



## ХИМИЧЕСКИ СПИРАЛИ

Веселин ТОНЧЕВ, Богдан РАНГЕЛОВ  
Институт по физикохимия „Акад. Р. Каишев“ — БАН

---

**Резюме.** Статията е посветена на образуването на спирални структури в различни физико-химични системи на мезоскопски мащаб. Посочени са и формални аналогии в морфогенеза в живи и неживи системи. В този контекст са представени резултати от модифициран модел на Дифузионно — Контролирана Агрегация (ДКА) с два типа частици и са получени спирални и фрактални структури с промяна в правилата на модела.

*Keywords:* spirals, fractals, diffusion-limited aggregation, morphogenesis

---

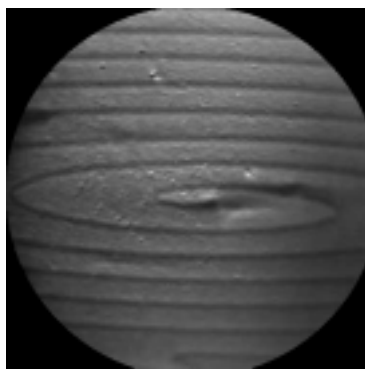
### Встъпление

Тази година се навършват 100 години от публикуването на статията на американския математик, физикохимик и статистик Алфред Лотка „Принос към теорията на периодичните реакции“ [1]. Макар и първа по рода си, тя трудно може да се смята за поставяща началото на цяла една нова научна област — трябва да минат години преди научната общност да я осмисли в един съвсем различен контекст, за който ще стане дума сега.

Преди време публикувахме тук [2] една статия върху дифузионно-контролираната агрегация (ДКА) и свързани с нея понятия и явления, включително получаваните като резултат фрактални агрегати. Там не стана дума за другите архетипни структури — спиралите, а те са наблюдавани на най-различни мащаби, от галактически до атомни. В тази статия ще се спрем само на спирали, получавани на мезоскопски мащаби (10 — 100 микрона) в резултат на различни физикохимични процеси.

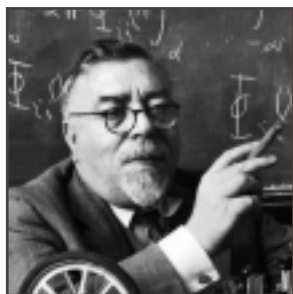


Спирална галактика M101



Спирала на растеж върху повърхността на силициев монокристал, Si(111), обхват на изображението (Отражателна Електронна Микроскопия) — 5  $\mu\text{m}$ , от Б. Рангелов и Жан Жак Метоя

Този път няма да дадем крайната рецепта как могат да се построят спирали с прости програмни средства, но все пак ще предложим кратки напътствия, свързани с един модел за сърдечната дейност. Формулиран е от Норберт Винер и Артуро Розенблют, публикуван [3] е през 1946 г. и е актуален сред кардиолозите и до днес.

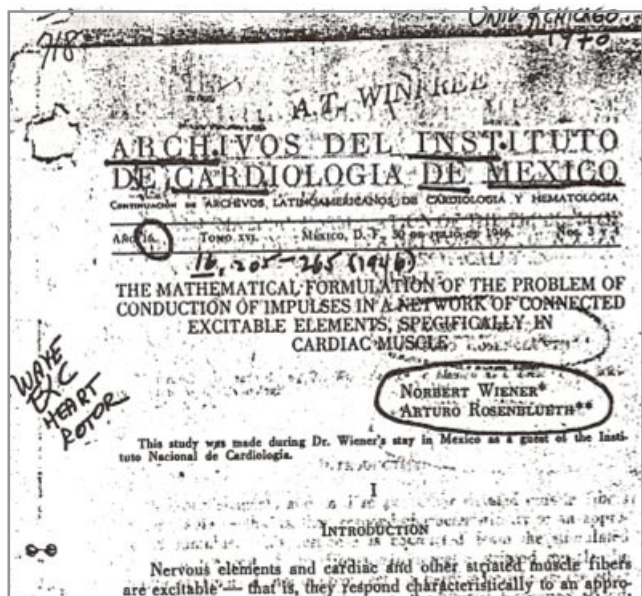


Норберт Винер



Артуро Розенблют

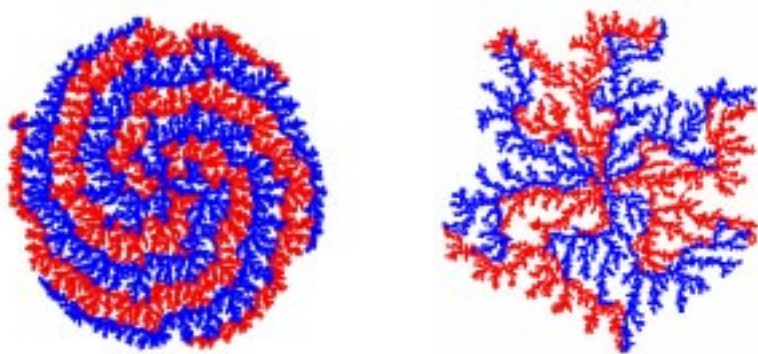
Авторите на модела имат ясното разбиране, че макар да са формулирали модел за възбуждането на мускулните влакна на сърцето, той е приложим и за провеждането на нервните импулси (вж. по-долу).



Част от първата страница на статията на Винер и Розенблут, лично копие на Арт Уинфри

В модела на Винер-Розенблут *възбудимата среда* има три състояния — невъзбудено, възбудено и *рефрактерно*. Източникът на периодически възбуждения е наречен *пейсмейкър*. Всеки елемент от средата провежда импулси, като от невъзбудено състояние може да премине във възбудено, но не може да провежда, когато от възбудено състояние премине в *рефрактерно*, където остава определено време. В една аналогия с пожара в прери-ята, тревата не може да гори след като е изгоряла вече и преди да е пораснала и изсъхнала отново. Ето такъв компютърен модел може да опита да построи всеки като си поиграе с начините за възбуждане на елементите от средата — от кои съседи и как, а също и с (отношението на) различните времена — на престой във възбудено състояние и на рефрактерност. След като понатрупа опит, читателят ще разбере, че този модел може да бъде напасван с подходящо прекрояване към най-различни ситуации — от горските пожари до разпространението на инфекции, идеи и (изборни) нагласи. В частност, по-лесно ще разбере защо истински опасните инфекции/идеи са тези, които се разпространяват бавно, „заразявайки“ повече еле-

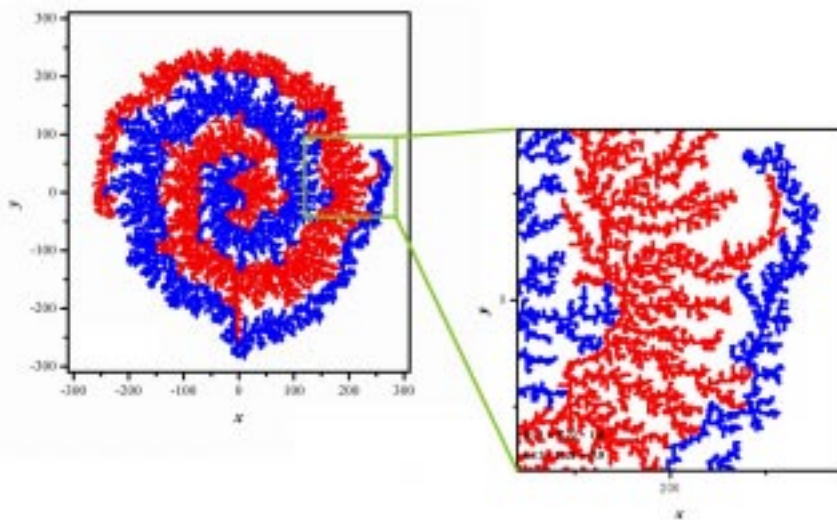
менти от възбудимата среда. Така или иначе, ние не сме конструирали подобни кодове и затова можем само да гадаем какви ще са резултатите. За сметка на това продължихме с изследванията си върху модификации на модела на ДКА, този път с два вида частици и наскоро успяхме да получим спирали и фрактали, променяйки само правилата за генериране на частиците (фигурите по-долу).



Агрегати, получени от авторите в резултат на компютърни симулации с модифициран модел на ДКА от два вида частици, отлагащи се само върху „свои“ (частици), в случая отношението на сините към червените е 1:1.

Подробно ще опишем модела и резултатите от него другаде, тук да отбележим главното. Преди всичко в нашия модел са включени два вида различни по свойствата си частици. Модификациите са насочени в две посоки. Едната е към промяна в 'локалните правила' на растеж, а именно вероятността за присъединяване на частица към агрегата е функция от локалната конфигурация на агрегата. Краен вариант на тази зависимост е, когато присъединяването към агрегата става само към частица от същия вид — червено към червено, синьо към синьо, както е горе на фигурите. В обществената аналогия това би означавало тотално разслоение на обществото по някакъв признак. В този случай в началото на растежа зародишът трябва да включва частици и от двата вида (равен шанс), иначе агрегатът би израснал само от едната (тоталитарна диктатура, раково образуване). Другата промяна е насочена към избягване на прехода от фрактална към линейно растяща морфология, описан в споменатата вече статия [2]. Не бяхме осъзнали докрай причините за този преход. Всъщност става дума за вторична, алгоритмична нестабилност, причина за която е генерирането на частиците от окръжност с център в центъра на координатната система и радиус равен на сумата от разстоянието до този център на най-отдалечената от него частица в агрегата плюс една константа. Когато по периферията

на растящия агрегат възникне малка неравномерност, издадена навън, тя отдалечава окръжността на генериране от всички не толкова напреднали частици и повишава само своите шансове да нараства. Така се развива нестабилност от типа „колкото повече, толкова повече“, т.е. автокаталитична примка или положителна обратна връзка. За да я избегнат, много „моделиери“ поставят центъра на генериращата окръжност в центъра на масите на агрегата. Ние тръгнахме по друг път генерирайки частиците от един профил, който грубо възпроизвежда геометрията на растящия агрегат, както е и в действителност — дифузионното поле се напасва към геометрията на растящите повърхности, дори бързорастящите такива. Това бързо изменение в концентрацията може да бъде наблюдавано с помощта на *интерференчен микроскоп*, както сме показали и в подготвен за печат ръкопис.



Спиралните ръкави имат фрактална структура

Така, съчетавайки двата типа модификации, успяхме да получим двете архетипни структури, фрактални и спирални, само променяйки параметрите на модела. Очакваме това първо наблюдение да има резонанс в областта като цяло и тук ще се опитаем да маркираме най-интересните резултати, като отредим място и на българските приноси. Ще започнем разбира се с

### Реакцията на Белоусов — Жаботински (БЖ)

В началото на 50-те години на XX в. Борис Белоусов, военен химик, изследва влиянието на различни отровни газове и радиация върху живи организми и забелязва, че смес от калиев бромат, лимонена киселина и цериеви йони показва периодични промени в цвета на разтвора.



Борис Белоусов  
(1893 — 1970)



Анатол Жаботински  
(1938 — 2008)

Опитите му да публикува изследванията си срещат съпротивата на редактори и рецензенти, които настояват, че са в противоречие с Втория принцип на Термодинамиката. Този пример не е изключение. Още в началото на века Алфред Лотка публикувал [1] своя теоретичен модел на осцилираща химическа реакция и срещнал същото неразбиране и отхвърляне. Дори една по-късна работа на Вито Волтера [4] вече върху популационната динамика на два или повече вида, не води до някакъв засилен интерес към моделите на поведение, различно от асимптотичното.

Филип Бол [5] описва необичайността на тези различни явления със следния пример: „Представете си, че сте сложили сметана в кафето си и малко след като сте разбъркали до получаването на еднородна смес, сметаната се отделя от кафето сама. И това не става само веднъж, което само по себе си би било странно, а много пъти!“

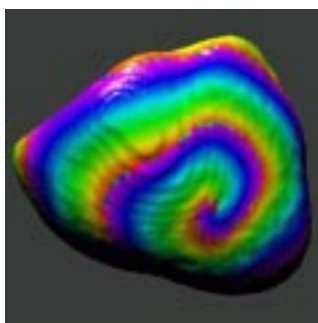
След няколко опита за публикуване Белоусов се отказва и публикува съобщение в сборник материали от конференция по радиационна медицина, а после пуска рецептата сред приятели под формата на самиздат. Така тя достига до Анатол Жаботински, по това време млад аспирант, и той се захваща да повтори експериментите, насърчен от ръководителя си Симон Шнол. През 1970 г. Жаботински дори успява да публикува статия в Nature [6]. Същата година Белоусов умира и така, макар да са работили на няколко километра един от друг, те с Жаботински никога не се срещат лично. Общественото признание идва 10 години по-късно, когато на Белоусов (посмъртно) и Жаботински и на присъединилите се междувременно Заикин, Крински и Иваницки е присъдена Ленинска награда.1) И колкото и изкуствена и дори сюрреалистична да ни изглежда днес цялата система на признания и поощрения в изчезнала страна като СССР, все пак е ясно, че и там беше далеч по-добре да те награждават, отколкото да те наказват.

Сравнително обективно мерило за научното признание е броят статии, цитиращи дадено изследване. В случая с БЖ-реакцията е много труд-

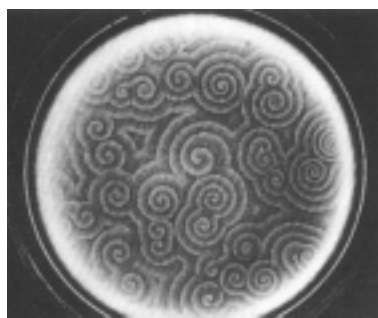
но това да се проследи, защото няма една статия, докладваща за първи път. Споменатата статия на Заикин и Жаботински е цитирана към 922 пъти според Web of Science. Според „Google Наука“ 'Belousov-Zhabotinsky reaction' се среща в 5710 източника. Вероятното влияние е много по-голямо — например „Google Books“ намери около 1,690,000 попадения с горния низ и така направи невъзможен анализа на попаденията.

Факт е, че върху механизмите и моделите на БЖ-реакцията и нейните модификации и върху различните структури, образувани като следствие, са публикувани хиляди изследвания, включително и в *Nature*, *Science* и *Physical Review Letters*.

Защо е този интерес? Най-простият отговор, че сложното поведение е било винаги достойно предизвикателство за научната общност, е и най-подвеждащият. В този конкретен случай могат да бъдат проследени ясни аналогии с поведението на живи системи. Тук ще дадем само два примера. Първият е наблюдението на спирални вълни в различни органи, а вторият — образуването на спирали в колонии от микроорганизми като отговор на външни въздействия.



Модел на сърдечна дейност, С. Панфилов, Университет на Утрехт



Колония на Диктиостелиум Дискоидеум, реагираща на неблагоприятна околна среда, образувайки спирална структура

Все пак, да не бързае с ентузиазма. Аналогиите може и да са подвеждащи, както се вижда от следния виц, разказан през 2008 г. в лекция от програмата на голяма конференция в Тринити Колидж (насред католическия Дъблин!) от един от многоуважаваните лектори, известния английски физик Питър Уейтман от Университета в Ливърпул:

*В асансьор се возят католическо падре и изследовател на реакцията на Белоусов-Жаботински с чаша, която периодично сменя цвета си. Падрето изумен възкликва:*

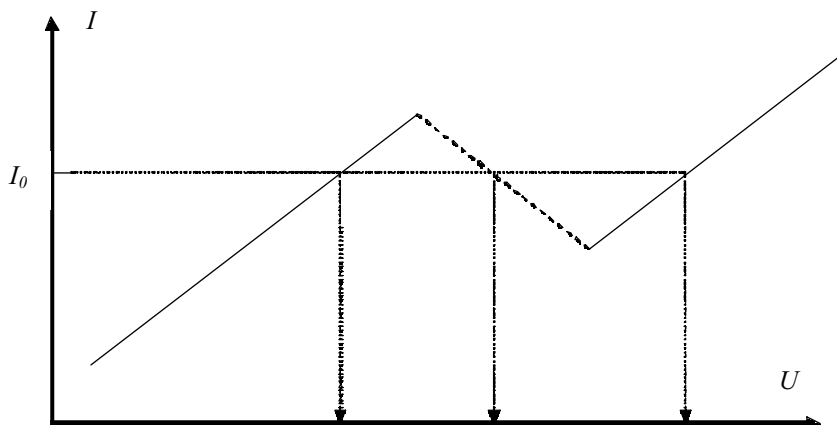
*— Значи това е животът!*

— Не, падре, това е като тебе — има метаболизъм (хомеостаза), но не се размножава.

Преди да се обърнем към българския принос, както винаги недооценен, да разгледаме един пример от електрониката — така наречения

### Диод на Гън

На фигурата по-долу е показана схематично динамичната волт-амперна характеристика на този електронен елемент. Забелязват се три участъка. В двата крайни с повишаване на подаденото напрежение се повишава и стойността на тока на изхода, като константата на пропорционалност е съпротивлението (закон на Ом). В средния участък, обаче се наблюдава нещо нетипично — с повишаване на напрежението токът пада! Т.е. съпротивлението е привидно отрицателно. Така съществуват интервал от стойности на тока, на които съответстват по три стойности на напрежението.



Именно в тази област се наблюдават осцилации на тока, като, съвсем интуитивно, е ясно, че амплитудата им е от порядъка на разликата между началната и крайна стойност на тока в областта на нестабилност. Смята се, че в кристала възникват подвижни области от заряди (домейни), движещи се и разпадащи се на катода с определена честота. Подобен участък във волт-амперната характеристика е наблюдаван и при

### Електрохимично съотлагане на сплави от сребро и антимон

През 80-те години на XX в., двама приложни Иван Кръстев и Мария Николова, търсят начин за получаване на блестящи покрития от сребро с добавяне на легиращи съставки. Обещаващ в това отношение е антимонно-

вият йон, който се отлага заедно със сребърния и така прави покритието гладко, бляскаво и значително по-устойчиво на износване. Когато покачат съдържанието на антимон в разтвора, ефектът се разваля и покритията стават тъмни и неравномерни. За тяхна чест, Кръстев и Николова не се отказват и внимателно разглеждат полученото. Така откриват [7], че върху бялото са се появили черни спирали с характеристични размери 10-100 микрона или с други думи казано — на мезо-мащаб. Следователно, значително по-големи от микроскопичните, получаващи се в резултат от наличието на винтови дислокации върху повърхността на растящия кристал и обект на значителен интерес от Бъртон, Кабрера и Франк [8] насам.

По-късните детайлни изследвания показват, че волт-амперната характеристика (поляризационна крива) на тази система също има участък с отрицателно (привидно) съпротивление и там се случват всички интересни от гледна точка на структурообразуването събития: (а) осцилация в цвета на целия катод (кохерентност на макро-мащаб); (б) последователност от бели и черни полоси (тип зебра) се движи по повърхността на електрода (характеристичният мащаб е намалял); (в) образуване на 'мишени' и спирали на мезо-мащаб — стъпката на спиралата или разстоянието между последователните концентрични кръгове на 'мишената' е от порядъка на десетки до стотици микрони.

Изследванията в електрохимични условия по принцип са особено благодатни предвид практически пълния контрол, който изследователят има върху входа и изхода на експеримента. Това, в съчетание с мотивирани експериментатори, е в основата на значителен ръст на изследванията в тази област, като един от най-важните резултати е доказването на универсалния характер на явлението, а не само при сплави сребро-антимон [9].



Електрохимично отложена сплав на кобалт и индий, любезно предоставена от Цветина Доброволска, ИФХ — БАН

Отивайки към края на статията си да се спрем на

### Още (малко) спирали

Пак в търсене на нещо друго, биват открити [10] спирални структури на мезо-машаб върху стъклена повърхност, върху която е бил отложен аморфен въглероден филм. Всъщност, отлагането на аморфни въглеродни филми е техника за създаване на реплики, добре позната на всички, имали досег с електронната микроскопия, и следователно възпроизвеждането на този тип спирали е леснодостъпно за широк кръг изследователи и заинтересувани. Така, всъщност, насърчаваме читателите не само към компютърни, но и към реални експерименти.

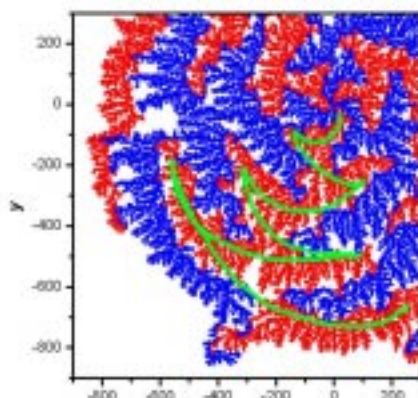
И тъй като спирални пукнатини са открити и в самия въглероден филм, когато той бъде отлепен от стъклената повърхност с помощта на тиксо, да споменем и още две изследвания, при които са наблюдавани различни пукнатини на мезо-машаб в тънки филми.

При катодно наводородяване на бляскави никелови покрития, отложени електрохимично, и по-точно при последващата релаксация на напреженията в тези филми, са наблюдавани спирални пукнатини от Монеv, Рашков и Каишев [11].

Подобни са и спиралните пукнатини в зол-гелни филми, получени от Сендова и Уилис [12]. Освен спирални пукнатини те наблюдават и други характерни структури, които нашият модел е възпроизвел (виж по-долу), което само по себе си е странно — докато в експеримента „заподозрени“ за случващото се са далекодействащи взаимодействия с еластична природа, то в модела ни има само дифузия и присъединяване.



Пукнатини тип 'палмово листо' в зол-гелни филми, предоставена любезно от Мариана Сендова, New College of Florida



Структура тип 'палмово листо', получена от модифициран модел на ДКА с две частици, авторите

Накрая да обобщим. Стана дума за явления, в основата на които стоят т.нар. „автовълни“ — вълни, чието разпространение зависи само от свойствата на средата, но не и от началните условия. Други техни характеристики — при среща на два автовълнови фронта те анихилират, а при достигане до края на средата, изчезват без да се отразяват. Срещата на автовълна с нехомогенност в средата генерира спирали с център в тази нехомогенност. Особеният интерес към автовълновите процеси е продиктуван от преките аналогии между живите и неживи системи. Така една бъдеща парадигма на познанието за света на Живото не би минала без помощта на автовълновото описание. В това описание вероятното място на спиралите и фракталите ще бъде като специфични патологии, свързани с локалния „превод“ на глобалния контрол в рамките на организъм, популация и прочие. Тогава и моделът на здравето и болестта би изглеждал съвсем различно.

**Благодарности.** Авторите получават известна подкрепа от договорите МАДАРА и IRC-CoSiM с Националния фонд „Научни изследвания“.

#### БЕЛЕЖКИ

1. <http://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/1005810#1980>

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Lotka, A.** Contribution to the Theory of Periodic Reactions. *J. Phys. Chem.* 14, 271-274 (1910).

2. **Tonchev, V., R. Yakimova.** About the Diffusion, Fractals, Scaling and Universality, Monte Carlo Method or Over Quarter Century of the Model of Diffusion-Limited Aggregation. *Chemistry* 17, 47-56 (2008) [In Bulgarian].

3. **Wiener, N., A. Rosenbluth.** The Mathematical Formulation of the Problem of Conduction of Impulses in a Network of Connected Excitable Elements, Specifically in Cardiac Muscle. *Archivos Instituto Cardiologia Mexico* 16, 205-264 (1946).

4. **Volterra, V.** Fluctuations in the Abundance of a Species Considered. *Nature* 118, 558-560 (1926).

5. **Ball, P.** *The Self-Made Tapestry Pattern Formation in Nature*. Oxford University Press, Oxford, 1999.

6. **Zaikin, A.N., A.M. Zhabotinsky.** Concentration Wave Propagation in Two-dimensional Liquid-phase Self-oscillating System. *Nature* 225, 535-537 (1970).

7. **Krastev, I., M. Koper.** Pattern Formation during the Electrodeposition of a Silver-Antimony Alloy. *Physica A* 213, 199-208 (1995).

8. **Burton, W.K., N. Cabrera, F.C. Frank.** The Growth of Crystals and the Equilibrium Structure of Their Surfaces. *Phil. Trans. (L.)* 243, 299-358 (1951).

**9. Dobrovolska, T., G. Beck, I. Krastev, A. Zielonka.** Phase Composition of Electrodeposited Silver-Indium Alloys. *J. Solid State Electrochem.* **12**, 1461-1467 (2008).

**10. Starbova, K., D. Kozhuharova, N. Starbov, V. Tonchev.** Formation of Ordered Structures in the Thin Film Amorphous Carbon/Silicate Glass System. *J. Phys. Chem.* **96**, 9964-9967 (1992).

**11. Monev, M., S. Rashkov, R. Kaischew.** Spiral Cracking of Cathodically Hydrogenated Bright Nickel Electrodeposited Coatings. *Surface Technology* **17**, 315-320 (1982).

**12. Sendova, M., K. Willis.** Spiral and Curved Periodic Crack Patterns in Sol-Gel Films. *Applied Physics A* **76**, 957-959 (2003).

## CHEMICAL SPIRALS

**Abstract.** The paper is devoted to the formation of spiral structures in various physicochemical systems on a meso-scale. The formal analogies in the morphogenesis in living and azoic systems are made explicit. In this context are present results from a modified model of Diffusion-Limited Aggregation (DLA) with two types of particles from which are obtained both spirals and fractals with changing the model rules.

✉ **Dr. Vesselin Tonchev** (corresponding author)

Dr. Bogdan Rangelov

Institute of Physical Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences,

1113 Sofia, Bulgaria

*E-Mail:* vesselin.tonchev@gmail.com