

03

© 1991 г.

МЕХАНИЗМЫ ПРОЯВЛЕНИЯ ЭМУЛЬСИОННЫХ МИКРОКРИСТАЛЛОВ КАК ПРОЯВЛЕНИЕ ТЬЮРИНГОВОЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ

В. Д. Русов

Обсуждаются результаты исследования автоволновой модели кинетики, топографии и морфологии проявления эмульсионных микрокристаллов, учитывающей особенности этого процесса — избирательность и автокаталитический характер.

Приводятся экспериментальные результаты, показывающие эволюцию формы проявленных зерен серебра в зависимости от времени физического проявления.

Впечатляющие результаты бурно развивающейся в последние годы такой области науки, как синергетика, и других мощных математических подходов в рамках теории автоволновых процессов в распределенных кинетических системах [1, 2], их удивительная общность и в то же время разнообразие при исследованиях поведения сложных систем различной природы побуждают искать аналогичные закономерности и в теории фотографического процесса. В этом смысле возникает вопрос, который собственно предопределил появление настоящей работы: не являются ли различные формы топографии и морфологии проявления эмульсионных микрокристаллов результатом существования диссипативных структур, спонтанно возникающих в открытых системах с химическим взаимодействием и диффузией вследствие тьюринговой неустойчивости.

Известно, что макроскопические уравнения движения для смеси химических взаимодействующих и диффундирующих компонент в ограниченном объеме химического реактора получаются добавлением к уравнениям диффузии нелинейных локальных источников $f(c)$ (химические реакции)

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = f_i(C_1, \dots, C_N; \alpha_1, \dots, \alpha_N) + D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (1)$$

где C_1, \dots, C_N — концентрации N компонент; $\alpha_1, \dots, \alpha_N$ — внешние параметры (константы скоростей химических реакций, постоянные (неэволюционирующие) концентрации и др.).

При этом коэффициенты диффузии не столь велики, чтобы на характерных временах протекания реакций успевало проходить полное перемешивание в реакционном объеме. Условия на границе должны допускать существование термодинамической ветви, т. е. стационарного пространственного однородного решения системы уравнений (1).

При анализе стационарного однородного решения, соответствующего термодинамическому равновесию такой двухкомпонентной системы (1), на устойчивость Тьюринг показал [3], что при определенных условиях однородное состояние может стать неустойчивым, т. е. при линеаризации системы (1) должны появляться новые коллективные черты поведения — в ответ на сколь угодно малые возмущения она должна переходить в новое неоднородное стационарное состояние. Другими словами, если в системе за порогом этой тьюринговой неустойчивости такое возмущение возникло, то оно будет развиваться без существенного изменения формы, увеличивая лишь амплитуду. В этих условиях можно надеяться обнаружить новое состояние, в котором концентрации реа-

гентов определенным упорядоченным образом распределены в пространстве. Очевидно, что такой переход в реальных системах, подверженных флуктуациям, осуществляется спонтанно, самопроизвольно.

Следует отметить, что возникновение упорядоченности, согласно второму закону термодинамики, может иметь место только в открытой системе. При этом сама реакционно-диффузионная система, в которой переход сопровождается нарушением пространственной однородности термодинамической ветви, должна быть как минимум двухкомпонентной [4]. Такие системы являются простейшими (базовыми в смысле [2]) моделями для выявления диссипативных структур, т. е. пространственной самоорганизации. Тут существенным является то, что анализ систем с большим числом переменных, т. е. более сложных, чем базовые, за некоторым исключением [2], не выявляет качественно новых свойств диссипативных структур.

В связи с вышесказанным, попытаемся сформулировать базовую математическую модель кинетики проявления эмульсионных микрокристаллов, учитывающую важнейшую особенность этого процесса — автокаталитический характер. При этом другая важная характеристика — избирательность проявления, т. е. распределение центров проявления генетически предопределена распределением центров скрытого изображения [5], в то время как форма проявленных зерен серебра по нашему предположению обусловлена предварительной диссипативной структурой, индуцируемой системой реакций с диффузией, проявляющей тьюринговую неустойчивость. Под предварительной структурой следует понимать пространственное распределение некоторого химического вещества (ионов Ag^+), проявляющееся затем визуально в виде проявленных зерен серебра соответствующей формы. Иными словами, предварительная структура в морфогенетическом поле (центры скрытого изображения) зарождается спонтанно и задается распределением концентрации реагентов в химической диссипативной структуре [3, 6, 7].

Итак, рассмотрим двумерную реакционно-диффузионную систему, в которой два компонента связаны следующим взаимодействием (в процессе проявления на поверхности микрокристалла $AgHall$). Обозначим концентрацию первого компонента — ионов Ag^+ через a . Предполагаем, что a автокаталитически активирует собственный синтез и синтез второго h , который в свою очередь ингибирует синтез первого. В качестве ингибитора в нашей модели выступают ионы Bg^- . Пусть a и h зависят от координат x и y и времени t . Причем ингибитор h обладает большей диффузионной подвижностью, чем активатор a (объяснение этому допущению будет дано ниже).

Рассмотрим скорость изменения a $\partial a/\partial t$. Это изменение происходит по следующим причинам: 1) подвод в реакционный объем междузельных ионов серебра Ag^+ с постоянной скоростью ρ ; 2) выход части Ag^+ за счет восстановления проявляющим веществом μa ; 3) диффузия $D_a (\partial^2 a/\partial x^2 + \partial^2 a/\partial y^2)$. Кроме того, известно, что имеет место автокаталитический процесс. В зависимости от вида процессов автокаталитический синтез активатора может быть описан следующими скоростями образования: $k_1 a$ или $k_2 a^2$ и т. д. Наконец, промоделируем эффект ингибирования синтеза активатора. Наиболее прямой путь, которым ингибитор может замедлить действие активатора, состоит в понижении концентрации активатора a . Скорость ингибирования можно задать в виде ah . Другая возможность заключается в уменьшении скорости автокатализа. В последнем случае это приводит к выражению вида ka^2/h .

Для интерпретации обсуждаемой в настоящей работе задачи можно использовать кинетическую систему, обладающую перечисленными выше свойствами, которую впервые предложили Гирер и Мейнхардт [8-10] в области биологической теории морфогенеза

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \rho + k \frac{a^2}{h} - \mu a + D_a \left(\frac{\partial^2 a}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 a}{\partial y^2} \right),$$

$$\frac{\partial h}{\partial t} = C a^2 - \nu h + D_h \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \right), \quad (2)$$

где член vh описывает вывод части h из-за процессов перехвата, например рекомбинации и т. п.

Очевидно, что существует некоторый произвол в выводе основных уравнений, поэтому окончательный выбор можно сделать лишь на основе детального анализа экспериментальных данных и обширного литературного материала [5, 11].

Из линейного анализа на устойчивость уравнений (2), подробно рассмотренного в [1, 12], получено условие существования мягкой неустойчивости моды (т. е. условия отсутствия колебаний) для случая произвольно меняющегося ρ (контрольный параметр) и фиксированных значений остальных параметров. При этом значения ρ_{\max} и критических параметров k_c и ρ_c равны

$$\begin{aligned} \rho_{\max} &= \frac{\mu - 1}{\mu + 1}, \\ k_c &= \sqrt[4]{\frac{\mu}{D}}, \\ \rho_c &= \left\{ \frac{2\sqrt{\mu D}}{2 + \sqrt{\mu D} + \frac{1}{\sqrt{\mu D}}} \right\} - 1. \end{aligned} \quad (3)$$

Для возникновения неустойчивости типа мягкой моды необходимо, чтобы $\rho_c > \rho_{\max}$ [1, 10]. Отсюда следует, что

$$D > 2\mu + 1 + 2\sqrt{\mu + 1}, \quad D = \frac{D_h}{D_a}. \quad (4)$$

Из (4) получаем, что коэффициент диффузии ингибитора больше, чем коэффициент диффузии активатора. Другими словами, чтобы возникла неосциллирующая структура, требуется наличие «дальнодействующего ингибирования» и «короткодействующей активации» [1, 4], на реальность которых в процессе фотографического проявления указывал В. К. Чибисов [5].

Теперь, когда мы определили для нашей базовой модели с контрольным параметром ρ порог самоорганизации, мы подошли к самому важному моменту для понимания излагаемого подхода. С одной стороны, очевидно, что многообразие химических механизмов не исчерпывается базовой моделью, так как реальные химические взаимодействия при проявлении много сложнее. Тем не менее существенные медленные движения (мягкие моды) в окрестности порога самоорганизации оказываются нечувствительными к этой сложности, т. е. детали молекулярных механизмов не проявляются в критической динамике. Это означает, что если в многокомпонентной реальной модели удастся выделить два «главных», определяющих компонента и форму базовой модели, то вблизи порога самоорганизации, даже не зная химизма протекающих процессов, можно предсказать ее поведение [1].

Базовая модель (2) исследовалась численными методами Гирером и Мейнхардтом [8, 13], а также Хакеном [1, 12] с использованием им же разработанными мощными методами исследования динамики гармонических мод — концепции параметра порядка и управляющего принципа (обобщенные уравнения Гинзбурга—Ландау). Опуская математические выкладки, которые даны в [1], приведем и проанализируем очень важные для целей настоящей работы результаты исследований в [1, 11, 13].

Рис. 1 иллюстрирует результаты аналитического исследования Хакена базовой модели (2) вблизи точки неустойчивости с различными условиями на границе двумерного слоя, размеры которого равны L_1 и L_2 . При периодических граничных условиях вид получающейся гексагональной пространственной структуры активатора (для трех последовательных моментов времени) предопределяют форму зерен серебра, которые образуются при взаимодействии проявляющего вещества в тех ячейках, где обязательным условием является наличие центров скрытого изображения. Иными словами, может фиксироваться только та часть предварительной структуры, которая располагается непосредственно

в окрестности центров скрытого изображения. Размеры окрестности или (что то же самое) характерные размеры периодической структуры, хотя и сложным образом зависят от параметров и геометрии системы (при данных граничных условиях), можно оценить на основании выражения (3) для критического значения волнового вектора и соотношения $k_c^2 = k_x^2 + k_y^2$

$$\left(\frac{\mu}{D}\right)^{1/2} = 4\pi \left(\frac{n^2}{L_1^2} + \frac{m^2}{L_2^2}\right) \text{ при } \frac{n}{L_1} \approx \frac{m}{L_2}. \quad (5)$$

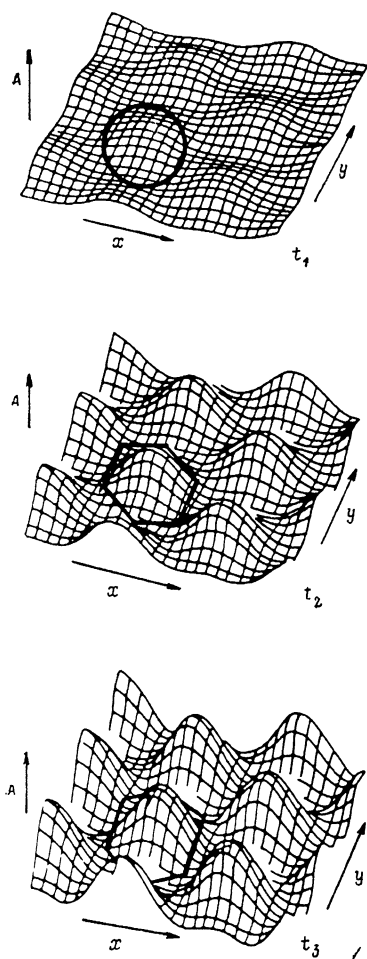


Рис. 1. Возникновение гексагональной пространственной структуры концентрации активатора для трех последовательных моментов времени $t_1 < t_2 < t_3$.

Выделенные области показывают возможную эволюцию проекционной формы проявленного зерна серебра [1, 11].

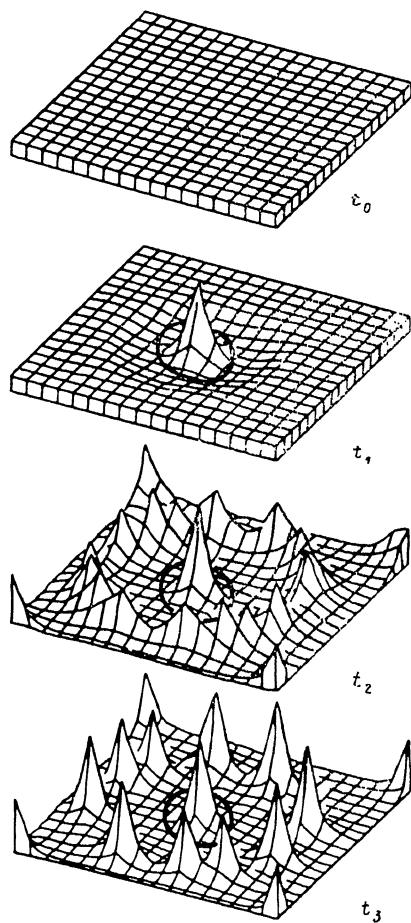


Рис. 2. Результаты исследований модели (3).

Концентрация активатора как функция двух пространственных координат для различных моментов времени $t_0 < t_1 < t_2 < t_3$ (решение получено на ЭВМ в [1, 11]).

Из этого выражения видно, что в эксперименте размеры микросталлов (соизмеримые с характерными размерами реакционнодиффузионной системы $L_1 \times L_2$) могут использоваться как управляющие параметры для проведения тестовых исследований.

С другой стороны, эволюция проекционной формы зерна, приведенная на рис. 1, убедительно указывает на тип проявления, который обычно называется физическим проявлением через раствор. Причем форма может быть не только сферической или гексагональной, но и самой разнообразной: например, для беспотоковых граничных условий — кубической.

Поразительные результаты были получены в [13] при численном моделировании базовой модели на ЭВМ (рис. 2). Очевидно, что в процессе проявления могут образовываться усики в виде серебряных нитей, причем «кратер» в основании концентрационного «усика» ионов серебра будет соответствовать «кратеру» в основании серебряной нити на поверхности микрокристалла. Кроме такого важного с экспериментальной точки зрения факта существования «кратера» ясно ощущается ингибирующий эффект по отношению к процессу растворения микрокристалла на большое расстояние от центрального «усика» ионов серебра, т. е. от «очага» восстановления. В целом картина проявления будет выглядеть чисто «химической».

Демонстрацией описательной силы модели активатор-ингибитор является следующее свойство, наглядно объясняющее такой фотографический факт, как инфекционное проявление. Из фазового портрета нашей системы в модификации Мейнхардта [8-10] следует, что при больших (а не малых) возмущениях происходят и большие изменения в значениях концентраций компонент, прежде чем они вернуться к своим стационарным значениям. При этом существует определенное пороговое возмущение, которое необходимо, чтобы механизм проявлял такое поведение. Именно сочетание порогового поведения реакции с диффузией порождает распространяющиеся уединенные концентрационные волны. Авторы [14] показали, что такие волны, возбуждаемые в системах реакций с диффузией, существуют и движутся намного быстрее, чем это возможно при простых диффузионных процессах, так что они являются высокоэффективными потенциальными носителями информации в форме конечных изменений концентрации на малых расстояниях.

Таким образом, в случае инфекционного проявления мы, по-видимому, имеем дело с механизмом бегущей волны, причем оценки работы [15] указывают на то, что такой механизм передачи химических сообщений эффективен на расстоянии порядка сантиметров за время порядка минут, в то время как чисто диффузионный процесс на аналогичное действие потребовал бы времени порядка многих часов или даже дней.

Ниже кратко изложим основные результаты, полученные на основе базовой математической модели кинетики, топографии и морфологии проявления эмульсионных микрокристаллов, учитывающей важнейшие особенности этого процесса — избирательность и ее автокаталитический характер.

1. Показано обязательное существование промежуточного этапа между ионами серебра в микрокристалле и его атомами в проявленном изображении. Этим этапом и являются, по всей вероятности, ионы серебра в растворе [5], причем пространственное распределение концентрации определяется поведением системы реакций с диффузией [4].

2. Дано объяснение возможной эволюции формы проявленных зерен серебра и условий, от которых она зависит, причем при всем многообразии диссипативных структур условное разделение процессов проявления на химическое и физическое является, несомненно, грубой классификацией, что отражают и многочисленные экспериментальные данные [5, 8-10]. С этой точки зрения, интересно замечание Хакена относительно того, что учет влияния подстраивающихся мод приводил бы в конце концов к небольшому заострению отдельных пиков (рис. 1). Последнее в традиционном понимании подтверждает тот факт, что форма проявленного серебра не является надежным критерием механизма.

3. С точки зрения теории термодинамической устойчивости [16] химическое и физическое проявления протекают в определенном смысле по единому механизму, причем различие в форме проявленного серебра заключается не в месте возникновения пересыщения по серебру [4]. По механизму тьюринговой неустойчивости оно происходит одинаково — в проявляющем растворе, а различие состоит в форме возникающих пространственных диссипативных структур.

4. В рамках данной модели получило объяснение явление инфекционного проявления, которое является результатом срабатывания «триггерного механизма» возникновения бегущей волны.

5. Показано, что на начальной стадии проявления всегда должны образовываться компактные и сферические микроскопические зерна серебра. Это следует из самого механизма образования пересыщения по серебру в реакционно-диффузионной системе.

Приведем предварительные результаты, полученные нами при изучении эволюции формы проявленных зерен серебра при физическом проявлении (фенидоновый проявитель по Павелецу [17]) микрокристаллов нормальной (лабораторной) бромидосеребряной эмульсии. Подготовка препаратов для электронной микроскопии проводилась, как указано в [18]. Просмотр препаратов осуществлялся на электронном микроскопе «Хитахи Н-500» при ускоряющем напряжении 100 кВ.

На рис. 3 (особенно при сопоставлении с рис. 1) наблюдается эволюционный переход от точечно-сферической к гексагональной форме проявленных зерен серебра для трех последовательных времен проявления, что подтверждает

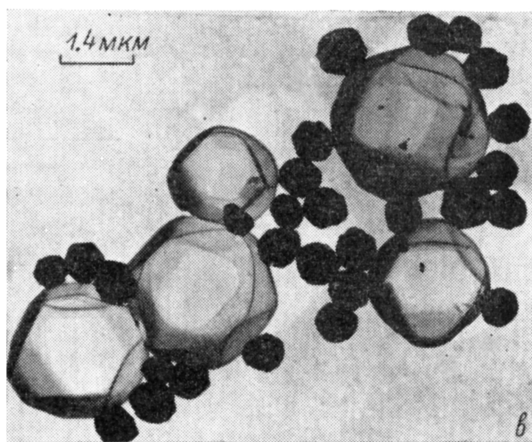
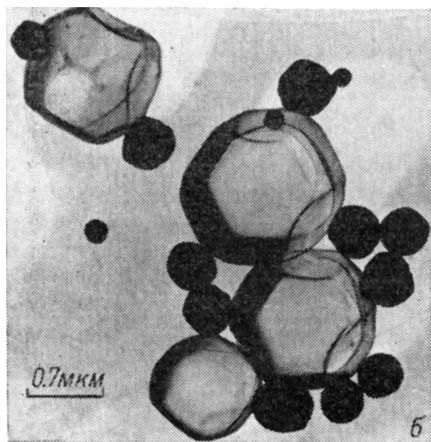
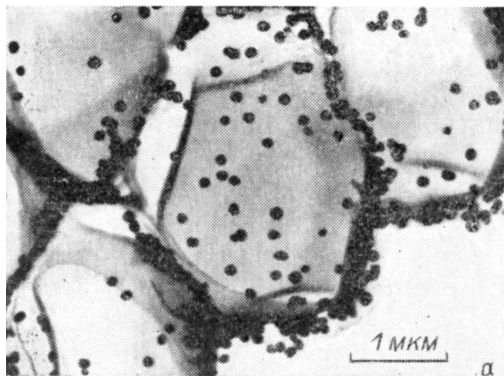


Рис. 3. Электронные микрофотографии эмульсионных микрокристаллов для трех времен проявления.

а — 15, б — 60, в — 90 с.

в определенной мере жизнеспособность предлагаемого синергетического подхода для объяснения разнообразных проблем фотографического проявления и создания единой концепции восстановления галогенида серебра эмульсионных микрокристаллов.

Следует особо подчеркнуть, что в случае правомерности такого подхода математическое моделирование пространственных структур, возникающих в реальных моделях большого числа пространственных измерений и многокомпонентных систем, представляет собой захватывающее поле исследований. Причем наиболее важным аспектом этих исследований были бы подлинно кооперативные попытки физиков, математиков и химиков, в которых модельные системы основывались бы на экспериментально обоснованной кинетике реакций и предсказанных или наблюдаемых пространственных структурах. Таким образом, теория систем реакций с диффузией может служить по крайней мере отправной точкой для обоснованных предварительных реалистических объяснений единого механизма проявления.

Список литературы

- [1] Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1980. 404 с.
- [2] Васильев В. А., Романовский Ю. М., Язюно В. Г. // УФН. 1979. Т. 128. № 4. С. 625—666.
- [3] Turing A. // Phil. Trans. Roy. Soc. London, 1952. Ser. B. Vol. 237. P. 37—72.
- [4] Белинцев Ю. Н. // УФН. 1983. Т. 141. № 1. С. 55—101.
- [5] Чибисов В. К. Природа фотографической чувствительности. М.: Наука, 1980. 321 с.
- [6] Wolpert L. // J. Theor. Biol. 1969. Vol. 25. P. 1—47.
- [7] Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979. 424 с.
- [8] Gierer A., Meinhardt H. // Kybernetik. 1972. Bd 12. S. 30—41.
- [9] Meinhardt H., Gierer A. // J. Cell Sci. 1974. Vol. 5. P. 321—332.
- [10] Meinhardt H. // J. Cell Sci. 1977. Vol. 23. P. 117—139.
- [11] Джеймс Т. Х. Теория фотографического процесса. Л.: Химия, 1980. 671 с.
- [12] Термодинамика и кинетика биологических процессов / Под ред. А. И. Зотина. М.: Наука, 1980. 243 с.
- [13] Gierer A., Meinhardt H. // Lectures on Mathematics in the Life Sciences. 1974. Vol. 7. P. 163—189.
- [14] Britton N. F., Murray J. B. // J. Theor. Biol. 1979. Vol. 77. P. 317—332.
- [15] Марри Дж. Нелинейные дифференциальные уравнения в биологии. М.: Мир, 1983. 400 с.
- [16] Пригожин И. // УФН. 1980. Т. 131. № 2. С. 185—207.
- [17] Raweletz N. Preparationsmethoden für die electronenmikroskopische autoradiographic. München: Siemens-Mitteilung, 1967. 243 s.
- [18] Русов В. Д. Автореф. канд. дис. М., 1983. 21 с.

Одесский государственный университет
им. И. И. Мечникова

Поступило в Редакцию
27 декабря 1988 г.
В окончательной редакции
10 июля 1989 г.