О химии и не только

Химические колебания.

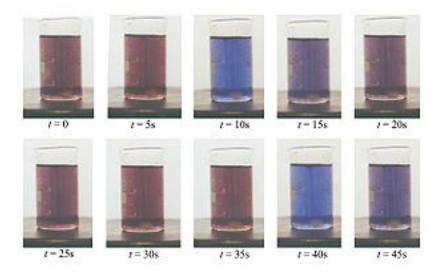
Реакция Белоусова — Жаботинского.

Борис Павлович Белоусов проводил исследования цикла Кребса, пытаясь найти его неорганический аналог. В результате одного из экспериментов в 1951 году, а именно окисления лимонной кислоты броматом калия в кислотной среде в присутствии катализатора — ионов церия Ce^{+3} , он обнаружил автоколебания. Течение реакции менялось со временем, что проявлялось периодическим изменением цвета раствора от бесцветного (Ce^{+3}) к жёлтому (Ce^{+4}) и обратно. Эффект ещё более заметен в присутствии индикатора pH ферроина.

Белоусов провел достаточно подробное исследование этой реакции и, в частности, выяснил, что период колебаний существенно уменьшается с повышением кислотности среды и температуры.

Реакция к тому же оказалась удобной для лабораторных исследований. Колебания можно было легко наблюдать визуально, а их период находился в пределах 10–100 с.

Сообщение Белоусова об открытии было встречено в отечественных научных кругах скептически, поскольку считалось, что автоколебания в химических системах невозможны. Статью Белоусова дважды отклоняли в редакциях отечественных журналов, поэтому опубликовать результаты исследований колебательной реакции он смог только в сокращенном виде спустя 8 лет (1958 г) в малоизвестном «Сборнике



Изменение цвета реакционной смеси в реакции Белоусова — Жаботинского с ферроином



Борис Павлович Белоусов. Фото 30-х годов.

рефератов по радиационной медицине», выходившем небольшим тиражом. Впоследствии эта статья стала одной из самых цитируемых в данной области.

Сейчас представляется, что основной причиной неприятия химиками этого феномена послужило широко распространенное мнение о том, что вдали от положения равновесия концентрационные колебания запрещены вторым законом термодинамики.

В то время как химики, к которым присоединились и биохимики, дружно отвергали химические колебания, последние продолжали привлекать внимание математиков и физиков, интересовавшихся биологией.

В 1952 г. появилась статья английского ученого А.М.Тьюринга «Химические основы морфогенеза», в которой он сообщал, что сочетание химических колебаний с диффузией молекул может приводить к появлению устойчивых пространственных структур, области высоких и низких концентраций которых чередуются. Тьюринг поставил перед собой сугубо теоретическую задачу: могут ли в реакторе в условиях химической реакции образовываться устойчивые конфигурации промежуточных продуктов? И дал положительный ответ, создав определенную математическую модель процесса. Должного значения этой работе тогда не придали, тем более что ни сам Тьюринг, ни его коллеги не могли знать о работе Белоусова и его тщетных попытках ее опубликовать.

В 1955 г. бельгийский физик и физикохимик, автор теории термодинамики необратимых процессов, И.Р. Пригожин показал, что в открытой системе около стационарного состояния, достаточно удаленного от химического равновесия, возможны химические колебания. Именно он обратил внимание западной научной общественности на работы советских ученых. В результате некоторые колебательные гетерогенные химические реакции, открытые еще в конце XIX в., получили широкое признание. Именно их стали рассматривать как аналоги ряда периодических процессов, например «биологических часов».

Исследователям стало ясно, что второй закон термодинамики не нарушается в живых системах и не мешает их сложному поведению и эволюции. Но для существования жизни или любой ее физической или химической модели необходимо,

чтобы система достаточно долго находилась вдали от термодинамического равновесия. И гомогенные химические системы могли стать удобной моделью для изучения таких процессов.

Но работы Белоусова были бы просто обречены на забвение, если бы не счастливая случайность. В 1958 г. в Институте химической физики АН СССР проходил семинар. Докладчик, молодой биофизик Симон Эльевич Шноль, рассказывая о развивал свою гипотезу, что биологическими часами управляют биоритмах, химические реакции. Для подтверждения этого нужны были реальные примеры химических колебаний, и докладчик обратился к аудитории с вопросом, не может ли кто-нибудь их указать. Таких примеров никто не привел, более того, были высказаны соображения принципиальной невозможности некоторые 0 концентрационных колебаний в химических реакциях. Вопрос разрешился неожиданным образом. Уже после закрытия семинара, когда почти все участники разошлись, к докладчику подошел молодой аспирант и сообщил, что химические колебания изучал его дядя пять-шесть лет назад. Выяснилось, что Шноль давно искал этого человека. Дядей, а точнее двоюродным дедом аспиранта Бориса Смирнова был Борис Павлович Белоусов.

Когда профессор Шноль получил «рецепт» колебательной реакции у Белоусова и предложил ему сотрудничество, от которого тот категорически отказался, хотя выражал удовлетворение тем, что его работа продолжена.

В 1961 г. академик И.Е. Тамм, крупнейший физик-теоретик, решил «проинспектировать» состояние дел на недавно созданной кафедре биофизики физического факультета МГУ. Шноль продемонстрировал ему реакцию Белоусова. Вот как рассказывает об этом сам Шноль: «Игорь Евгеньевич увидел и надолго остановился, наслаждался. Потом сказал: "Ну, знаете что, братцы, имея такую реакцию, можете не волноваться: на много лет хватит загадок и работы". Слова Игоря Евгеньевича подействовали на многих. Реакцией решил заняться Толя Жаботинский из первого нашего выпуска, потомственный, как он сам про себя говорил, физик».

Шноль поддержал молодого ученого и предложил аспиранту А.М.Жаботинскому начать исследования механизма реакции Белоусова, которыми тот с энтузиазмом и занялся. «Замечательной особенностью работ Жаботинского и образовавшейся вокруг него группы сотрудников, – вспоминает Шноль, – было сочетание химического эксперимента, методов физической регистрации и построение математических моделей. В этих моделях – системах дифференциальных уравнений – кинетические константы подставлялись из экспериментальных данных. После этого можно было

сравнивать экспериментальные записи колебаний с кривыми, которые получались при компьютерном моделировании».

Группа Жаботинского провела подробные исследования реакции, включая её различные варианты. Жаботинский предложил первый механизм реакции и простую математическую модель, которая была способна демонстрировать колебательное поведение. Основные результаты были изложены в книге Жаботинского «Концентрационные колебания».

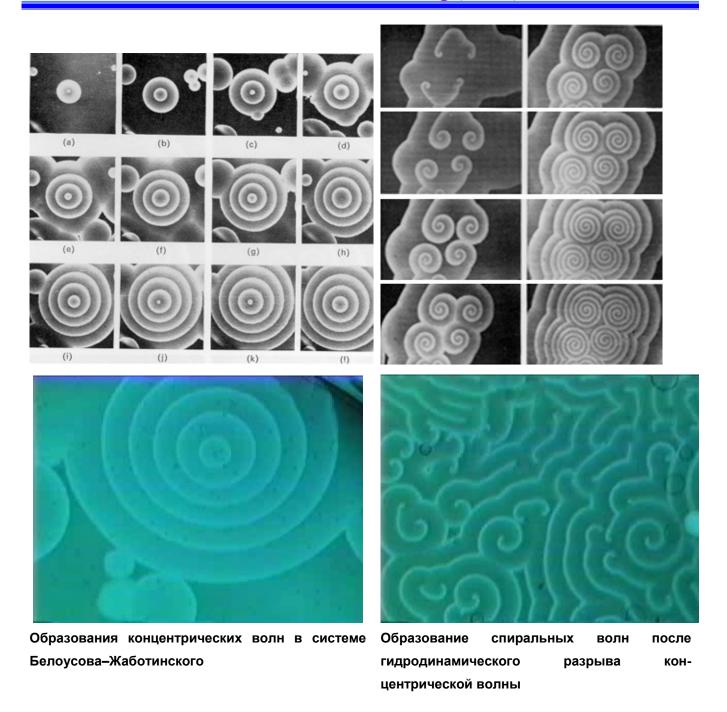
В дальнейшем механизм был расширен и уточнён, экспериментально наблюдаемые динамические режимы, включая хаотические, были теоретически рассчитаны и показано их соответствие эксперименту. Полный список элементарных стадий реакции очень сложен и составляет почти сотню реакций с десятками веществ и интермедиатов. До сих пор подробный механизм неизвестен, особенно константы скоростей реакций.

В 1969 году Жаботинский с коллегами обнаружили, что если реагирующую смесь разместить тонким плоским слоем, в нём возникают волны изменения концентрации, которые видны невооружённым глазом в присутствии индикаторов.

Быстрое и успешное изучение реакции Белоусова—Жаботинского сработало в науке как спусковой крючок: сразу вспомнили, что и раньше были известны процессы подобного рода. Однако ценность реакции Белоусова, по мнению профессора Б.В. Вольтера, кстати, впервые отметившего значимость колебательных реакций и в промышленных химико-технологических процессах, состояла вовсе «не в приоритете, а в простоте и наглядности эксперимента, наконец, в результатах, полученных с помощью этого интересного превращения А.М. Жаботинским, А.Н. Заикиным,







Е.Е. Сельковым и др.». Если же обратиться к прошлому, то первые описания колебаний в концентрационных системах относятся к XIX в.

Реакция Белоусова — Жаботинского стала одной из самых известных в науке химических реакций, её исследованиями занимаются множество учёных и групп различных научных дисциплин и направлений во всём мире: математике, химии, физике, биологии. Обнаружены ее многочисленные аналоги в разных химических системах (см., например, твердофазный аналог — самораспространяющийся высокотемпературный синтез). Опубликованы тысячи статей и книг, защищено

множество кандидатских и докторских диссертаций. Открытие реакции фактически дало толчок к развитию таких разделов современной науки, как синергетика, теория динамических систем и детерминированного хаоса.

Сейчас известно довольно много реакций типа Белоусова — Жаботинского. Собственно под этим названием объединяется целый класс родственных химических систем, близких по механизму, но различающихся используемыми катализаторами (Се³⁺, Mn²⁺ и комплексы Fe²⁺, Ru²⁺), органическими восстановителями (малоновая кислота, броммалоновая кислота, лимонная кислота, яблочная кислота и др.) и окислителями (броматы, иодаты и др.). При определенных условиях эти системы могут демонстрировать очень сложные формы поведения от регулярных периодических до хаотических колебаний и являются важным объектом исследования универсальных закономерностей нелинейных систем. В частности, именно в реакции Белоусова — Жаботинского наблюдался первый экспериментальный странный аттрактор в химических системах и была осуществлена экспериментальная проверка его теоретически предсказанных свойств.

Выяснение механизма реакции Белоусова.

Вернемся к рассмотрению сути гомогенной колебательной реакции. Белоусов использовал лимонную кислоту, а в качестве пары окислитель—восстановитель — производные церия. Ученик и сотрудник Белоусова А.П. Сафронов посоветовал добавить в раствор комплекс железа с фенантронилом. В этой ситуации окраска эффектно изменялась: с лилово-красной — в ярко-синюю. Жаботинским, который занялся подробным изучением механизма реакции, было окончательно показано, что автоколебательная реакция может осуществляться и в том случае, когда лимонная кислота заменена любой другой дикарбоновой кислотой с активной метиленовой группировкой, а каталитическая редокс-пара Ce(IV)/Ce(III) заменена парой Mn(III)/Mn(II) или, как уже использовалось Белоусовым, парой ферроин/ферриин. Наиболее изящно, эстетически зрелищно выглядела колба, если использовали малоновую кислоту, а вместо ионов церия ионы железа Fe²⁺. Тогда раствор в колбе может часами со строгой периодичностью изменять цвет во всем видимом диапазоне от рубиново-красного до небесно-голубого. Брутто-формула реакции выглядит достаточно просто, однако реакция протекает более чем в 20 стадий и соответственно с образованием такого же

количества промежуточных продуктов. Рассмотрим более подробно именно эту реакцию.

Для того чтобы ее осуществить, готовят два раствора – А и Б.

A – раствор ферроина, комплекса железа(II) с о-фенантролином (phen) – $[Fe(phen)_3]^{2+}$:

$$Fe^{2+} + 3phen = [Fe(phen)_3]^{2+}$$
.

Раствор может быть приготовлен заранее.

Б – раствор броммалоновой кислоты (готовится непосредственно перед демонстрацией):

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ = 3Br_2 + 3H_2O$$
,
 $3Br_2 + 10CH_2(COOH)_2 + 38H_2O - 30e =$
 $6BrCH(COOH)_2 + 4HCOOH + 8CO_2\uparrow + 30H_3O^+$.

Образующаяся броммалоновая кислота неустойчива, однако некоторое время ее можно хранить при низкой температуре.

Для непосредственной демонстрации опыта на стеклянную пластинку, закрывающую световое окно, ставят чашку Петри, в которую последовательно вносят с помощью пипеток насыщенный раствор бромата калия, раствор броммалоновой кислоты и раствор ферроина. В течение нескольких минут на красном фоне в чашке появляются голубые участки. Это обусловлено образованием другого комплекса ферриина $[Fe(phen)_3]^{3+}$ при окислительно-восстановительной реакции комплекса ферроина $[Fe(phen)_3]^{2+}$ с бромат-ионами:

$$6[Fe(phen)_3]^{2+} + 6H_3O^+ + BrO_3^- = 6[Fe(phen)_3]^{3+} + 9H_2O^- + Br^-.$$

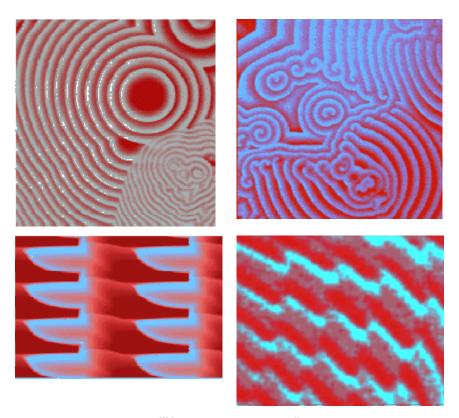
Этот процесс протекает с автоускорением. Затем образующийся комплекс [Fe(phen)₃]³⁺ окисляет броммалоновую кислоту с образованием бромид-ионов:

$$4[Fe(phen)_3]^{3+} + BrCH(COOH)_2 + 7H_2O =$$

= $4[Fe(phen)_3]^{2+} + 2CO_2 + 5H_3O^+ + Br^- + HCOOH$.

Выделяющиеся бромид-ионы являются ингибиторами реакции окисления комплекса железа(II) бромат-ионами. Только когда концентрация [Fe(phen)₃]²⁺ становится достаточно высокой, ингибирующее действие бромид-ионов преодолевается, и снова начинают протекать реакции получения броммалоновой кислоты и окисления комплекса. Процесс повторяется снова, и это отражается в

окраске раствора. От голубых участков в чашке во все стороны расходятся концентрические круговые красно-голубые «волны» окраски.

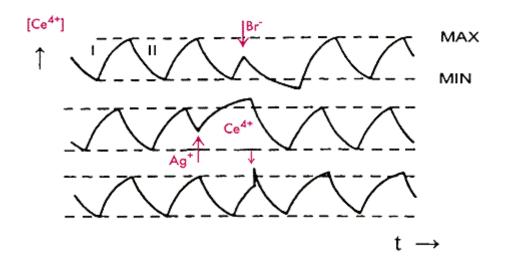


"Химические волны"

Если содержимое чашки перемешать стеклянной палочкой, то раствор на непродолжительное время станет одноцветным, а потом периодический процесс повторится. В конце концов реакция прекращается из-за выделения диоксида углерода.

Можно внести в чашку Петри помимо всех перечисленных реагентов несколько кристалликов гексагидрата нитрата церия(III), тогда диапазон окрасок расширится: появится желтый цвет за счет производных церия(IV) и зеленый из-за наложения голубого и желтого цветов.

Математическое описание этих процессов оказалось достаточно сложным. Оно привело к неожиданным результатам. Выяснилось, что одна из простейших химических схем, описывающих колебания в системе двух последовательных автокаталитических реакций, математически тождественна уравнениям, которые итальянский ученый В. Вольтерра в начале 1930-х гг. использовал для описания экологических процессов. В настоящее время это известная модель Лотки—Вольтерры, которая описывает

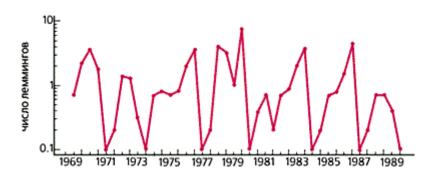


Автоколебания концентрации церия и принудительная смена стадий I и II, вызываемая добавкой Br⁻, Ag⁺ и Ce⁴⁺. В системе имеется некоторая концентрация Ce⁴⁺. На стадии II образуется Br⁻, который после взаимодействия с активными частицами реакции окисления Ce³⁺ исчезает из системы. При достаточно большой концентрации Br⁻ окисление полностью заторможено. Когда концентрация Ce⁴⁺ уменьшается и достигает минимального значения, резко падает концентрация Br⁻. Окисление Ce³⁺ (I стадия) начинается с большой скоростью, и концентрация Ce⁴⁺ возрастает; когда она достигает максимального значения, увеличивается концентрация Br⁻, что тормозит окисление Ce³⁺. После этого цикл повторяется.

периодические изменения численности «жертвы» и «хищника» в экологических системах. С.П. Муштакова, профессор Саратовского государственного университета им. Н.Г.Чернышевского, рассматривает колебательную реакцию как взаимодействие двух систем, одна из которых черпает необходимую ей для развития энергию, вещество или другие компоненты из другой. Такая задача называется задачей о хищниках и жертвах.

Для наглядности представим, что в некоторой ограниченной среде обитают волки и зайцы. В данной экологической системе растет трава, которой питаются зайцы, в свою очередь являющиеся пищей для волков. Как известно, если иметь любую совокупность живых существ, то при благоприятных условиях их популяция будет увеличиваться неограниченно. На самом деле внешние факторы, например недостаток энергии или пищи, такой процесс разрастания ограничивают. Представим, что до определенного момента взаимодействие двух подсистем, т. е. популяций волков и зайцев, было сбалансированным: зайцев (с учетом их естественного пополнения) как раз хватало, чтобы прокормить определенное число волков. Затем в момент,

принимаемый за нуль отсчета времени, из-за какой-то флуктуации число зайцев возросло. Это увеличило количество пищи для волков и, стало быть, их число. Возникла флуктуация численности волков. Причем количество волков и зайцев будет меняться во времени периодически около некоторого среднего (равновесного) значения. Сытые волки начинают усиленно размножаться, давая новое потомство, которое на обильной пище быстро взрослеет и дает новый приплод. Складывается ситуация, когда «зайчатник» уже не в состоянии прокормить всех волков – численность зайцев начинает падать, а волков (до поры) продолжает расти. Наконец экосистема перенаселена волками, а зайцам место чуть ли не в Красной книге. Но, став экологической редкостью, зайцы становятся трудной добычей для волков. Экосистема вступает в следующую фазу: численность зайцев уже упала до минимального уровня, при котором они практически неуловимы для волков. Поголовье последних, пройдя через максимум, начинает сокращаться, и это сокращение продолжается до тех пор, пока не будет достигнут такой его уровень, который в состоянии прокормить зайцы при своей минимальной численности. Теперь, когда численность волков достигла минимума, некому охотиться и за зайцами. Зайцы начинают плодиться, а скудному волчьему поголовью за ними уже не уследить. Численность зайцев в короткий срок достигнет уровня, при котором они будут в состоянии прокормиться травой. Вновь возникает изобилие зайцев.



Изменение численности сибирского и копытного леммингов ("волны жизни")

Какие же выводы можно сделать из сопоставления этого примера и колебательной реакции?

Отметим основные моменты, без которых описанный колебательный процесс был бы невозможен.

Во-первых, кооперативное поведение молекул в растворе невозможно без обратной связи. Смысл последней можно понять на примере взаимодействия зайцев и

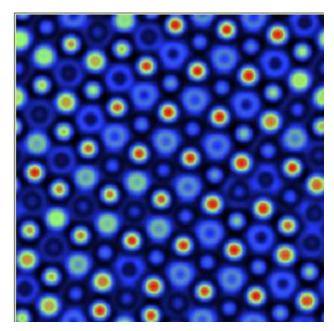
волков: увеличение числа особей хищника ведет к уменьшению популяции жертв, и наоборот. Наличие такой обратной связи обеспечивает устойчивое существование экосистемы. Если описывать колебательные химические реакции в терминах «хищник—жертва», то роль «хищников» выполняют промежуточные продукты, которые замедляют или совсем блокируют отдельные стадии процесса, — ингибиторы. Роль «жертв» выполняют катализаторы, которые ускоряют ход реакции. Хотя, как известно, сами молекулы катализатора (Fe) не расходуются в реакции, но соотношение концентраций ионов $[Fe^{2+}]/[Fe^{3+}]$, как показали исследования, претерпевает сложную эволюцию. Эта упрощенная схема позволяет в общих чертах представить молекулярный механизм обратной связи в растворе.

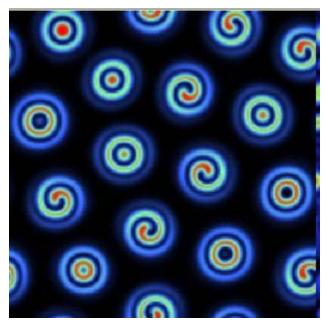
Во-вторых, колебательный процесс невозможен без источника энергии, роль которого в модели Лотки-Вольтерры выполняла трава, которую поедали зайцы. Очевидно, что ни о каких колебаниях и тем более устойчивости цикла «хищник—жертва» не может быть и речи, если в заповеднике забетонировать всю территорию – волки съедят зайцев и потом сами вымрут. В реакции Белоусова-Жаботинского источником энергии служит органическая малоновая кислота. Действительно, при ее полном окислении колебания в реакции затухают, а затем и сама реакция прекращается.

К 1963 г. основной качественный этап изучения реакции Белоусова был завершен. Ученый об этом знал, но включаться в работу он так и не захотел. В 1966 г., в марте, был созван 1-й Всесоюзный симпозиум по колебательным процессам в химии и биохимии. Центральное место занимали доклады Жаботинского и его соавторов — М.Д.Корзухина, В.А.Вавилина. Белоусов от участия в симпозиуме отказался.

Значительно позже, в 1974 г., профессором химии и биологии Аризонского университета (США) А.Т.Уинфри были открыты пространственно-временные структуры в неперемешиваемой БЖ-системе, возникающие и существующие в виде различных дву- и трехмерных пространственных рисунков (например, концентрических колец, спиралей, волновых фронтов и т. п.). С тех пор интерес к таким системам постоянно растет, указывая на перспективность исследований в данном направлении.

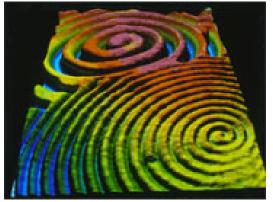
Так, все больший удельный вес приобретают исследования прикладной направленности, например, в области моделирования альтернативных средств обработки информации (в частности, анализ сложных мозаик с градацией яркости объектов). Еще одним новым направлением прикладных исследований является изучение особенностей полимеризации в БЖ-системе или сходных с ней.





Периодические химические процессы

Сложной пространственно-временной организации, проявляемой БЖ-системой в отсутствие перемешивания, со временем нашлись аналогии в природе, в биологических системах (например, изучение фибрилляции сердечной мышцы с точки зрения рассмотрения миокарда как самоорганизующейся биологической системы).



Молекулы окиси углерода образуют спиралевидные структуры на поверхности платинового катализатора

К настоящему времени реакция Белоусова-Жаботинского заняла достойное место в мировой науке. Она фактически стимулировала появление новой ее области -(самоорганизации), синергетики экспериментальные работы инициировали развитие современной теории динамических систем. Хотя в настоящее время многое в таких понятно, реакциях уже однако причины, колебательные вызывающие химические

процессы, остаются до конца невыясненными. Динамическое описание колебательных химических реакций может оказать в этом существенную помощь, в частности косвенным путем установить недостающие константы скоростей реакций.

Фундаментальные изменения в естествознании, породившие так называемую теорию самоорганизации, обусловлены в значительной степени начальным импульсом, приданным ей российскими учеными на рубеже 1950–1960-х гг., когда Белоусов открыл окислительно-восстановительную химическую реакцию. При этом

были обнаружены поразительные аналогии, оказалось, что многие природные явления, начиная от образования галактик до смерчей, циклонов и игры света на отражающих поверхностях, по сути дела, – процессы самоорганизации. Они могут иметь самую различную природу: химическую, механическую, оптическую, электрическую и др.

В настоящее время кинетика колебательных реакций – бурно развивающаяся отрасль знаний, возникшая на стыке химии, биологии, медицины, физики, математики.

Исследования концентрационных колебаний до открытия реакции Белоусовым

Оказалось, что одна из первых публикаций по химическим колебаниям относится к 1828 Γ. ней Т. Фехнер изложил результаты исследования электрохимической реакции. В 1833 г. В.Гершель публикует подобное исследование колебаний каталитической гетерогенной реакции. Наиболее интересна работа М. Розеншельда, относящаяся к 1834 г. Ее автор совершенно случайно заметил, что небольшая колба, содержащая немного фосфора, в темноте испускает довольно интенсивный свет. В самом факте свечения фосфора не было ничего удивительного, но то, что это свечение регулярно повторялось каждую седьмую секунду, было интересно. В публикации Розеншельда приводится детальное исследование мерцаний колбы. Сорок лет спустя эти эксперименты с «мерцающей колбой» продолжил француз М. Жубер (1874). Ему удалось в пробирке наблюдать периодическое образование «светящихся облаков». Еще через двадцать лет также немецкий А. Центнершвер исследовал влияние давления воздуха на периодические вспышки фосфора. В его экспериментах период вспышек начинался с 20 с и уменьшался с понижением давления. В то же время в Англии химики Т. Торп и А. Таттон наблюдали в запаянном стеклянном сосуде периодические вспышки реакции окисления триоксида фосфора.

Особенно яркая страница в истории химических колебаний связана с так называемыми кольцами Лизеганга. В 1896 г. немецкий химик Р. Лизеганг, экспериментируя с фотохимикатами, обнаружил, что если капнуть ляписом на стеклянную пластину, покрытую желатиной, содержащей хромпик, то продукт реакции, выпадая в осадок, располагается на пластинке концентрическими окружностями. Лизеганг увлекся этим явлением и почти полвека занимался его исследованием. Нашлось и практическое его применение. В прикладном искусстве кольца Лизеганга использовали для украшения различных изделий с имитацией яшмы, малахита, агата и

т. п. Сам Лизеганг предложил технологию изготовления искусственного жемчуга. И всетаки открытие Лизеганга, имевшее большой резонанс в научных химических кругах, не было первым. И до него изучали химические волны, а в 1855 г. вышла книга Ф.Рунге, в которой были собраны многочисленные примеры таких экспериментов.

Перечень подобных примеров можно продолжить. Вслед за указанными были открыты колебательные реакции на границе раздела двух фаз. Из них наиболее известны реакции на границе металл—раствор, получившие специфические названия — «железный нерв» и «ртутное сердце». Первая из них — реакция растворения железа (проволоки) в азотной кислоте — получила свое название из-за внешнего сходства с динамикой возбужденного нерва, замеченного В.Ф. Оствальдом. Вторая, вернее один из ее вариантов, — реакция разложения H_2O_2 на поверхности металлической ртути. В реакции происходит периодическое образование и растворение пленки оксида на поверхности ртути. Колебания поверхностного натяжения ртути обусловливают ритмические пульсации капли, напоминающие биение сердца. Но все эти реакции не привлекали особенного внимания химиков, поскольку представления о ходе химической реакции были еще достаточно смутными.

Лишь во второй половине XIX в. возникли термодинамика и химическая кинетика, положившие начало специфическому интересу к колебательным реакциям и методам их анализа. И в то же время именно развитие равновесной термодинамики послужило на первых порах тормозом при изучении подобных процессов. Дело, видимо, было в «инерции предыдущего знания». По словам профессора Шноля, «не мог образованный человек представить себе в беспорядочном тепловом движении огромного числа молекул макроскопическую упорядоченность: все молекулы то в одном, то в другом состоянии! Будто признать существование вечного двигателя. Этого быть не может. И в самом деле не может этого быть. Не может быть вблизи состояния равновесия, а только его и рассматривала термодинамика тех лет. Однако никаких ограничений на сложные, в том числе колебательные, режимы нет для неравновесных химических систем, когда реакции еще не завершились, и концентрации реагентов не достигли равновесного уровня. Но это обстоятельство ускользало от внимания химиков... Потребовалось чрезвычайное интеллектуальное напряжение, чтобы вырваться из "железных оков полного знания" и исследовать поведение систем вдали от равновесия».

Тем не менее уже в 1910 г. итальянец А. Лотка на основе анализа системы дифференциальных уравнений предсказал возможность колебаний в химических

системах. Однако первые математические модели соответствовали только затухающим колебаниям. Лишь через 10 лет Лотка предложил систему с двумя последующими автокаталитическими реакциями, и в этой модели колебания уже могли быть незатухающими.

Однако позиции физиков и химиков здесь разошлись. Одно из наиболее ярких достижений физики и математики XX в. – создание теории колебаний. Большие, общепризнанные заслуги принадлежат здесь советским физикам. В 1928 г. аспирант А.А. Андронов, будущий академик, выступил на съезде физиков с докладом «Предельные циклы Пуанкаре и теория автоколебаний».

В начале 1930-х гг. в Институте химической физики АН СССР были обнаружены колебания свечения «холодных пламенах», аналогичные колебательной люминесценции паров фосфора, которые заинтересовали известного физика Д.А. Франк-Каменецкого, объяснившего эти колебания на основании кинетической модели Лотки. А в 1947 г. в том же институте была представлена к защите диссертация на тему «К теории периодического протекания гомогенных химических реакций», написанная И.Е.Сальниковым под научным руководством Франк-Каменецкого. Эта диссертация содержала обширную информацию о более чем вековой истории изучения химических колебаний и первые результаты по их теоретическому исследованию методами теории нелинейных колебаний, развиваемой школой академика Андронова. Но защита ее тогда не состоялась. По мнению Вольтера, Франк-Каменецкого Сальникова химическим автоколебаниям, «работы И ПО изложенные в диссертации, в книге и в ряде статей, безусловно, были новаторскими науки. Но это новаторство мало для тогдашней химической кто понимал. "Колебательная идеология" (термин Андронова) была чужда неколебательной обыденности химической науки и практики, и этим можно объяснить тот факт, что работы Франк-Каменецкого и Сальникова в 1940-е гг. были приняты в штыки, а когда состоялось вторичное открытие химических колебаний, их никто не вспомнил». Остается загадкой, имел ли представление об этих работах Белоусов. Во всяком случае, в его двух статьях не приводится ссылок на работы его предшественников.

Составил В.Н. Витер.

Использованы материалы:

him.1september.ru, Википедия, журнал Природа, scholarpedia.org, hopf.chem.brandeis.edu, online.redwoods.cc.ca.us, vivovoco.rsl.ru.



16 сентября 2008 г. в Бостоне скончался выдающийся советский и американский биофизик, первоисследователь механизма реакции Белоусова-Жаботинского Анатолий Маркович Жаботинский. Его работы внесли огромный вклад в развитие химии, физики, биологии, экологии и других дисциплин.