могла відбутися тільки в тому випадку, якщо існують процеси, здатні ефективно протистояти тенденції до рацемізації.

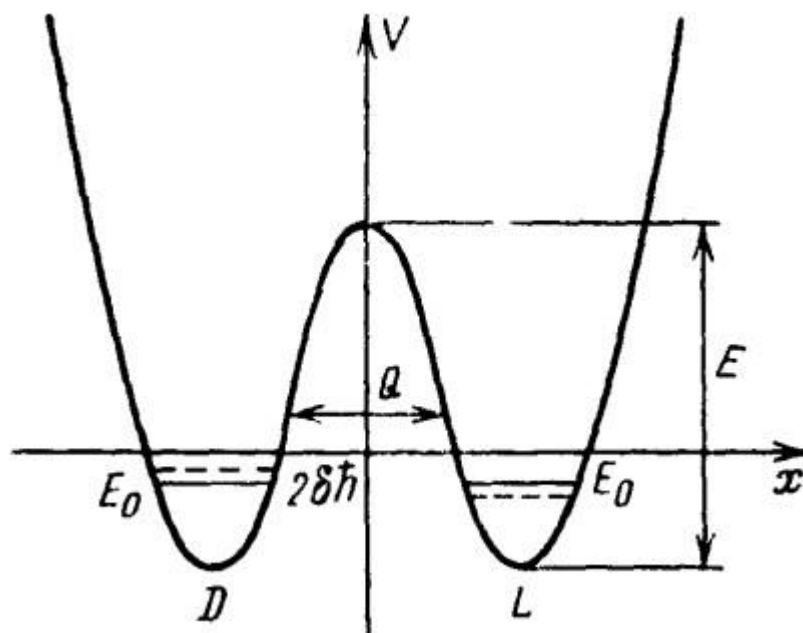


Рис. 3.1. Кіральна молекула як дворівнева система

3.2. Основні типи процесів

Розглянемо основні типи процесів у кіральних системах. Нехай є система, що містить кіральні (L і D) молекули (з концентраціями x_L і x_D) та акіральні молекули (з концентраціями $x_A, \dots$), які можуть зазнавати різних хімічних перетворень. Кінетика реакцій, що призводять до зміни концентрацій кіральних молекул, описується рівняннями

$$\begin{aligned}\frac{\partial x_L}{\partial t} &= f_L \{x_i; \{k_i\}\}, \\ \frac{\partial x_D}{\partial t} &= f_D \{x_i; \{k_i\}\}.\end{aligned}\tag{3.4}$$

де $x_i = (x_L, x_D, x_A, \dots)$, а $\{k_i\}$ – безліч констант швидкостей реакцій. Зазвичай моделі кіральних систем записуються та досліджуються у змінних x_L та x_D . Однак, динаміку кіральних систем значно зручніше досліджувати у змінних «кіральна поляризації»

$$\varphi = \frac{x_L - x_D}{x_L + x_D},\tag{3.5}$$

Номер блоку	Назва реакції	Схема реакції	Тип процесу
I	Синтез	$A \rightarrow L$ $A \rightarrow D$	Рацемізуючий
II	Рацемізація	$L \leftrightarrow D$	
III	«Помилковий» автокаталіз	$A + L \rightarrow L + D$ $A + D \rightarrow L + D$	
IV	Парна рацемізація	$L + L \rightarrow L + D$ $D + D \rightarrow L + D$	
V	Парна деструкція	$L + L \rightarrow A + B$ $D + D \rightarrow A + B$	
VI	«Помилковий» над автокаталіз	$A + L + L \rightarrow L + L + D$ $A + D + D \rightarrow L + D + D$	
VII	Деструкція	$L \rightarrow A$ $D \rightarrow A$	Нейтральний
VIII	Автокаталіз	$A + L \rightarrow L + L$ $A + D \rightarrow D + D$	
IX	Крос-інверсія	$L + D \rightarrow L + L$ $L + D \rightarrow D + D$	
X	«Анігіляція»	$L + D \rightarrow A + B$	Дерацемізуючий
XI	«Надавтокаталіз»	$A + L + L \rightarrow L + L + L$ $A + D + D \rightarrow D + D + D$	

Таблиця I. Основні типи процесів у кіральних системах

та «безрозмірна концентрація антиподів» у системі

$$\theta = v(k_i, x_A)(x_L + x_D), \quad (3.6)$$

де $v(k_i, x_A)$ – коефіцієнт, залежний від констант швидкостей реакцій. Кіральна поляризація φ грає для хоральних систем роль параметру порядку: повністю упорядкованого – кірально чистому – стану відповідає $|\varphi| = 1$, а рацемічному – $\varphi = 0$. Дослідження поведінки кіральних систем у змінних (x_L, x_D) та (φ, θ) повністю еквівалентно, оскільки перетворення $(x_L, x_D) \rightarrow (\varphi, \theta)$ не змінює ні кількість, ні типу особливих точок системи.

У залежності від характеру хімічних перетворень у системі, тобто в залежності від процесів у кіральній підсистемі та взаємодій кіральної й акіральної підсистем, можливо вказати основні типи динамічних процесів у кіральних системах. Їх всього три (табл. I):

1. *Рацемізуючий*. До цього типу належать процеси з релаксацією кіральної впорядкованості до рацемічного стану. Із табл. I можна побачити, що це, по-перше, реакції нульового порядку за кіральними реагентами і, по-друге, процес власне рацемізації та процеси, зумовлені кінцевою стереоселективністю взаємодій кіральних молекул (блоки I – IV в 37табл. I). Загальний вид динамічного рівняння для процесів рацемізуючого типу можна записати як

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = -\alpha \varphi. \quad (3.7)$$

Характерний вид залежності $\varphi(t)$ представлений на рис. 3.2.

2. *Нейтральний*. Процеси цього характерні тим, що де вони змінюють кіральної впорядкованості системи, залишаючи без зміни початкове значення її кіральної поляризації:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0. \quad (3.8)$$

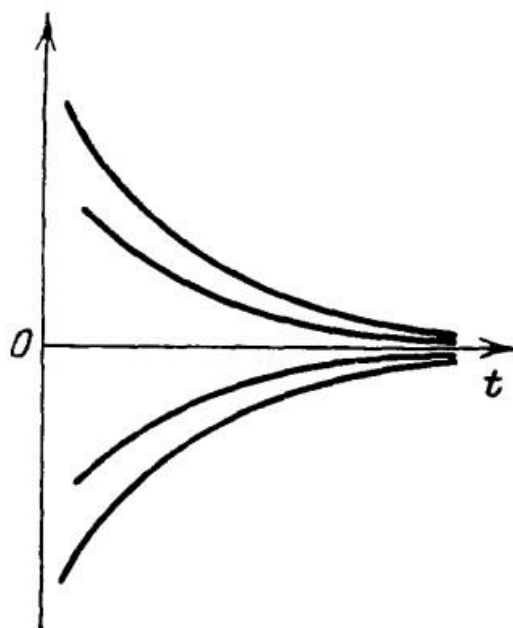


Рис. 3.2. Залежність $\varphi(t)$ для процесу рацемізуючого типу

З табл. I слід, що до процесів нейтрального типу відносяться процеси автокаталітичного синтезу дзеркальних ізомерів (VIII), процеси їх деструкції (VII) (тобто всі незворотні реакції першого порядку за концентраціями антиподів) та процес крос-інверсії (IX). На рис. 3.3 наведено вид залежності $\varphi(t)$ процесів нейтрального типу.

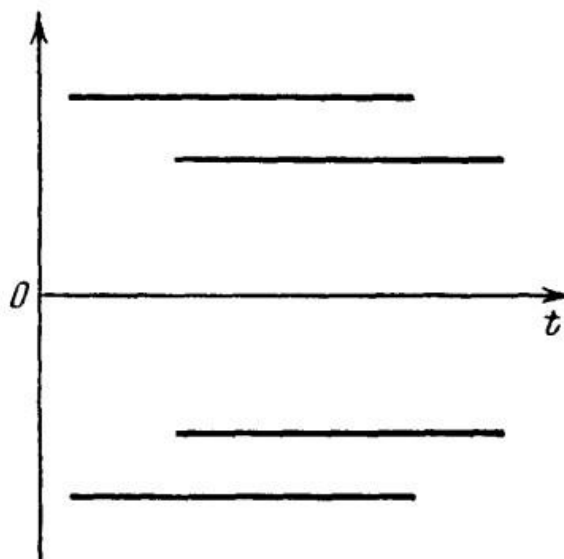


Рис. 3.3. Залежність $\varphi(t)$ для процесу нейтрального типу

3. *Дерацемізуєчий*. Цей тип процесів веде до зростання кіральної впорядкованості системи (рис. 3.4). Характерна риса процесів цього типу – позитивний зворотний зв’язок з кіральною поляризацією, що виникає за рахунок «взаємодії» дзеркальних ізомерів. До процесів цього, як видно з табл. I, відносяться «анігіляція» антиподів при їх взаємодії (X) і «надавтокаталіз» (XI). Загальний вид динамічного рівняння для кіральної поляризації у разі процесів типу дерацемізуєчого типу

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = \alpha \varphi - \beta \varphi^3 \quad (3.9)$$

аналогічний відомим рівнянням теорії нерівноважних фазових переходів [35]. Така форма рівняння характерна для систем з критичною поведінкою: при $\alpha/\beta < 0$ системі стійко рацемічний стан, при досягненні критичних умов $\alpha/\beta = 0$ – рацемічний стан втрачає стійкість, і при $\alpha/\beta > 0$ виникають стійкі кірально поляризовані стани – відбувається спонтанне порушення дзеркальної симетрії.

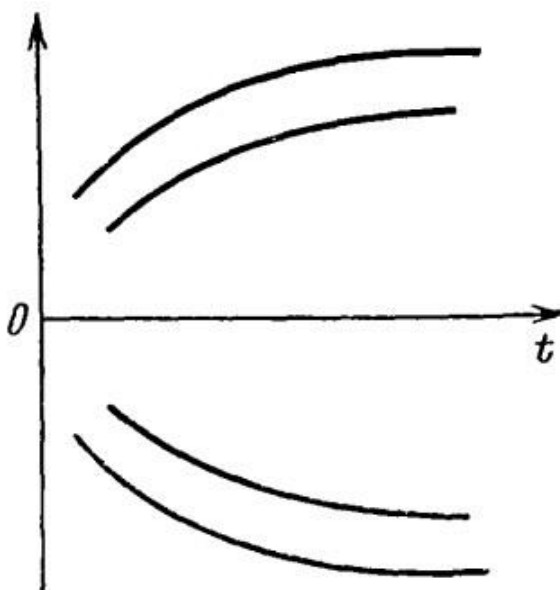


Рис. 3.4. Залежність $\varphi(t)$ для процесу дерацемізуєчого типу

3.3. Гіпотези виникнення кіральної чистоти

Перейдемо тепер до обговорення двох альтернативних гіпотез виникнення кіральної чистоти.

Перша гіпотеза фактора переваги (ФП) – сценарій послідовної еволюції. В основі цієї гіпотези лежить уявлення про те, що константи швидкостей реакцій, в яких беруть участь молекули - дзеркальні ізомери, можуть за наявності асиметричного впливу (ФП) відрізнятися, і ці відмінності відіграли вирішальну роль у порушенні дзеркальної симетрії передбіологічного органічного середовища.

В даний час в літературі можна знайти найрізноманітніші припущення про природу ФП, що зумовило порушення дзеркальної симетрії під час біопоезу [36]. Усі фізичні джерела нерівноправності лівих і правих ізомерів, що пропонувалися, можна віднести до двох класів.

Перший – локальні ФП. До них, наприклад, можна віднести циркулярно-поляризоване світло.

Другий клас – глобальні ФП. До цього класу входять джерела ФП, зумовлені незбереженням парності у слабких взаємодіях елементарних частинок. Виявлятися такі ФП можуть або під час радіолізу під дією поляризованих продуктів (так звана гіпотеза Вестера - Ульбріхта [37; 38]), або у впливі слабких нейтральних струмів [39; 40].

Мірою фактора переваги можна визначити як відносну різницю констант швидкостей дзеркально-сполучених реакцій

$$g = \frac{k_i^L - k_i^D}{k_i^L + k_i^D}. \quad (3.10)$$

Дуже важливу роль при аналізі сценарію порушення дзеркальної симетрії грає питання максимально досяжного ступеня асиметрії, яку може дати той чи інший сценарій. Це пов'язано з вимогою необхідності кіральної чистоти середовища як обов'язкового етапу, що передує формуванню систем, що самореплікуються.

Для реакції простого синтезу (I) навіть без урахування додаткових процесів, що рацемізують, отримуємо наступне значення максимально досяжної асиметрії системи (див. табл. I):

$$\varphi_{max} = g, \quad (3.11)$$

а з урахуванням рацемізуючих процесів [6]

$$\varphi_{max} = \frac{g}{k_R}, \quad (3.12)$$

де k_R – безрозмірна ефективна константа процесу рацемізуючого типу.

Таким чином, φ_{max} у рамках «еволюційного» сценарію визначається чи прямо величиною g , чи відношенням g/k_R .

Однак, міра ФП виходить дуже малою. Наприклад, для слабких нейтральних струмів [41]

$$g \approx \frac{\Delta E}{kT} \approx 10^{-17}, \quad (3.13)$$

а для радіолізу під дією поздовжньо поляризованих електронів та позитронів для природнього ядерного реактора (Окло) [42]

$$\varphi_{max} = \frac{g}{k_R} \sim 10^{-11}. \quad (3.13)$$

Тому обговорення гіпотези впливу ФП порушення дзеркальної симетрії під час еволюції первісної органічної середовища, можна з упевненістю укласти, що ця гіпотеза стикається з настільки важливими труднощами, що виникають дуже серйозні сумніви у цьому, що вона може послужити основою сценарію виникнення каральної чистоти біосфери. Цілком очевидно, що рацемізуючі та нейтральні процеси, що розглядалися в рамках цієї гіпотези, навіть за наявності ФП не здатні зруйнувати вихідно рацемічний стан органічного середовища. Теоретичний аналіз та експериментальні дані, що є на сьогодні, лише підтверджують цей висновок.

Друга гіпотеза спонтанного порушення дзеркальної симетрії – сценарій «кіральної катастрофи». Гіпотеза спонтанного порушення дзеркальної симетрії,

згідно з якою за певних умов дзеркально-симетричний стан втрачає стійкість і відбувається спонтанне порушення дзеркальної симетрії, стрибкоподібний перехід до кірально-упорядкованого стану, заснована на кооперативних взаємодіях флуктуації антиподного складу середовища в ході сукупності фізико-хімічних перетворень, що визначила формування перших живих систем. Таким чином, розглянута проблема лежить у руслі проблеми, що широко обговорюється в сучасному природознавстві спонтанного порушення симетрії.

Причину дерацемізації органічної первісної не слід шукати у вигляді якихось апріорних відмінностей у динаміці еволюції лівих і правих дзеркально-ізомерних молекул. В основі порушення симетрії лежить нестійкість рацемічного стану, завдяки якій будь-які, як завгодно малі, флуктуаційні відхилення співвідношення концентрації ізомерів від рацемату, автокаталітично посилюючись, здатні призвести до практично повного переважання однієї з ізомерних форм у кінцевому стані еволюційного процесу на стадії перед біологічної еволюції.

Останнім часом активно дискутується питання, чи міг ФП, зумовлений слабкими нейтральними струмами, визначити «знак» кіральної чистоти біосфери. При цьому висловлюється думка, що системи, здатні до спонтанної дерацемізації, мають здатність «посилення» навіть таких слабких ФП. Передбачається, що внаслідок такої динаміки системи та мізерно малий ФП ($g \sim 10^{-17}$), навіть за наявності флуктуації, зможе визначити знак кіральності кінцевого стану системи. Таким чином, фізично питання про «посилення» ФП у системах дерацемізуючого типу зводиться до питання конкуренції ФП та статистичних флуктуацій.

Біфуркаційна діаграма (рис. 3.5б) відрізняється від біфуркаційної діаграми для випадку $\text{ФП} = 0$ (рис. 3.5а).

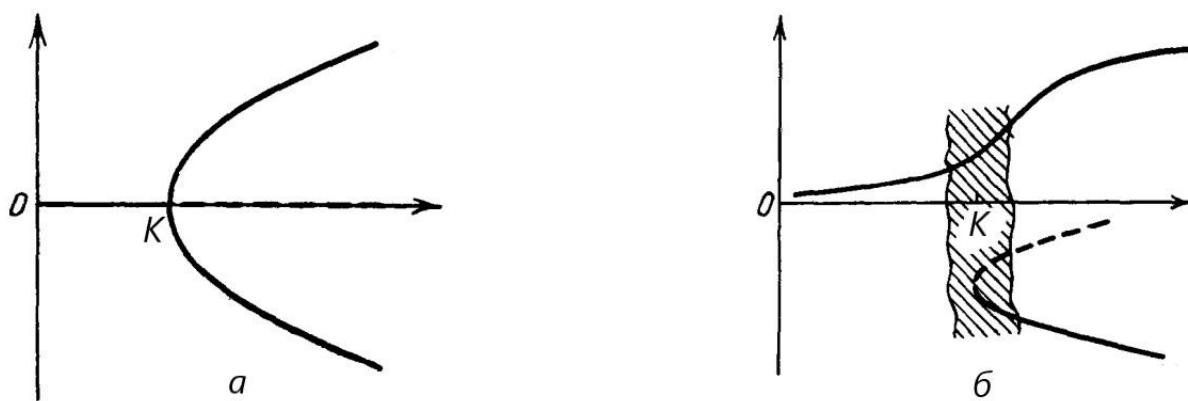


Рис. 3.5. *a* - Біфуркаційна діаграма для $\Phi\Pi = 0$, *б* - Біфуркаційна діаграма для $\Phi\Pi \neq 0$

Однак, як було показано у роботі [43], ФП, обумовленим слабкими нейтральними токами, неспроможен протистояти дифузії і неспроможний детермінувати кіральність всієї перед біосфери, тому «посилення» не рятує гіпотезу. І факт використання у земній біосфері саме L-амінокислот та D-цукорів, незважаючи на те, що вони виділяються ФП, обумовленим слабкими нейтральними токами, є випадковим. У ході хімічної еволюції на Землі, мабуть, з тим самим успіхом могла виникнути біосфера, заснована на D-амінокислотах і L-цукорах.

ВИСНОВКИ

В даній дипломній роботі ми розглядали симетричні властивості систем з вищими похідними. Аналіз, аналогічний наведеному вище, може бути виконаний для нелінійного диференціального рівняння довільного порядку. Нетривіальна поведінка точних розв'язків в околі полюсів дозволяє побудувати принципово нові ефективні схеми теорії збурень, які засновані на аналізі симетрії в районі масштабного інваріантного диференційного рівняння для критичних явищ.

Системи з однокомпонентним параметром порядку може бути інваріантним відносно дискретних перетворень: інверсія в просторі станів $\varphi \rightarrow -\varphi$ і в координатному просторі $x \rightarrow -x$, консолідована парність $\varphi(\pm x) = \pm \varphi(x)$. Порушення інваріантності відносно відображення $\varphi \rightarrow -\varphi$ є найважливішою характеристикою ланцюга фазових перетворень.

Були знайдені узагальнені сприйнятливості при різних значеннях параметрів моделі (2.15)-(2.18).

Було виявлено умови для параметрів в околі рівноважної точки:

$$q \leq \frac{\gamma^2}{4} + \frac{3(\gamma g - 3p)^2}{80h}. \quad (2.27)$$

$$p \leq \frac{\gamma g}{3}, \quad (2.28)$$

$$q \geq \frac{\gamma^2}{4}. \quad (2.29)$$

$$g > 0. \quad (2.30)$$

Умови (2.27), (2.28), (2.30) відповідають переходу другого роду теорії фазових переходів Гінзбурга-Ландау, а умови (2.27) та (2.29) – переходу першого роду теорії фазових переходів Гінзбурга-Ландау.

Була знайдена флуктуація параметру порядку:

$$\langle |\eta_k|^2 \rangle = \frac{T}{V[k^4 - (\gamma + g\varphi_0^2)k^2 + q + 3p\varphi_0^2 + 5h\varphi_0^4]}, \quad (2.41)$$

а також пояснили характер флуктуацій при наближенні до критичної точки – зростають саме довгохвильові флуктуації.

Завдяки вже знайденій флуктуації параметру порядку, показано межі застосовності теорії одновимірної однокомпонентної параметру порядку

$$T_c \sqrt{\frac{p}{2\gamma q_0^2}} \ll \tau \ll 1. \quad (2.46)$$

Була розглянута можливість зведення функціоналу (2.1) до стандартного диференційного рівняння теорії модульованих структур.

Спонтанне порушення парності полів параметру порядку призводить до їм модульованим періодичним структурам. Ці результати – наслідок конкуренції (компенсації) калібрувальних структур, які з'являються завдяки включенню в лагранжіан систем вищих похідних полів параметру порядку. Параметрична еволюція розглянута як ланцюг фазових переходів: $0 \rightarrow \text{MS1} \rightarrow \text{MS2} \rightarrow \text{N}$, де MS1, MS2 – модульовані фази; N – фаза $\varphi(x) = \text{const} \neq 0$. Параметр порядку $\varphi(x)$, носить локальний характер, так як для парно-непарної фази MS1 $\langle \varphi(x) \rangle_T = 0$. У фазі MS2 $\langle \varphi(x) \rangle_T \neq 0$ і перехід II роду. MS1 $\rightarrow$ MS2 виконується при $a_0 = 0$ в (2.55). Останній перехід в ланцюзі фазового переходу II роду в фазу N відбувається при умові (2.59).

Розглянуто релаксацію параметру порядку поблизу точки фазового переходу другого роду та було знайдено спектральний корелятор флуктуації параметру порядку

$$(\delta\varphi^2)_{\omega k} = \frac{2\Gamma T}{\tau_k^{-2} + \omega^2}. \quad (2.67)$$

Був сформований образ двох молекулярних світів - симетричного, рацемічного світу, що асоціюється з неживою природою, і повністю асиметричного, "кірально чистого" світу, що асоціюється з живою природою.

У цій роботі було розглянуті процеси які могли б бути у ході еволюції. Показали, що кіральним молекулам притаманна власна рацемізація.

Аналіз процесів у нерівноважних кіральних системах дав можливість критично оцінити багато гіпотез, що пов'язують виникнення кіральної чистоти з дією фактора переваги, і дійти висновку про нездатність процесів «поступової еволюції» під впливом ФП забезпечити сильне порушення дзеркальної симетрії на стадії передбіологічної еволюції.

Найбільш прийнятним сценарієм виникнення кіральної чистоти передбіосфери, її дерацемізації є сьогодні сценарій спонтанного порушення дзеркальної симетрії, що пов'язує виникнення цієї найважливішої властивості живого з процесами самоорганізації кіральності в «первісному бульйоні». Проте хочемо підкреслити, що спільність критичних явищ у простих хімічних системах з еволюційною динамікою передбіологічного періоду далеко не очевидна.

Слід зазначити, що експерименти з моделювання процесу виникнення асиметрії (порушення симетрії) в кіральних системах дотепер практично обмежувалися лише експериментами з різними ФП, причому вивчалися переважно процеси деструкції чи каталітичного синтезу. Проте експериментальний пошук необхідно вести і у напрямі реалізації систем, у яких ланцюги фізико-хімічних перетворень створюють позитивні зворотні зв'язки щодо кіральної поляризації продуктів — систем із спонтанним порушенням дзеркальної симетрії.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. 1894. T. 3, № 1. С. 393–415.
2. Kelvin W. T. Baltimore lectures on molecular dynamics and the wave theory of light. London : C. J. Clay and sons, 1904.
3. Jordan P. The Physics and Mystery of Organic Life. Braunschweig : F. Vieweg and Son, 1941.
4. Fisher E. Investigations of carbohydrates and ferments. Berlin : Verlag von J. Springer, 1909.
5. Bernal J. D. The Physical Basis of Life. London : Routledge & Kegan Paul, 1951.
6. Гольданский В. И., Кузьмин В. В. Спонтанное нарушение зеркальной симметрии в природе и происхождение жизни. *Успехи физических наук*. 1989. Т. 157, №. 1. С. 3-50.
7. Аветисов В. А., Гольданский В. И. Физические аспекты нарушения зеркальной симметрии биоорганического мира. *Успехи физических наук*. 1996. Т. 166, № 8. С. 873–891.
8. Гольданский В. И., Аветисов В. А., Кузьмин В. В. *ДАН СССР*. 1986. Т. 290. С. 734.
9. Morozov L. Mirror symmetry breaking in biochemical evolution. *Origins of Life*. 1979. Vol. 9, no. 3.
10. Morozov L., Kuzmin V., Goldanskii V. *Sov. Sci. Rev. D*. 1982.
11. Морозов Л. Л., Кузьмин В. В., Гольданский В. И. *Письма в ЖЭТФ*. 1984. Т. 39. С. 344.
12. Гольданский В. И., Кузьмин В. В., Морозов Л. Л. *Наука и человечество*. Москва: Знание, 1986. С. 139–151.

13. Морозов Л. Л. *Природа*. 1984. Т. 12. С. 35–48.
14. Nicolis G., Prigogine I. Symmetry breaking and pattern selection in far-from-equilibrium systems. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 1981. Vol. 78, no. 2. P. 659–663.
15. Kondepudi D. K., Prigogine I. Sensitivity of nonequilibrium systems. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*. 1981. Vol. 107, no. 1. P. 1–24.
16. Kondepudi D. K., Nelson G. W. Chiral Symmetry Breaking in Nonequilibrium Systems. *Physical Review Letters*. 1983. Vol. 50, no. 14. P. 1023–1026.
17. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика, часть I. – Москва: Наука, 1976. 586с.
18. Гинзбург, В. Л., Ландау, Л. Д. К теории сверхпроводимости. *Письма в ЖЭТФ*. 1950. Т. 20. С. 1064.
19. Изюмов Ю. А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов. Москва: Наука, 1984. 245с.
20. Толедано Ж., Толендано П. Теория Ландау фазовых переходов. Москва: Мир, 1994. 461 с.
21. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Москва: Наука, 1995. 292с.
22. Брус. А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. Москва: Мир, 1984. 408 с.
23. Клепиков В. Ф. Фазовые переходы (несоизмеримые структуры). Харьков, 1996. 143с.
24. Olemskoi A. I., Klepikov V. F. The theory of spatiotemporal pattern in nonequilibrium systems. *Physics Reports*. 2000. Vol. 338, no. 6. P. 571–677.
25. Bronnikov K. A., Rubin S. G., Svadkovsky I. V. Multidimensional world, inflation, and modern acceleration. *Physical Review D*. 2010. Vol. 81, no. 8.

26. Babich A.V., Berezovsky S.V., Klepikov V.F. Spatial modulation of order parameters and critical dimensions. *International Journal of Modern Physics B*. 2008. Vol. 22, no. 07. P. 851–857.
27. Babich A.V., Kitcenko L.N., Klepikov V.F. Critical dimensions of systems with joint multicritical Lifshitz-point-like behavior. *Modern Physics Letters B*. 2011. Vol. 25, no. 22. P. 1839–1845.
28. Fushchich W. I., Shtelen W. M., Serov N. I. Symmetry Analysis and Exact Solutions of Equations of Nonlinear Mathematical Physics. Dordrecht : Springer Netherlands, 1993. 460 p.
29. Klepikov V. F. Gauge principle and spontaneous symmetry breaking. *Low Temperature Physics*. 2018. Vol. 44, no. 12. P. 1309–1312.
30. Бабич А. В., Клепиков В. Ф., Мелякова Е. А. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. 2020. Т. 18, № 2. С. 217–225
31. Patashinskii A. Z., Pokrovskii V.L. Fluctuation theory of phase transition. New York: Pergamon, 1979. 330 p.
32. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика. М.: Наука. 1979. 528 с.
33. Зельдович Я. Б. *Письма в ЖЭТФ*. 1971. Т. 67. С. 2357.
34. Hund F. Zur Deutung der Molekelspektren. III. *Zeitschrift für Physik*. 1927. Vol. 43, no. 11-12. P. 805–826.
35. Хакен Г. Синергетика / Пер. с англ. Емельянова В. И. / Под ред. Климонтовича Ю.Л. М.: Мир, 1982. 404с.
36. Кизель В.А. Физические причины диссимметрии живых систем. М.: Наука, 1985. 119с.
37. Vester F., Ulbricht T. L. V., Krauch H. Optische Aktivität und die Paritätsverletzung im β -Zerfall. *Die Naturwissenschaften*. 1959. Vol. 46, no. 2. P. 68.
38. Ulbricht T. L. V. The origin of optical asymmetry on earth. *Origins of Life*. 1975. Vol. 6, no. 3. P. 303–315.

39. Letokhov V. S. On difference of energy levels of left and right molecules due to weak interactions. *Physics Letters A*. 1975. Vol. 53, no. 4. P. 275–276.
40. Rein D. W. Some remarks on parity violating effects of intramolecular interactions. *Journal of Molecular Evolution*. 1974. Vol. 4, no. 1. P. 15–22.
41. Mason S. F., Tranter G. E. The parity-violating energy difference between enantiomeric molecules. *Molecular Physics*. 1984. Vol. 53, no. 5. P. 1091–1111.
42. Hegstrom R. A., Rich A., Van House J. New estimates of asymmetric decomposition of racemic mixtures by natural β -radiation sources. *Nature*. 1985. T. 313, № 6001. С. 391–392.
43. Зельдович Я. Б., Михайлов А. С. Флуктуационная кинетика реакций. *Успехи физических наук*. 1987. Т. 153, №. 3. С. 469–496.