

Лекция 4. Макроскопическая когерентность

Первые наблюдения осциллирующих режимов химических реакций стали уже достоянием истории; тогда осцилляции воспринимались скорее как экзотика, а не химическая закономерность. Осознание того, что макроскопическая когерентность является фундаментальным свойством, пришло недавно и стимулировало активно прогрессирующий интерес к химическим осцилляторам.

Реакция Белоусова-Жаботинского, осцилляции рН и электрохимического потенциала в гетерогенных системах типа вода–масло, кольца Лезинганга, волновое горение – всё это уже стало классикой. Ренессанс науки о химических осцилляторах стимулировали два важных обстоятельства.

Во-первых, стало ясно, что в когерентных режимах можно ожидать увеличения выходов реакции, селективности процессов, самоочистки поверхностей от каталитических ядов и т.д. И эти ожидания подтверждаются, особенно в химических осцилляторах с вынужденными, принудительными осцилляциями.

Во-вторых, интерес к химическим осцилляторам стимулируют биохимические осциллирующие процессы, наблюдающиеся в нервных клетках, мышцах, митохондриях. Начинается активное освоение систем осцилляторов, т.е. объединение нескольких химических осцилляторов в единую, общую систему; считается, что такая система является прологом, прообразом (пусть пока и примитивным) будущих моделей нейронных сетей и будущих необыкновенных реакторов. Однако уже сейчас исследуются пороги возбуждения осцилляторов в такой объединённой системе, влияние числа осцилляторов на возбуждение коллективных осцилляций, а также способа их связи, параметров связи (массообмен, управление

электрохимическими потенциалами и токами), и т.д. Ясно, что это область больших возможностей и неожиданностей, и она вся устремлена в будущее.

Обнаруживаются новые химические осцилляторы. Так, в осцилляторе $\text{ClO}_2\text{-I}_2\text{-ацетон}$ потенциал платинового электрода является периодической функцией времени. При окислении формальдегида и метанола в гальваностатических условиях наблюдается кратное удвоение частоты осцилляций, а в точках бифуркаций происходит срыв в хаос; такое поведение похоже на поведение некоторых ферментативных реакций и биологических систем. Окисление бромат-иона в щелочных растворах – осциллирующий процесс (рис.3), обусловленный концентрационными эффектами на электродной поверхности и потому осцилляции являются функцией геометрического фактора поверхности (шероховатость, островковость и т.д.).

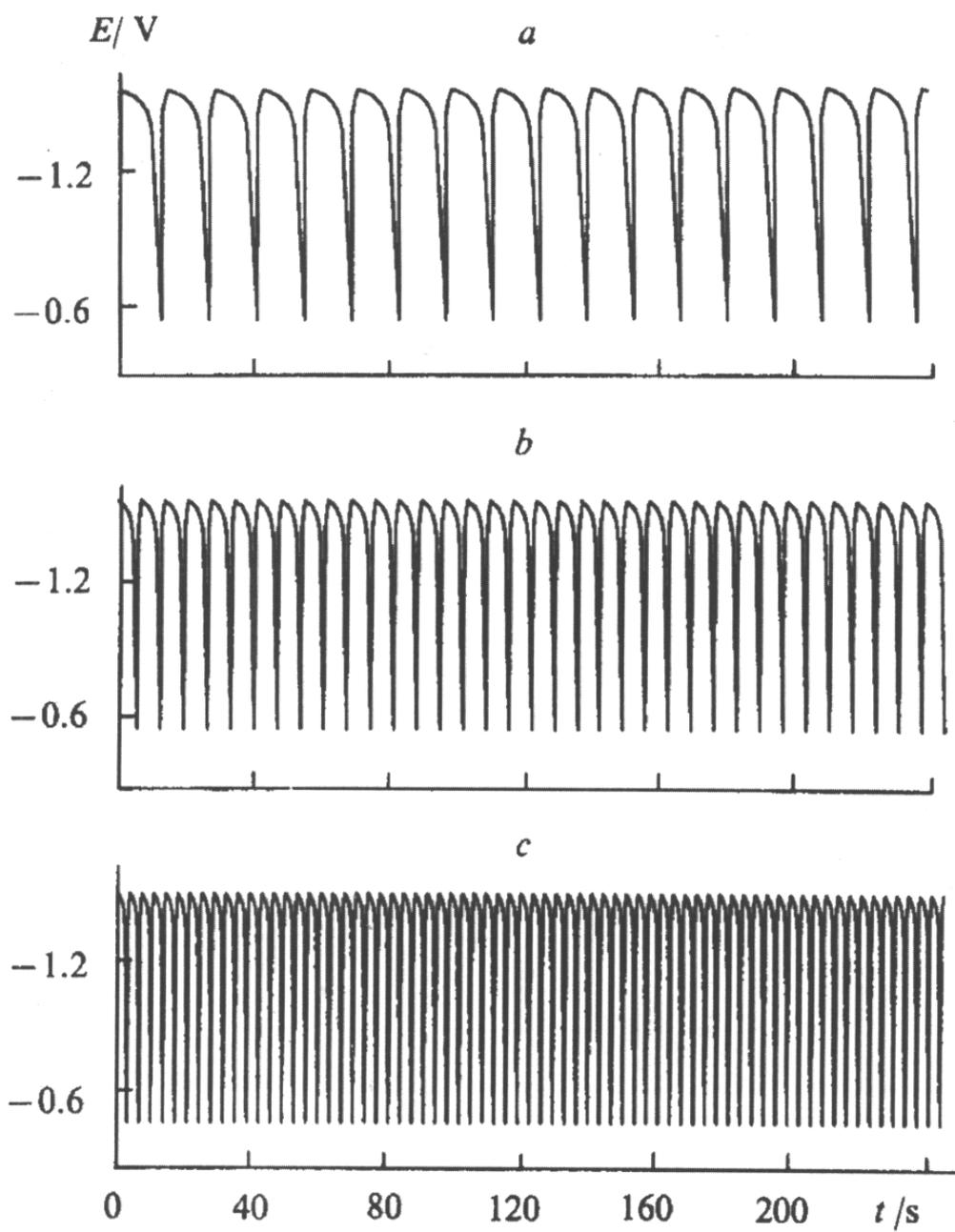


Рис.3. Периодические осцилляции потенциала при восстановлении иодата в растворе NaOH на серебряном электроде при токе 1,5 мА (вверху), 2,5 мА (в середине) и 3,0 мА (внизу).

Другой броматный осциллятор, катализируемый трис(бипиридил)рутением, является ещё и фотоуправляемым и обнаруживает под светом и в темноте разные бифуркационные диаграммы. Причудливое бифуркационное поведение режимов порядка и хаоса, удвоение частоты наблюдается также в окислении дигидро(никотинамид) аденидинуклеотида (НАДН), катализируемом пероксидазой.

Наиболее интригующим является поведение систем химических осцилляторов, связанных химически (две или более осциллирующие реакции происходят в одном сосуде и объединяются общим химическим реагентом) или физически (осцилляторы в разных сосудах, но связаны обменом реагентов за счёт диффузии или массопереноса или за счёт обмена электрохимическими токами или потенциалами).

В простейшей системе двух осцилляторов существуют три главных режима:

- 1) смерть осцилляторов, когда они взаимно уничтожают собственные осцилляции;
- 2) случайные, спонтанные и нерегулярные срывы между порядком и хаосом (бистабильность, биритмичность);
- 3) синтез новой частоты или модуляция частот осцилляторов.

И если читатель снисходительно думает, что эти режимы далеки от него и от его интересов – он ошибается: когерентность каждый человек носит в себе. Здоровое сердце является идеальной когерентной системой; ритмические сокращения этого органа – это периодическое, когерентное распространение химических волн, результат упорядоченного взаимодействия огромного числа химических осцилляторов. Три сердечных патологии – инфаркт,

фибрилляция и тахикардия – это точное соответствие трём режимам простейшей системы двух осцилляторов, о которых шла речь выше.

Как всякие нелинейные динамические системы химические осцилляторы демонстрируют три фундаментальных типа динамического поведения – стационарное, периодическое и хаос. Точки бифуркации, в которых происходит смена режимов, обнаруживают высокую чувствительность к условиям (концентрация, температура, малые добавки), так что даже бесконечно малые изменения этих параметров сопровождаются катастрофическими сменами режимов (особенно в биологических осцилляторах – сердце, мозг и др.).

Среди многих замечательных явлений, которые демонстрируют системы химических осцилляторов, особенно интересны химические волны. Самые разные явления – коррозия металлов, фронтальная полимеризация, самораспространяющееся “твёрдое” пламя, рост колоний микроорганизмов и моллюсков, клеточные циклы как осциллирующие процессы, высвобождение кальция из нервных клеток, калий-натриевый насос, волны кальция в цитоплазме, спиральные волны в сердце – имеют общее свойство: распространение химических волн. Именно это обстоятельство делает исследования химических осцилляторов и химической когерентности жизненно важной проблемой; в конечном счёте она адресована каждому из нас, нацелена на то, что происходит внутри нас – в клетках, митохондриях, в сердце, в мозгу и т.д.

В гетерогенно-каталитических осцилляторах источниками осцилляций могут быть нелинейная связь скоростей химических реакций и теплообмена, концентрационные градиенты и периодические модуляции состава "двумерного" реагента, "дыхание"

поверхности при углублении и подъёме атомов (подобие волн в двумерной решётке) и др. Химически осциллирующим является восстановление NO водородом (при понижении давления H_2 происходит кратное удвоение периода с "выпадением" в хаос), окисление CO кислородом на платине с образованием пространственно-временных спиральных волн и ряд других процессов. Окисление CO на Pt – особенно красивый пример осцилляций (см.рис.4); распространение спиральных волн сопровождается реконструкцией атомной поверхности монокристалла платины.

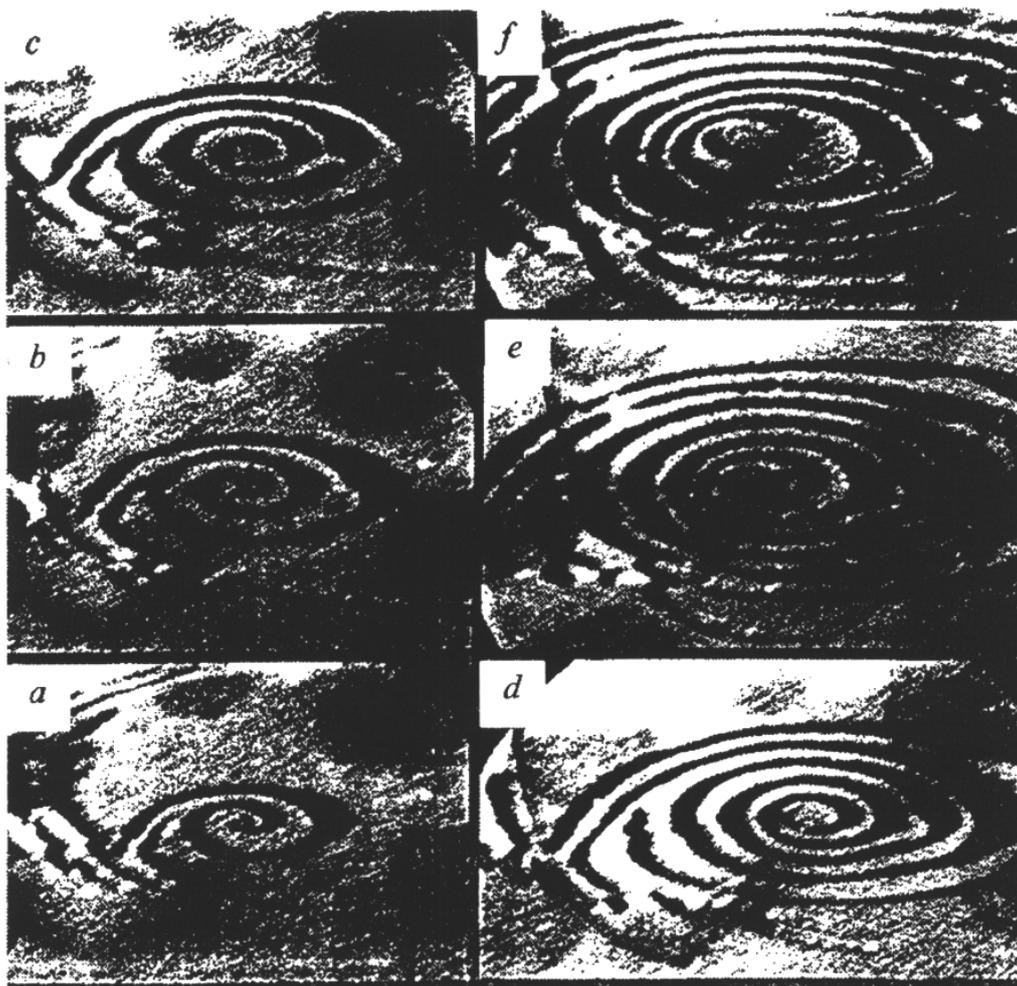


Рис.4. Спиральные волны на поверхности Pt (110), развивающиеся при окислении CO кислородом (434К). Светлые области – места, занятые CO, тёмные – кислородом. Последовательные фотографии а – f зафиксированы при временах 0, 10, 21, 39, 56 и 74 с с площади $0,2 \times 0,2 \text{ мм}^2$.

Отметим, что эти волны очень подобны химическим волнам в работающем сердце (рис.5); это наглядное свидетельство единой природы когерентности, независимо от химической природы осцилляторов.

Р

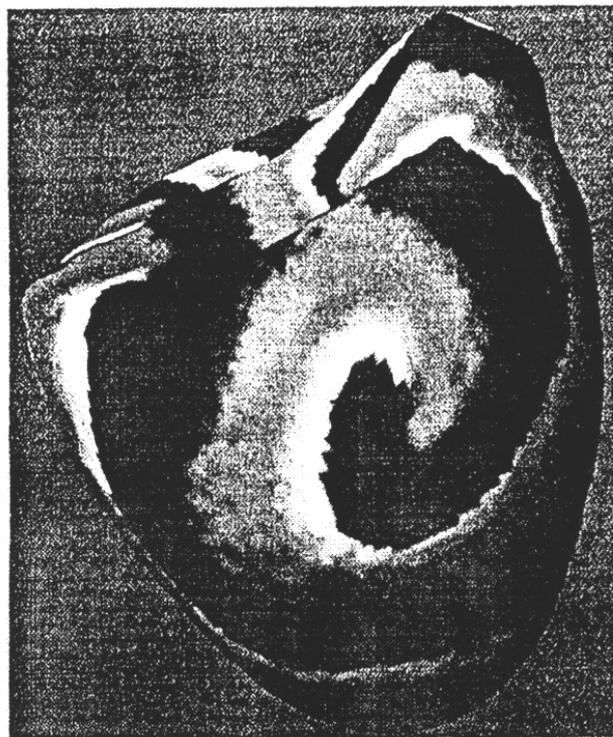


Рис.5. Спиральные химические волны при окислении CO на платине (вверху) и волны в сердечной мышце (внизу).