

врожденный характер. Физическая причина циркадных ритмов несомненно лежит в автоколебательных процессах — их периоды практически независимы от температуры и других внешних факторов. Циркадные ритмы автономны как на организменном, так и на клеточном уровне.

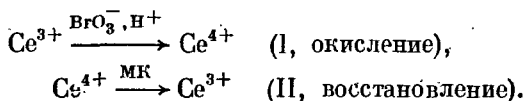
Четвертый, не менее существенный аргумент состоит в том, что сколько-нибудь сложная машина может работать непрерывно лишь путем периодического преобразования энергии в работу. Периодичность свойственна любым движущимся устройствам — одним из величайших изобретений *Homo sapiens* было колесо (см., впрочем, с. 413). Очевидно, что сложная живая система, обладающая автономным существованием, эволюционно достигает уровня периодически работающей машины — мы имеем в виду системы дыхания и кровообращения. Движения животного — бег гепарда, прыжки кенгуру, полет птицы, плавание рыбы, скольжение змеи, движение ресничек инфузории — представляют собой периодические, зачастую *автоволновые процессы* превращения химической энергии в механическую работу (гл. 12). Теоретическое и экспериментальное исследование химических и биологических периодических явлений имеет поэтому весьма важное значение для биофизики, биохимии, физиологии, для биологии в целом.

§ 16.2. Реакции Белоусова — Жаботинского

Начнем рассмотрение периодических процессов с химических автоколебательных явлений.

В 1959 г. Белоусов в краткой заметке сообщил об открытии им периодических изменений цвета раствора с частотой порядка 10^{-2} Гц в ходе окисления лимонной кислоты броматом, причем катализатором были ионы церия. Изменение окраски определялось периодическими превращениями $\text{Ce}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ce}^{4+}$. Белоусов наблюдал десятки периодов. В дальнейшем детальные экспериментальные и теоретические исследования этих и родственных им явлений были проведены Жаботинским с сотрудниками (1964—1974).

Реакции Белоусова — Жаботинского — окислительно-восстановительные реакции. Рассмотрим в качестве примера реакцию, в которой окислителем является бромат (ион BrO_3^-), восстановителем — малоновая кислота (МК , $\text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$), а катализатором — ионы церия. Колебания окраски, определяемые изменениями концентрации Ce^{4+} , являются релаксационными (рис. 16.1, а). Их период τ делится на две фазы, τ_1 и τ_2 — нарастания и падения $[\text{Ce}^{4+}]$. Упрощенная схема реакции содержит две соответствующих стадии:



Продукты восстановления бромата, образующиеся на стадии I, бромнируют малоновую кислоту. Получается броммалоновая кислота (БМК), которая далее разрушается с выделением Br^- . Ион бромидов сильно ингибирует реакцию.

Колебательный процесс происходит следующим образом. В системе имеется начальное количество Ce^{4+} . Тогда на стадии

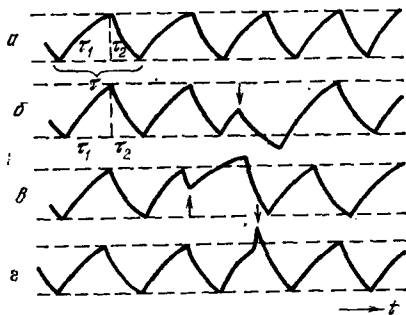


Рис. 16.1. Автоколебания концентрации Ce^{4+} (а); скачки фаз в ходе колебаний Ce^{4+} , вызываемые однократными добавками Br^- (б), Ag^+ (в), Ce^{4+} (г). Стрелками указаны моменты добавления

II образуется Br^- , который ингибирует реакцию I и с некоторой скоростью исчезает из системы. Концентрация Ce^{4+} понижается как вследствие восстановления в реакции II, так и вследствие торможения реакции I бромидом. Когда $[\text{Ce}^{4+}]$, расходуемая в реакции II, уменьшается до нижнего порогового значения, падает и концентрация Br^- . Вновь начинается реакция I и концентрация Ce^{4+} возрастает. При достижении верхнего порогового значения $[\text{Ce}^{4+}]$ резко возрастает $[\text{Br}^-]$, что приводит к торможению реакции I. После этого цикл повторяется.

Эта схема подтверждается следующими экспериментальными фактами.

1. Малые количества Br^- , введенные в систему в фазе нарастания $[\text{Ce}^{4+}]$, вызывают переключение (рис. 16.1, б). Минимальное количество Br^- , вызывающее переключение, уменьшается к концу τ_1 .

2. Br^- , добавленный в фазу τ_2 , удлиняет ее. Эффект тем сильнее, чем больше добавка и чем она ближе к концу τ_2 .

3. Добавка Ag^+ , связывающего Br^- , вызывает противоположные события. Введение Ag^+ в фазу τ_2 приводит к переключению (рис. 16.1, в), а добавка в фазу нарастания увеличивает τ_1 .

4. Если в систему, находящуюся в колебательном режиме, непрерывно медленно добавлять Br^- , то колебания прерываются и $[\text{Ce}^{4+}]$ остается на нижнем пороге. После прекращения подачи Br^- колебания возобновляются.

5. Сходный результат получается при медленном добавлении Ce^{4+} .

6. Добавление Ce^{4+} в фазу τ_1 вызывает переключение (рис. 16.1, г).

Общая схема реакции показана на рис. 16.2.

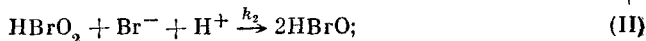
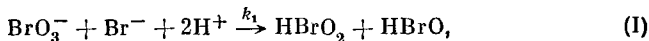
Эти опыты очень эффектны — окраска раствора периодически переходит из голубой в розовую и обратно.

В автоколебательных реакциях такого типа восстановитель должен легко окисляться окисленной формой катализатора и не должен реагировать непосредственно с броматом. Нужно также, чтобы восстановитель легко бромировался и получаемые бромпроизводные разлагались, выделяя Br^- . Был изучен ряд реакций с различными восстановителями.

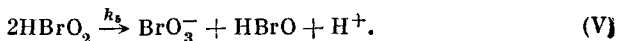
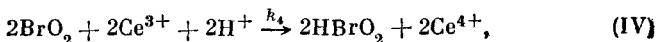
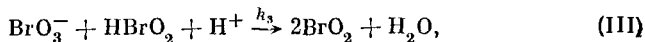
Прямыми опытами показано, что реакции вполне гомогенны; поверхность реакционного сосуда не влияет ни на ход данной периодической реакции, ни на зависимость устойчивости от концентрации реагентов.

Реакции Белоусова — Жаботинского весьма сложны, учет всех их стадий затруднителен. По-видимому, число стадий не меньше 11. Однако можно упростить задачу и объяснить колебания в гомогенном растворе, исходя из трех ключевых веществ: 1) HBrO_2 , играющего роль промежуточного переключателя, 2) Br^- — контролирующего промежуточного соединения и 3) катализатора Ce^{4+} . Доминируют реакции:

при достаточном количестве Br^-



при малом количестве оставшегося Br^-



Первая стадия определяет скорость. Бромноватистая кислота HBrO быстро расходуется на бромирование МК. В стадиях (I) и (II) достигается квазистационарное состояние (A):

$$k_2 [\text{HBrO}_2]_A [\text{Br}^-] [\text{H}^+] \approx k_1 [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+]^2 [\text{Br}^-],$$

т. е.

$$[\text{HBrO}_2]_A \approx (k_1/k_2) [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+],$$

причем $k_1/k_2 = 10^{-9}$.

В последующих реакциях скорость лимитируется (III). Стадии (III) и (IV) вместе являются автокаталитическими по отношению к HBrO_2 . Новое квазистационарное состояние (B) отвечает условию

$$k_5 [\text{HBrO}_2]_B^2 \approx k_3 [\text{BrO}_3^-] [\text{HBrO}_2] [\text{H}^+],$$

или

$$[\text{HBrO}_2]_B \approx (k_3/k_5) \cdot [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+],$$

где $k_3/k_5 \approx 10^{-4}$, $k_3 = 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$.

Стадии (II) и (III) показывают, что Br^- и BrO_3^- конкурируют за HBrO_2 . Автокаталитическая продукция HBrO_2 невозможна, пока

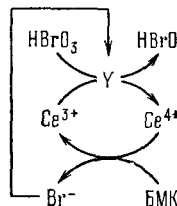
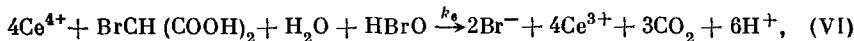


Рис. 16.2. Общая схема периодической химической реакции

$k_2 [\text{Br}^-] > k_3 [\text{BrO}_3^-]$. При критической концентрации бромида:

$$[\text{Br}^-]_{\text{кр}} = \frac{k_3}{k_2} [\text{BrO}_3^-] \approx 5 \cdot 10^{-6} [\text{BrO}_3^-],$$

реакция переключается с (I), (II) на (III), (IV). С возрастанием $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$ убывает $[\text{Br}^-]$ согласно (II) и проходит через критический уровень. С другой стороны, продуцированный в (IV) Ce^{4+} регенерирует Br^- :



$[\text{Br}^-]$ вновь превышает $[\text{Br}^-]_{\text{кр}}$ и восстанавливается уровень $[\text{HBrO}_2]_{\text{A}}$.

Математическая модель процесса («орегонатор») следующая. Обозначим $X = [\text{HBrO}_2]$, $Y = [\text{Br}^-]$, $Z = 2[\text{Ce}^{4+}]$, $A = [\text{BrO}_3^-]$, P , Q — прочие продукты. Уравнения (I)–(VI) переписуются в виде

$$\begin{aligned} A + Y &\xrightarrow{k_1} X, & X + Y &\xrightarrow{k_2} P, & A + X &\xrightarrow{k_{3,4}} 2X + Z, \\ 2X &\xrightarrow{k_5} Q, & Z &\xrightarrow{k_6} \nu Y. \end{aligned}$$

Здесь ν — подходящий стехиометрический коэффициент. Константы скорости, оцененные из опыта: $k_1 = 1,34 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_2 = 1,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$, $k_{3,4} = 8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-2} \text{ c}^{-1}$, $k_5 = 4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$. Значения ν и k_6 — параметры. Принимаются постоянные $A = 0,06 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0,8 \text{ M}$. Нелинейные уравнения необратимых, т. е. далеких от равновесия, реакций имеют вид

$$\begin{aligned} \dot{X} &= k_1 A Y - k_2 X Y + k_{3,4} A X - 2k_5 X^2, \\ \dot{Y} &= -k_1 A Y - k_2 X Y + \nu k_6 Z, \\ \dot{Z} &= k_{3,4} A X - k_6 Z. \end{aligned} \quad (16.1)$$

Вводим безразмерные переменные

$$\begin{aligned} x &= \frac{k_2}{k_1 A} X, & y &= \frac{k_2}{k_{3,4} A} Y, & z &= \frac{k_2 k_6}{k_1 k_{3,4} A^2} Z, \\ \tau &= A \sqrt{k_1 k_{3,4}} t, & q &= 2 \frac{k_1 k_5}{k_2 k_{3,4}}, & s &= \sqrt{\frac{k_{3,4}}{k_1}}, \\ w &= \frac{k_6}{A \sqrt{k_1 k_{3,4}}}. \end{aligned} \quad (16.2)$$

Получаем

$$\frac{dx}{d\tau} = s(y - xy + x - qx^2), \quad \frac{dy}{d\tau} = \frac{1}{s}(-y - xy + \nu z), \quad \frac{dz}{d\tau} = w(x - z). \quad (16.3)$$

Из приведенных оценок следует, что $q = 8,4 \cdot 10^{-6}$, $s \approx 80$ и $w = 0,16 k_6$. Система имеет две временных шкалы — эволюция x определяется большой константой s , а эволюция y и z — малыми константами.

Стационарные решения (16.3) имеют вид

$$z_0 = x_0, \quad y_0 = \frac{\nu x_0}{1 + x_0} = 1/2 [(1 + \nu) - qx_0]. \quad (16.4)$$

Второе уравнение (16.4) эквивалентно получаемому из первого уравнения (16.3)

$$qx_0^2 + [q - (1 - \nu)] x_0 - (1 + \nu) = 0.$$

При линеаризации по уже известному правилу (с. 500)

$$x = x_0 + \alpha \exp(\lambda t), \quad y = y_0 + \beta \exp(\lambda t), \quad z = z_0 + \gamma \exp(\lambda t).$$

Эта система сложнее ранее рассмотренных (модель Лотка — Вольтерра, Брюсселятор) — характеристическое уравнение не второго, а третьего порядка:

$$\lambda^3 - f\lambda^2 + g\lambda - h = 0, \quad (16.5)$$

где f, g, h зависят от x_0, y_0, z_0 и от параметров s, w, v, q , причем v и w варьируются. Автоколебательный процесс, т. е. предельный цикл, возникает, если точка (x_0, y_0, z_0) неустойчива. Можно показать, что область таких решений действительно существует, если

$$0,50 < v < 2,41.$$

На рис. 16.3 показан предельный цикл на плоскости $\lg X, \lg Y$.

Можно управлять режимом колебаний посредством внешних воздействий. Таковыми являются постоянный приток Br^- или воздействие на раствор ультрафиолетовым светом, приводящее к тем же результатам, так как этот свет разлагает БМК с выделением Br^- . Автоколебания синхронизируются при воздействии периодической внешней силы — прямоугольных световых импульсов с частотой повторения, близкой к частоте автоколебаний. Конечно, процесс прекращается, когда вся МК окисляется до CO_2 (реакция (VI)).

Мы рассмотрели точечную, сосредоточенную систему. Если система распределенная, т. е. наряду с химическими реакциями имеется диффузия (см. § 15.4), то в ней могут возникать волновые процессы, пространственные и временные характеристики которых не зависят от начальных условий, — *автоволновые процессы*.

Мы уже говорили об автоволнах в возбудимых, активных средах, рассматривая распространение нервного импульса (гл. 11). Среда, в которой происходит реакция Белоусова — Жаботинского, есть активная среда.

Жаботинский и Заикин наблюдали и изучали автоволновые процессы в описанной химической системе. Для того чтобы система была распределенной, необходимо отсутствие конвекции при наличии диффузии. Это осуществляется в тонких трубках (одномерная система) или в тонких слоях (двумерная система). В качестве катализатора применялся не Ce^{3+} , а ферроиновый комплекс железа. Возбуждение системы производится прикосновением к поверхности раствора иглой, смоченной раствором AgNO_3 (Ag^+ связывает Br^-) или нагретой проволокой. Возникают волны, бегущие со скоростью около 0,01 см/с. Экспериментально были обнаружены точечные источники автогенерации —

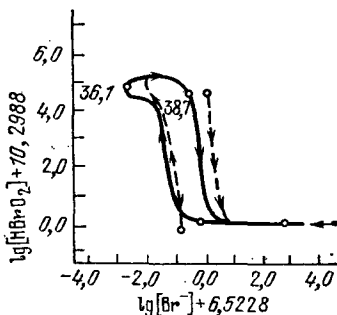


Рис. 16.3. Предельный цикл для «орегонатора»

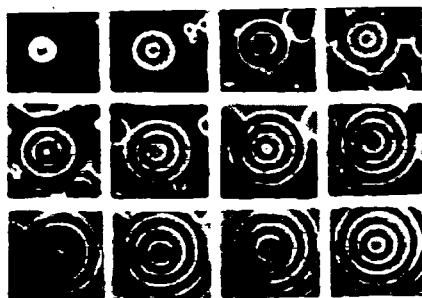


Рис. 16.4. Ведущие центры

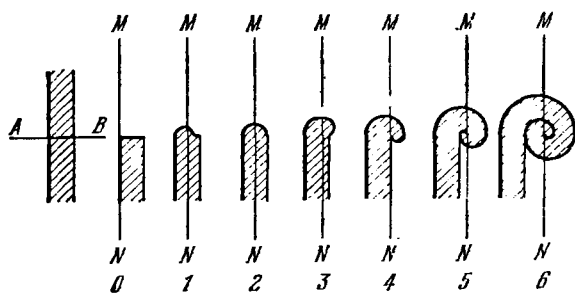


Рис. 16.5. Схема образования ревербератора из разрыва фронта волны. Жирная линия — зона возбуждения, AB — линия разрыва фронта, $0-6$ — последовательные моменты времени, MN — линия фронта в момент t



Рис. 16.6. Химические ревербераторы. Черные кружки — пузырьки воздуха

ведущие центры (ВЦ), возникающие в однородной среде в результате локальных флуктуаций концентрации, т. е. особых начальных условий. Концентрационные волны распространяются из ВЦ с постоянной скоростью. На рис. 16.4 показаны ВЦ, сфотографированные в указанной системе через каждые 30 с.

При разрыве волнового фронта может возникать *ревербератор* — спиральная волна. Ревербератор образуется, в частности, при движении волны в двумерной среде вокруг отверстия — спираль является разверткой (эвольвентой) отверстия.

Схема образования ревербератора показана на рис. 16.5. Жаботинский и Заикин наблюдали спиральные волны, вызванные

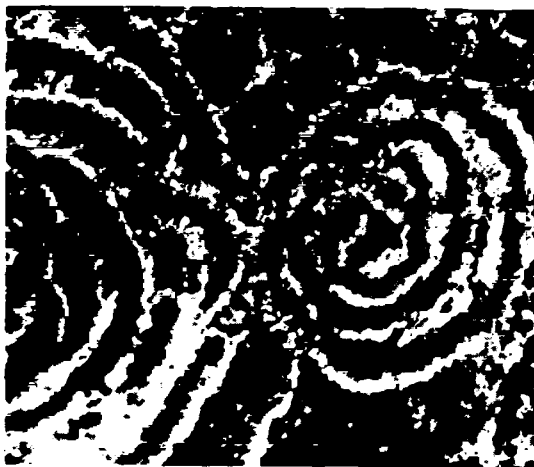


Рис. 16.7. Лишайник *Parmelia centrifuga*



Рис. 16.8. Спиральные волны

нарушением однородности системы — локальным понижением кислотности. На рис. 16.6 показана фотография химических ревербераторов, а на рис. 16.7 — фотография лишайника. Внешнее сходство бросается в глаза. Конечно, периодический рост лишайника не является аналогом поведения рассмотренных химических систем, но есть все основания считать, что химические автоколебательные и автоволновые процессы моделируют важные биологические явления.

Уинфри изучал трехмерные автоволны в системах Белоусова — Жаботинского. Агладзе и Кринский обнаружили в этих системах спиральные волны с топологическим зарядом (ТЗ) более единицы. ТЗ спиральной волны равен изменению фазы, выраженной в единицах 2π при обходе по замкнутому контуру, охватывающему ядро волны. ТЗ простой спиральной волны равен единице. На рис. 16.8 показаны спиральные волны с ТЗ = 1, 2, 3, 4.