

11.2,
5.1, 3.
16 65

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУФБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН
МИЛЛИЙ УНИВЕРСИТЕТИ

М.М. ҚОСИМОВ

НАЗАРИЙ БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

Тошкент
«Университет»
2006

Дарслик ҳозирги замон биофизикасининг назарий асосларини ўз ичига олган бўлиб, улар биологик жараёнлар кинетикаси, термодинамикаси ва молекуляр биофизика бўлимларидан иборат. Дарсликда баъзи бир биологик жараёнларнинг математик моделлари, чизиқли ва ноцизиқ жараёнлар термодинамикаси ҳамда макромолекулаларнинг электроний хоссалари, биоструктураларда энергиянинг ташилиши ва миграцияланиши ва ниҳоят, макромолекуляр динамикага доир материаллар баён этилган.

Тақризчилар:

Тошкент Давлат Иккинчи Тиббиёт институти
Биофизика ва тиббий технологиялар кафедрасининг мудири,
биология фанлари доктори Н.М. Юлдашев.

Ўзбекистон Миллий университети
Умумий физика кафедрасининг мудири,
физика-математика фанлари доктори
проф. У. Абдурахманов.

Махмуд Муҳамедович Қосимов

НАЗАРИЙ БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

Муҳаррир: З.Ахмеджанова

Мусаҳҳиха: М.Джураева

Босишга рухсат этилди 04.09.2006 й.

Бичими 60x84^{1/16} Нашриёт ҳисоб табағи 13,6.

Шартли босма табағи 23,1.

Адади 500 нусха. Буюртма № 33

Баҳоси шартнома асосида.

“Университет” нашриёти. Тошкент-100174.
Талабалар шаҳарчаси, Мирзо Улугбек номидаги
Ўзбекистон Миллий университети.
Маъмурий бино, 2-қават, 7-хона.

ЎЗМУ босмахонасида босилди.

СЎЗ БОШИ

Халқаро амалий ва соф биофизика иттифоқи тавсиясига кўра, биофизика молекуляр биофизика, ҳужайра биофизикаси ва мураккаб системалар биофизикаси бўлимларидан иборат уч таркибий қисмдан ташкил топади. Биофизикани бундай табақалаш, илмий-тадқиқот ишлари учун зарур бўлгани ҳолда, унинг ўқув фани сифатидаги дастури нуқтаи назаридан ноқулайдир. Шунинг учун ҳам дарсликда биофизика курсининг мазмуни, мазмун доираси ҳамда материаллар кетма-кетлиги Москва давлат университети профессори А.Б. Рубин томонидан тавсия этилиб, бугунги кунда жорий этилаётган схемага амал қилинган ҳолда берилди.

Мазкур схемага биноан, биофизика курси икки қисмга ажратилиб, унинг биринчи қисми мураккаб системалар биофизикаси, иккинчи қисми эса ҳужайравий жараёнлар биофизикасидир.

Биринчи қисм – мураккаб системалар биофизикаси, яъни назарий биофизика, биологик жараёнлар кинетикаси, термодинамикаси ва молекуляр биофизика бўлимларини ўз ичига олади. Иккинчи қисм эса ҳужайравий жараёнлар биофизикаси бўлиб, у ҳужайравий ташкилланганликнинг турли даражаларида кечадиган конкрет жараёнлар, яъни биомембраналар фаолиятининг структура асослари, моддаларнинг мембрана орқали транспорти, биоэлектрогенез ва нерв импульсининг узатилиши, ҳужайра ва тўқималар электр ўтказувчанлиги, энергиянинг трансформацияланиши, қисқарувчи системалар, рецепция ҳамда фотобиологик жараёнлар биофизикасига доир ҳозирги замон тасаввурларини баён этишга бағишланган.

Кўришиб турибдики, биофизика кенг қамровли ва кўп қиррали фан. Шунинг учун унинг мазмунини баён этиб бериш нафақат биологиянинг фундаментал соҳалари, шулар билан бир қаторда физика, физикавий кимё ва математиканинг айрим бўлимларига доир тушунчалар, қоида ва қонуниятлар ҳамда уларда яратилган концепциялар, ҳозирги замон тадқиқот методлари ёрдамида қўлга киритилган материалларнинг жалб этилишини тақозо этади. Демак, фан мазмунининг талабалар томонидан ўзлаштирилиши учун улардан юқорида санаб ўтилган фанлар бўйича асосий билимга эга бўлиш талаб этилади. Айнан мана шу ҳол биофизиканинг талабалар томонидан ўзлаштирилиш йўлидаги асосий қийинчиликлардан бўлиб қолмоқда. Бунинг устига, Республикада ҳанузгача

давлат тилида биофизика дарслигининг яратилмаганлиги вазиятни яна ҳам мураккаблаштириб келмоқда.

Бугунги кунга келиб, илм-фан ва ишлаб чиқаришнинг тез суръатлар билан ривожланиши, фанларнинг интеграцияланиш тенденцияси ва шулар асосида янги фан соҳаларининг пайдо бўлиши бўлгуси биологларнинг олий таълим муассасаларида конкрет фан соҳалари бўйича олган билимларининг тезда эскириб қолаётганлигини кўрсатмоқда.

Давр талабини ўзида акс эттирган «Ўзбекистон Республикаси кадрлар тайёрлаш Миллий дастури» юқорида баён этилган вазиятни инобатга олиб, Республика Олий таълим муассасалари олдига фан асосларини пухта ўзлаштирган, ўз устида мустақил ишлаш кўникмаси ва ижодкорона фикр юритиш қобилиятига эга мутахассис тайёрлашдек долзарб масалани вазифа қилиб қўймоқда.

Давлат аҳамиятига эга мазкур ҳужжат талабларини бажаришга, талабаларни дарсликлар билан таъминланиш масаласига, айниқса, давлат тилида ёзилиб нашр этилган дарсликлар билан таъминланиш масаласига алоҳида урғу берилган.

Мазкур дарслик Олий таълим бакалавриат босқичи биология йўналишининг касбий фанлар блоки ўқув режасига киритилган биофизика курсининг намунавий дастури асосида ёзилган бўлиб, университетларнинг биология ёки биология-тупроқшунослик факультетлари талабаларига мўжалланган.

Дарсликнинг шакллантирилишида асосий эътибор ҳозирги замон биофизикасининг назарий асосларини баён этиб беришга қаратилган бўлиб, кенг профилли биолог-бакалавр тайёрлаш мақсадида, талабаларнинг билим доирасини кенгайтириш, айниқса, уларнинг биологияга оид фанлар бўйича олган билимларига физик-кимёвий фундамент яратишга мўлжалланган.

Ҳозирги даврга келиб, биофизиканинг ёндош фанлар — физика, физикавий кимё ва математика билан алоқа доирасининг тобора кенгайиб бориши, бир томондан, унинг тез суръатлар билан ривожланишини таъминласа, иккинчи томондан, нафақат биология, шу билан бир қаторда медицина, фармакология ва қишлоқ хўжалиги, умуман биологияга асосланган соҳаларга ҳам чуқурроқ кириб боришини таъминлаб, ўша соҳалар учун талаб этиладиган фундаментал билимнинг муҳим элементини ташкил этгани ҳолда, уларга оид муаммоларнинг ҳал этилишида назарий база сифатида хизмат қилмоқда. Шу сабабдан, мазкур биофизика дарслиги, юқорида айтиб ўтилган соҳаларда таҳсил олаётган талабалар учун ҳам фойдадан холи эмас.

Китобхон эътиборига ҳавола этилаётган мазкур дарслик Рес-

публика миқёсида амалга оширилаётган Олий таълим реформасига доир тадбирларга ўз улушини қўшиш мақсадида қилган уришниларининг натижаси бўлиб, унинг давр талабига қай даражада мос келишини ҳамкасблар холисона баҳолайди, албатта.

Биофизиканинг мураккаблиги ва ўзига хослиги, унинг устига, мазкур дарслик муаллиф томонидан қилинган илк уришни натижаси эканлиги ҳамда китобни чоп этишга улгурмай, муаллиф бевақт вафот этганлиги сабабли унинг мазмун доираси, баён этилиш тартиби ва усуллари жиҳатидан камчиликлардан холи эмаслигини таъ олган ҳолда, улар юзасидан билдириладиган ҳар қандай танқидий мулоҳазаларни, миннатдорлик билан қабул қиламиз.

МУҚАДДИМА

Биофизика – тирик системаларнинг физикавий хоссалари ва улар ташкилланганлигининг турли даражаларида кечадиган, ҳаётга дахлдор элементар, аммо фундаментал таъсирлашишлар ва шу хил таъсирлашишлар натижасида уларда содир бўладиган жараён ва ҳодисаларни текширувчи фан бўлиб, уни бир сўз билан тирик системалар физикаси деб аташ ҳам мумкин. Чунки биофизика ҳаётий жараён ва ҳодисаларни текширишда, материянинг замон ва маконда мавжудлик формалари – модда ва майдон тузилиши ҳамда уларнинг хоссаларини текшириш билан шуғулланувчи физиканинг энергия, таъсирлашувчи кучлар, таъсирлашувчи кучлар табиати ва характери каби фундаментал тушунчалари, умуман материя ҳаракат қонунларини ўзида акс эттирувчи физикавий ва формал кинетика ҳамда термодинамика қонун-қоидаларига таяниб иш қўради.

Демак, биологиянинг фундаментал соҳаларига мансуб биофизиканинг диққат марказида нотирик системаларда кечадиган жараён ва ҳодисаларга қараганда, беқиёс даражада, мураккаб ҳаётий жараёнлар ётади.

Биофизика биологиянинг физика ва физикавий кимё билан ёндош соҳаларида шаклланди ва ривожланди. Ривожланишнинг дастлабки босқичидаёқ, биофизика тирик системаларнинг физикавий хоссалари, уларга ёруғлик, товуш, электр сингари ҳар хил физик омиллар таъсири ва улар таъсиридан келиб чиқадиган ўзгаришлар ҳамда тирик системанинг ўша таъсирларга кўрсатадиган жавоб реакцияларини текшириш, олинган маълумотларни миқдорий баҳолаш, жараён ва ҳодисаларни физика қонуниятлари асосида таҳлил қилиш ва изоҳлаш каби ишлар билан шуғулланди.

Ўтган XX асрнинг бошларида биологияга бир қатор аниқ тадқиқот методларининг кириб келиши, биологияда термодинамика биринчи қонуннинг экспериментал йўл билан узил-кесил исбот қилиниши, электролит эритмалар назарияси, кимёвий кинетика ҳамда коллоид кимё тасаввурларининг баъзи бир биологик жараёнларга татбиқ этилиши биофизиканинг шаклланишига кенг йўл очди.

Шундай қилиб, биофизика тараққиётининг илк босқичида қўлга киритилган натижалар фундаментал табиий фанлар – физика ва физикавий кимё қонун-қоидаларини принцип жиҳатидан биологияда қўллаш мумкин, деган хулосага олиб келди.

Ўтган аср иккинчи яримининг бошларида биологиянинг айрим соҳаларига спектроскопия, радиоспектроскопия, рентген

спектроскопия, нишонли атомлар ва бошқа бир қатор янги тадқиқот методларининг татбиқ этилиши натижасида, айниқса, молекуляр биофизикада эришилган муваффақиятлар биофизиканинг шаклланишини яна ҳам тезлатди.

Ўша даврда термодинамика иккинчи қонунининг очиқ системаларга татбиқ этилиши ва очиқ системалар концепциясининг яратилиши, кинетика принципларининг математиканинг айрим соҳалари билан биргаликда, тирик системалар динамик хоссаларини математик (моделлаш орқали) тасвирлашда эришилган натижалар, бошқарилиш ва информация назарияларининг шаклланишига асос яратди.

Биофизика ўз ривожининг ҳозирги босқичига келиб, мураккаб жараёнлар биофизикаси, айниқса, унинг молекуляр биофизика йўналишида эришилган муваффақиятлар, масалан, биополимерлар тузилиши, уларнинг электроний ва конформацион хоссаларига доир ишлаб чиқилган назарий моделлар ҳамда тирик системалар динамик хоссалари ва улар асосида ётган молекуляр механизмларининг ошқор этилиши, биологик жараёнлар термодинамикаси, яъни мувозанатга яқин ҳамда мувозанатдан узоқлашган жараёнлар термодинамикаси принципларининг шакллантирилиши ва ривожлантирилиши натижасида, биофизика, ўз назарий базасига эга бўлди. Айнан мана шу назарий база, ҳозирги кунга келиб, биологик жараёнларни таҳлил этишда асос бўлиб хизмат қилмоқда.

Шундай қилиб, биофизикада эришилган муваффақиятлар, биокимё ва молекуляр биологияда эришилган муваффақиятлар билан биргаликда, умумий биологиянинг ривожланишини таъминлаш билан бир қаторда, ҳозирги замон экспериментал биологиясининг етакчи йўналиш — физик-кимёвий биологиянинг шаклланишига ҳам олиб келди, қайсики унда биофизика ўзига хос алоҳида ўрин эгаллайди.

Биофизиканинг асл мақсади, нафақат молекуляр даражада, балки тириклик ташкилланганлигининг барча градацияларида амалга ошадиган биологик муҳим таъсирлашишлар ва улар учун характерли бўлган умумийликларни топиш, уларнинг ҳозирги замон физикаси қонун-қоидаларига мос табиатини очиш ва шулар асосида биологик жараёнлар кимёси ва математикаси принципларига мос умумлаштирувчи, яъни турли-туманликлар учун умумий бўлган, фундаментал тушунчалар ва принципларни шакллантиришдан иборат.

Айнан шу хил принциплардан бири, бу — биофизикада тўла асослаб берилган, тирик системалар ташкилланганлигининг юк-

сак даражаларида намоён бўладиган қонуниятларнинг тубан даражаларида ҳам ўзини намоён этишидан иборат принцип бўлди. Демак, биофизика нафақат илмий-назарий, шу билан бир қаторда, илмий-методологик жиҳатдан ҳам катта аҳамиятга эга.

Яхлит тирик системанинг ҳаёт фаолияти таркибий қисмлар ва уларда кечадиган жараёнларнинг ўзаро таъсирлашишлари туфайли амалга ошади. Бундай системанинг бошқарилиш принципларини аниқлаш фақат тўғри танланган математик моделлар ёрдамида амалга оширилиши мумкин.

Аммо таъкидлаш лозимки, бошқарилиш масаласини аниқлаш мақсадида тузилган ёки ишлатиладиган моделлар, бир қарашда биологик ҳодиса ёки жараёнларга ўхшаб кетадиган, физикадан тўғридан-тўғри биологияга олиб кирилган тайёр моделлар ёки схемалар эмас, балки биологик объектнинг реал хоссаларини акс эттирувчи, экспериментал йўл билан қўлга киритилган тадқиқот натижаларига асосланган бўлиши шарт.

Кимёвий кинетика қоидаларининг метаболизм жараёнлари, ва нафақат метаболизм жараёнлари, ўзаро кескин фарқланадиган табиатан ҳар хил жараёнларни математик тасвирлашга яроқли бўлиб чиқиши, уларни оддий дифференциал тенгламалар ёрдамида математик тасвирлашга кенг йўл очди. Натижада, фақат биокимёвий ва физиологик жараёнларгина эмас, балки бир қатор биологик жараёнлар, масалан ҳужайранинг ўсиши ва кўпайиши, популяциядаги особлар сони ёки биомассанинг ошиши, озуқа занжири орқали боғланган, ҳар хил турга мансуб, особлар ўртасидаги муносабатлар, умуман, актив муҳитлар ва уларда кечадиган автотебранма ва ўзлигидан ташкилланиш жараёнларини математик моделлаш орқали муҳим маълумотлар қўлга киритилди.

Маълум бўлдики, биологик жараёнларнинг асосий кўпчилиги ночизиклилик характерига эга. Шунинг учун уларни тасвирловчи математик моделлар ҳам ночизик ҳадларга эга бўлиб, бу хил моделларни ечишда математик қийинчиликларга дуч келинади. Бундай ҳолларда дифференциал тенгламалар сифат назариясига мурожаат қилиниб, моделнинг аналитик ечимлари эмас, балки унинг сифатий ечимларига эришиш билан чекланилади.

Кўп ҳолларда, айниқса системанинг динамик хоссалари текширилганда, аниқ ечимлар талаб этилмайди ҳам. Масалан, система стационар ҳолатларининг сони ва уларнинг хоссалари, бир стационар ҳолатдан иккинчи бир стационар ҳолатга ўтиш ва ўтиш характери каби масалаларни ҳал этишда аналитик ечимларга умуман эҳтиёж туғилмайди.

Тирик система, термодинамика нуқтаи назаридан, мувозанат-

ланмаган очик система бўлиб, унда ҳар доим ҳар хил, жумладан, биокимёвий жараёнлар амалга ошиб туради. Маълумки, биокимёвий реакцияларнинг барча босқичлари каталитик характерга эга бўлиб, ферментлар иштирокида амалга ошади. Термодинамика нуқтаи назаридан, бу хил системанинг, умуман очик системаларнинг энтропияси система ичида кечадиган жараёнлар ҳамда системага ташқаридан кириб келадиган ёки системадан ташқарига чиқариладиган энтропиялар йиғиндисидан ташкил топади. Шунинг учун тирик система мавжуд экан, демак, унинг энтропияси ҳеч қачон максимал катталиikka эриша олмайди ва система ҳар доим стационар ҳолатда бўлади.

Агар очик системаларга стационар ҳолат характерли бўлса, у ҳолда вақт омилининг ролини инобатга олиш лозим бўлади. Чунки стационар ҳолат муайян бир жараённи характерловчи ўзгариш катталикларнинг маълум бир йўналишдаги ўзгариш натижасини акс эттиради. Демак, очик системада содир бўладиган энергетик ўзгаришлар текширилганда, энергиянинг умумстатистик балансигина эмас, унинг вақт бирлигида ўзгариши ҳам инобатга олинаши зарур. Бунда, албатта, энергиянинг қабул қилиниши ва сарф этилиши билан кинетик жараёнлар ўртасидаги алоқани текширишга тўғри келади. Масалан, кимёвий реакцияларда эркин энергиянинг ўзгариш тезлигини ҳисоблаш фақат кинетик схемага асосланиб бажарилади.

Ҳозирги замон биологик жараёнлар термодинамикасига биноан тирик система мувозанатдан узоқлашган система бўлиб, унинг стационар ҳолати нисбий доимийликка эга. Стационар ҳолат ички ёки ташқи омиллар таъсиридан барқарорликдан беқарорлик ҳолатига ўтади, яъни система бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтади. Демак, система таъсир этувчи омилга реакция кўрсатади ёки шароит ўзгаришига мослашади, яъни «эски» тартиб «янги» тартиб билан алмашинади ёки бетартиблик ҳолатидан тартибланганлик ҳолатига ўтиб, унда диссипатив структуралар пайдо бўлади. Бундай ҳолнинг албат шартлари сифатида: системанинг очик ва мувозанатдан узоқлашган бўлиши, стационар ҳолатнинг беқарорлиги, системада стационар ҳолатлар сонининг кўплиги талаб этилади. Термодинамика нуқтаи назаридан шу шартларга амал қиладиган ҳар қандай система албатта ривожланиш хоссасига эга бўлади.

Демак, мувозанатдан узоқ жараёнларда стационар ҳолат барқарорлиги, унга эришиш мезони ҳамда автотепбранма жараёнлар ва ўзлигидан ташкилланиш масалалари катта биологик аҳамиятга эга.

Мувозанатдан узоқлашган системалар термодинамикаси бутунлай математик моделларга асосланиб, унда эришилган натижалар

фақат очиқ системалар динамик хоссаларининг ўзига хослигини тушинишда ўта муҳим қўшимча маълумотлар бера олади.

Биологияда биз кинетик ва термодинамик жараёнларнинг мураккаб комплексларига дуч келамиз. Ҳатто энг оддий ҳоллар ҳам бундан мустасно эмас. Масалан, кимёвий реакция фақат эркин энергиянинг камайиши йўналишида амалга ошади. Аммо бундай ҳол реакция амалга ошишининг бирдан бир шарти эмас, албатта. Маълумки, реакциянинг субстрати билан унинг маҳсулоти активланиш баръери (тўсиғи) билан ажралган бўлиб, реакциянинг тезлик константаси тўсиқ баландлигига мутаносиб равишда ўзгариб боради. Демак, мувозанатланмаганлик ҳолати мувозанатланганлик ҳолати сингари катта энергетик тўсиқ орқали ажралган бўлиб, бундай ҳол жараённинг орқага қайтишига йўл қўймайди. Шундай қилиб, кинетик ва термодинамик ёндашишларнинг ўзаро узвий қўшилиб кетиши қайтмас жараёнлар термодинамикасининг ҳозирги замон ривожланиш босқичига хос, характерли белгилардан биридир.

Юқорида баён этилганлардан, асло, мувозанатланган жараёнлар термодинамикасини биологияда қўллаб бўлмайди, деган хулосага келиш керак эмас.

Организмда фаолиятини таъминловчи жараёнлар тез, секин ёки ўзгармас тезликда кечадиган жараёнлар бўлиб, улар секин ўзгарувчи ёки умуман ўзгармайдиган структураларда амалга ошади. Бундай ҳол тириклик ташкилланганлигининг барча даражаларига характерли ҳолдир. Агар биз ўша структураларни текширар эканмиз, унда биз, албатта, мувозанатли жараёнлар термодинамикасига мурожаат қилишимиз лозим бўлади. Чунки тартибланиш ёки ташкилланиш жараёни ҳар доим термодинамик назорат остида бўлади. Бошқача айтганда, ҳатто молекуляр даражада ҳам система энг кам потенциалга эга бўлиб, барқарорликка эришишга интилади. Демак, молекуляр биофизика ўз тадқиқот ва концепцияларида мувозанатли жараёнлар термодинамикасига таяниб иш кўради.

Биологик фаол макромолекула фаолиятининг, унда юз берадиган конформацион ўзгаришлар томонидан шартланиши илгариги пайтлардан маълум. Аммо ўша конформацион ўзгаришлар моҳияти, яъни улар асосида ётган механизмлар масаласи ҳанузгача номаълумлигича қолиб келмоқда.

Ҳозирги даврга келиб, айнан мана шу масала, яъни биополимерлар, биринчи навбатда оқсил молекуласи ҳаракатчанликларининг функционал роли ҳақидаги масала молекуляр биофизиканинг марказий масалаларидан бирига айланди.

Маълумки, макромолекула (оқсил) — фазовий ҳамда структураларининг гетероген қурилма. Демак, унинг таркибидаги структура бирликларининг ҳаракатчанлиги, яъни силжиш вақти ҳамда силжишлар амплитудаси бир хил бўлмайди, албатта. Булардан ташқари, фаолият пайтида молекулада содир бўладиган ўзгаришлар бутун молекулада бирданга эмас, балки ундаги гуруҳларнинг маҳаллий силжишларидан бошланиб, улар охириги натижада, ўша гуруҳларнинг маълум бир детерминистик эркинлик даражасига мос, молекула конструкциясининг муайян бир йўналишдаги қайта қурилишига олиб келади. Баён этилганлар молекуляр биофизиканинг ҳозирги замон концепцияларидан бири бўлмиш электрон-конформацион таъсирлашиш (ЭКТ) концепциясининг моҳиятини ташкил этиб, мазкур концепция ҳозирги даврда биологик (биофизик) жараёнларга татбиқ этилмоқда.

Мазкур концепцияга биноан энергиянинг трансформацияланиши, фермент-субстрат комплексида реакция маҳсулотининг ҳосил бўлиши, моддаларнинг мембрана орқали ташилиши, электроннинг молекулалараро туннелланиши каби бир қатор жараёнлар макромолекула таркибий қисмларининг молекуляр ички таъсирлашишлари натижасида амалга ошади.

Фаол комплексларда электроннинг ташувчилар, масалан, оқсил молекулалараро ташилиши уларда ўлчами жиҳатидан ҳар хил катталикларга эга силжишларга сабаб бўлади. Шу муносабат билан электроний-тебранма таъсирлашиш, бир томондан, электроннинг ташувчилар ўртасида тўғридан-тўғри ташилиши учун зарур, фаол контактларнинг юзага келишига имкон яратса, иккинчи томондан, электроннинг туннель орқали ташилиши ва унинг қайтмаслигини таъминлайди.

Демак, макромолекула — бу ўзида статистик ва механистик эркинликларни мужассамлантирган физик жисм бўлиб, уни энергияни бир турдан иккинчи бир турга айлантирувчи, ўзига хос, молекуляр машина деб тасаввур этиш ҳам мумкин. Масалан, фотосинтезда реакция марказининг фаолияти марказ макромолекуляр комплексининг конформацион ўзгариши билан кечиб, электрон қўзғалиш энергиясининг ўз навбатида молекула оқсил қисмининг қутби билан иш энергияси, ажралган зарядлар энергияси, мембрана электрокимёвий потенциали ва охириги натижада АТФ макроэнергик боғ энергиясига айлантирилишидан иборат энергиянинг трансформацияланиш занжирини бошлаб беради.

Эслатиб ўтиш зарурки, макромолекуляр динамикага доир молекуляр ички физик моделлар яратиш бўйича ҳали кўп ишлар қилиниши лозим. Аммо ҳозирнинг ўзидаёқ, маълумки, ЭКТ кон-

цепцияси биологик роли жиҳатидан ўзаро тубдан фарқланадиган ҳар хил молекуляр машиналар фаолиятини умумийлик нуқтаи назаридан таҳлил этишга кенг йўл очиб бермоқда. Бошқача айтганда, ЭКТ концепцияси биологик жиҳатдан бир-бирига ўхшамайдиган, аммо молекуляр механизмлари бўйича ўзаро ёт бўлмаган ҳодисалар асосида ётган физик таъсирлашишларни ошкор этувчи биофизик тадқиқот методлари ёрдамида ҳар хил ҳодиса ва жараёнларни умумлаштирувчи моделлар ва қоидаларнинг шакллантирилишига имкон яратмоқда. Натижада, тириклик ташкилланганлигининг қуйи даражасида намоён бўладиган қонуниятларнинг белгиловчи ролига доир муҳим маълумотлар қўлга киритилмоқда.

Молекуляр таъсирлашишлар билан биологик ҳодисалар табиати ўртасидаги узилмас алоқа ўша ҳодисаларнинг юзага чиқишини таъминлайди. Шунинг учун ҳам биологик объектнинг физиологик-биокимёвий алоҳидаликлари текширилганда, уларни биофизикавий механизмлар билан боғлаб текшириш биофизикавий тадқиқот натижаларининг амалий татбиқига асос яратади. Баён этилганларга медицина ва қишлоқ хўжалигига оид ҳар хил соҳаларда тирик система ҳолатини олдиндан ташҳислашда биологик жараёнлар молекуляр механизмларига асосланиб ишлаб чиқилган методларни эшлашнинг ўзи кифоя.

Шундай қилиб, биофизиканинг ҳозирги замон ривожланиш босқичига хос ўзгачалиги шундан иборатки, биологик системалар молекуляр даражасида амалга ошадиган таъсирлашишларга оид фундаментал механизмларни ўзида акс эттирувчи илк назарий тушунчаларнинг шакллантирилиш масаласи биринчи ўринга чиқди. Муҳими шундаки, биологик системанинг ўзига хослиги молекуляр жараёнлар механизмларининг ўзига хослигида ҳам намоён бўлади.

Биофизиканинг муайян бир жараён ёки ҳодисага доир қўлга киритган маълумотлари объектнинг ўзига хослигини акс эттира олгандагина аҳамиятли бўлиб, бир томондан бундай ҳол биофизиканинг ривожланишига ҳисса қўшса, иккинчи томондан, унинг биокимё ва физиология каби фанлар билан алоқасини яна ҳам кенгайтиради. Шу тарзда биофизика биологик системалар бошқарилиши, молекуляр динамика, полимерлар фаолият механизмлари, ферментатив катализ, энергиянинг трансформацияланиши, нерв импульсининг пайдо бўлиши ва узатилиши, мускул қисқариши, қуёш энергиясининг биоконверсияланиши каби бир қатор умумбиологик муаммоларни ечишда ҳал қилувчи роль ўйнамоқда.

НАЗАРИЙ БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

I боб. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

Биологик жараёнлар кинетикаси тириклик ташкилланганлигининг турли даражаларида (молекуляр даражадан тортиб биоценозларгача бўлган барча даражаларда) кечадиган, турли табиатга эга жараёнларнинг вақт эътибори билан кечиши, бошқача айтганда, шу хил жараёнларнинг амалга ошиш тезликлари ва бу тезликларга ташқи омилларнинг таъсирини текшириш орқали уларнинг бошқарилиш механизмларини ошкор этиш билан шуғулланадиган биофизика соҳасидир.

Тирикликнинг турли даражалари ва ҳолатларида кечадиган биологик жараёнларга: ҳужайрада кечадиган биокимёвий жараёнлар, биологик мембраналарда электр потенциаллари фарқининг пайдо бўлиш ва тарқалиши, тур особларининг кўпайиши ёки биомассанинг тўпланиши, биоритмлар, популяциядаги индивидларнинг ўзаро таъсирлашишлари каби жараёнларни мисол қилиб келтириш мумкин.

Ҳужайрада кечадиган метаболизм жараёнлари хилма-хил ва кўп босқичли бўлиб, улар кетма-кет, параллель, циклик боғланган ва автокаталитик реакциялар комплексларидан иборат. Улар асосида нисбатан оддий ва элементар физикавий, кимёвий ҳамда физикимёвий жараёнлар ётади. Шунинг учун уларни физика, кимё ва физикавий-кимё қонунларига таяниб таҳлил этиш ва изоҳлаш мумкин.

Яхлит биологик системанинг фаолияти ва хулқ-атвори, унда кечадиган жараёнлар ҳамда таркибий қисмларнинг таъсирлашишлари туфайли амалга ошади ва намоён бўлади. Бундай системанинг бошқарилиш принципларини аниқлашда бошқа фанлар билан бир қаторда математика, айниқса, унинг айрим бўлимларининг роли бекиёсдир.

Тирик системанинг кинетик хатти-ҳаракатини тасвирлашда, масалан, биокимёвий реакциялар ҳолида, айрим олинган элементар реакцияда, субстрат концентрациясининг ўзгариш тезлигини тасвирлашда, масала, математик модель тузиш ва тузилган моделни таҳлил қилишга бориб тақалади. Адекват модел тузиш эса, моделланилаётган жараёнга доир аниқ маълумотлар ва тасаввурларнинг жалб этилишини талаб қилади. Бунинг учун, албатта, масалага оид тадқиқот ишлари амалга оширилган бўлиши даркор.

Математик моделнинг динамик хоссаларини таҳлил қилиш, биологик система фаолиятининг ўзига хослиги, баъзан эса амалга ошириб бўлмайдиган жараён ёки ҳодисаларнинг ўзига хосликлари, уларнинг динамик хатти-ҳаракат турлари ҳамда динамик ташкилланганликларининг умумий қонуниятларини билиб олишга имкон беради. Буларнинг ҳаммаси, охириги натижада, биологик система ёки жараёнларнинг бошқарилиш принципларини тушиниб етишга асос бўлади.

1-§. КИМЁВИЙ КИНЕТИКА АСОСЛАРИ

Биологик жараёнларнинг математик моделлари кимёвий кинетика тенгламалари асосида тузилади.

Кимёвий кинетика физикавий кимёнинг кимёвий реакциялар тезлиги ва реакциялар тезлигига ҳар хил омилларнинг кўрсатадиган таъсирини текширувчи соҳасидир.

Кимёвий кинетика тенгламалари массалар таъсири қонуни асосида тузилиб, улар реакция тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига бўлган боғлиқлигини дифференциал тенгламалар ёрдамида ифодалайди. Реакциянинг характерига боғлиқ ҳолда, дифференциал тенгламалар ҳам ҳар хил бўлиши, демак, уларнинг ечимлари ҳам ҳар бир конкрет ҳол учун турлича бўлиши мумкин. Шундай ҳам бўлиши мумкинки, табиатан ҳар хил бўлган жараёнлар, бир хил дифференциал тенгламалар воситасида тасвирланади. Демак, кимёвий кинетика тенгламалари дифференциал тенгламалардир.

Кинетик системаларни, ўлчанадиган катталиклар воситасида ифодаланган, вақтнинг ҳар бир берилган momentiда, маълум бир сон қийматлари орқали ифодаланадиган *ўзгарувчи катталиклар* ва *параметрлар* мажмуаси ёрдамида тавсифлаш мумкин.

Ўзгарувчи катталиклар деганда вақт эътибори билан ўзгарадиган катталиклар, параметрлар деганда эса система устида ўткази-

лаётган кузатишлар давомида ўзгармасдан қоладиган катталиклар тушунилади.

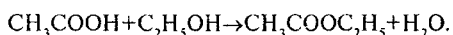
Биологик системалар турига қараб, уларга хос ўзгарувчи катталиклар ҳам ҳар хил бўлиши мумкин. Масалан, биокимёвий реакцияларда ўзгарувчи катталик, бу — субстрат концентрацияси, микробиологияда — микроорганизмлар сони ёки биомасса, биофизикада — ионлар оқими ёки ион токи, экологияда — особлар сони ва ҳ.к., параметрларга эса ҳарорат, муҳитнинг рН кўрсаткичи, намлик мембрана потенциали ва ҳ.к. мисол бўлади.

1. Кимёвий реакцияларнинг молекулярлиги ва кинетика типлари

Реакцияларнинг молекулярлиги. Ҳар бир элементар кимёвий реакция, реакцияга киришувчи молекулаларнинг бевосита тўқнашиши натижасида амалга ошади. Реакциялар элементар актда иштирок этадиган молекулаларнинг тури ва сонига қараб моно-, би- ва *тримолекуляр* деб уч гуруҳга ажратилади.

Агар кимёвий реакция бир хил А модда молекулалари асосида амалга ошса, масалан модданинг цис-изомери транс-изомерига ўтса, ёки мураккаб модда оддий моддаларга парчаланса, яъни умуман, $A \rightarrow P$ тип реакция амалга ошса, бундай реакциялар *момолекуляр реакциялар* деб аталади. Бу ерда Р — маҳсулот.

Агарда реакция икки хил А ва В модда молекулалари аро амалга ошса, яъни $A+B \rightarrow P$, бундай реакция *бимолекуляр реакция* деб аталади. Бундай реакцияларга этерификация реакциясини мисол қилиб кўрсатиш мумкин:



Бордию реакция уч хил модда молекулалари аро амалга ошса, яъни $A+B+C \rightarrow P$, бундай реакция — *тримолекуляр реакция* деб аталади.

Одатда тримолекуляр реакциялар кам учрайди. Улар аслида, икки босқичда амалга ошадиган бимолекуляр реакциялардан иборат деб ҳисобланади. Чунки учта молекуланинг бир вақтда тўқнашиш эҳтимоли камдан-кам учрайдиган ҳодиса.

Кимёвий реакция тезлиги. Кимёвий реакция тезлиги кимёвий ўзгаришларнинг муҳим миқдорий характеристикаси бўлиб, у реакцияга киришувчи модда ёки моддалар концентрациясининг вақт эътибори билан камайиши ёки реакция натижасида ҳосил бўладиган маҳсулот миқдорининг ошишини ифодалайди. Математика нуқтаи назаридан кимёвий реакция тезлиги — бу концентрациядан вақт бўйича олинган ҳосилдир.

Массалар таъсири қонунига биноан реакция тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига пропорционал. Мазкур қонун ва реакцияларнинг молярлиги асосида моно-, би- ва три-молекуляр реакциялар кинетик тенгламалари шакллантирилган.

Мономолекуляр реакция тезлиги. Бир хил молекулалар зами-нида кечадиган, $A \xrightarrow{k} P$ кўринишидаги реакцияларда элементар актнинг амалга ошиш тезлиги олинган модда концентрациясига пропорционал.

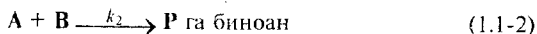
Юқорида айтиб ўтилганидек, бундай реакция тезлигини олинган модда концентрациясининг вақт эътибори билан камайиши ёки реакция натижасида ҳосил бўладиган маҳсулотнинг вақт давомида тўпланиши тарзида ифодалаш мумкин, яъни

$$dP/dt = -k [A] \text{ ва } [A] = [A_0]e^{-kt}; \quad (1.1-1)$$

бу ерда dP/dt – маҳсулотнинг тўпланиш тезлиги; k – реакциянинг тезлик константаси бўлиб, у тескари концентрация бирликларида ўлчанади, яъни $k=1/с$; $[A]_0$ – модданинг дастлабки, $t=0$ пайтдаги концентрацияси; $[A]$ – модданинг t – вақт ўтгандан кейинги концентрацияси; e – натурал логарифм асоси.

Мазкур тенгламадаги A модданинг, демак ўзгарувчи катталикининг даражаси (дифференциал тенгламанинг даражаси), бирга тенг бўлгани учун тенглама *биринчи тартибли кинетик* тенглама номи билан юритилади. Тенгламадаги «—» аломати реакция тезлигининг вақт ўтиши билан камая боришини билдиради.

Бимолекуляр реакция тезлиги. Бимолекуляр реакция тезлиги реакцияга киришувчи икки хил (A ва B) моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционалдир, яъни



$$dP/dt = -k_2[A] \cdot [B]$$

Мазкур тенгламадаги ўзгарувчи катталиклар даражаларининг йиғиндиси, демак дифференциал тенгламанинг тартиби иккига тенг. Шунинг учун бундай тенглама орқали тасвирланадиган жараён кинетикаси *иккинчи тартибли кинетика* деб аталган.

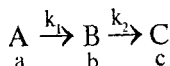
Иккинчи тартибли кинетика тенгламасига иккита хусусий ҳол характерли бўлиб, биринчидан, агарда реакцияга киришувчи моддалар эквивалент миқдорларда олинган, яъни $[A] = [B]$ бўлса, у ҳолда, реакция тезлиги олинган моддалардан бири концентрациясининг квадратига пропорционал, яъни $dP/dt = -k_2[A]^2$ бўлади. Иккинчи хусусий ҳолга биноан, бордию, олинган моддалардан бирининг концентрацияси иккинчисига нисбатан анча кам, яъни $A \gg B$ бўлса, у ҳолда реакция тезлиги реакциянинг бимоле-

кулярлигига қарамай, кам миқдорда олинган модданинг концен-трацияга боғлиқ бўлиб, биринчи тартибли кинетикага биноан амалга ошади. Демак, бимолекуляр реакциялар ҳар доим ҳам ик-кинчи тартибли кинетикага биноан амалга ошавермайди.

2. Кетма-кет реакциялар кинетикаси

Муайян бир реакциянинг маҳсулоти бошқа бир реакция учун субстрат бўла олса, бундай реакциялар *кетма-кет реакциялар* деб аталади. Бу хил реакцияларнинг охирига етиши реакция маҳсулоти-нинг реакция муҳитидан четлантирилиши билан белгиланади.

Кетма-кет реакцияларни схема тарзида қуйидагича тасаввур этиш мумкин:



бу ерда a , b , c – A , B , C – моддалар концентрацияларини ифодалайди; k_1 ва k_2 – биринчи ва иккинчи босқич реакциялари-нинг тезлик константаларидир.

Агар мазкур занжирнинг биринчи ва иккинчи босқичлари биринчи тартибли кинетика қондасига бўйсунса, у ҳолда босқич-ларга тааллуқли кинетик тенгламалар қуйидагича ифодаланadi: A модда концентрацияси (a)нинг ўзгариш тезлиги:

$$da/dt = -k_1 \cdot a; \quad (1.1-3).$$

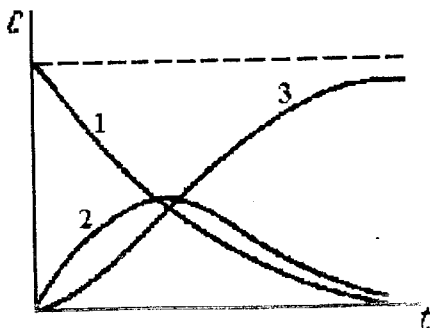
B модда концентрациясининг (b) ўзгариш тезлиги эса:

$$db/dt = k_1 \cdot a - k_2 \cdot b; \quad (1.1-4).$$

ва ниҳоят, C модда концентрациясининг (c) ўзгариш тезлиги

$$dc/dt = k_2 \cdot b. \quad (1.1-5).$$

Юқорида келтирилган тенгламаларнинг геометрик ечимлари 1.1-1-расмда келтирилган.



1.1-1-расм. Кетма-кет реакция-ларда моддалар концентрациясининг вақт эътибори билан ўзгариш эгри чизиқлари:

1, 2, 3 – A , B , C моддалар кон-центрациясининг вақт давомида ўзга-ришини, абсцисса ўқи – вақтни, ор-дината эса концентрацияни ифода-лайди.

Кетма-кет реакциялар кинетикаси учун иккита хусусий ҳол характерли бўлиб, улардан биринчиси: агарда $k_1 > k_2$ бўлса, яъни биринчи реакция катта, иккинчиси эса тубан тезлик билан амалга ошса, охириги маҳсулот С нинг ҳосил бўлиш тезлиги, секин боровчи иккинчи реакция тезлигига боғлиқ бўлиб қолади. Бунинг акси, яъни $k_1 < k_2$ бўлганда, маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги биринчи босқич тезлигига боғлиқ бўлиб, оралиқ модда **В** тезлик билан маҳсулотга айланади. Демак, бундай ҳолларда иккинчи босқични инобатга олмаса ҳам бўлади.

Шундай қилиб, кетма-кет реакциялар ҳолида жараённинг умумий тезлиги, тезлик константаси энг кичик реакцияга боғлиқ бўлади.

Жараён тезлигини белгиловчи мана шу хил реакция – *белгиловчи реакция* деб аталади. Бундай шароитда А моддадан С модданинг ҳосил бўлиш ($A \rightarrow C$) тезлиги, А – модда концентрацияси эмас, балки кетма-кетликдаги, секин амалга ошувчи босқич тезлиги билан белгиланиб, бир хил тезликда давом этади ва бундай кинетика *ноль тартибли кинетика* номи билан юритилади.

Шундай қилиб, юқорида келтирилган икки босқичли кетма-кет реакциялар занжири учун умумий реакция схемаси $A \xrightarrow{k_0} C$ шаклида ёзилиб, унинг кинетик тенгламаси

$$dc/dt = k_0 \quad (1.1-6)$$

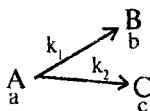
кўринишда ифодаланади. Демак ноль тартибли реакциянинг тезлиги субстрат концентрациясига боғлиқ бўлмай, реакциянинг тезлик константаси k_0 билан белгиланади.

Ферментатив реакциялар кўпинча ноль тартибли кинетикага биноан амалга ошиб, бундай ҳол субстрат концентрациясининг маълум бир катталикларида ($S \geq E$) кузатилади.

Баён этилганлардан келиб чиқадиган муҳим хулоса шундан иборатки, айрим реакциялар эмас, балки реакциялар занжири ноль тартибли кинетика қоидасига бўйсунади. Ноль тартибли кинетика қоидаси билан тасвирланадиган ҳар қандай жараён, камида, икки ёки ундан кўп босқичлар орқали амалга ошадиган, кетма-кет реакциялар занжиридан ташкил топади.

3. Параллель реакциялар кинетикаси

Агар муайян бир модда бир вақтнинг ўзида бир нечта реакциялар учун субстрат бўла олса, бундай реакциялар *параллель реакциялар* деб аталади. Битта модда асосида амалга ошадиган иккита параллель реакциялар схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Бордию мазкур реакциялар биринчи тартибли кинетика қоидасига бўйсунди, деб ҳисобланса, уларнинг кинетик тенгламалари қуйидаги кўринишга эга бўлади:

биринчи реакция учун —

$$db/dt = -k_1 a; \quad (1.1-7);$$

иккинчи реакция учун эса

$$dc/dt = -k_2 a. \quad (1.1-8).$$

Демак, иккала реакциянинг тезлиги дастлабки А — модда концентрациясига пропорционал бўлиб, реакциялар натижасида А модда концентрациясининг ўзгариши

$$-a/dt = k_1 a + k_2 a = a(k_1 + k_2); \quad (1.1-9)$$

ва шу асосда

$$a = a_0 e^{-(k_1 + k_2)t}.$$

Навбатда, $db/dt = -k_1 a$ эканлигидан фойдаланиб, интеграллаш ва бир қатор амалларни бажариб, b учун ҳосил қиламиз:

$$b = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (1.1-10)$$

Иккинчи реакция давомида ҳосил бўладиган С — маҳсулот концентрацияси — c учун эса:

$$c = \frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}). \quad (1.1-10^a)$$

Мазкур параллель реакциялар биринчи тартибли кинетикага мувофиқ амалга ошса, у ҳолда реакциялар натижасида ҳосил бўлган маҳсулотлар нисбати ўша реакциялар тезлик константаларининг нисбатига тенг бўлиб чиқади, яъни

$$\frac{b}{c} = \frac{\frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})}{\frac{k_2}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t})} = \frac{k_1}{k_2},$$

$$\text{яъни } \frac{b}{c} = \frac{k_1}{k_2}.$$

Бордию реакциялардан бири биринчи тартибли кинетикага бинсан, иккинчиси эса ноль тартибли кинетикага мувофиқ кечса, у ҳолда, биринчи тартибли кинетикага бинсан амалга оша-

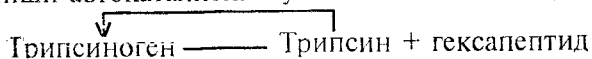
диган реакция белгилувчи реакция ролини ўйнаб, A – модданинг навбавтдаги кўпайтирилиши, ноль тартибли реакциянинг тезлигини ўзгартмайди, аммо биринчи тартибли кинетикага бўйсинувчи реакциянинг тезлигини оширади.

4. Автокаталитик реакциялар

Организмда кечадиган баъзи бир жараёнларда, айниқса патологик жараёнларда, шундай маҳсулотлар ҳосил бўладики, улар ўша реакциянинг ўзини катализлайди. Айнан мана шу хил, охириги маҳсулоти катализатор ролини ўйнайдиган реакциялар *автокаталитик реакциялар* деб аталади. Бундай реакциялар учун характерли белги – бу уларда *инкубацион даврнинг* мавжудлигидир.

Инкубацион давр реакция активланиш энергиясининг катта бўлиши туфайли юзага келиб, дастлабки босқичда маҳсулот кам миқдорда ҳосил бўлади. Сўнгра, бу босқич реакциянинг шиддат билан кечиш босқичи билан алмашади. Сабаб, охириги маҳсулот катализаторлик вазифасини бажарганлиги учун, маҳсулот миқдорининг ошиши, акс алоқа принципига биноан, реакцияга таъсир этиб, уни тезлатади, яъни реакция авж олган сари, маҳсулот – катализатор кўпайиб, жараённи тезлатади.

Автокаталитик реакцияларнинг яна бир ўзига хослиги, уларнинг узлуксиз эмас, балки *даврий* тарзда амалга ошишидир. Улар «эҳтиёжга» қараб ишга туширилади. Масалан, ўн икки бармоқ ичакда, овқат моддаларининг пайдо бўлиши билан, протеолитик фермент – трипсинга «эҳтиёж» пайдо бўлади. Трипсин эса ошқозоноти безидан ноактив трипсиноген шаклида ажаратилади. Унинг фаол ҳолатга ўтиши, яъни трипногендан трипсиннинг ҳосил бўлиши автокаталитик йўл билан амалга ошади.



Мазкур реакция ичакдан ажараладиган энтерокиназа ферменти томонидан бошлаб берилади. Натижада, оз миқдорда трипсин ҳосил бўлиб, у ноактив трипсиногенни фаол трипсинга айлантиради.

Автокаталитик реакцияларнинг кинетик тенгламаси қуйидаги кўринишга эга

$$-dx/dt = (1-x)kx + (1-x)x_0k = k(x + x_0)(1-x). \quad (1.1-12)$$

Мазкур тенгламанинг интегралланиши, қуйидаги ифодага олиб келади:

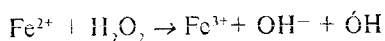
$$x = x_0 \cdot \frac{e^{(1-x_0)kt}}{1 + (1-x_0)kt} \quad (1.1-13)$$

Айнан мана шу тенгаламанинг ечими координаталар система-
сида S-симон эгри чизик ҳосил қилади.

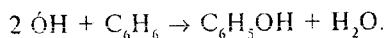
5. Боғланган реакциялар

Муайян бир реакциянинг кечиши ўша реакция билан бир
вақтда кечадиган иккинчи бир реакцияга боғлиқ бўлса, бундай
реакциялар *боғланган реакциялар* деб аталади.

Мисол келтирамиз. Кучли оксидлаш хоссасига эга водород
пероксид бензолни оксидлай олмайди. Аммо реакция муҳитида
 Fe^{2+} мавжуд бўлса, бензол H_2O_2 томонидан осонликча оксидла-
нади. Жараён куйидагича изоҳланади. Дастлаб икки валентли те-
мир иони оксидланади. Натижада $\dot{O}H$ ва OH^- ҳосил бўлади, яъни



Реакция натижасида ҳосил бўлган УН -радикали, бензолни
оксидлаб, фенил радикали ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган фенил радикаллари ўзаро бирикиб, дифенил
ҳосил қилади.

Глюкозада мужассамланган кимёвий энергиянинг унинг бир
қатор боғланган реакцияларга киришиши натижасида АДФнинг
фосфорланиши орқали АТФ энергиясига айланиш реакциялари
ҳам шу хил боғланган реакциялар жумласига киради.

6. Циклик реакциялар

Циклик реакциялар организмнинг модда алмашинув жараён-
ларида катта роль ўйнайди. Улардан энг муҳимлари: Кребс, ёғ
кислоталарининг оксидланиши ҳамда мочевиначининг ҳосил бўлиш
циклларидир.

Циклга кирган модда, бир томондан, тўла равишда охириги
маҳсулотга айланиб циклни тарк этса, бошқалари циклда узлук-
сиз айланади.

Циклик реакцияларнинг энг оддий формасига оддий фермен-
татив реакция мисол бўлиб, жараёнда фермент эркин ҳамда боғ-
ланган формаларга ўтиб туради. Ўз-ўзидан маълумки, бунда фер-
ментнинг бир молекуласи кўп миқдордаги субстрат молекулала-
рини ўзгартиради. Организм айнан мана шундай циклик
реакциялар туфайли, кам миқдордаги ноёб моддалардан унумли
фойдаланади. Бунга коферментлар таркиби бўлмиш В – гуруҳ
витаминачинин мисол қилини мумкин. Тиамина ва рибофлавин-

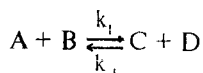
нинг 1-2 мг ва никотин кислотасининг 10-20 мг.и (бу катталиклар одамнинг ўша витаминларга бўлган суткалик эҳтиёжини ифода қилади), сутка давомида 400 г углевод, 70-100 г оқсил ва ўшанча миқдордаги ёғларнинг оксидланишини таъминлайди.

Циклнинг айланиш тезлиги, яъни модданинг циклда ўзгариш тезлиги цикл босқичларида иштирок этувчи моддаларнинг нисбий концентрациялари билан белгиланади. Концентрациялар нисбати мувозанат ҳолат концентрациясидан қанчалик фарқланса, цикл шунчалик тез айланади.

Одатда цикл бир йўналишда айланади ва бундай ҳол циклда қайтмас босқич мавжудлиги билан белгиланади. Кребс циклида карбонат ангидриднинг ажралиши ана шундай босқичлардан ҳисобланади.

7. Қайтар реакциялар ва реакциянинг мувозанат константаси

Бир вақтда тўғри ва тесқари йўналишда амалга ошадиган реакциялар — *қайтар реакциялар* деб аталади. Қайтар реакциялар схемаси қуйидагича тасвирланади:



Бимолекуляр реакциялар кинетикаси қондасига биноан, схемадаги тўғри реакциянинг тезлигини $V_1 = k_1[A][B]$, тесқари реакциянинг тезлигини эса $V_2 = k_{-1}[C][D]$ кўринишида ёзамиз. Кўришиб турибдики, тўғри ва тесқари реакциялар тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционал. Мувозанат ҳолида эса тўғри реакциянинг тезлиги тесқари реакциянинг тезлигига тенг, яъни

$$V_1 = V_2;$$

шу асосда:

$$k_1[A][B] = k_{-1}[C][D].$$

Мазкур тенгликдан реакциялар тезлик константаларининг нисбати учун ҳосил қиламиз:

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Ҳосил бўлган тезлик константалар нисбати, айни пайтда ўзгармас катталиқ k_m билан характерланиб, у химиявий мувозанат константаси ёки *мувозанат константаси* номи билан юритилади, яъни

$$k_{K1}/k_{-1} = k_m \quad (1.1-14)$$

Мувозанат константаси берилган шароитда тўғри ва тескари реакциялардан қай бирининг устунлик олишини билдиради; масалан $k_{к1}/k_{к-1} > 0$ бўлса, тўғри реакция тескари реакциядан устунлик олади.

8. Реакциянинг активланиш энергияси, активланган комплекс

Юқорида айтиб ўтилганидек, химиявий реакция тезлиги реакцияга киришувчи молекулаларнинг вақт бирлигидаги тўқнашувлари сонига пропорционал.

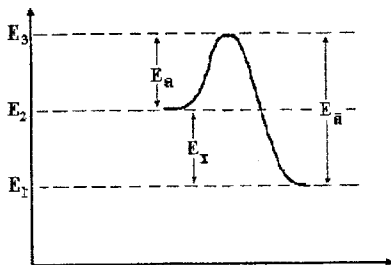
Текширишлар натижасида маълум бўлдики, ҳамма тўқнашувлар ҳам реакцияга олиб келавермайди. Тўқнашувлар реакцияга олиб келиши учун молекулалар маълум бир катталиклдаги, *активланиш энергияси* деб аталадиган энергия минимумига эга бўлиши шарт.

Молекула потенциал ва кинетик энергияга эга. *Потенциал энергия* деганда, молекуляр орбиталарда ҳаракатланаётган электронлар энергияси тушунилади. Бу энергияни кимёвий энергия деб ҳам аташади. Чунки кимёвий реакциялар натижасида мазкур энергия ажралиб чиқади. *Молекуланинг кинетик энергияси* деганда, ундаги электронларнинг илгарилама, айланма ва тебранма ҳаракат энергиялари йиғиндисидан иборат — бетартиб иссиқлик энергияси тушунилади.

Квант физикаси маълумотларига кўра, ўзлигидан кечадиган кимёвий реакциялар фақат реакцияга киришувчи молекулалар потенциал энергиясининг камайиши эвазига содир бўлади.

Агар координаталар системасининг абсцисса ўқига ҳар бир элементар акт учун зарур энергия катталигини, ордината ўқига эса молекулаларнинг потенциал энергия катталигини туширсак (1.1—2. расм), ҳосил бўлган графикда E_2 реакцияга киришувчи молекулаларнинг дастлабки энергиясини, E_1 эса реакция натижасида ҳосил бўлган маҳсулотда қолган энергияни ифодалайди. Чунки, реакцияга киришиш натижасида молекулаларнинг энергияси камаяди. Энергиянинг камайиши шу заҳотнинг ўзидаёқ содир бўлмай, молекулалар бир-бирига яқинлашганда, дастлаб, уларнинг энергияси ошади, яъни молекулалар яқинлашиши муносабаги билан уларнинг бир хил зарядга эга электрон қобиклари итарилишади. Итарилиш кучини енгил учун молекулаларда ошиқча энергия бўлиши шарт. Реакцияга киришувчи молекулалар электрон қобикларнинг итарилиш кучини енгил учун зарур энергия *активланиш энергияси* деб аталади. Айнан мана шу активланиш энергия катталиги реакцияга киришувчи молекулалар учун *энергетик*

барьер (тўсиқ) тарзида намоён бўлади. Одатда, активланиш энергияси молекулаларнинг кинетик энергияси ҳисобига юзага келади. Аммо, у, молекулалар томонидан ютилган ташқи манбалар энергияси (ёруғлиқ иссиқлик ва ҳ.к. энергиялари) ҳисобига ҳам



1.1-2-расм. Кимёвий реакция давомида молекулалар потенциал энергиясининг ўзгариш схемаси.

Абцисса – реакция координатаси; ордината молекуланинг потенциал энергияси.

E_a – тўғри реакциянинг активланиш энергияси; E_p – тесқари реакциянинг активланиш энергияси; E_x – реакция амалга ошганда ажралиб чиқадиган энергия.

рўёбга чиқади.

Реакциялашувчи молекулалар ўзаро етарли даражада яқинлашганда, уларнинг электрон қобиклари деформацияланади ва устланади. Сўнгра, умумлашган электрон жуфтлари, яъни кимёвий боғ ҳосил бўлади. Айнан мана шу иккинчи босқичда реакцияга киришувчи молекулаларнинг потенциал энергияси камаяди ва ошиқча энергиянинг ажратилиши содир бўлади. Расмдан кўриниб турганидек, ажралиб чиқадиган энергия активланиш энергияси, субстрат ҳамда реакция маҳсулотлари ўртасидаги энергия фарқи билан белгиланадиган кимёвий энергиядан ташкил топади.

Реакцияга киришувчи молекулаларнинг таъсирлашиши натижасида максимал потенциал энергияга эга *активланган комплекс* ҳосил бўлади. Активланган комплекс кимёвий реакциянинг ҳар бир актида пайдо бўлиб, у субстрат билан реакция маҳсулоти ўртасидаги оралиқ ҳолат ҳисобланади. Активланган комплекс парчаланганда реакция маҳсулоти ҳосил бўлади.

Масалан $AB + C \rightarrow AC + B$ кўринишидаги алмашиниш реакциясида активланган комплекс ҳосил бўлиш жараёни қўйидаги схемага биноан кечади:



Реакция давомида энергия тақсимоти рўй беради. Аниқроқ айтганда, активланган комплекс энергия ютилиши ҳисобига ҳосил бўлиб, унинг парчаланиши эса дастлаб ютилган активланиш энер-

гияси ҳамда валент электрон энергия сатҳининг пасайиши билан шартланган (кимёвий реакцияда ажралиб чиқадиган) энергиялар йиғиндисидан иборат энергиянинг ажралиши билан кечади.

Шундай қилиб, молекулаларнинг реакцияга киришиши учун улар маълум бир кинетик энергия заҳирасига эга бўлиши лозим. Кимёвий реакция фақат молекулалар ўз кинетик энергияси ҳисобига электрон булутларининг итаришиш кучидан иборат энергетик тўсиқни енга олгандагина амалга ошади. Шунинг учун ҳам ҳар қандай тўқнашувлар реакцияга олиб келавермайди. Реакция фақат активланиш энергиясидан кам бўлмаган энергияга эга молекулалар тўқнашгандагина амалга ошади.

Молекулалар тўхтовсиз иссиқлик ҳаракатда бўлиб, улар тасодиф тарзда бири-бири билан тўқнашиб туради. Тўқнашувлар эса эҳтимоллик характериға эга. Тўқнашувлар натижасида уларнинг бир хили катта тезликка эришса, бошқалари камроқ тезликка эришади. Системада мувозанат қарор топганда молекулаларнинг вақтга боғлиқ бўлмаган, демак, энергия бўйича тақсимланиши қарор топади. Бундай тақсимот Максвелл-Больцман қондасига бўйсунди, яъни у энергияси E_0 -га тенг молекулалар улуши (n)-нинг, қолган барча молекулалар улушига (N -га) бўлган нисбатига тенг:

$$\frac{n}{N} = e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1.1-15)$$

• Бу ерда T — мухлақ ҳарорат; R — газ доимийси; e — натурал логарифм асоси.

Мазкур алоқадорлик графиги 1.1-3-расмда тасвирланган. Агар реакция активланган молекулаларнинг тўқнашиши натижасида содир бўлса, у ҳолда реакция тезлиги тўқнашувлар сонига (Z) боғлиқ бўлади, яъни

$$k = Ze^{-E/RT}. \quad (1.1-16)$$

Аммо тадқиқотлар натижасига кўра, барча тўқнашувлар, жумладан активланган молекулаларнинг тўқнашувлари ҳам ҳар доим реакцияга олиб келавермайди. Бундай ҳол молекулаларнинг фазовий конфигурациясига боғлиқ бўлиб, реакция фақат молекулалар актив марказлари билан тўқнашгандагина содир бўлади. Бундай жой молекула юзасининг маълум бир қисмини эгаллаб, молекула ўлчами қанчалик катта бўлса, актив марказ эгаллаган жой шунчалик кичик бўлади. Шу асосда, молекулаларнинг тўқнашиш эффективлигини характерлаш мақсадида, *стерик омил* тушунчаси киритилган. Стерик омил (p) — бу молекулаларнинг ўзгара актив марказлари жойлашган жойи билан тўқнашишининг

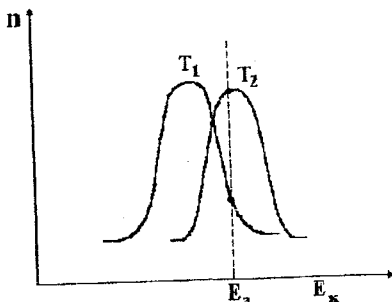
эҳтимоллигини ифодалаб, ҳисоблашлар натижасига кўра, йирик оқсил молекуласининг стерик омили унча катта бўлмаган сон (10^{-5}) билан характерланади.

Мазкур р-омилни юқоридаги тенгламага қўйиб, охирги натижада Аррениус тенгласига эга бўламиз:

$$k = pZe^{-E_a/RT}. \quad (1.1-16^a)$$

9. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги

Баён этилганлардан ташқари, реакциянинг ҳароратга боғлиқлиги Аррениус тенгласидан ҳам яққол кўринади. Ҳарорат кўтарилганда реакция тезлиги ошади ва бундай ҳол реакцияга киришувчи молекулалар энерегиясининг ошиши билан изоҳланади. Чунки молекулаларнинг кинетик энергияси мутлақ ҳароратга чизиқли боғлиқ. Ҳароратнинг ошиши билан активланиш энергиясига эга молекулаларнинг нисбий сони ошади. Энергия тақсимотини акс эттирувчи эгри чизиқ графикда энергия ўқи бўйлаб ўнгга сурилади (1.1-3-расм).



1.1-3-расм. Молекулаларнинг икки ҳид ҳарорат шароитида энергия бўйича тақсимланиш графиги.

Абсцисса ўқи молекулаларнинг кинетик энергияси E_k , ордината ўқи маълум энергияга эга бўлган молекулаларнинг сони n ; E_a — активланиш энергияси; T_1 , T_2 — дастлабки ва кейинги ҳарорат бўлиб $T_2 > T_1$.

Мазкур қонуният эритроцитларнинг аммиак ёки гемолитик заҳарлар таъсиридан эриши, гемоглобиннинг иссиқликдан денатурацияланиши, совуқ қонли ҳайвонлар юрак ритмининг ўзгариши, бактериялар люминесценцияси интенсивлигининг ўзгаришида ўз тасдиқини топган.

Реакция тезлик константасининг ҳароратга боғлиқлигидан фойдаланиб, жараённинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун Аррениус тенгласи e — асоси бўйича логарифмланиб ҳосил қилинади:

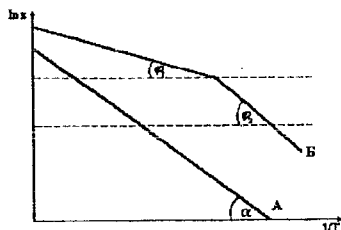
$$\ln k = \ln p - E_a/RT. \quad (1.1-17)$$

Мазкур тенгламага мувофиқ, $\ln k$ билан $1/T$ аро мавжуд чизиқли боғланиш — Аррениус диаграммаси, 1.1-4-расмда тасвирланган. Айнан ана шу графикдан, тўғри чизиқнинг абсисса ўқиغا ҳосил қилган оғиш бурчак тангенси ёрдамида, текшириляётган жараённинг активланиш энергия катталигини топиш мумкин:

$$\operatorname{tg} \varphi = E_a/R. \quad (1.1-18)$$

Бу ерда φ — графикдаги ($\ln k - 1/T$) тўғри чизиқнинг абсисса ўқиغا ҳосил қилган оғиш бурчагидир.

Баъзан ($\ln k - 1/T$) тўғри чизиғида синишлар кузатилади. Бундай ҳол текшириляётган жараён, *активланиш энергиялари* билан ўзгаро фарқланадиган, қандайдир икки хил реакция билан шартланган, деган хулосага олиб келади. Яъни ҳароратнинг муайян бир интервалида *бир хил реакция*, бошқа интервалда эса иккинчи бир реакция кучга киради деганни билдиради (1.1-4-расм).



1.1-4-расм. Реакциялар активланиш энергиясини Аррениус графиги ёрдамида аниқлаш.

Абсисса ўқи ҳароратнинг тескари $1/T$ катталиклари; ордината ўқи реакция тезлик константасининг логарифми $\ln k$.

Яхлит организм ҳолида ҳароратнинг ўзгариши унда кечадиган реакциялар тезлигига бевосита ҳамда воситали таъсир кўрсатиши мумкин. Масалан, организм тана ҳароратининг пасайиши, унда кечадиган биокимёвий реакциялар тезлигини пасайтиради. Медицинада қўлланиладиган гипотермия айнан мана шу ҳодисага асосланган. Аммо ҳароратнинг пасайиши реакциялар тезлигини оширувчи терморегуляция механизмларини ишга солиши ҳам мумкин.

Эслатиб ўтиш зарурки, биологик жараёнларнинг кўпчилиги, реакция максимал тезликда амалга ошадиган *ҳарорат оптимума*га эга. Бундай ҳол кўпчилик биологик жараёнларнинг ферментатив характерга эга эканлиги билан изоҳланади. Бундай вазиятда ҳарорат таъсирини белгилувчи икки омил бирданига намоён бўлади, яъни ҳарорат ошганда реакция тезлиги ошади. Иккинчи томондан, ҳароратнинг ошиши билан ферментларнинг деструкцияланиши авж ола бориб, фаол ферментлар концентрацияси

камаяди. Демак оптимал ҳарорат ҳароратнинг ферментатив реакция тезлигига кўрсатадиган таъсири билан, ферментнинг фаолсизланиш тезлигига кўрсатадиган таъсири ўртасидаги нисбат билан белгиланади.

Одатда, ҳароратнинг биологик жараёнлар тезлигига кўрсатадиган таъсири жараённинг Вант-Гофф *ҳарорат коэффицентини* аниқлаш йўли билан баҳоланади. Мазкур коэффицент Q_{10} ҳарорат $10\text{ }^\circ\text{C}$ га оширилганда, реакциянинг неча марта тезлашишини кўрсатади:

$$Q_{10} = V_{T+10}/V_T \quad (1.1-19)$$

Бу ерда V_T — у ёки бу жараённинг дастлабки (T_1) ҳароратдаги тезлиги; V_{T+10} — эса ўша жараённинг ҳарорат $10\text{ }^\circ\text{C}$ га оширилгандаги тезлиги.

Ҳарорат коэффиценти текширилаётган жараённинг табиатига боғлиқ бўлиб, физикавий жараёнларда у бирдан унча катта фарқланмайди. Масалан, диффузия жараёнининг Q_{10} катталиги 1,1-1,2; электр ўтказувчанликда эса у 1,2-1,3; ферментатив жараёнларда бу коэффицент 1,7 атрофида; кимёвий реакцияларда эса у 2-4ни ташкил этади.

Тирик системалар ҳароратнинг $10\text{ }^\circ\text{C}$ га ўзгаришига бардош бера олмайди. Шунинг учун бундай ҳолларда жараённинг ҳарорат коэффицентини аниқлаш учун ҳароратнинг кичикроқ, улар бардош бера оладиган интервали танлаб олиниб, олинган натижалар $10\text{ }^\circ\text{C}$ шароити учун қайта ҳисобланади.

Муҳими шундаки, биологик жараёнлар ҳарорат коэффиценти асосида жараённинг табиати ҳамда жараён босқичларини аниқлаш мумкин. Масалан, А.Ф. Самойлов маълумотларига кўра, нерв қўзғалишининг ҳарорат коэффицентини $Q_{10}=1,7$. Демак қўзғалиш жараёни ферментатив характерга эга. Нерв-мускул синапслари орқали қўзғалиш узатилиш жараёнининг мазкур коэффиценти эса 2,5-2,7га тенг бўлиб, бундай катталик кимёвий жараёнларга характерли. Демак, қўзғалишнинг синапс орқали узатилиши кимёвий табиатга эга.

Агар текширилаётган жараённинг ҳарорат коэффиценти маълум бўлса, мазкур маълумот асосида, қуйидаги тенглама ёрдамида, жараённинг активланиш энергиясини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$E_a = 0,46 \cdot (T_1 \cdot T_2) \cdot \lg Q_{10} \quad (1.1-20)$$

Мазкур тенглама Аррениус тенгласининг икки хил ҳарорат учун қайта ўзгартирилиши асосида ҳосил қилинган.

Демак, реакция тезлиги ҳароратга қанчалик боғлиқ бўлса, унинг активланиш энергияси шунчалик юқори катталиқ билан характерланади.

Текширишлар натижасида маълум бўлдики, кўпчилик биологик жараёнларнинг активланиш энергия даражаси кимёвий жараёнлар активланиш энергиясига яқин бўлиб, улар асосан уч хил катталиқлар, яъни 8, 12 ва 18 ккал · моль⁻¹ атрофида гуруҳланади. Баъзи бир ҳолларда, активланиш энергияси ўта юқори катталиқларга эришадики, бундай ҳол текширилаётган жараённинг барқарорлигидан дарак беради.

Синов саволлари:

1. Биологик жараёнлар кинетикаси, предмети ҳамда кўзлаган мақсади.
2. Кимёвий кинетика асослари, реакцияларнинг кинетика типлари, аҳамияти.
3. Кетма-кет ва параллель реакциялар кинетикаси.
4. Автокаталитик, боғланган ва циклик реакциялар ҳақида тушунчалар.
5. Реакциянинг мувозанат константаси ва унинг аҳамияти.
6. Реакциянинг активланиш энергияси, тезлик константаси, ҳарорат коэффиценти ва уларнинг аҳамияти.

2-§. ФЕРМЕНТАТИВ ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

1. Ферментлар биологик катализатор сифатида

Биологик катализаторлар, яъни ферментлар юқори молекуляр, оқсил табиатли бирикмалар бўлиб, улар таъсиридан биокимёвий реакциялар юқори тезликда амалга ошади. Масалан, одатдаги шароитда, водород пероксидининг парчаланиши учун $E_a = 18$ ккал/моль энергия талаб этилса, унинг анорганик катализатор (Pt кукуни) таъсирида парчаланиши учун 11,6 ккал/моль, фермент-катализа таъсирида парчаланиши учун эса, унинг ҳар молига атиги 5 ккал энергия талаб этилади. Яна бир мисол. Сахарозанинг кислотали гидролизи учун 25,6 ккал/моль энергия талаб этилса, унинг амилаза ферменти таъсиридан парчаланиши учун ҳар молига 11,0 ккал энергия талаб этилади.

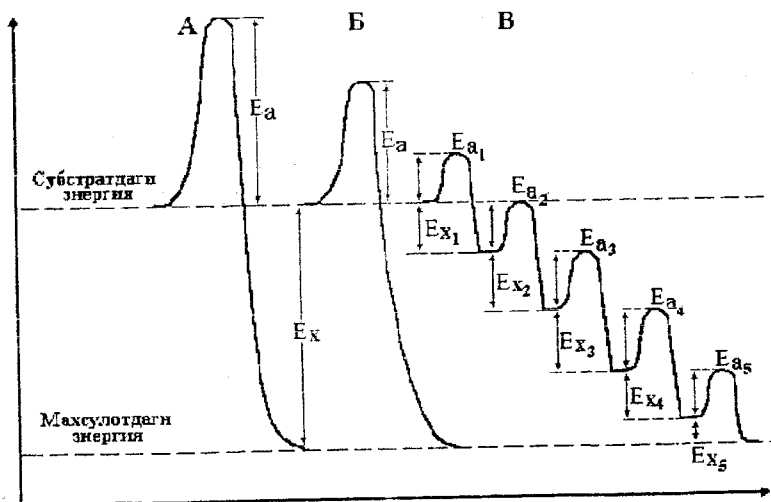
Демак, ферментлар биокимёвий реакцияларнинг энергиявий тўсиғини пасайтириб, уларнинг одатдаги шароитда амалга ошиши учун имкон яратди.

Таъкидлаш зарурки, ферментлар термодинамик мумкин бўлмаган реакцияларни катализлай олмайди; бошқача айтганда, улар эркин энергиянинг (Гиббс эркин энергиясининг) камайиши йўналишида амалга ошадиган реакцияларнигина тезлата олади. Чунки, термодинамикадан маълум:

$$\Delta G = -RT \ln k = \Delta H - T\Delta S. \quad (1.2-1)$$

Бу ерда k — реакциянинг мувозанат константаси; ΔH — энталпиялар фарқи; ΔS — энтропиялар фарқи.

Ферментатив жараёнларнинг кўпчилиги кўп босқичли реакциялардан иборат бўлиб, бутун бир жараённинг активланиш энергияси айрим босқичларнинг унча катта бўлмаган активланиш энергияларидан ташкил топади ва шунинг учун кўп босқичли ферментатив катализ бир босқичли катализга қараганда афзалликка эга (1.2-1-расм).



1.2-1-расм. Ферментсиз (А), бир фермент (Б) ва кўп ферментлар (В) иштирокида амалга ошадиган реакциялар активланиш энергия катталиклари.

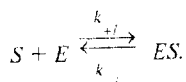
E_a — активланиш энергияси; E_x — реакция натижасида ажралиб чиқадиган энергия. Абсисса реакциялар координатаси; ордината-молекулаларининг потенциал энергияси.

Юқорида баён этилганидек, нормал шароитда фермент билан унинг парчалайдиган моддаси (субстрат) ўртасида кимёвий боғланишга асосланган фермент-субстрат комплекси — *активланган комплекс* ҳосил бўлади. Жараёнда фермент таъсиридан субстрат молекуласининг конфигурацияси шундай ўзгарадики, натижада, молекуланинг реакцияга киришиши осонлашади.

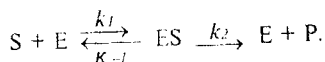
Субстрат молекуласида содир бўладиган ўзгаришлар: парчалануш, атом гуруҳларининг жой алмашилиши ва ҳ.к. натижасида, ҳосил бўлган маҳсулотни тутиб турувчи боғлар узилади, яъни комплекс парчаланиб, маҳсулот ажралади ва фермент қайта ўз ҳолига келади.

Фермент-субстрат комплекси ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотеза Браун ва Анри томонидан (1902) илгари сурилган бўлса ҳам, уни исбот қилиш осон бўлмади. Чунки фермент-субстрат комплекси ўта беқарор бўлиб, кам миқдорда ҳосил бўлади. Масала, илк бор, Чанс томонидан (1943) спектрофотометрик йўл билан ҳал этилди. У реакция давомида актив комплекснинг ҳосил бўлиши ҳамда мазкур комплекс концентрациясининг ўзгаришини қайд этишга муваффақ бўлди. Йигирма йилдан сўнг, япон олимлари Яги ва Озава, анаэроб шароитда, аланиннинг оксидазани бириктирган кристалл ҳолатидаги комплексини олишга эришдилар.

Юқорида қайд этилган Браун-Анри ғояси, Михаэлис ва Ментен томонидан (1913), ферментатив реакцияда, ферментнинг субстрат билан тўйиниб қолиш эффектини изоҳлаш мақсадида қуйидагича тасаввур этилди:



Бу ерда S — субстрат; E — фермент, ES — фермент-субстрат (Михаэлис) комплекси; k_{+1} ва k_{-1} — реакцияларнинг тезлик константалари. Кўришиб турибдики, схемада маҳсулот ҳосил бўлиши ўз аксини топмаган. Кейинчалик бу ҳол инobatга олиниб, юқоридаги схема қуйидагича тасвирланди:



Мазкур схема асосида тузилган, Бриггс-Холдейн (1925) модели қуйидаги кўринишга эга:

$$v = \frac{k_{+2}E_0 \cdot S}{k_{m+2} + S} \quad (1.2-2)$$

Бу ерда E_0 — ферментнинг умумий концентрацияси, $K_m = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}$; —

Михаэлис константаси бўлиб, унинг ўлчовли бирлиги моль · л⁻¹.

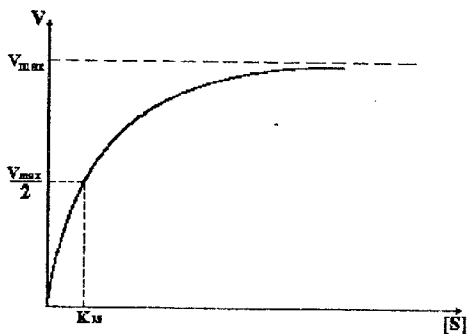
Тенгламадаги $k_{+2}E_0$ — реакциянинг максимал тезлигини V_{max} ифодалаб у; $V_{max} = k_{+2}E$ дир; k_{+2} — эса ферментнинг оборот сони бўлиб, ферментнинг тўла тўйиши шароитида, вақт бирлигида амалга ошира оладиган катализ актлари сонини, унга тескари

катталиқ $\tau = 1/k_{+2}$ эса ферментатив реакциянинг характерли вақтини билдиради.

Шундай қилиб, Михаэлис-Ментен тенгламаси

$$V = V_{\max} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (1.2-2^a)$$

кўринишига эга бўлиб, унинг графиги қуйидаги 1.2-2-расмда тасвирланган.



1.2-2-расм. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат концентрациясига боғлиқлиги.

Абсцисса ўқи субстрат концентрациясини, ордината ўқи – ферментатив реакция тезлиги ифодалайди.

Мазкур тенгламага учта хусусий ҳол характерли бўлиб, улар:

1) субстрат концентрацияси $[S]$ Михаэлис константасидан кичик, яъни $[S] < K_m$. Бундай ҳолда реакция *биринчи тартибли кинетикага* биноан амалга ошади, яъни реакция тезлиги субстрат концентрациясига пропорционал;

2) субстрат концентрацияси сон жиҳатидан реакциянинг Михаэлис константасига тенг, яъни $[S] = K_m$. Бундай шароитда реакция ярим максимал $\frac{V_{\max}}{2}$ тезликда, *ўтқинчи кинетикага* мувофиқ амалга ошади.

3) субстрат концентрацияси реакциянинг Михаэлис константасидан кўп марта катта, яъни $[S] \gg K_m$. Бундай вазиятда реакция максимал тезликда амалга ошиб, *ноль тартибли кинетикага* бўйсунади.

2. Фермент активлигининг бошқарилиши

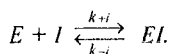
Ферментлар активлиги баъзи бир моддалар таъсиридан ўзгаради. Бундай моддалар *модификаторлар* деб аталиб, улар *активаторлар* ва *ингибиторларга* бўлинади. Активатор молекуласи ферментга бирикиб, унинг каталитик фаоллигини оширса, ингибитор унинг фаоллигини пасайтиради.

Модификатор молекуласи ферментнинг актив маркази ёки

бошқа бир қисмига бирикиб, унинг фаолиятини бошқаради. Агар бошқарувчи молекула структура жиҳатидан ферментнинг субстратига аналог бўлиб, актив марказдаги субстрат ўрнини эгаллай олса, бошқача айтганда, у субстрат билан каталитик марказ учун *рақобатлаша* олса, бундай бошқарилиш *изостерик* ёки *конкурент* бошқарилиш (ингибирланиш) дейилади.

Конкурент бошқарилиш ёки ингибирланишнинг асосий ўзига хослиги шундан иборатки, субстрат концентрацияси ошган сари, унинг таъсири камай боради. Концентрация катта миқдорга эришганда эса, ингибитор ўз таъсирини намоён эта олмай қолади. Шундай қилиб, бундай ҳолларда ингибирланиш даражаси ингибиторнинг абсолют концентрацияси эмас, балки ингибитор билан субстрат концентрациялари ўртасидаги нисбатга боғлиқ бўлиб қолади.

Конкурент ингибитор I таъсирида, актив комплекс ES билан бирга, ноактив комплекс — EI ҳосил бўлади:



Бу ерда I — ингибитор.

Мазкур тенгламалар асосида, конкурентли ингибирланиш жараёнининг умумий тезлиги учун келтириб чиқарилган тенглама қуйидаги кўринишга эга:

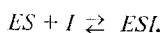
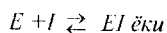
$$V = -\frac{dP}{dt} = K_2 \cdot \frac{E_0 S}{K_m + S + I_0/k_1}. \quad (1.2-3)$$

Тенглама Михаэлис-Ментен тенгламасидан фақат I_0/k_1 — ҳади билан фарқланади ва $S \rightarrow \infty$ да мазкур тенгламага биноан ингибитор мавжуд шароитда маҳсулот ҳосил бўлишининг максимал тезлиги $k_{+2}E_0$ га тенг бўлиб чиқади.

Бошқа бир гуруҳ модификаторлар фермент актив маркази эмас, балки фермент молекуласидаги бошқа атом гуруҳлари билан таъсирлашишлари мумкин. Бундай бошқарилиш *ноконкурент* ёки *аллостерик бошқарилиш* (ингибирланиш) номи билан юритилади.

Моно бошлиқ бир гуруҳ тадқиқотчиларнинг таъкидлашига кўра, бошқарувчи фермент молекуласида учта актив марказ мавжуд бўлиб, улардан биринчисига *субстрат*, иккинчисига — *аллостерик ингибитор*, учинчисига эса — аллостерик активатор ёки ингибитор бирикади. Бунда иккинчи ва учинчи марказлар бир хил структурага эга бўлиши ҳам мумкин.

Аллостерик ингибитор фермент субстратига структура жиҳатидан аналог бўлмайди ва ферментнинг актив марказига бирикмайди ҳам. Шунинг учун уни ферментдан субстрат концентрациясини ошириш йўли билан сиқиб чиқариш мумкин эмас. Жараён схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин;



Аллостерик ингибирланиш ҳолида, реакция тезлиги, демак маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги, қуйидаги тенглама ёрдамида тасвирланади:

$$V = \frac{dP}{dt} = k_{+2} \frac{ES}{(K_m + S)(1 + I/i)} \quad (1.2-4)$$

Бу ерда k_{+2} — ингибирланиш константаси.

Келиб чиқадики, реакция муҳитида аллостерик ингибитор мавжуд шароитда, реакциянинг максимал тезлиги ингибитор концентрациясига боғлиқ бўлади.

Ҳозирги замон маълумотларига кўра, аллостерик модификатор таъсирида фермент молекуласининг конформациясида ўзгариш содир бўлади, яъни фермент актив марказидаги функционал гуруҳларнинг фазовий жойлашиши ўзгаради ва шу туфайли фермент-субстрат комплексининг ҳосил бўлиши қийинлашади. Айнаи мана шу мазмундаги тасаввур Моно, Шанже ва Жакоб томонидан (1963) илгари сурилган — *аллостерик ферментлар таъсир механизми* ҳақидаги назарияга асос бўлди.

Юқорида қайд этиб ўтилгандек, фермент активлигига активаторлар ҳам таъсир кўрсатади, яъни улар ферментатив жараён тезлигини оширади.

Жараённинг моҳияти қуйидагилардан иборат. Активатор — А, фермент ёки унинг фермент-субстрат комплекси билан ҳосил қилган учлик комплексининг (EAS) парчаланишини тезлатади, яъни маҳсулотнинг ажралишини рағбатлантиради. Одатдаги $ES \xrightarrow{K_{+2}} E + P$ реакция билан бир вақтда, $EAS \xrightarrow{K_{+2}} EA + P$ реакция ҳам кечали. Бунда $K_{+2}^a \gg K_{+2}$ дир, яъни активланган комплексининг парчаланиш константаси, активланмаган комплексининг парчаланиш константасидан жуда ҳам катта ва шу асосда, маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича ифодаланади:

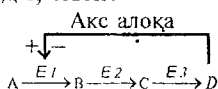
$$V = \frac{dP}{dt} = k_{+2} E_0 \frac{S}{K_m + S} \cdot \frac{A}{K_a + A} \quad (1.2-5)$$

Бу ерда K_a — активланиш константаси бўлиб, моҳиятан, Михаэлис ёки ингибирланиш константасига ўхшайди.

Биохимиявий реакциялар бошқарилишининг навбатдаги йўли (механизми) – бу фермент фаолиятининг реакция маҳсулоти томонидан бошқарилиш йўли бўлиб, *акс алоқа принципи* асосида амалга ошади.

Бу механизм, фермент системасининг ташқи омиллар таъсирига бўлган юксак сезгирлигини таъминлаш билан бир қаторда, ҳужайрадаги метаболитлар концентрациясининг барқарорлигини ҳам таъминлайди.

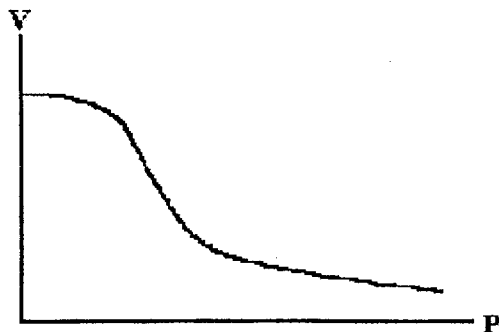
Акс алоқа *салбий* ёки *ижобий* бўлиши мумкин. Ижобий акс алоқада, реакция маҳсулоти фермент активлигини оширса (+), салбий (–) акс алоқада фермент фаоллиги пасаяди. Биринчи ҳолда реакция маҳсулоти *активатор* бўлиб ишласа, иккинчи ҳолда у *ингибитор* бўлиб ишлайди, яъни



Конкурентли ингибирланишнинг хусусий ҳоли – бу жараённинг маҳсулот P томонидан ингибирланиши бўлиб ($E+P \rightleftharpoons EP$), жараён тезлиги V_p тенглама

$$V_p = \frac{k_2 E_0 S}{K_m (1 + p/k_i) + S} \quad (1.2-6)$$

орқали ифодаланади. Реакция тезлигининг маҳсулот концентрациясига боғлиқ равишда ўзгариши 1.2-3-расмда тасвирланган.



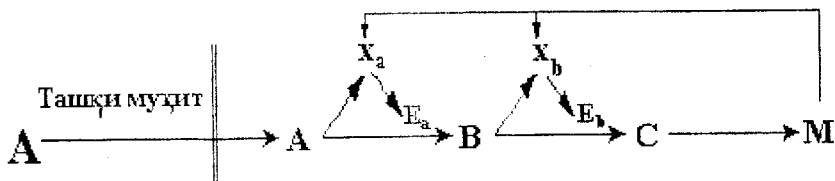
1.2-3-расм. Ферментатив реакция тезлигининг маҳсулот концентрациясига боғлиқ равишда ўзгариш графиги.

Шундай қилиб ҳужайрада кечадиган биокимёвий жараёнлар, ферментлар активлигининг ингибирланиши ёки фаоллантирилиши орқали бошқарилиб туради.

3. Фермент синтезининг индукция ва репрессияланиш механизмлари

Ферментатив реакциялар бошқарилишининг ўзига хос яна бир йўли, бу — Жакоб ва Моно томонидан кашф этилган *фермент синтезининг индукция ва репрессияланиш* механизми бўлиб, унинг моҳияти қуйидагилардан иборат.

Хужайрага ташқи муҳитдан бирон-бир овқат модда А нинг кириб келиши ўша моддани парчаловчи фермент ҳосил қилувчи марказни ишга солади, яъни фермент синтезини индукциялайди. Натижада фермент E_a синтезланиб, у А моддани В моддага айлантиради. Ҳосил бўлган В модда ўз навбатида, ўзини парчаловчи фермент синтезини индукциялайди ва ҳосил бўлган фермент E_b В моддани парчалайди ва ҳ.к. (1.2-4-расм).



1.2-4-расм. Фермент синтезининг индукция ва репрессияланиш механизмларини тасвирловчи умумий схема.

Индукция механизми ёрдамида фермент концентрацияси билан субстрат концентрацияси ўртасидаги мувофиқлик таъминланади. Агар хужайрада субстрат бўлмаса, у ҳолда уни парчаловчи фермент ҳам бўлмайди. Субстрат пайдо бўлиши билан тегишли фермент зарур миқдорда синтезланади.

Фермент синтези *репрессияланиш* ҳодисасининг мазмуни шундан иборатки, реакция занжирининг охирида ҳосил бўлган маҳсулот бошланғич стадиялардан бирида иштирок этувчи фермент синтезини салбий акс алоқа принципига мувофиқ *репрессиялаб* (босиқтириб) қўяди. Натижада жараён тўхтайди. Масалан, аргинин ўзининг синтезланиш жараёнида иштирок этувчи икки ферментни шу йўл билан репрессиялайди.

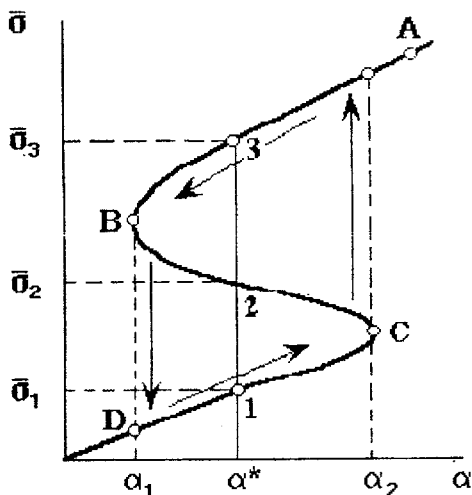
Репрессия механизми хужайрада метаболитларнинг керагидан ортиқ миқдорда тўпланишининг олдини олади.

Фермент синтезининг индукция ва репрессия механизмлари, эҳтимол, хужайранинг ўсиш ва дифференциацияланиш жараёнлари ҳамда унинг муҳит шароитига мослашишини шартловчи информация оқимининг ДНК дан хужайрага узатилишини бошқаришда ҳам иштирок этади.

4. Ферментатив системаларда стационар ҳолатлар кўплиги

Реакция муҳитига субстрат кириб келиш тезлигининг (а) доимий бўлмаслиги ҳолида, системанинг феъл-атвори мураккаблашиб кетади. Масалан, субстратли ингибирланиш билан бир қаторда, қайтар ҳолат $S_0 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} S$ юз берадиган шароитда иккита барқарор стационар ҳолат қарор топиб, система *триггерлик* хоссага эга бўлади.

Фараз этайлик. Системанинг дастлабки ҳолатига $s(a)$ эгри чиқиқнинг тепа шоҳидаги А нуқта мос келсин (1.2-5-расм). Агар субстратнинг келиб тушиш тезигини (а ни) камайтирсак, система юқорига, стационар ҳолат шоҳи бўйлаб чапга силжий бошлайди. Бифуркация В нуқтасига етиши билан система стационар ҳолатни тарк этиб, В нуқтадан D га, яъни барқарор стационар ҳолатнинг пастки шоҳига ўтиб қолади. Бошқарувчи параметрни а дан a_1 гача ошира бориб, системани барқарор стационар шоҳ бўйлаб навбатдаги бифуркация нуқтасигача (с) олиб келиш мумкин. Система ўша нуқтага етиши билан ўзлигидан сакраб, дастлабки А нуқтага қайтади. Бошқарувчи параметрнинг навбатдаги камайтирилиши ва сўнг яна оширилиши муносабати билан система ёпиқ давра (*гистерезис*) ҳосил қилади (1.2-5-расм).



1.2-5-расм. Субстратли ингибирланиш ва субстрат кириб келишининг қайтар реакцияси ҳолида системада содир бўладиган гистерезис ҳодисаси. 1,3 – барқарор, 2 – беқарор стационар ҳолатлардир.

Стационар ҳолат кўплиги ва унга боғлиқ ҳолда содир бўладиган *триггерлик* ва *гистерезис* ҳодисалари биологик системалар бошқарилишда восита сифатида катта роль ўйнайди. Ҳақиқатан ҳам гистерезис мавжудлиги шароитида ташқи омиллар таъсири туфайли система хатти-ҳаракатида юзага келадиган ўзгаришларни акс эттирувчи параметрларнинг ўзгариши, системанинг дастлабки ҳолатига боғлиқ бўлади.

Шундай қилиб, ферментатив системаларга

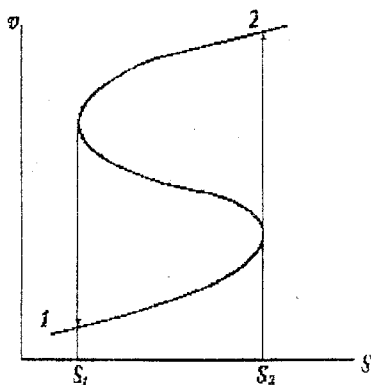
хос гистерезис тирик объектларга ҳам хос *динамик хотиранинг* асосини ташкил этади.

Ферментатив системаларнинг триггерлик хоссалари хужайра ичи метаболизм жараёнларининг бошқарилиши ҳамда хужайра бўлиниб, дастлабки хужайрадан сифатан фарқланадиган янги хужайраларнинг ҳосил бўлиши ва уларнинг дифференциацияла-ниш жараёнларида ҳам катта роль ўйнайди.

Мембранада кечадиган кимёвий реакцияларга боғлиқ, модда-лар ташилишини амалга оширувчи транспорт системалари ҳам триггерлик хоссага эга.

Фараз этамиз. Қандайдир бир кимёвий жараён, хоссалари субс-трат (ташилувчи модда) ёки реакция маҳсулоти концентрацияси билан белгиланадиган фермент томонидан катализланади. Бун-дай боғлиқлик субстрат ёки маҳсулот критик концентрацияси ўзгарганда рўй берадиган фермент конформацион ҳолатининг ўзгаришига асосланган бўлиши мумкин.

Бундай вазиятда фермент конформацион ҳолати билан бирга-ликда унинг активлиги, демак, химиявий жараён тезлиги ҳам ўзгаради. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат концентра-циясига бўлган S симон боғлиқлиги — типик ҳоллардан ҳисобла-нади (1.2-6-расм).



1.2-6-расм. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат концентрацияси-га бўлган S симон боғлиқлиги.

Субстрат концентрацияси ошиши билан реакциянинг тезлиги ошади (1-соҳа), аммо фермент активлиги бунда ўзгармайди. Субстрат концентрацияси критик даражага $[S_1]$ эришганда, ферментнинг конформацион ҳолати сакраб ўзгаради. Натижада ферментнинг актив-лиги ошади. Бундай шароитда реакция тезлигининг концентрацияга боғлиқли-ги, эгри чизиқнинг 2-соҳасида ўз акси-ни топади.

Субстрат концентрацияси, унинг вақт давомида ўзгариш ха-рактери ҳамда фермент активлигининг ўзгариши субстратнинг мембрана орқали ташқаридан кириб келиш тезлиги билан унинг химиявий реакцияларда сарфланиш тезлиги ўртасидаги нисбат билан белгиланади.

Кимёвий реакция тезлиги — I , субстрат концентрацияси эса

$[S]$ орқали ифодаланса, кимёвий реакцияда субстратнинг сарфланиш тезлигига тенг:

$$I_r = \frac{d[S]}{dt} = k_r E(S) / [S]. \quad (1.2-7)$$

Бу ерда $E(S)$ – субстрат концентрациясининг функцияси сифатидаги ферментг автивлиги; k_r – реакциянинг тезлик константаси.

Агар субстратнинг ташқаридан мембрана орқали диффузияланиб кириши биринчи тартиб кинетикага мувофиқ амалга ошса, у ҳолда эга бўламиз:

$$I_d = \frac{d[S]}{dt} = k_d ([S]_e - [S]) \quad (1.2-8)$$

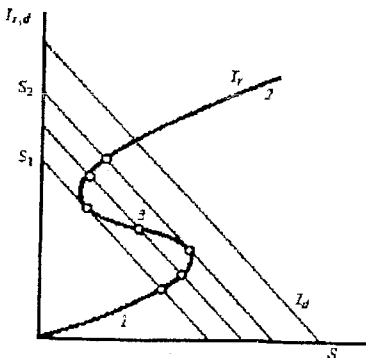
Бу ерда $[S]_e = \text{const.}$ – субстратнинг ташқи муҳитдаги концентрацияси; k_d – диффузия тезлик константаси; k_d катталигининг бир хил, аммо $[S]_e$ -нинг турли катталикларида, $I_d(S)$ – боғлиқлиги графикда параллель чизиклар оиласини ҳосил қилади.

Субстрат концентрациясининг икки жараён давомидаги умумий ўзгариши, қуйидагича тасвирланади:

$$\frac{dS}{dt} = f(S) = I_r(S) + I_d(S) = k_r([S]_e - [S]) - k_r E(S) / [S] \quad (1.2-9)$$

Стационар режимда кимёвий реакция тезлиги билан субстратнинг мембрана орқали кириб келиш тезлиги ўзаро тенг. Мазкур тенглама $I_r(S) = I_d(S)$ ёки $k_d([S]_e - [S]) = k_r E(S) / [S]$ тенглик шартини қонқтирадиган, $I_r(S)$ ва $I_d[S]$ эгри чизикларнинг кесйишиш нуқталари стационар ечимларни беради.

Юқорида қилинган фаразга мувофиқ, $I_r(S)$ – боғлиқлиги, расмда келтирилган график кўринишида тасвирланади.



1.2-7-расм. Стационар ҳолатлар сонини график усулда аниқлаш.

Эгри чизик $I_r(S)$ нинг пастки (1) ва юқorigи (2) шохларида жойлашган барча нуқталар барқарор, оралиқ (3) шохдаги нуқталар эса беқарордир. S нинг S_1 ва S_2 катталикларига мос қийматлари, ферментнинг иккита барқарор конформациясига тўғри келади.

Параметрларнинг маълум катталикларида юқоридаги тенглама, кўрилаётган системанинг учта илдизини беради. $I_r(S)$ графикда стационар ҳолатларни ифодаловчи нуқталар жойлашишига боғлиқ

ҳолда, барқарор ёки беқарор бўлиши мумкин.

5. Тебранмали ферментатив жараёнлар

Муҳим биокимёвий жараёнлар кинетикасининг ночизиқлиги биологик системаларда триггерлик билан бир қаторда сўнмас даврий автотебранмали режимнинг қарор топишини шартлайди. Уларни ҳам динамик системалар таҳлилининг сифатий методлари ёрдамида текшириш мумкин.

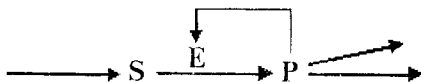
Бир ҳужайралиларда эндоген ритмга эга «*биологик соат*»нинг кашф этилиши, биологик ритмларнинг манбаи — ҳужайрада кечадиган *автотебранмали* биокимёвий жараёнлар эканлигини сўзсиз исботлади.

Чизиқсиз жараёнлар термодинамикасининг ривожланиши натижасида маълум бўлдики, кимёвий реакцияларда тебраниш фақат система мувозанатдан узоқда бўлгандагина юзага келади. Шу нарса ҳам маълумки, кимёвий реакцияда мувазанатланмаган стационар ҳолат мавжуд бўлиши учун, албатта, реакцияга киришувчи (икки) реагентлар концентрацияларининг ўзгариши ўзаро кескин фарқланадиган вақт ўлчамида амалга ошиши лозим. Ферментатив жараёнларда мазкур шарт ҳамма вақт бажарилади. Чунки, субстрат концентрацияси ҳар доим фермент концентрациясидан катта бўлади. Натижада, субстрат концентрациясининг ўзгариш муддати билан фермент концентрациясининг ўзгариш муддати ўртасида фарқ келиб чиқади. Бундай ҳол, яъни реагентлар вақт иерархияси баъзи бир берк ферментатив системаларда ҳам юз бериши мумкин. Аммо бундай вазият берк системаларда фақат реакция кечишининг дастлабки, яъни субстрат концентрацияси фермент концентрациясидан катта бўладиган пайтидагина қайд этилиб, юзага келган тебраниш *сўниш* характериға эга бўлади. Бундай ҳол берк системанинг мувозанатланган ҳолат томон тадрижий яқинлашиш хоссаси билан белгиланади.

Реагентлар концентрациясининг сўнмас тебранмали характери фақат очиқ ферментатив жараёнларғагина хос бўлиб, реагентлар вақт иерархияси субстратнинг ташқи муҳитдан кириб туриши ва маҳсулотнинг ташқи муҳитга чиқарилиб туриши эвазига, узоқ вақт давомида сақланиб туради. Бир-бирига боғланиб кетган полиферментатив реакцияларда, яъни биринчи реакция маҳсулоти иккинчи бир реакция учун субстрат бўлиб ишлайдиган кетма-кет реакцияларда вақт ўлчами оралиқ маҳсулотларға хос вақт ўлчамидан кескин фарқланади. Таркибий қисмлар концентрацияларининг сўнмас тебранишлари айнан мана шундай системаларда катта эҳтимолликка эга.

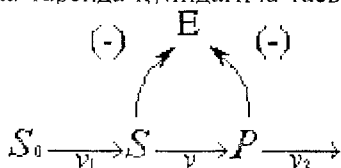
Шундай қилиб, ферментатив системаларда концентрациявий тебранишлар юзага келишининг зарурий шартлари — бу реакциялар механизмининг *ночизиклиги*, ферментатив системаларнинг «очиқлиги» ва жараён босқичларига хос вақт *иерархиясининг* мавжудлигидир.

Биокимёвий системаларда ноцизиклиликнинг кенг тарқалиш сабаби — бу ферментатив реакциялар занжирида, маҳсулот томонидан фермент активлигининг назорат қилиб турилишидан иборат, *акс алоқанинг* мавжудлигидир, яъни



Акс алоқа характери ҳар хил бўлиши мумкин. Улардан кенг тарқалгани маҳсулот орқали ингибирланиш бўлсада, шундай ҳоллар ҳам учрашиши мумкинки, маҳсулот муайян бир концентрацияда ферментни *фаолласа*, бошқа бир концентрацияда уни *ингибирлаши* мумкин. Фермент фаоллигининг субстрат томонидан *ингибирланиши* ҳам кенг тарқалган.

Очик системаларда, субстратли ингибирланиш туфайли, стационар ҳолатлар кўплиги ва шу асосда гистерезис ҳодиссаси юзага келади. Ферментнинг субстрат томонидан ингибирланиши, ўз навбатида, системада, акс алоқа механизми орқали назорат қилиниб, кучли даражада намоён бўладиган, беқарорлик ва шу орқали автотебранишларнинг келиб чеқишига сабаб бўлади. Юқорида баён этилганларни, схема тарзида кўйидагича тасвирлаш мумкин:



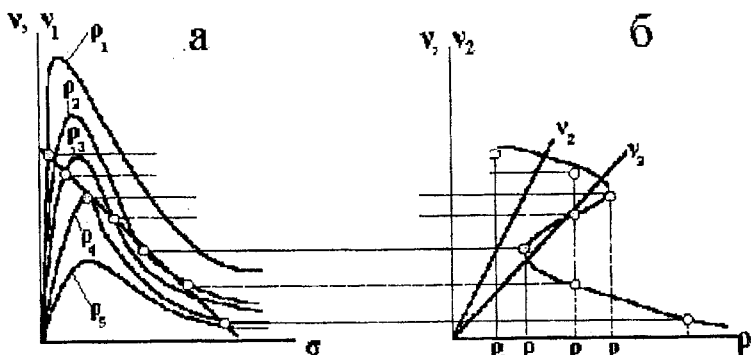
Жараённи характерловчи секин ўзгарувчилар — катталиклар, яъни субстрат ва маҳсулот концентрациясининг ўзгаришини кўйидаги модель ёрдамида тасвирлаш мумкин:

$$\frac{d\sigma}{dt} = v_1 - v(\sigma, \rho); \quad (1.2-10)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = v(\sigma, \rho) - v_2.$$

Бу ерда σ, ρ — ўлчов бирлигига эга бўлмаган концентрациялар; τ — ўлчов бирлигига эга бўлмаган вақт; $v(\sigma, \rho)$ — ферментатив системанинг нисбий квазистационар тезлиги.

Моделнинг стационар ҳолатга мос ечимига келсак, яъни тенглама стационар ҳолат учун ечилганда, $\frac{dp}{dt}=0$ да, у $v(\sigma)=v_2(\sigma)$ бўлади. Тенгламаларнинг $v=v_2$ ечими, 1.2-8-расм, б даги $v(\sigma)$ билан $v_2(\sigma)$ графикларининг кесишиш нуқталарига мос келади. Кўрииб турибдики, функция $v(\sigma)$ эгри чизиги, маҳсулот чиқиб кетиш $v_2(\sigma)$ тўғри чизиги билан биттадан учтагача нуқтада кесишади. Демак, система биттадан учтагача стационар ҳолатга эга.



1.2-8 расм. Субстратли ва маҳсулотли ингибирланиш амалга ошадиган системада стационар ҳолатлар сонини аниқлашга мисол.

$v_1(\sigma)$ — функцияга тўғри, $v(\sigma)$ — функцияга эса максимумга эга эгри чизиклар мос келади. Реакция муҳитида маҳсулот концентрациясининг ошиши билан эгри чизик $v(\sigma)$ лар максимуми пасайиб, ўнгга, яъни субстратнинг катта концентрацияси томонга силжийди ва бундай ҳол маҳсулотли ингибирланиш юз берганлигидан дарак беради. Маҳсулот концентрациясига (ρ) боғлиқ ҳолда, $v_1(\sigma)$, $v(\sigma)$ функциялар графиклари ўзаро бирдан учта нуқталарда кесишиши мумкин. $\rho < \sigma_2$ ва $\rho > \rho_4$ шароитда, битта кесишиш нуқтасининг мавжудлиги маҳсулотнинг бундай концентрацияларига $v(\sigma)$ реакция тезлигининг бирдан-бир катталиги мос келишини билдиради. $\rho_2 < \rho < \rho_4$ оралигида ρ нинг ҳар бир катталигига $v_1(\sigma)$, $v(\sigma)$ графикларининг учта кесишиш нуқталари, демак $v(\sigma)$ нинг учта ҳар хил катталиклари мос келади. Маҳсулот концентрациясининг критик катталикларига ($\rho = \rho_2$ ва $\rho = \rho_4$)га эса, реакция тезлигининг $v(\rho)$ иккитадан ҳар хил катталиклари тўғри келади. Шу муносабат билан $v(\sigma)$ боғлиқлиги графикда ўзига хос z симон шаклда намоён бўлади (1.2-8-расм, б). У $v(\rho)$ функция билан учтагача нуқтада кесишиб, маҳсулотнинг реакция муҳитидан четланишини ифодалайди. Функция $v(\sigma, \rho)$ нинг юқориги ва

пастки шохлари барқарор, ўрта шохи эса беқарор стационар ҳолатларни акс эттиради.

Юқорида кўриб ўтганимиздек (1.2-8-расм), бош изоклиналарнинг $d\rho/d\tau=0$, $d\sigma/d\tau=0$ жойлашишига қараб, тенгламалар системаси битта, иккита ёки учта стационар ҳолатга эга бўлиши мумкин бўлиб, улардан биттаси, албатта, эгар бўлиб чиқади ва шунинг учун у беқарор ҳам. Қолган иккитаси барқарор тугун ёки фокус бўлмаса, беқарор тугун ёки фокус бўлиши мумкин. Демак, қачон учта стационар ҳолатлардан иккитаси барқарор бўлиб чиқса, у ҳолда система триггер тарзида намоён бўлади.

Стационар ҳолатлар кўпчилиги, гистерезис ва автотегбранишлар ҳамда субстратли ва маҳсулотли ингибирланишларнинг бевосита оқибати бўлиб, улар шу хил реакцияларнинг асосий кинетик хоссаларини ташкил этади. Чунки ферментларнинг субстрат ва маҳсулот томонидан биргаликда ингибирланиш ҳодисаси тирик системаларда кенг тарқалган ҳодиса бўлиб, юқорида кўздан кечирилган модель ҳар хил реал биокимёвий жараёнлардаги даврий тегбранишларни изоҳлашда қўл келади.

Синов саволлари

1. Ферментларнинг биологик катализатор сифатида ўзига хосликлари.
2. Полифермент системасининг афзалликлари.
3. Бир босқичли ферментатив реакция тезлиги ҳақидаги Михаэлис-Ментен тенгламаси, хусусий ҳоллари.
4. Фермент активлигининг бошқарилиши: изостерик ва аллостерик бошқарилиш.
5. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат ва маҳсулот томонидан бошқарилиши.
6. Фермент синтезининг индукция ва репрессия механизмлари ва аҳамияти.
7. Ферментатив системаларда стационар ҳолатлар кўпчилиги ва тегбранишли ферментатив жараёнлар.

3-§. БИОЛОГИК СИСТЕМАЛАР ХАТТИ-ҲАРАКАТИНИ МАТЕМАТИК ТАСВИРЛАШНИНГ УМУМИЙ ПРИНЦИПЛАРИ

Тирик организмни таркибий қисмларга ажратиб, унинг қандай ишлашини тўла тушуниб бўлмайди. Агарда якка хужайра фаолиятига ҳатто юзаки кўз югуртирилса, ихчам ва келишиб ишлаш асосида амалга ошаётган жараёнлар гармоникасини пайқаш қийин эмас. Ҳар бир ҳодиса, ҳар бир реакция *замон ва маконда*, яхлит организмнинг муайян бир жойида, маълум бир пайтнинг ўзида содир бўлиб туради.

Биологик системаларда содир бўладиган ҳодисалар асосида, аслида кимёвий ва физикавий ўзгаришларнинг кетма-кет, параллель ҳамда циклик занжирларнинг кинетик муносабатлар орқали боғланган, ўз-ўзини бошқариб турувчи тўри ётади. Гап, ўз-ўзини бошқариш ёки келишиб ишлаш, яъни тирик системадаги ўз-ўзини бошқариш қандай амалга ошади, деган масалада. Мазкур масаланинг тўғри ҳал этилиши, шубҳасизки, ҳаёт моҳиятини тушуниш бўйича қўйилган навбатдаги муҳим қадам ҳисобланади. Биологик жараёнлар кинетикаси ана шу масалани математик аппарат ёрдамида ҳал этишини — моделлашни ўз олдига вазифа қилиб қўяди ва бунда у биологик система қанчалик мураккаб бўлмасин, ундаги бошқарилиш энг оддий усуллар орқали амалга оширилади деган ғояга асосланади. Биологик системанинг хатти-ҳаракатларини моделлаш, математика билан физиканинг чегарадош соҳаларида вужудга келган *динамик системалар сифатий назариясига* асосланиб бажарилади. Мазкур назарияга асосланган бу соҳа ўз-ўзини бошқарувчи мураккаб системаларнинг тузилиши ва улардаги жараёнлар бошқарилишининг асосий принципларини аниқлашдан иборат масала билан шуғулланади. Ҳозирги кунга келиб, бу соҳада анчагина ишлар қилиб қўйилди.

Биологик системаларнинг математик моделлари кимёвий жараёнлар кинетик тенгламаларига асосланади. Чунки кинетик тенгламалар, у ёки бу реакция қандай тезликда ва қачон амалга ошади деган саволга жавоб беради. Бу, албатта, биологик жараёнларнинг бошқарилишида муҳим аҳамиятга эга.

Агарда биз, системада n сондаги ҳар хил компонентлар (аниқроғи, кимёвий бирикмалар) мавжуд бўлиб, улар метаболизм жараёнларида иштирок этади деб фараз қилсак, унда ўша n сондаги бирикмалардан ҳар бир i модданинг ($i = 1, 2, 3 \dots n$) концентрацияси C_i , кимёвий реакцияга киришиши натижасида, вақт ўтиши билан ўзгаради. Баён этилганлар асосида, берилган систе-

манинг n -сондаги дифференциал тенгламалардан иборат, математик моделини тузишга муваффақ бўламиз:

$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= F_1(c_1, c_2, \dots, c_n), \\ \frac{dc_2}{dt} &= F_2(c_1, c_2, \dots, c_n), \\ &\dots\dots\dots \\ \frac{dc_n}{dt} &= F_n(c_1, c_2, \dots, c_n). \end{aligned} \tag{1.3-1}$$

Бу ерда $C_1(t), \dots, C_n(t)$ вақтнинг номаълум функциялари бўлиб, улар системадаги ўзгарувчи катталиклар, демак концентрацияларни ифодалайди; $\frac{dc_i}{dt}$ — ўша ўзгарувчи катталиқнинг ўзгариш тезлиги, F_i — системанинг ички ва ташқи параметрларга боғлиқ функция белгисидир.

Кўриниб турибдики, системанинг тўла модели (1.3-1) кўп сондаги тенгламалар, шулар жумласидан *ночизиқ тенгламаларни* ҳам ўз ичига олади. Биологик системада кечадиган жараёнлар кўпинча *ночизиқ* бўлиб, ўз ичига *ночизиқ* ҳадларни олади. Бу хил тенгламалар системасини, параметрларининг конкрет қийматлари маълум шароитда, ҳозирги замон тезкор электрон ҳисоблаш машиналари ёрдамида ечиш мумкин.

Баён этилганидек, оддий бимолекуляр реакция, математик жиҳатдан, реагентлар концентрациясининг кўпайтмаси терзида тасвирланади. Натижида, реакция математик моделининг ўнг томонида *ночизиқ* ҳад пайдо бўлади. Бундай ҳол моделини ечишда математик қийинчиликлар туғдиради. Шунинг учун бу хил масалаларни ечишда, айниқса, стационар ҳолат барқарорлиги, стационар ҳолатлар сони, бир стационар ҳолатдан иккинчи бир стационар ҳолатга ўтиш ҳамда тебранмали режимларга доир масалаларни ҳал этишда, дифференциал тенгламалар назариясига мурожаат қилинади. Мазкур назарияга асосланган сифатий метод, берилган функцияларнинг ошкорий ечимларига эришмасдан туриб, моделнинг муҳим хоссаларини билиб олишга имкон беради. Кам сонли тенгламалардан иборат модель билан иш кўрганда яхши натижаларга эришилади.

Таъкидлаб ўтиш зарурки, биологик системанинг структура ва функционал ташкилланганлик характери метаболизм жараёнларининг динамик гетерогенлигида ўз аксини топади. Ҳатто, боғланиб кетган реакция занжирларида, тезликлари билан ўзаро фарқ-

ланадиган реакциялар ҳам учрайди. Яхлит биологик системада бир вақтнинг ўзида ферментатив (оборот вақти $\tau = 10^{-5}-10^{-1}$ с), физиологик (дақиқалар) ва репродуктив (бир неча дақиқа ва ундан ҳам кўп давом этадиган) жараёнлар амалга ошиб туради. Демак, реакциялар ёки жараёнлар умумзанжирида, ўзгариш тезлиги энг кам катталиқ билан характерланадиган реакциялар мавжуд бўлиб, улар процесснинг умумий тезлигини белгилайди. Системада мавжуд мана шу *вақт иерархияси* системанинг объектив хоссаси бўлиб, у математик моделининг етарли даражада соддалаштирилишига имкон беради.

Демак, биологик жараёнлар жуда катта сондаги оралиқ босқичларини ўз ичига олсада, мазкур системаларнинг динамик хоссалари нисбатан катта бўлмаган звенолар билан белгиланиб, уларнинг кинетик моделларини оз сонли тенгламалар воситасида ифодаласа бўлади.

Тузилган математик моделларнинг амалда синаб кўрилиши шуни тасдиқладики, системанинг умумдинамик хусусиятларини билиш мақсадида, шу хил соддалаштирилган тенгламалар системаси билан иш кўриш, ўша системанинг тўла моделини ечишдагига нисбатан аниқ тасаввурларга олиб келади. Аниқ ечимлар талаб этилмайдиган ҳолларда эса модель шароит ўзгариши билан системанинг динамик хатти-ҳаракатидан келиб чиқадиган ўзгаришларни олдиндан билиб олишга имкон беради. Биологик ва кимёвий системаларда бу шунинг учун муҳимки, кўп ҳолларда системанинг ички ва ташқи параметрлари, ҳатто параметрларнинг дастлабки қийматлари ва шартлари ноаниқ бўлади.

Дифференциал тенгламалар сифатий назариясига биноан, тенглама (1.3-1) вақтнинг ҳар бир моментидagi c_1, c_2, \dots, c_n лар ўзгаришини характерлайди. Агарда тўғри бурчакли координата системасига c_1, c_2, \dots, c_n ўзгарувчи қийматлари туширилса, системанинг ҳолатини координаталари $M(c_1, c_2, \dots, c_n)$ тарзида ифодаланадиган M нуқта орқали тасвирлаш мумкин. Мазкур M нуқта — *ифодалаловчи нуқта* деб аталади. Системанинг ҳолати ўзгарганда ифодаловчи нуқта (M) фазода силжийди. M нуқтанинг фазовий силжишини акс эттирувчи чизиқ *фазовий траектория* деб аталиб, у системанинг динамик хусусиятини акс эттиради.

Очиқ системаларга характерли бўлган асосий хоссалардан бири — бу, уларда изолирланган системаларда вужудга келувчи, термодинамик мувозанатдан фарқланадиган *стационар ҳолат* мавжудлигидир.

диффузияси рўй берса, ҳажмдаги концентрация ўзгариши диффузия (модданинг фазовий координатлари) билан ҳам белгиланади. Мазкур ҳолни акс эттирадиган кинетик тенглама қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{dc_i}{dt} = F_i(c_1, c_2, \dots, c_n) + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}, \quad (1.3-3)$$

$$(i = 1, 2, \dots, n).$$

Бу ерда D_i - c_i — модданинг диффузия коэффициентини; r — фазовий координата.

Шу хил системалар *тақсимотли системалар* деб аталиб, уларни текшириш, тирик системалардаги ўзлигидан ташкилланганлик, айниқса қўзғалувчан тўқималарда нерв импульсининг тарқалиши, биологик системаларда тебранмали режимларнинг ўзлигидан пайдо бўлиши ва биологик морфогенез ҳодисаларнинг баъзи бир умумий принципларини изоҳлашга имкон беради.

1. Биологик жараёнларнинг оддий математик моделларини сифатий текшириш

Дифференциал тенгламаларни сифатий текшириш, битта биринчи тартибли дифференциал тенгламадан иборат моделдан бошланади. Фараз этамиз. Берилган системадаги компонентлардан фақат бирининг концентрацияси ўзгаради. Ўзгариш тезлиги берилган модданинг системага кириб келиш (V_{kk}) ва ундан чиқиб кетиш ($V_{чк}$) тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг, яъни

$$\frac{dc}{dt} = V_{kk} - V_{чк} = f(c). \quad (1.3-4)$$

Стационар ҳолатда компонентнинг концентрацияси ўзгармайди, яъни $\frac{dc}{dt}=0$. Демак $f(c)=0$ бўлиб, тенгламадан бундан стационар концентрация (\bar{c}) қийматини топиш мумкин.

Қўйида баён этилган моделга биологик системалардаги стационар ҳолат барқарорлиги ҳақидаги масалани кўриб чиқамиз. Агар ташқи таъсир туфайли, стационар ҳолатдан чиқарилган система ўзининг дастлабки ҳолатига қайтиб кела олса, бундай ҳолат системанинг *барқарор стационар ҳолати* деб аталади.

Фараз этайлик. Стационар ҳолатдаги системанинг концентрациясини (\bar{c}) — орқали белгилаб, у стационар ҳолатдан чиқарилган-

да c — катталikka эришсин. Бунда, системанинг дастлабки ҳолатдан четланиши тенг:

$$c - \bar{c} = \xi \quad (1.3-5)$$

Бу ерда ξ — унча катта бўлмаган миқдор бўлиб, у

$$\left| \frac{\xi}{c} \right| = \left| \frac{c - \bar{c}}{c} \right| < 1.$$

Тенглик (1.3-5)даги c — қиймати ($c = \bar{c} + \xi$)ни, тенглама (1.3-4)га қўйсақ, қуйидаги ҳосил бўлади:

$$\frac{dc}{dt} = f(\bar{c} + \xi). \quad (1.3-6)$$

Катталик ξ -нинг кичиклигидан фойдаланиб, функция $f(c)$ ни $c = \bar{c}$ нуқта ёнида, ξ даражалари бўйича қаторга ёямиз:

$$f(c) = f(\bar{c} + \xi) = f(\bar{c}) + \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_{c=\bar{c}} \xi + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2}\right)_{c=\bar{c}} \xi^2 + \dots$$

Стационар ҳолатда $f(\bar{c}) = 0$ бўлгани учун, мазкур тенгламадаги биринчи тартибли кичиклик x билан чекланиб, эга бўламиз:

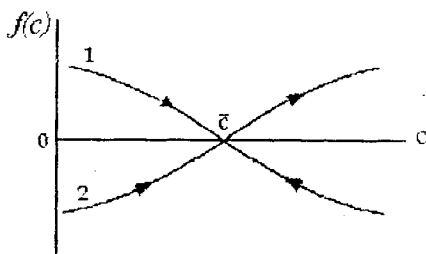
$$\frac{\partial \xi}{\partial t} = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_{c=\bar{c}} \xi = a\xi;$$

бу ерда a — $f(c)$ нинг стационар нуқтадаги ўзгарувчи c бўйича олинган ҳосиласидир, яъни $a = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right)_{c=\bar{c}}$. Шу тарзда биз чиқиқли тенгламага (1.3-7) ва унинг қуйидаги ечимига эга бўламиз:

$$\xi = \xi_0 e^{at};$$

бу ерда ξ_0 — дастлабки ($t=0$ даги) четланишдир. Мазкур тенгламага

биноан, агар $a < 0$, демак $f(\bar{c}) < 0$ бўлса, ташқи таъсиротдан келиб чиққан четланиш ξ , вақт эътибори билан йўқолиши керак, яъни $t \rightarrow \infty$ да $\xi \rightarrow 0$. Чунки тенглама (1.3-7)га мувофиқ, $a < 0$. Акс ҳолда, яъни ва дастлабки четланиш вақт эътибори билан ошиб боради (1.3-1-расм.)

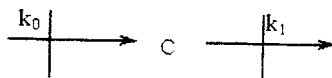


1.3-1-расм. Барқарор (1) ва беқарор (2) стационар $c = f(c)$ ҳолатларга доир боғлиқлиги.

Шундай қилиб, стационар нуқтада дифференциал

тенглама ўнг томон ҳосиласининг ишораси стационар ҳолат барқарорлигини характерлайди.

Мисол сифатида, модда ноль тартибли (k_0) кинетикага мувофиқ кириб, биринчи тартибли (k_1) кинетикага биноан чиқиб кетадиган очиқ системани кўриб чиқамиз



Бу ерда $k_0 > 0$, $k_1 > 0$ бўлиб, улар кириб келиш ва чиқиб кетиш тезлик константаларидир. Шулар асосида тузилган системанинг математик модели куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{dc}{dt} = V_{k_0} - V_{k_1} = k_0 - k_1 c = f(c) \quad (1.3-8)$$

Стационар ҳолатда $\frac{dc}{dt} = 0$. Шунга биноан, тенгламани стационар ҳолат учун ечиб, яъни $f(c) = k_0 - k_1 c = 0$, $k_0 = k_1 c$ орқали $c = \frac{k_0}{k_1}$ тенгликлариغا эга бўламиз. Демак, берилган система биргина стационар ҳолатга эга бўлиб, у $k_1 c < 0$ учун ҳамма вақт барқарордир.

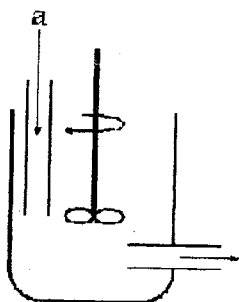
Мураккаб системаларга бир неча стационар ҳолатлар характерли бўлиб, уларга мос тенгламалар бир нечта илдизга эга бўлади. Шу хил системаларнинг энг оддийсига мисол қилиб, бактерия хужайралари ўзгармас тезликда кириб, бир вақтнинг ўзида, ўрчиш ва ўтиш жараёнлари юз бериб турадиган оқимли культиватордан иборат системанинг $\frac{dc}{dt} = f(a, c)$ кўринишига эга, яъни функция $f(c)$ нинг маълум бир параметра a -га бўлган боғлиқлигини акс эттирувчи, математик моделни кўриб чиқамиз (1.3-2 расм).

Моделга биноан системаги хужайраларнинг ўрчиш тезлигини акс эттирувчи дифференциал тенглама куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\frac{dc}{dt} = \alpha\beta c + \gamma c^2 = f(c, a) \quad (1.3-9)$$

Бу ерда α — хужайраларнинг культиваторга кириб келиш тезлиги; β — хужайраларнинг ўлиш, γ — эса уларнинг ўрчиш тезлик константалари бўлиб, улар $\alpha > 0$, $\beta > 0$ ва $\gamma > 0$. Соддалаштириш мақсадида $\gamma = 1$ деб оламиз.

Функция $f(c, a)$ система стационар ҳолатларининг a — параметрга боғлиқлигини акс эттириши керак. Буни текшириш учун,



1.3-2 расм. Соддалаштирилган оқимли культиватор схемаси.

дастлаб, ўша ифодадан стационар, яъни $f(C, a)=0$ ҳолатига мос ($\bar{C}=C$) катталикларни (концентрацияларни) топамиз. Бунинг учун тенгламани стационар ҳолат учун қуйидаги кўринишига келтирамиз:

$$f(c, \alpha) = \alpha - \beta c + \gamma c^2 = 0$$

Натижада тенглама, $\alpha - \beta C + \gamma C^2 = 0$ кўринишидаги алгебраик тенгламага айланади. Маълумки, мазкур тенглама умуман, иккита илдизга (c_1, c_2) эга, яъни

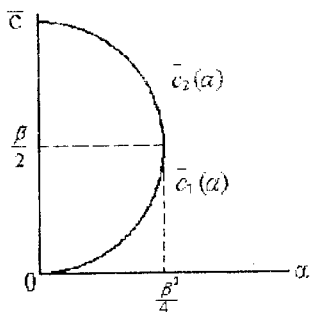
$$\bar{C}_1 = \frac{\beta}{2} + \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \alpha} \quad \text{ва} \quad \bar{C}_2 = \frac{\beta}{2} - \sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \alpha}$$

Аммо, тенгламанинг ечимлари (c_1, c_2), a - катталигига боғлиқ ҳолда, ҳар хил сон қийматларига эга бўлиши мумкин:

1. $\alpha > \frac{\beta^2}{4}$ бўлганда стационар концентрациялар \bar{C}_1, \bar{C}_2 - (тенгламанинг илдизлари) ҳақиқий сон қийматларига эга бўла олмайди.

2. $\alpha = \frac{\beta^2}{4}$ да эса, $\bar{C}_1 = \bar{C}_2 = \frac{\beta}{2}$ бўлади. Демак, тенгламанинг илдизлари ўзаро тенг бўлиб, система фақат биргина стационар ҳолатга эга бўлади. 1.3-3-расмда стационар (\bar{C}_1, \bar{C}_2) концентрациялар координаталарининг α -параметрга боғлиқлик графиги тасвирланган. Графикдаги $\alpha = \frac{\beta^2}{4}$ шартига мос келувчи α -катталиги - *бифуркация нуқтаси* деб аталиб, у стационар ҳолат сонининг ўзгариши бошланадиган концентрация қийматини ифодалайди.

3. $\alpha < \frac{\beta^2}{4}$ бўлганда эса, тенглама ўзаро фарқланадиган иккита илдизга. Демак, системага икки хил стационар концентрациялар характерли бўлади. Графикда, бу барқарорлик шартлари бўйича фарқланадиган иккита шох ($c_1(\alpha)$ ва $c_2(\alpha)$) тарзида намойён бўлади. Тенглама ўнг томонининг ҳосиласи, $f_c(C, a) = 2C - \beta$ га тенг. Шу асосда



1.3-3-расм. Стационар нуқталар координаталарининг α -параметрга боғлиқлик графиги - бифуркация диаграммаси.

$$\bar{C}_1(\alpha) \text{ шохи учун } f'_c(\bar{C}_1, \alpha) = 2\sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \alpha} > 0;$$

$$\bar{C}_2(\alpha) \text{ шохи учун } f'_c(\bar{C}_2, \alpha) = -2\sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \alpha} < 0.$$

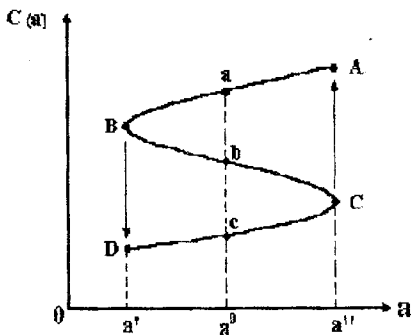
Демак, $\bar{C}_1(\alpha)$ нинг барча қийматлари беқарор, қийматлари эса барқарордир.

Бордию системада икки ва ундан кўп реакциялар амалга ошса, тенглама $f(C, a) = 0$ даражаси 2 дан кам бўлмаган

полиномдан (кўп ҳадлидан) иборат бўлиб, а параметрнинг муайян бир қийматида функция бир неча илдизга, яъни бир неча стационар ҳолатларга эга бўлади.

Масалан, $f(C,a)$ — полиномнинг с даражаси 1 дан катта бўлса, $c=c(a)$ эгри чизиқ шундай бир шаклга эга бўладики, а нинг маълум бир қийматига бир неча стационар ҳолатлар тўғри келади.

1.3-4-расмда $a=a_0$ ҳолига мос стационар ҳолатлар эгри чизиғи келтирилган бўлиб, мазкур тенгликка учта (a,b,c) стационар ре-



1.3-4-расм. Стационар нуқталар координатасининг а-параметрга боғлиқлиги. $a=a_0$ да учта (a,b,c) стационар ҳолатлар мавжуд.

жим тўғри келади. Ҳосила ишорасини топиш орқали уларнинг қайси бири барқарор ва қайси бири беқарор эканлигини аниқлаш мумкин. Бордию $f'_c(C_0,a)$, $f'_c(C_0,a) < 0$ ва $f'_c(C_0,a) > 0$ бўлса, ҳосилалар ишорасига биноан, а ва с барқарор, b эса беқарор бўлиб чиқади. Шуларга мос ҳолда эгри чизиқнинг АВ ва DC шоҳлари барқарор, BC шоҳи эса беқарор стационар ҳолатлар чегараларини ифодалайди.

Параметр а катталикларига мос стационар ҳолатлар сонининг ўзгариши билан бир вақтда ўзгарадиган барқарорлик турига хос бифуркация нуқталари йккита бўлади. $a=a_0$ шароитда система АВ шоҳдаги а нуқтадан ўрин олади. Агар қандайдир сабабга кўра, а катталигининг камайиши содир бўлса ($a_0 \leftarrow a'$), система АВ шоҳи бўйлаб ҳаракат қилиб, бир қатор стационар ҳолатлардан кетма-кет ўтиб, барқарор АВ билан беқарор ВС чегарасидаги В нуқтага етганда, қуйи барқарор шоҳ D с га сакраб ўтади. Худди шу тарзда, параметр а ошиб борганда, яъни $a_0 \rightarrow a''$ да, система барқарор шоҳ ВС чегарасидаги С нуқтага эришганда, сакраш йули билан АВ шоҳига ўтади.

Шундай қилиб, системанинг ҳаракат йўналишига боғлиқ ҳолда, а нинг ўзаро фарқланадиган қийматларида (система параметрининг ўзгариши туфайли), система бир нечта стационар ҳолатлардан ўтиб, ABCA типидagi ёпиқ цикл — *гистерезис* ҳосил қилади. Бошқача айтганда, система бифуркация нуқталарига яқинлашганда, унинг хатти-ҳаракат а параметрнинг ошиши ёки камайиши билан белгиланади; а параметрнинг баён этилган тарзда ўзгариши системанинг гистерезис бўйлаб ҳаракатига сабаб бўла-

ди, яъни система ана шу йўлни такроран босиб ўтади. Демак, системада гистерезисли «хотира» мавжуд.

Таъкидлаш мумкинки, системанинг гистерезис бўйлаб амалга ошадиган ҳаракати, система хоссаларининг даврий ўзгаришларида намоён бўлади.

2. Динамик системалар сифатий назариясининг асосий тушунчалари

Юқорида биз, системада аргументнинг вақт эътибори билан ўзгаришига боғлиқ равишда келиб чиқадиган ҳолларга доир соддалаштирилган мисолларни кўриб чиқдик. Амалда, реал системаларда, ўзаро боғланган бир нечта аргументларнинг бир вақтнинг ўзида ўзгаришларига боғлиқ ҳодисалар рўй беради, яъни

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (1.3-10)$$

($i = 1, 2, \dots, n$).

Аммо, бу хил функцияни ечиш қийин ва мумкин ҳам эмас. Чунки, *биринчидан*, метаболизмда иштирок этадиган аргументларнинг барчасини инобатга олиш мумкин эмас. Улар маълум бўлган тақдирда ҳам, бирон-бир натижага эришиб бўлмайди. *Иккинчидан*, бу хил системанинг математик модели кўпгина ноҳақ тенгламаларни ўз ичига олганлиги учун, уларни ҳатто ЭҲМларда ҳам ечиб бўлмайди. *Учинчидан*, системанинг энг муҳим хоссалари, кам сондаги аргументлар ва параметрларга боғлиқ бўлиб қолиб, асосий масала — реал системани бошқариб турувчи механизмларни тушуниш масаласи, диққат марказидан четда қолиб кетади. Булардан ташқари, бир қатор масалалар, миқдорий ечимлар талаб этмай, фақат ҳодисанинг сифат манзарасини тасвирлаш билан чекланишни тақозо этади. Бунда, албатта (шароит ўзгарганда), система хатти-ҳаракатнинг ўзгариш характерини олдиндан айтиб бериш муҳим ҳисобланади. Бу, айниқса, параметрлар ва дастлабки шартлари маълум бўлмайдиган системаларда, стационар ҳолат мавжудлиги, унинг барқарорлик характерининг ўзгариши каби сифатий ечимларга муҳтож биологик системалар ва биокимёвий масалаларга тааллуқлидир.

Дифференциал тенгламалар сифат назарияси, $x(t)$ кўринишидаги функциянинг ошкорий ечимидан воз кечиб, $F_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ кўринишидаги функция бўйича, система хатти-ҳаракатининг умумий қонуниятларини текшириш билан чегараланади.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, хужайрада кечадиган реакциялар занжири, шундай бир тарзда шакллантирилганки, занжирда

тубан тезликда амалга ошадиган (белгиловчи) босқичлар мавжуд бўлиб, бундай ҳол моделлашни осонлаштиради.

Кўп ҳолларда биологик системалардаги жараёнлар биринчи тартибли бир, икки ёки учта тенгламадан иборат моделлар ёрдамида тасвирланади. Кўйида биз оддий икки аргументли иккита тенгламалар системасидан иборат математик моделларни кўриб чиқамиз:

$$\begin{aligned}\frac{dx}{dt} &= P(x,y), \\ \frac{dy}{dt} &= Q(x,y)\end{aligned}\tag{1.3-11}$$

Берилган тенгламаларни баъзи бир бошланғич шартлар $t=t_0$, $x=x_0$ ва $y=y_0$ учун ечиб, қуйидаги натижаларга: $x=\varphi(t, t_0, x_0, y_0)$ ва $y=\psi(t, t_0, x_0, y_0)$ эришамиз. Кўриниб турибдики, улар аргументларнинг вақтга (t га) боғлиқлигини акс эттиради.

Аммо системада вақт эътибори билан юзага келадиган ўзгаришларни бошқа йўл — *фазо текислиги методи* ёрдамида ҳам тасвирлаш мумкин.

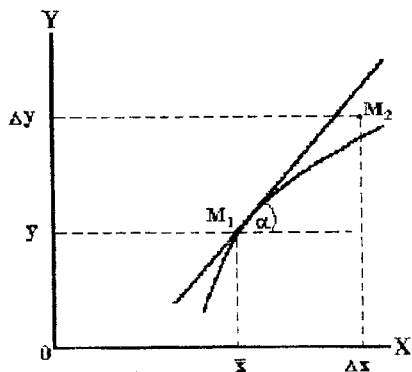
Функция x ва y нинг t вақтдаги қийматлари, яъни $x(t_1)$ ва $y(t_1)$ қийматлари мажмуаси, система ҳолатини характерловчи ўзгариш катталикларнинг (x, y) нинг) фазо текислигидаги M нуқтасига мос келади. Бошқача айтганда, системанинг маълум бир ҳолати катталиклар (x, y) жуфти билан белгиланади. Фаза текислиги *аргументлар (x, y) текислиги* деб ҳам аталади. Шунга биноан, ифодаловчи нуқтанинг вақт $t=t_0$ даги координатаси $M_0(x, y)$ бўлади. Вақтнинг навбатдаги (Di) momentiда ифодаловчи нуқта силжиб, $y(t)$, $x(t)$ га мос, $M_1(x_1, y_1)$ ҳолатини эгаллайди. Ифодаловчи нуқта, яъни M нуқтанинг фаза текислигидаги босиб ўтган йўли — *фазовий траекторияни* ҳосил қилади. Фазовий траекториялардан системанинг фаза текислигидаги хатти-ҳаракатини тасвирловчи *фазовий портрети* шаклланиб, у стационар ҳолатлар барқарорлиги, умумий хоссалари ва уларнинг параметрларга бўлган алоқасини текширишга имкон беради.

Фаза текислигидаги M нуқтанинг динамикасига қайтамиз. Агар Δt вақтда x координата Δx га, y эса Δy га ўзгаради ва буларга мувофиқ, ифодаловчи нуқта энди M_1 нуқтага силжийди. Шунга тарзда, яъни вақтнинг чексиз кичик миқдорларга ошиб бориши кетидан бориб, фазовий траекториянинг барча оралиқ нуқталарини ҳам олиш мумкин. Кўриниб турибдики, фазовий траекториянинг бир нуқтасига ўтказилган уринманинг тангенс бурчаги ($tg \alpha$) ҳосиланинг ўша нуқтадаги катталиги билан белгиланади

(1.3-5-расм).

Берилган система (1.3-11)даги иккинчи тенгламани биринчиси-га бўлиб, вақтга эга бўлмаган дифференциал тенглама ҳосил қиламиз, яъни:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{Q(x,y)}{P(x,y)} \quad (1.3-12)$$



1.3-5-расм. Фазовий траекториянинг бир қисми.

Мазкур тенгламанинг ечилиши, $y=y(x,y)$ кўринишдаги боғлиқликни бевосита топиш, яъни фазовий траекториялар оиласи ёки фазовий текисликдаги *интеграл эгри чизиқлар* деб аталадиган чизиқларни топишга имкон беради.

Шундай қилиб, тенглама (1.3-12)ни ечиб, интеграл эгри чизиқлар оиласини ҳосил қилиш мумкин. Аммо тенгламанинг ечилиши дастлабки масаланинг ечилиши дегани эмас. Чунки бунда биз фақат вақтнинг ҳар қандай моментидаги x, y лараро алоқагагина эга бўламиз, холос. Уларнинг алоҳида ҳолатларидаги $x(t)$ ва $y(t)$ қийматлари эса бизга номаълумлигича қолаверади. Айнан мана шундай ҳолларда сифатий назария, интеграл эгри чизиқлар кўринишига қараб, дастлабки (1.3-11) системанинг ечими ҳақида мулоҳазалар юритишга ёрдам беради. Бунинг учун, тенглама (1.3-11)ни ечиш талаб этилмайди ва аксинча, алоҳида нуқтанинг ҳолатини аниқлаш ҳамда системанинг фазовий портрети-ни тахминий туза олишнинг ўзи кифоя.

Баъзан, системанинг алоҳида нуқта атрофидаги хатти-ҳаракатини тасвирловчи фазовий траекторияни шакллантириш ўта қийин масала бўлиб қолади. Шундай ҳолларда, интеграл эгри чизиқдан иборат, фазовий траекторияни тузиш *изоклиналар методи* ёрдамида амалга оширилади.

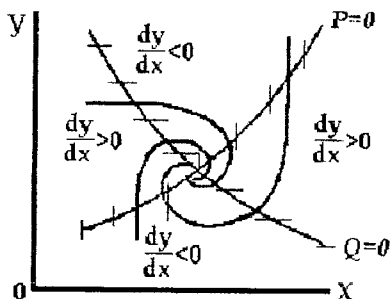
Яна (1.3-12) тенгламага мурожаат қиламиз.

$$\frac{dy}{dx} = \frac{Q(x,y)}{P(x,y)}$$

Изоклиналар — бу нуқтавий системанинг фазо текислиги-даги фазовий траекториялар (интеграл эгри чизиқлар) билан бир хил бурчак ҳосил қилиб кесишадиган чизиқлардир, яъни $dy/dx = const$. Изоклиналардан энг муҳими — бу бош изоклинлар, яъни $dy/dx = 0$ ва $dy/dx = \infty$ бўлиб, улар *горизонтал* ва *вер-*

тикал уринмалар ёки изоклиналар деб ҳам аталади. Уларга оид тенгламалар қуйидаги кўринишга эга:

$$Q(x,y)=0 \text{ ва } P(x,y)=0$$



1.3-6-расм. Вертикал ($P=0$) ва горизонтал ($Q=0$) уринмалар изоклиналари.

Демак, изоклиналарнинг кесишган жойидан берилган системанинг алоҳида нуқтаси ўрин олади. Ҳосила dy/dx нинг фазо текислигидаги ишорасини инобатга олиб, система хатти-ҳаракатининг фазовий траекториясини тахминий тузиш мумкин. Масалан, 1.3-6-расмдан кўришиб турибдики, P ва Q ларнинг берилган ишораларида интеграл чизиқлар спирал бўйлаб алоҳида нуқтага интилади (барқарор фокус).

3. Стационар ҳолатлар сонини аниқлаш

Юқорида айтиб ўтилганидек, стационар ҳолатда $Q(x,y)=0$ ва $P(x,y)=0$ бўлгани учун, улар кесишган нуқта \bar{x} , \bar{y} координаталари билан белгиланадиган алоҳида нуқтани ифодалайди.

Бордию биз алоҳида нуқтага таъсир бериб, уни стационар (\bar{x} , \bar{y}) ҳолатдан четланишга мажбур этсак, алоҳида нуқта эришган четланишлар қуйидагига тенг:

$$x - \bar{x} = \xi \text{ ва } y - \bar{y} = \eta \quad (1.3-13)$$

Агарда $\left| \frac{\xi}{x} \right| \ll 1$ ва $\left| \frac{\eta}{y} \right| \ll 1$ бўлса, x ҳолда биз алоҳида нуқтанинг стационар нуқта (\bar{x} , \bar{y}) яқинидаги характерини билиш учун тенгламаларнинг ўнг томонини ξ ва η бўйича Тейлор қаторига ёямиз, яъни

$$\frac{dx}{dt} = P(x,y) = P(\bar{x},\bar{y}) + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\bar{x},\bar{y}} \xi + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{\bar{x},\bar{y}} \eta + \dots$$

$$\frac{dy}{dt} = Q(x,y) = Q(\bar{x},\bar{y}) + \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{\bar{x},\bar{y}} \xi + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_{\bar{x},\bar{y}} \eta + \dots$$

Стационар ҳолатда $P(\bar{x}, \bar{y})=0$ ва $Q(\bar{x}, \bar{y})=0$ эканлигини ино-

батга олиб, стационар нуқта \bar{x} , \bar{y} ёнида, P ва Q бўйича олинган ҳосилаларни α коэффициентлар орқали ифодалаб, яъни

$$\alpha_{11} = \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\bar{x}, \bar{y}}, \quad \alpha_{12} = \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{\bar{x}, \bar{y}},$$

$$\alpha_{21} = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{\bar{x}, \bar{y}}, \quad \alpha_{22} = \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_{\bar{x}, \bar{y}},$$

кичикликлар (ξ ва η) нинг биринчи даражалари билан чекланиб, қуйидагиларга эга бўламиз:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{d\xi}{dt} = P(x,y) = \alpha_{11}\xi + \alpha_{12}\eta, \quad (1.3-14)$$

$$\frac{dy}{dt} = \frac{d\eta}{dt} = Q(x,y) = \alpha_{21}\xi + \alpha_{22}\eta.$$

Мазкур чиқиқли тенгламалар системаси ξ ва η катталиклари-нинг \bar{x} , \bar{y} нуқта яқинида, вақт эътибори билан ўзгариш характери-ни акс эттиради. Демак, алоҳида нуқтанинг барқарорлик ха-рактерини текшириш учун, ξ ва η катталикларининг a_{11} , a_{12} , a_{21} ва a_{22} ҳосилаларига боғлиқ ҳолда ўзгаришини аниқлаш талаб эти-лади. Бунинг учун ечиш керак:

$$\xi = Ae^{-\omega t} \quad \text{ва} \quad \eta = Be^{-\omega t};$$

бу ерда A ва B — ξ - ва η -параметрларнинг, вақт $t=0$ даги, даст-лабки четланиш катталиклари.

Тенгламаларнинг ечимини топиш учун кейинги тенгламани (1.3-15) олдингисига (1.3-14) қўйиб, уларни $e^{-\omega t}$ га қисқартиб, алгебраик тенгламалар ҳосил қиламиз:

$$\omega A = a_{11}A + a_{12}B, \quad (1.3-16)$$

$$\omega B = a_{21}A + a_{22}B$$

Икинчи тенгламани A орқали ифодалаб, яъни $A = \frac{-B(a_{22} - \omega)}{a_{11}}$ уни биринчи тенгламага қўйсақ, қуйидагига эга бўламиз:

$$[-(a_{11} - \omega)(a_{22} - \omega) - a_{12}a_{21}] B = 0.$$

Биз тенгламанинг нолсиз ечимини ($B=0$) қидираётганимиз учун квадратли қавс ичидаги ифода нолга айланиши керак, яъни

$$\omega^2 - (a_{11} + a_{22})\omega - a_{12}a_{21} + a_{11}a_{22} = 0.$$

Мазкур квадрат тенглама *характерли тенглама* номи билан юри-тилиб, у ω бўйича иккита илдизга эга:

$$\omega_{1,2} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 + a_{21}a_{22} - a_{11}a_{22}}. \quad (1.3-16^3)$$

Чиқиқли дифференциал тенгламалар назариясидан келиб чи-

қадик, системанинг (1.3-14) умумий ечими қуйидагича топилади:

$$\xi = c_{11}e^{\omega_1 t} + c_{12}e^{\omega_2 t}, \quad \eta = c_{21}e^{\omega_1 t} + c_{22}e^{\omega_2 t}.$$

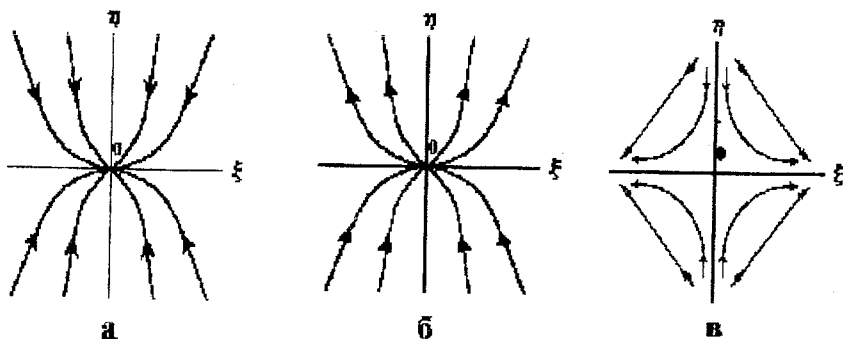
Бу ерда c_{ij} — бошланғич шартларга боғлиқ бўлиб, амплитудаларни ифодалайди. ω_1 ва ω_2 катталиклари системанинг алоҳида нуқта яқинидаги ҳаракат характерици белгилайди ва шу асосда тенгламалар системаси ҳар хил натижаларга олиб келади.

Агарда ω_1 ва ω_2 ҳақиқий сонлар, тенгламадаги (1.3-16^а) илдиэ ости ифода эса мусбат бўлса, ω_1 ва ω_2 ишораларига боғлиқ ҳолда қуйидаги ҳоллар юз бериши мумкин.

1. Агарда ω_1, ω_2 илдиэлар ҳақиқий ва манфий ишорали бўлса, яъни $\omega_1, \omega_2 < 0$, вақт $t \rightarrow \infty$ да тенгламалар узлуксиз камайиб борувчи функцияларни ифодалайди. Алоҳида нуқта барқарор бўлиб, интеграл чизиқлар вақт ўтиши билан алоҳида нуқтага интилади. Бундай фазовий портрет *барқарор тугун* номи билан юритилади (1.3-7-расм, а).

2. Акс ҳолда, яъни $\omega_1, \omega_2 > 0$ бўлганда, функциялар вақт эътибори билан алоҳида нуқтадан четлашади ва *беқарор тугун* ҳосил қилади (1.3-7-расм, б).

3. $\omega_1 > 0$ ва $\omega_2 < 0$ да алоҳида нуқта беқарор бўлиб, тенгламалар ечими гипербола шаклига эга эгри чизиқлар оиласини ҳосил қилиб, координата ўқлари уларнинг асимптоталаридан иборат бўлади (1.3-7-расм, в). Системанинг фазовий портрети эса *эгар* деб аталади.



1.3-7-расм. Алоҳида нуқталарнинг фазовий портретлари:
а) барқарор тугун; б) беқарор тугун; в) эгар.

Бордию, ω_1, ω_2 комплекс боғланган сонлардан иборат бўлса, яъни илдиэ ости ифодалар манфий бўлганда, ω_1, ω_2 катталиклар мавҳум қисмларга эга бўлиб, қуйидаги уч ҳол рўй бериши мумкин.

Тенглама (1.3-16^a)нинг ҳақиқий қисми манфий ишорали бўлган тақдирда, $\frac{a_{11}+a_{22}}{2} < 0$ бўлиб, ω_1, ω_2 илдизлар комплекс боғланган сонлардан иборат бўлади, яъни:

$$\omega_1 = \omega_r + i\omega_i \text{ ва } \omega_2 = \omega_r - i\omega_i.$$

Бу ерда ω_r, ω_i — илдизларнинг ҳақиқий ва мавҳум қисмларидир.

ω_1 ва ω_2 — қийматларини тенглама (1.3-17) га қуйиб, $\xi > (t)$ ва $\eta(t)$ ларнинг вақт эътибори билан ўзгаришини характерловчи функцияларни топиш мумкин:

$$\begin{aligned} \xi(t) &= e^{\omega_r t} (C_1 \cos \omega_i t + C_2 \sin \omega_i t), \\ \eta(t) &= e^{\omega_r t} (C_3 \cos \omega_i t + C_4 \sin \omega_i t). \end{aligned}$$

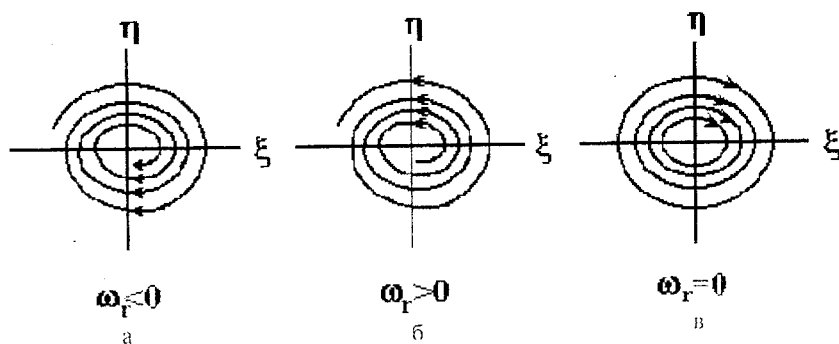
Бу ерда C_1, C_2, C_3, C_4 — константалардир.

Тенглама ω_r илдизлари комплекс сонлар бўлганда қуйидаги ҳоллар юз бериши мумкин

1. Агар $\omega_r < 0$ бўлса, $t \rightarrow \infty$ да, экспотенциал купайтувчи $e^{\omega t}$ вақт эътибори билан камайиб боради. Бошқача айтганда, тенгламага мувофиқ тебраниш амплитудаси секин-аста камаяди ва $t = \infty$ да нолга айланади (1.3-8-расм, а). Бундай алоҳида нуқта — *барқарор фокус* деб аталади.

2. Агарда $\omega_r > 0$ бўлса, системанинг фазовий портрети биринчи ҳолга тескари бўлиб, алоҳида нуқтанинг траекторияси вақт ўтиши билан чексизликка интилади ва алоҳида нуқта *беқарор фокус* номи билан (1.3-8-расм, б) юритилади.

3. Бордию $\omega_r = 0$ бўлса, $\xi(t)$, ва $\eta(t)$ -сўнмас тебранишларни ифодаловчи соф гармоник функцияга айланади. Ифодаловчи нуқта, фазовий текисликда, *марказ тип* алоҳида нуқта атрофида



1.3-8-расм. $\xi - \eta$ текислигидаги алоҳида нуқта типлари:

а) барқарор фокус; б) беқарор фокус; в) марказ тип алоҳида нуқта.

айланувчи ёпиқ, *эллипсоид* шаклидаги траекториялар ҳосил қилади (1.3-8-расм, в). Аини пайтда система бошланғич шартларга кўра, ўша траекторияларнинг бирида ҳаракатланади. Бундай система, умуман, *нейтрал* ва *барқарор* бўлиб, унинг бир траекториядан бошқасига ўтказилиши учун катта бўлмаган таъсир етарли бўлади.

Шундай қилиб, биз юқорида алоҳида нуқтанинг мувозанат яқинидаги ҳолат типлари ва уларга хос фазовий портретларни кўриб чиқдик.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, барқарор нуқтага кўрсаткич ω нинг ҳақиқий манфий қисми ω_r мос келиб, унинг мавҳум қисми ω_i нолдан кичик (барқарор тугун), нольдан катта (беқарор фокус) ёки нолга тенг (марказ) бўлиши мумкин.

Ўз навбатида, рационал (ω_r нинг) қисмининг ишораси дастлабки тенглама (1.3-11) нинг ўнг томон хоссалари билан белгиланади. Чунки тенгламадаги барча коэффицентлар, стационар нуқта ($P(\bar{x}, \bar{y})$; $Q(\bar{x}, \bar{y})$) даги функциялар хусусий ҳосилаларининг аниқ қийматларидан иборатдир.

Юқорида кўриб ўтилдики, бир аргументли тенгламалар ҳолида параметрнинг бифуркация қиймати мавжуд бўлиб, у стационар ҳолатлар сони ва уларнинг барқарорлик хоссаларини характерлайди. Мазкур ҳол икки номаълумли иккита биринчи даражали тенглама билан ифодаланадиган моделларда ҳам намоён бўлади. Дастлабки тенгламаларга α параметр киритсак, тенгламалар системаси қуйидаги шаклга киради:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= P(x, y, \alpha), \\ \frac{dy}{dt} &= Q(x, y, \alpha). \end{aligned} \tag{1.3-19}$$

Параметр α нинг баъзи бир қийматларида алоҳида нуқта ҳолида ўзгариш рўй беради. Масалан, барқарор тугун ҳолида алоҳида нуқта шундай ўзгарадики, $\omega_r = \frac{a_{11} + a_{22}}{2}$ нинг манфий ишораси мусбатга айланади. Демак, барқарорлик характери ўзгаради, яъни барқарор фокус марказ типидagi алоҳида нуқта орқали беқарор фокусга айланади:

Барқарор фокус	→	марказ	→	беқарор фокус
$\omega_r < 0$		$\omega_r = 0$		$\omega_r > 0$
$\omega_i \neq 0$		$\omega_i \neq 0$		$\omega_i \neq 0$

Ўтишининг бошқа типлари ҳам рўй бериши мумкин. Масалан, алоҳида нуқта барқарор тугун ҳолида:

$$\omega_{1,2} = \frac{a_{11}+a_{22}}{2} \pm \sqrt{\frac{(a_{11}+a_{22})^2}{4} + a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22}} < 0.$$

Чунки $\frac{a_{11}+a_{22}}{2} < 0$ ва $a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22} < 0$ бўлиб, бунда

$$\frac{(a_{11}+a_{22})^2}{4} > |a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22}|.$$

Параметр α -ўзгарганда, алоҳида нуқта бифуркация нуқтасидан ўтиб, эгарга айланади. Чунки илдизлардан биринчиси $\omega_1 = 0$, иккинчиси $\omega_2 = \frac{a_{11}+a_{22}}{2} < 0$ эса. Бифуркация нуқтасида эса $a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22} = 0$.

Тенгламадаги коэффициентлар ўрнига янги ўзгарувчилар киритилса, яъни $\sigma = -(a_{11} + a_{22})$ ва $\Delta = -(a_{12}a_{21} + a_{11}a_{22})$, характерловчи тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$\omega^2 + \sigma\omega + \Delta = 0. \quad (1.3-20)$$

Бундан эса $\omega_{1,2} = \frac{\sigma}{2} \pm \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \Delta}$. Маълумки $\omega_{1,2} = \omega_r \pm i\omega_i$.

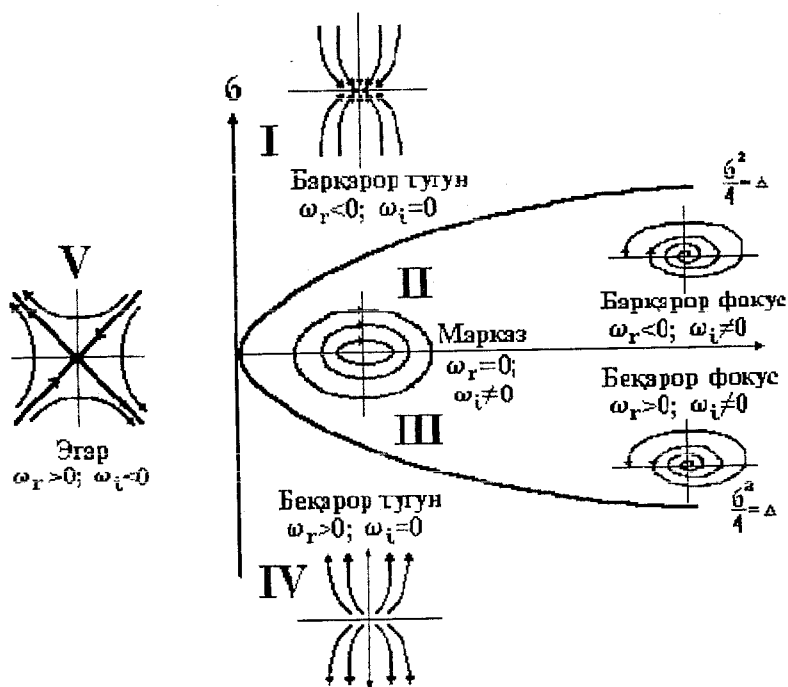
Бу ерда ω_r ва ω_i тенгламадаги σ ва Δ нисбатлари билан белгиланади. Демак, ω_r ва ω_i — илдизлар характери σ ва Δ ишоралари ва катталикларига боғлиқ бўлади.

Координатлари σ , Δ дан иборат текисликда, ҳар хил барқарорликка эга соҳаларни ажратиш мумкин (1.3-9 расм). Рационал қисми $\omega_r < 0$ бўлган шароитида, алоҳида нуқталар $\sigma^2/4 = \Delta$ эгри чизиқ билан ажратилган I ва II соҳалардан ($\sigma > 0$, $\Delta > 0$) ўрин олади. Бундан ташқари, I соҳадаги нуқталар учун $\sigma^2/4 > \Delta$, яъни $\omega_r = 0$. Аксинча, II соҳада эса $\sigma^2/4 < \Delta$, яъни $\omega_r = 0$. Шунга мувофиқ, беқарор фокус ва беқарор тугунлар, уларга мувофиқ $\sigma^2/4 = \Delta$ эгри чизиқ билан бўлинган III ва IV соҳалардан ($\omega_r > 0$) жой олади. Ярим ўқларда $\sigma = 0$, $\Delta = 0$, $\omega_{1,2} = \pm i\omega$, $\omega_r = 0$, $\omega_i \neq 0$ бўлгани учун, марказ тип алоҳида нуқтада жойлашади.

Шундай қилиб, тенгламадаги коэффициентлар, α -параметр-га боғлиқ бўлиб, унинг ўзгариши σ , Δ ўзгаришига сабаб бўлади ва бундай ҳол σ - Δ текислигида, $\sigma(a)$ ва $\Delta(a)$ координатлари а билан белгиланадиган эгри чизиқни тасвирлайди. Параметр (α)нинг бифуркация қийматларида эгри чизиқ бир соҳадан иккинчи бир соҳага ўтади. 1.3-9-расмдаги диаграммада система параметри ўзгарганда, алоҳида нуқта барқарорлик типлариаро мумкин бўлган ўтишлар тасвирланган. Масалан, барқарор тугун барқарор фокусга, яъни I \rightarrow II типидagi ўтиш амалга ошиши мумкин.

Соҳалараро чегарада ҳар иккала илдиз рационал ва манфий

бўлиб, мавҳум қисм нолга тенг, яъни $\omega_{1,2} = \omega_r < 0$, $\omega_i = 0$. Соҳа II да эса илдизларда мавҳум қисм пайдо бўлади. Барқарор тугун соҳасидан эгар соҳасига ўтганда (I→IV), нуқталарнинг рационал илдизларидан бири мусбат бўла бориб, барқарор тугун соҳалар ўрта-сидаги чегарада нолга айланади ($\Delta=0$); иккинчи илдиз эса, манфийлигича қолаверади. Худди шу тарзда, II→III ўтишга мос, II соҳадаги илдизларнинг ($\omega_{1,2}$) манфий рационал қисмлари III соҳада мусбат бўлиб, соҳалар чегарасида нолга айланади ва марказ тип ($\sigma=0$, $\Delta>0$) алоҳида нуқта айнан ана шу чегарадан жой олади.



1.3-9-расм. Алоҳида нуқталар барқарорлигини тасвирловчи диаграмма.

Шундай қилиб, диаграмма система параметрининг ўзгариш диапазонида тенглама (1.3-19)нинг ўнг томон хоссаларига боғлиқ равишда, система барқарорлик характерининг ўзгаришини намоиш этади.

4. Биологик триггерлар ҳақида

Биологик системаларнинг ўзига хос характеристикларидан бири, бу — уларда фаолиятнинг бир режимдан иккинчи бир режимга ўта олиш қобилиятининг мавжудлиги бўлиб, бундай ҳол системада бир неча стационар ҳолат мавжудлигига боғлиқ. Бу хил системалар фазовий текисликда икки ёки ундан кўп барқарор алоҳида нуқтага эга бўлади.

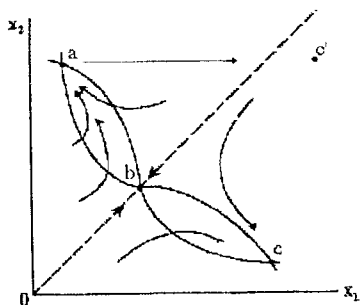
Агар система иккита барқарор алоҳида нуқталарга эга бўлса, унинг фазо текислигидаги хатти-ҳаракати, эгар тип беқарор нуқта орқали ўтадиган, *сепаратрисса* билан ажратилган алоҳида нуқталар таъсир доирасида амалга ошади (1.3-10-расм).

Икки ва ундан кўп барқарор стационар ҳолатга эга бўлиб, улар аро ўтиш имкони бўлган системалар *триггер* системалар деб аталади.

Триггер системалар ўзгарувчиларининг стационар ҳолатлари дастлабки шартларга боғлиқ бўлиб, агарда система барқарор режимларнинг бирида ишлаб турган бўлса, уни кучсиз таъсир билан ўша режимдан чиқариб бўлмайди. Аммо реал биологик системларда триггерлик ўтишлар ҳар доим амалга ошиб туради.

Фараз этамизки, барқарор *a* режимда ишлаб турган системани бошқа бир барқарор *c* режимга ўтказиш керак бўлсин. Бунга икки хил йўл билан эришиш мумкин:

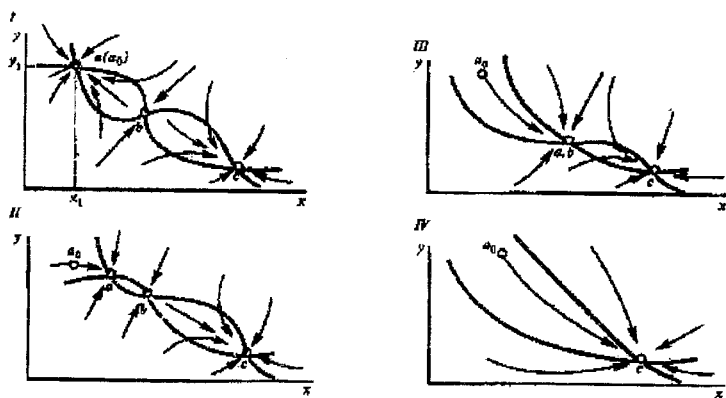
1-йўл — *махсус ёки куч йўли* бўлиб, унинг моҳияти шундан иборатки, *x, y* ўзгарувчиларни ташқи кучлар ёрдамида шундай ўзгартиш мумкинки, масалан *x* қийматини кескин ўзгартирсак, система *a* ҳолатдан, сепаратриссанинг ўнг томонида жойлашган, *c* ҳолат таъсир доирасидаги, қандайдир бир *c'* ҳолатга келиб қолади. Сўнгра системанинг ўзи фазовий траектория бўйлаб *c* нуқтага келиб, кўтилган режимда ишлай бошлайди. Кимёвий реакциялар ҳолида бу хил ўтишга эришиш учун реакцияга киришувчи моддалардан бирини қўшимча равишда қўшиш кифоя (1.3-10-расм).



1.3-10-расм. Иккита барқарор алоҳида нуқтага эга триггер системанинг фазовий портрети. Системадаги стационар ҳолатлар сони вертикал ва горизонтал уринмалар бош изоклиналар кесишиш нуқталари (a, b, c) билан белгиланади. Изоклиналарнинг кесишиш нуқтаси (b) — эгардан ўтган O, O' сепаратрисса (пунктир чизик) нинг ўнг ва сўл томонларидаги нуқталар (a ва c) барқарор тугунлардир.

2-йўл — *номахсус* ёки *параметрик* йўл бўлиб, бунда ўзгарувчилар эмас, балки системанинг параметри (T , pH , субстратнинг кириб келиш тезлиги) ўзгартирилади. Демак, параметрик ўтиш, система фазовий портретининг системани бошқарувчи параметрга бўлган боғлиқлигини ифодалайди ($1.3 \cdot 10^4$ -расм).

Бошқарувчи параметр ўзининг дастлабки қийматига қайтганда системанинг дастлабки фазовий портрети тикланади, аммо у, энди талаб этилган янги с режимда ишлай бошлайди.



1.3-10⁴-расм. Триггер системанинг фазо текислигида параметрик ўтиш схемаси.

5. Икки имкониятдан бирининг танланишини тасвирловчи модель

Триггерликни акс эттирувчи моделлар эволюция жараёнини тасвирлаш учун ҳам яроқли бўлиб чиқди. Шулардан бири, оқсилдаги аминокислоталарнинг муайян кетма-кетлигини белгиловчи, ДНК нуклеотидлар кетма-кетлиги, яъни генстик информация ягона коднинг вужудга келишини тасвирловчи моделдир. Д.С.Чернявский томонидан таклиф этилган моделга биноан, ягона коднинг вужудга келишини, яъни тенг имкониятга эга генетик информациялардан бири ёки мавжуд икки имкониятдан бирининг танланилишини иккита дифференциал тенгламалар орқали ифодалаш мумкин. Бу модель фақат озуқа учун рақобатлашувчи икки тур особлари ўртасидаги антагонистик муносабатни тасвирлашда ҳам яхши натижа беради.

$$\frac{dx}{dt} = a_0 \frac{S}{K_S + S} x - \beta x - \gamma xy.$$

$$\frac{dy}{dt} = a_0 \frac{S}{K_S + S} y - \beta y - \gamma xy.$$

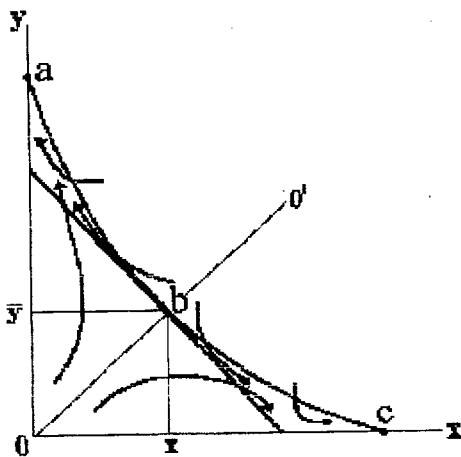
(1.3-21)

Бу ерда x — биринчи хил объект сони (концентрацияси); y — иккинчи хил объект сони; S — иккала тип объектлар учун умумий бўлган субстрат концентрацияси; K_s , β ва γ — константалардир.

Моделга кўра, икки турга мансуб особлар ўзаро учрашганда (тенгламадаги x у аъзо) қирилиб кетади. Субстрат S иккала тур особлари учун умумий бўлиб, популяциялар урчишини чеклайди. Моделнинг фазовий портрети координата ўқларидан жой олган иккита барқарор алоҳида нуқталарга эга (триггер хоссага эга) эгардан иборат (1.3-14-расм).

Бошлангич шартларга кўра, системанинг траекторияси эгар (b), *сепаратиссанинг* (OO') ўнг ва сўл томонларида симметрик жойлашган, у (a) ёки бу (c) стационар режим томон интилаади.

Кўриниб турибдики, тенг сондаги икки хил (x , y) объектларга эга системада беқарор бўлиб, энг кучсиз таъсиротдан, система x нинг қирилиб кетиши, демак y нинг максимал қийматга эришиши ёки y нинг қирилиши билан x нинг максимумга эришиши рўй беради. Демак, b нуқтада система симметрик ва беқарор. Шундай қилиб, модель — биологик эволюцияда стационар ҳолат беқарорлиги — табиий танланиш учун ҳал қилувчи аҳамиятга эга имкониятлар яратади деган хулосага олиб келди.

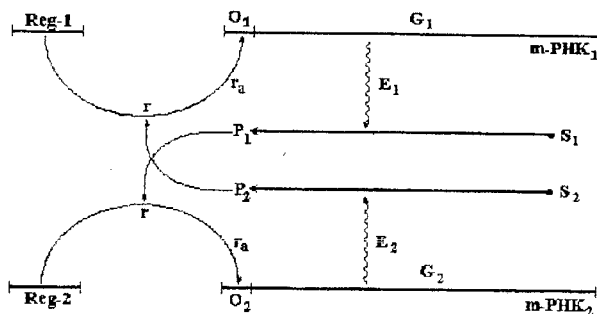


1.3-11-расм. Антогонист турлар системасининг фазовий портрети.

Координацияли триггер модели

Прокариотларда оқсил синтезининг биокимийёвий (Жакоб ва Моно) схемасига асосланган генетик триггернинг ишлаш принципи 1.3-12-расмда тавирланган. Схемага биноан, ҳар бир системанинг ген-регуляктори (Reg) ноактив репрессор (r) синтезлайди. Мазкур репрессор, фермент синтезловчи қарама-қарши система маҳсулоти (P) билан бирикиб, актив комплекс (r_p) ҳосил қилади. Ҳосил бўлган комплекс структура генининг (G) оперон соҳаси (O) билан қайтар реакциялашиб, m-РНК синтези ва шу

орқали субстрат (S) ни маҳсулотга айлантирувчи фермент (E) синтезини тўхтатади.



1.3-12-расм. Фермент синтезловчи икки системанинг бир-бирини бошқариш схемаси.

Демак, иккинчи система маҳсулоти (P_2) биринчи системанинг корепрессори бўлиб ишлайди. Биринчи система маҳсулоти (P_1) эса иккинчи системанинг репрессиясига сабаб бўлади.

Кўриниб турибдики, биринчи системанинг интенсив ишлаши, иккинчи системанинг репрессиясига сабаб бўлади ва аксинча.

Процесснинг Д.С. Чернявский ва бошқалар томонидан таклиф этилган математик модели қуйидаги кўринишга эга:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \frac{A_1}{1+x_1^n} - x_1, \\ \frac{dx_2}{dt} &= \frac{A_2}{1+x_1^n} - x_2. \end{aligned} \quad (1.3-22)$$

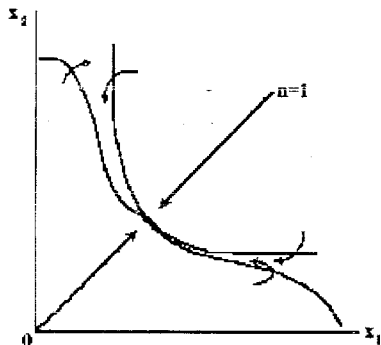
Бу ерда x_1 ва x_2 -маҳсулотлар (P_1) ва (P_2) концентрацияси, n -репрессия реакциясининг тартиби; A_1 ва A_2 - S_1 ва S_2 га боғлиқ система параметрларидир. Субстратлар концентрацияси ўзаро тенг бўлиб, икки система бир хил ишлаганда параметрлар A_1 ва A_2 ҳам ўзаро тенг бўлиб, модель симметрикдир.

Катталиқ $n=1$ бўлганда, система биргина (симметрик) ечимга эга бўлиб, стационар концентрацияни ифодаловчи тенглама ($x_2^2 + x - A = 0$) нинг илдизи мусбатдир. Системанинг фазовий портрети 1.3-13-расмда келтирилган бўлиб, унда тугун типдаги барқарор алоҳида нуқта мавжуд.

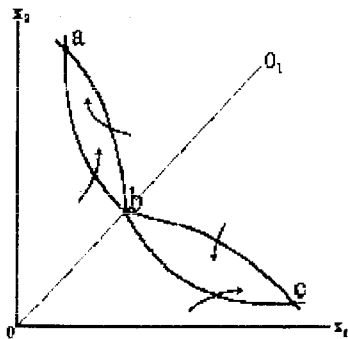
Катталиқ $n=2$ бўлганда эса, стационар ҳолатлар сони, тенглама

$$A \left[\frac{1+A^2}{(1+x^2)^2} \right] - x = 0 \quad (1.3-23)$$

нинг ҳақиқий мусбат илдиэлари сонига тенг бўлади (1.3-14-расм). $A < 2$ бўлганда тенглама биргина ечимга эга, яъни $x = x < 1$ бўлиб, стационар ҳолат барқарордир. $A > 2$ бўлганда эса, системада учта стационар ҳолат мавжуд бўлиб, у триггер хоссага эга бўлади. Катталиқ $x_1 = 1$ ни стационар концентрацияларнинг бифуркация нуқтаси деб ҳисоблаш мумкин. Шу туфайли барқарор тугун эгарга айланади.



1.3-13-расм. Моделнинг $n=1$ бўлгандаги фазовий портрети.



1.3-14-расм. Системанинг $n=2$ шароитидаги фазовий портрети.

Шундай қилиб, корепрессия жараёнида маҳсулотнинг икки ёки ундан кўп ($n > 2$) молекулалари иштирок этиб, асосий метаболизм старли даражада юксак бўлганда, системада триггерлик режим қарор топади.

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, триггерлик — бу фаолиятнинг бир режимдан иккинчи бир режимга ўтишидан иборат биологик системаларга хос алоҳидаликни ифодалайди.

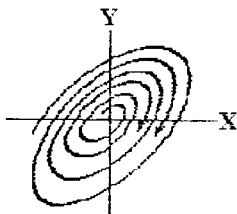
6. Чекловчи цикл. Тебранмали биологик жараёнлар

Юқориди биз системанинг алоҳида нуқта яқинидаги фазовий портрети ва унинг характери ҳақидаги масалани кўриб чиқдик. Мувоzanатдан узоқда чизикли тенглама (1.3-14-расм) иш бермайди. Чунки тенграмалар системаси ночизик аъзоларга эга бўлиб, уларнинг ечимларини фақат изоклиналар методи ёрдамида сифатий ҳосил қилиш мумкин.

Агарда биз ўлчаниши мумкин бўлган ўзгарувчи миқдор, яъни аниқроқ қилиб айтганда, ҳужайрадаги қандайдир бир модда концентрациясининг ўзгаришини тасвирловчи реал биологик сис-

теманинг математик модели ҳақида сўз юритсак, у ҳолда биз албатта ўзгарувчилардан бирининг, масалан маҳсулотнинг чексиз ўсишини ифодаловчи, фазовий траекториянинг чексизликка интилишига дуч келамиз. Маълумки, реал системалар чекланган бўлиб, бундай ҳол моделнинг мазмунига зиддир. Аммо бундай ҳолларда зиддият камида икки йўл билан ҳал этилиши мумкин. Биринчидан, система бир эмас, бир нечта алоҳида нуқтага эга бўлиши мумкин. Шу асосда барқарор алоҳида нуқта яқинида бошқа бир алоҳида нуқта пайдо бўлиб, барча траекториялар ўша нуқтага интилади. Иккинчидан, фазовий текисликда чекловчи цикл номи билан юритиладиган шундай бир ёпиқ эгри чизиқ мавжуд бўлиши мумкинки, беқарор нуқтадан узоқлашувчи система фазовий траектория бўйлаб чекловчи циклга яқинлашиб боради. 1.3-15-расмда ана шу хил чекловчи цикл келтирилган бўлиб, чекловчи циклга тушган система барқарор орбита бўйлаб ўзгармас амплитуда билан ҳаракатланаверади.

Маълумки, агарда тебраниш даври кичик ($T < 0$) сонга тенг бўлиб, вақт t нинг ҳар қандай қийматида $x=x(t)$ ва $y=y(t)$ бўлса, бундай ҳаракат тебраниш даври T -га тенг *даврий ҳаракат* деб аталади. Даврий ҳаракат – фазо текислигидаги берк траекторияга мос келади ва аксинчи, ҳар қандай берк траектория, фақат вақт ўлчами билангина фарқланадиган даврий ҳаракатни акс эттиради.



1.3-15-расм. Фазовий текисликдаги барқарор чекловчи цикл.

Системани характерловчи баъзи бир катталиклар дастлабки шартларга боғлиқ бўлмаган ҳолда, системанинг ички хоссалари билан белгиланадиган даврий ўзгаришлар, системада автотебранишли жараёнларнинг келиб чиқишига сабаб бўлади. Шу хил режим *автотебранмали режим*, автотебранишга эга системалар эса *автотебранмали системалар* деб аталади. Даврий биокимёвий реакциялар, гликолиз жараёнидаги тебранишлар, фотосинтездаги даврий жараёнлар, тур особлари сонининг ўзгариб туриши – шу хил тебранмали жараёнларга мисол бўла олади.

Автотебранмали системаларни текшириш шуни кўрсатдики, уларнинг фазовий текисликдаги ечимлари *чекловчи циклдан* иборат. Демак, чекловчи цикл мавжудлиги автотебранмали режим мавжудлигидан дарак беради.

Агарда, фазовий текисликдаги изолирланган берк эгри чизиқ даврий ҳаракатни акс эттирса, бошқа траекториялар унинг ичкараси ёки ташқарисидан вақт давомида унга яқинлашиб келса, у ҳолда ўша берк эгри чизиқ чекловчи цикл бўлади. Эгри чизиқ $t \rightarrow \infty$ да, чекловчи циклга асимптотик яқинлашиб келса, демак унга ўралса, у ҳолда чекловчи цикл барқарор ҳисобланади. Акс ҳолда, яъни $t \rightarrow \infty$ да, эгри чизиқ ундан узоқлашса, демак ёйилса, бундай чекловчи цикл — *беқарор цикл* деб аталади.

Реал биологик жараёнлар (системалар) узлуксиз равишда, кўп соғли ички ва ташқи тасодифий таъсирларга йўлиқиб турсада, система хатти-ҳаракатининг динамик характерни сақлаиб, уларнинг фаолияти барқарор режимда давом этаверади.

Автотебранмали системаларнинг баъзи бир алоҳидалиklarини тушуниш мақсадида, юқорида келтирилган тенгламалар системаси воситасида тасвирланадиган моделга мурожаат қиламиз, яъни

$$\frac{dx}{dt} = P(x,y),$$

$$\frac{dy}{dt} = Q(x,y).$$

Вольтерра (1929), табиатда икки турга мансуб ҳайвон особлари, аниқроғи, йиртқич ҳайвон билан унинг озиғи — ови ўртасида содир бўлиб турадиган муносабатларни тасвирлаш мақсадида, «йиртқич — ов» математик моделини таклиф этди. Моделнинг моҳияти қуйидагича.

Маълум бир изолирланган территорияда товушқонлар ва силовсинлар яшайди, деб фарз этамиз. Товушқонлар (ўтхўр ҳайвон) ҳамма вақт етарли миқдорда мавжуд, ўт билан озиқланади. Силовсинлар эса (йиртқич ҳайвон), фақат товушқонлар билан озиқланади, деб ҳисоблаймиз. Ўша жойдаги товушқонлар сонини N_1 , силовсинлар сонини эса N_2 билан ифодаласак, у ҳолда N_1 ва N_2 моҳиятан, вақтнинг функциялари бўлиб чиқади.

Агарда, берилган территорияда фақат товушқонлар яшайди, деб ҳисобласак, товушқонлар озиғи чекланмаганлиги туфайли, уларнинг урчиш тезлиги, ўша жойда мавжуд товушқон особлари сонига пропорционал бўлади. Демак, товушқонларнинг урчиш тезлигини биринчи тартиб кинетикага биноан ёзамиз:

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right)_{\text{о}} = k_1 N_1. \quad (1.3-24)$$

Бу ерда k_1 — товушқонларнинг учриш тезлик константаси бўлиб, $k_1 > 0$ дир. Агарда, ўша жойда фақатгина силовсинлар яшаганда эди, улар очликдан қирилиб кетган бўлур эди, яъни

$$\left(\frac{dN_1}{dt}\right) = k_1 N_1 \quad (1.3-25)$$

Бу ерда k_2 — силовсинларнинг қирилиш тезлик константаси бўлиб, у ҳам $k_2 > 0$ дир.

Бордию, ўша территорияда улар биргаликда мавжуд бўлса, у ҳолда силовсинлар сони уларнинг товушқонлар билан учрашиб қолиш эҳтимоли — γ билан белгиланади. Учрашув (дуч келиш) қанчалик тез рўй берса, силовсинлар шунчалик тез кўпаяди. Бу хил учрашувлар албатта, $N_1 N_2$ кўпайтмасига пропорционал, яъни $\gamma N_1 N_2$. Мазкур ҳол, бимолекуляр реакцияларда маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги, реакцияга киришувчи икки хил модда молекулаларининг ўзаро тўқнашиш эҳтимоллигига пропорционал, деган қонидани эслатади. Шу тарзда биз силовсинларнинг кўпайиш тезлигини қуйидагича ифодалаймиз:

$$\frac{dN_2}{dt} = \gamma_2 N_1 N_2 - k_2 N_2 \quad (1.3-26)$$

Худди шу хил мулоҳазаларга асосланиб, товушқонларнинг учриш тезлигини ифодалаймиз,

$$\frac{dN_1}{dt} = k_1 N_1 - \gamma_1 N_1 N_2 \quad (1.3-27)$$

яъни товушқонларнинг учриш тезлиги, биринчидан, ўша жойда мавжуд товушқон особлари сонига пропорционал ($k_1 N_1$) бўлса, иккинчидан, силовсинларга дуч келиб қолиш эҳтимолига пропорционал ($\gamma N_1 N_2$) бўлиб, бу ҳол товушқонларнинг беҳисоб кўпайиб кетишини чеклайди.

Навбатда биз, юқоридаги (1.3-26 ва 1.3-27) тенгламаларнинг динамик система эканлиги ва ўзгарувчи катталиклар N_1 , N_2 нинг фазовий текисликда, марказ тип алоҳида нуқтага эга бўлишини кўрсатамиз. Агарда биз ўша тенгламаларнинг ўнг томонларини нолга тенг қилиб олсак, шу орқали алоҳида нуқтанинг N_1 ва N_2 стационар қийматларига мос координаталарини осонликча топамиз:

$$\bar{N}_1 = \frac{k_2}{\gamma_1}, \quad \bar{N}_2 = \frac{k_1}{\gamma_2}$$

Моделдаги константалар k_1 , k_2 , γ_1 , γ_2 мусбат бўлгани учун стационар нуқталар (N_1 ва N_2) фазовий текисликнинг мусбат квадратидан жой олади. Тенгламалар системасини мазкур нуқта яқинида қаторга ёйиб, кичикликларнинг ξ , η биринчи даражалари би-

лан чекланиб, уларнинг ўзгариш тезликлари учун ҳосил қила-
миз:

$$\frac{d\xi}{dt} = -\gamma_2 N_1 \eta = -\frac{\gamma_2 K_2}{\gamma_1} \eta,$$

$$\frac{d\eta}{dt} = -\gamma_1 N_2 \xi = -\frac{\gamma_1 K_1}{\gamma_2} \xi.$$

Бу ерда $\xi(t)$ ва $\eta(t)$ -алоҳида нуқтанинг фазо текислигидаги чет-
ланишини ифодалайди, яъни

$$\xi(t) = N_1(t) - N_1$$

$$\eta(t) = N_2(t) - N_2$$

Системанинг характерли тенгламаси эса

$$\begin{vmatrix} -\lambda & -\frac{\gamma_2 K_2}{\gamma_1} \\ \frac{\gamma_1 K_1}{\gamma_2} & -\lambda \end{vmatrix} = 0,$$

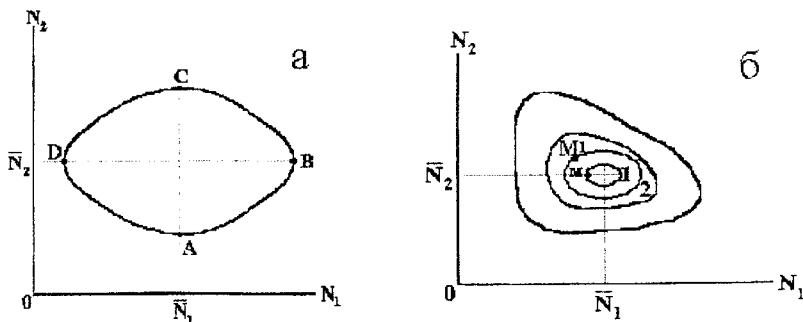
$$\lambda^2 + K_1/K_2 = 0. \quad (1.3-28)$$

Ҳосил қилинган тенгламанинг илдизлари мавҳум, яъни

$$\lambda_{1,2} = \pm i \sqrt{K_1 K_2}$$

Шундай қилиб, алоҳида нуқта яқинидаги фазовий траектория
концентрик эллипсдан иборат бўлиб (1.3-16-расм), алоҳида нуқ-
танинг ўзи марказдир. Вольтерра модели алоҳида нуқтадан узоқ-
да ҳам берк траекторияга эга бўлиб, шаклан эллипсоиддан
фарқланади (1.3-16-расм, б).

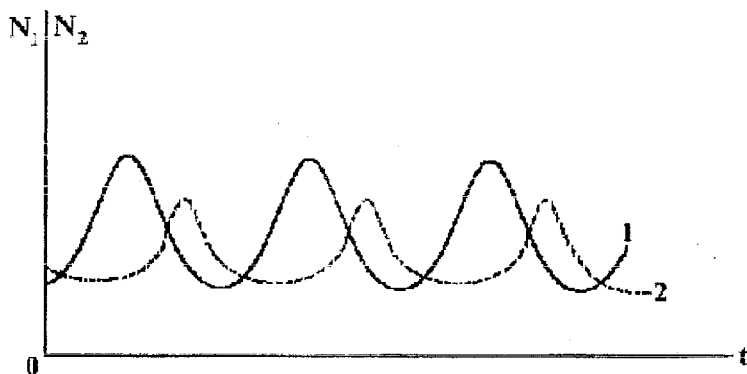
Юқорида баён этилгандек, марказ тип алоҳида нуқта беқарор
бўлиши ҳам мумкин. Фараз этамиз $N_1(t)$ ва $N_2(t)$ шундай тебран-
синки, бунда ифодаловчи нуқта (М) расмда (б) кўрсатилган (1)
траектория бўйлаб ҳаракат қилсин. Алоҳида нуқта М ҳолатга кел-



1.3-16-расм. Вольтерра моделининг фазовий портретлари.

ганда, системага маълум бир сондаги N_1 особлар қўшилса, ифодаловчи нуқта M нуқтадан M_1 нуқтага сақраб ўтади (1.3-16-расм б). Агарда система ўз ҳолига қўйилса, N_1 ва N_2 тебранишлари, энди, олдингисига қараганда каттароқ амплитудалар билан амалга ошади ва 2-траектория бўйлаб ҳаракатда давом этади. Демак, кўрилатган система мутлақ барқарор бўлмай, ташқи таъсиротлар туфайли ўз барқарорлик характериини ўзгартириши ҳам мумкин.

Вольтерра тенгламалари вақтнинг функцияси тарзида ечилса, ўзгарувчи катгаликлар N_1, N_2 учун қўйидаги график ҳосил қилина-



1.3-17-расм. Товушқон (N_1) ва силовсин (N_2) особлари сонининг вақтга боғлиқ тебраниши.

ди.

1.3-17-расмдан кўриниб турибдики, $N_1(t)$ ва $N_2(t)$ вақтнинг даврий функциялари бўлиб, товушқонлар сонининг максимуми ҳар доим силовсинлар сонининг максимумидан олдинда боради.

Шундай қилиб, мазкур турлар особларининг сони стационар нуқта атрофида бир хил частотада тебраниб (ўзгариб) туради. Особлар сонининг тебраниши уларнинг ўзаро таъсирлашишлари билан белгиланади (1.3-16-расм, а). Силовсинлар кам бўлганда, ҳар иккала популяциянинг сони (А дан В гача) ошади. В нуқтага эришганда, силовсинлар шундай кўпайиб кетадики, улар товушқонларни (уларнинг урчишини чеклаб қўярли даражада) тезлик билан қира бошлайди (В нуқтадан С нуқтагача). Натижада, товушқонлар камайганлиги туфайли, силовсинлар очликдан қирила бошлайди, уларнинг популяцияси камаяди (С нуқтадан D нуқтагача). Сўнгра, силовсинлар камайиши муносабати билан товушқонлар кўпая бошлайди (D нуқтадан А нуқтагача) ва цикл қайта янгидан бошланади. Шу тарзда N_1 ва, N_2 особлари сони-

нинг фазо жиҳатдан силжиган даврий тебранишлари вужудга келади ва рўёбга чиққан стационар ҳолат қўллаб-қувватланиб турилади (1.3-16-расм, а).

Н.Г. Четвериков ва И.Б. Тимофеев-Ресовский томонидан илгари сурилган «Ҳаёт мавжлари» гипотезасига биноан, тур ўз стационар режимига нисбатан тебранмали ҳолатда бўлган тақдирдагина яхши мослашган особлар билан тез бойийди. Демак, турнинг тадрижий тараққиёти тезлашади. Тебраниш режимида особлар сонининг камайиши юз берадиган (камайиш) фазада фойдали белгиларга эга особларнинг танланиши учун қулай шароит пайдо бўлади ва тур фаза минимумида бебаҳо особлар билан яна ҳам бойийди.

Тебранмали режимнинг ўсиш фазасида эса турли-туман белгилар, айниқса фойдали белгиларга эга особлар кўпайиб кетади ва бундай ҳол навбатдаги танлашиш учун яна ҳам кенг имкониётлар яратади.

Баён этилганлардан келиб чиқадики, биологик системаларнинг математик моделлари, кўп ҳолларда, биологиянинг амалий масалаларинигина эмас, назарий муаммоларини ҳал этиш ва биологик жараёнларни изоҳлашда ҳам бебаҳо аҳамиятга эгадир.

Вольтерранинг мазкур илк моделида тур ичида содир бўлиб турадиган рақобатли муносабатлар ўз аксини топмаган. Шундайлигига қарамай, модель турлараро муносабатлар характери, ҳатто табиий танланиш жараёнининг механизмини математик асослашда муҳим роль ўйнади.

Синов саволлари

1. Биологик системалар хатти-ҳаракатини математик тасвирлашнинг умумий принциплари.
2. Оддий математик моделларни сифатий текшириш.
3. Оқимли культиваторнинг математик модели ва моделнинг ечимлари.
4. Динамик системалар сифат назариясининг асосий тушунчалари.
5. Чизиқли жараёнларни тасвирловчи математик моделлар ва уларнинг фазовий портретлари.
6. Ночизиқ жараёнларни тасвирловчи математик моделлар ва уларнинг фазовий портретлари.
7. Триггерлик, триггерлик ўтиш турлари, триггерли ўтишларга мисоллар.
8. Вольтерранинг «йиртқич—ов» модели, ечимлари, аҳамияти.

4-§. ТАҚСИМОТЛИ СИСТЕМАЛАР ВА АВТОТЎЛҚИНЛИ ЖАРАЁНЛАР

Навбатда биз, системани характерловчи ўзгарувчи катталикларнинг замондагина эмас, маконда ҳам ўзгаришини тасвирловчи математик моделларга тўхталамиз.

Ўзгарувчи катталиклари ҳам замон, ҳам маконда ўзгарадиган системалар, юқорида кўриб ўтилган «нуқтавий» системалардан фарқлантирилиб, тақсимотли системалар номи билан юритилади.

Тақсимотли системалар *актив* ва *ноактив* деб, икки гуруҳга ажратилади.

Таркибий элементларида энергия мужассамланган системалар *тақсимотли актив* системалар (муҳитлар) деб юритилиб, уларга фаол мембраналар, урулган тухум хужайра ёки организмлар популяциясини мисол қилиш мумкин. Нерв, мускул тўқималари ҳам тақсимотли актив системалар (муҳитлар) жумласига кириб, улар фаолияти пайтида юзага келиб, тарқаладиган қўзғалиш тўлқинлари (ҳаракат потенциали) тақсимотли системаларда кечадиган автотўлқин жараёнларга мисол бўлади. Эмбриогенез даврида амалга ошадиган дифференциацияланиш жараёни ҳам тақсимотли актив системаларда кечадиган автотўлқин жараёнларнинг ўзига хос мисолидир.

Автотўлқинлар ташқи сабаблар эмас, балки ички сабаблар тўфайли содир бўлади. Масалан, морфогенез, урулган тухум хужайрада мавжуд генетик информацияга мувофиқ ўзлигидан кечади. Натижада, гомоген ҳолатдаги системада фазовий жиҳатдан гетероген, стационар (диссипатив) структуралар шаклланади.

1. Тақсимотли системалар математик модели ҳақида умумий тушунчалар

Тақсимотли системаларга муҳитнинг айрим олинган бир нуқтасида, модданинг кимёвий ўзгариши билан бир вақтда, ўша модданинг юқори концентрацияли соҳадан тубан концентрацияли соҳага йўналган диффузияси амалга ошиб турадиган кимёвий системаларни мисол қилиш мумкин. Бу хил системаларда кимёвий ўзгаришлар содир бўлаётган соҳа билан унга ёнма-ён жойлашган соҳа ўртасидаги алоқа модданинг ташилиши орқали амалга ошади.

Фараз этамиз. Ҳажмда амалга ошадиган кимёвий реакцияларда n та модда иштирок этади. $c_1(t)$, $c_2(t)$, $c_n(t)$ эса ўша моддаларнинг t вақтдаги концентрациялари бўлсин. Юқорида кўриб ўтган

нимиздек, мазкур маълумотлар асосида, берилган с модда концентрациясининг вақт эътибори билан ўзгариши, яъни ўзгариш тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$\frac{dc_i}{dt} = f_i(c_1, c_2, \dots, c_n); \text{ бунда } n=1, 2, \dots \text{ дир.} \quad (1.4-1)$$

Кўриниб турибдики, моддалар концентрациясининг ўзгариш тезлиги реакцияда иштирок этаётган барча моддалар концентрациясига боғлиқ. Иккинчи томондан, ўша ҳажмда, реакцияга киришувчи модданинг концентрация градиенти йўналишидаги диффузияси ҳам амалга ошиб, у модда концентрациясининг ҳажмда ўзгариш тезлигига улуш қўшади, яъни

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}; \quad (1.4-2)$$

бу ерда D — модданинг диффузия коэффициентини; r — бир ўлчовли координата.

Шундай қилиб, ҳажмда модда концентрациясининг умумий ўзгариш тезлиги икки хил тезлик: модданинг кимёвий реакцияга киришиш тезлиги ҳамда унинг диффузияланиш тезлиги билан белгиланади, яъни

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = f(c_1, c_2, \dots, c_n) + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2}. \quad (1.4-3)$$

Агар модданинг реакцияга киришиш тезлиги, унинг диффузияланиш тезлигидан катта бўлса, у ҳолда жараённинг умумий тезлиги кимёвий реакция тезлиги билан белгиланиб, система «нуқтавий» система тарзида таҳлил этилади. Бордию, тезликлар ўзаро тенг бўлса, у ҳолда система тақсимотли система сифатида текширилади, яъни юқоридаги модель кучга киради.

2. Стационар ҳолат барқарорлиги

Тақсимотли системалар стационар режими, мисолимизда стационар концентрация $\bar{c}(r)$, ўзгарувчи катталиклардан вақт бўйича олинган ҳосиланинг нолга тенглик шarti, яъни $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ асосида аниқланади:

$$f(c_1, c_2, \dots, c_n) + D \frac{\partial^2 c_i}{\partial r^2} = 0. \quad (1.4-4)$$

Сўнгра, моделга концентрациянинг галаён катталиги $\Delta c_i(r)$ киритилиб, система хатти-ҳаракатининг вақт давомидаги характери текширилади. Агар вақт $t \rightarrow \infty$ да системада юз берган галаён ўзини камаювчи функция тарзида намоён этса, яъни $\Delta c_i(r) < 0$ бўлса, стационар ҳолат барқарор, бордию галаён ўзини ўсиб бо-

рувчи функция тарзида намоён этса, яъни $\Delta_c(r) > 0$ бўлса, стационар ҳолат беқарор бўлиб чиқади.

3. Асосий модель

Юқорида келтирилган математик модель бир аргументли, демак «нуқтавий» системаларга хос жараёнлар хатти-ҳаракатини характерлашга қаратилган.

Табиатда мавжуд тақсимотли актив системаларда содир бўлиб турадиган автотепраниш жараёнларини, ўзаро таъсирлашувчи иккита ўзгарувчи катталиклар: x ва y нинг замон ва макондаги хатти-ҳаракатини *асосий* модель номи билан юритиладиган тенгламалар орқали тасвирлаш ҳамда таҳлил қилиш мумкин.

$$\begin{aligned}\frac{\partial x}{\partial t} &= P(x, y) + D \frac{\partial^2 x}{\partial r^2}, \\ \frac{\partial y}{\partial t} &= Q(x, y) + D \frac{\partial^2 y}{\partial r^2}.\end{aligned}\tag{1.4-5}$$

Мазкур модель, P ва Q — функциянинг маълум бир кўринишида, тақсимотли актив муҳитда юзага келадиган, табиатан ўзаро кескин фарқланадиган жараёнлар: *автотўлқинлар* ва *диссипатив* структуралар, демак, ўзлигидан ташкилланиш жараёнларини сифатий тасвирлай олади.

Системада беқарорлик юз бериб, модданинг замон ва макондаги дастлабки тақсимоли бузилганда, янги тақсимот, яъни янги ташкилланиш юзага келади. Бундай вазиятда, масалан, тақсимотли кимёвий актив системаларда, кимёвий активликнинг ўз-ўзини қўллаб-қувватлаб турувчи *даврий тўлқинлари - автотўлқинлар* пайдо бўлади.

Тадқиқотлардан маълум бўлдики, бундай системаларда функциянинг кўриниши ва диффузия коэффициентининг характерига боғлиқ ҳолда ўзгарувчи катталикларнинг қуйида келтирилган хатти-ҳаракат турлари ёки янгидан ташкилланиш жараёнлари содир бўлади:

1 — кўп жинсли фазада ўзгарувчи катталикларнинг стационар тақсимлиниши;

2 — импульс активлигига эга автоном манбалар томонидан тўлқинлар ҳосил қилиниши; масалан, ўзгарувчи катталиклар қисқа давом этадиган маҳаллий флукуациясининг тўлқин манбаларига айланиши;

3 — фазанинг икки нуқтасида пайдо бўлган автотўлқин фазалариаро фарқнинг тасодифан ғалаёнга келиши натижасида квазистохастик автотўлқинларнинг пайдо бўлиши;

4 — фазанинг бутун ҳажмида элементларнинг синхрон авто-тебраниши;

5 — галаённинг югурувчи импульслар тарзида тарқалиши;

6 — турғун тўлқинлар пайдо бўлиши;

7 — диссипатив структуралар шаклланиши.

Таъкидлаш зарурки, тақсимотли системаларда ташкилланиш жараёнининг ўзлигидан пайдо бўлиш шarti — бу ўзгарувчи катталикларда юз берадиган *беқарорликдир*. Масалан, эгар типидagi беқарорликнинг пайдо бўлиши диссипатив структуралар шаклланишига олиб келса, беқарор тугун типидagi беқарорлик амплитудаси чекланган югурувчи ёки турғун тўлқинларнинг пайдо бўлишига олиб келади.

4. Автотўлқинлар ва уларга хос хусусиятлар

Тақсимотли системаларда беқарорлик туфайли пайдо бўладиган диссипатив структуралар ёки автотўлқинлар, узлуксиз келиб турадиган модда ёки энергия эвазига қўллаб-қувватланиб туради. Бундай хоссалар фақат очиқ системаларга мансубдир.

Тақсимотли актив системаларнинг баъзи бир мисоллари ва уларда юз берадиган автотўлқинли жараёнларнинг қуйидаги турларига тўхғаламиз.

1. Белоусов-Жаботинский реакциялари — бромланган малон кислотанинг церий ионлари иштирокида амалга ошадиган оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

2. Юракнинг веноз синусида юзага келиб, тарқаладиган қўзғалиш тўлқинлари.

Юқорида айтиб ўтилганидек, тақсимотли актив системаларда юзага келадиган автотўлқинлар бир қатор ўзига хосликлар билан ажралиб туради:

— тўқнашувчи тўлқинлар бир-бирини йўққа чиқаради;

— юқори частотали тўлқинлар тубан частотали тўлқинларни йўқотади;

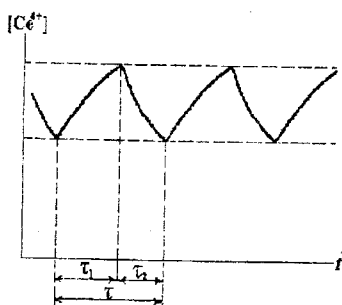
— автотўлқинлар муҳитлар чегарасидан акс этмайди;

— тўлқин frontiда узилиш рўй берганда, узилиш жойи *ревербераторлар*, яъни спираль тўлқинлар манбаига айланади;

— тўлқинлар системаси тадрижий равишда майда доначалар шаклидаги структураларга айланиб йўқолади.

5. Белоусов-Жаботинский реакциялари

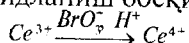
Белоусов (1959) томонидан нисбатан гомоген муҳитда амалга ошадиган даврий тебраниш хоссасига эга кимёвий реакциялар мажмуаси кашф этилди. Реакциялар моҳияти шундан иборатки, жараён давомида муҳитдаги церий ионлари иштирокида амалга ошадиган броматнинг гипобромга айланиш реакцияси муҳит рангининг 10^{-2} Гц частотада даврий ўзгариши билан кечади. Муҳит рангининг даврий ўзгариши церий ионлари валентлигининг ўзгариб туриши билан шартланган (1.4-1-расм). Бу реакциялар кейинчалик Жаботинский томонидан ҳам экспериментал, ҳам назарий текширилган.



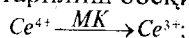
1.4-1-расм. Ce^{4+} ионлари концентрациясининг даврий тебранишлари.

Расмдан кўриниб турибдики, церий ионлари концентрациясининг ўзгариши релаксацияланиш хоссасига эга бўлиб, ҳар бир тебраниш тўлқини (τ) концентрациянинг ошиши (τ_1) ва камайишидан (τ_2) иборат даврларни, демак, оксидланиш ҳамда қайтарилиш босқичларини акс эттиради, яъни

1. оксидланиш босқичи:



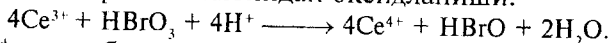
2. қайтарилиш босқичи:



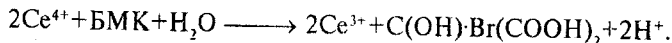
бу ерда Ce – церий; BrO_3^- – бромат; MK – малон кислота.

Аслида, мазкур реакциялар мажмуаси кўп босқичларни ўз ичига олиб, мураккаб кечади. Уларнинг содалаштирилган кимёвий тенгламалари қуйидаги кўринишга эга:

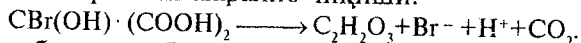
1. Ce^{3+} нинг бромат томонидан оксидланиши:



2. Ce^{4+} нинг бромланган малон кислота (БМК) томонидан қайтарилиши:

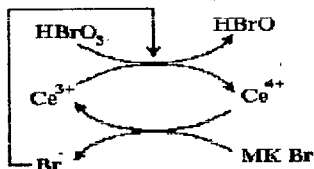


3. Бром ионларининг ажралиб чиқиши:



Биринчи босқичда броматдан ҳосил бўлган қайтарилиш маҳсулоти иккинчи босқичда малон кислотани бромлайди. Бромат ҳосилалари парчаланиб, Br ионларини ажратади. Br ионлари, ўз навбатида, биринчи босқични кучли даражада тормозлайди. Br ионлари концентрацияси катта даражага эришганда, биринчи

босқич бутунлай тўхтайди. Натижада, муҳитда иккинчи босқичда ҳосил бўладиган Ce^{4+} ва Br ионларининг миқдори камаяди. Кейин эса, биринчи босқич янгидан бошланиб, муҳитда дастлаб Ce^{4+} , кейин эса Br ионларининг концентрацияси оша боради. Иккинчи босқич ишга тушиши билан биринчи босқич яна тор-мозланади ва цикл янгидан бошланади. Жараёнда иштирок этувчи реагентлараро алоқа 1.4-2-расмда тасвирланган. Жараён чексиз давом этмайди, албатта. Муҳитдаги MK тўла оксидланиб, CO_2 га айланиб бўлгач, жараён тўхтайди.

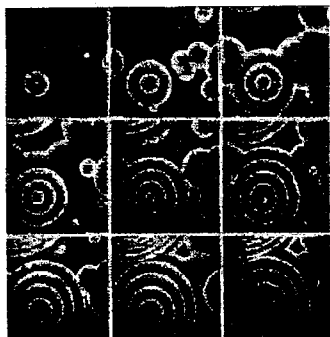


1.4-2-расм. Жараённинг умумий схемаси.

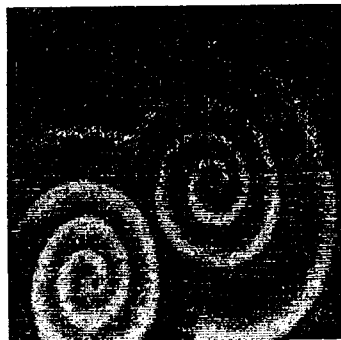
Тебраниш режимини ташқи таъсирлар, масалан, ультрабинафша нури таъсир этириб ёки муҳитга Br ионлари киритиш йўли билан ўзгартиш мумкин. Автотебранишларни синхронлаш ҳам мумкин. Бунинг учун реакция муҳитига частотаси автотебраниш частотасига яқин ёруелик нури билан таъсир этиш кифоя.

Жаботинский ва Зайкин мазкур жараённинг шарт-шароити ва автотўлқин хоссаларини батафсил текшириб чиқишган. Улар Ce^{4+} ўрнига темирнинг ферроин комплексини ишлатиб, $AgNO_3$ эритмаси билан ҳўлланган нина ёки қиздирилган нинани реакция муҳитига теккизиш орқали жараённи ишга тушириш йўлини ҳам топдилар. Бундай ҳолда 10^{-2} см. s^{-1} тезлик билан тарқалувчи югурувчи тўлқинлар пайдо бўлади.

Қайд этилганки, бир жинсли муҳитда, катализатор қайтарилган формаси концентрациясининг дастлабки катта ошиқчилиги пайтида, яъни катализатор концентрациясининг маҳаллий *флуктуацияси* натижасида спонтан равишда бошловчи нуқтавий мар-



1.4-3-расм. Автогенераторлар.



1.4-4-расм. Резонаторлар.

казлар — *автогенераторлар* пайдо бўлади (1.4-3-расм). Бошловчи марказлардан атрофга ўзгармас тезлик билан концентрация тўлқинлари тарқалади. 1.4-3-расмда ана шундай автогенератордан тарқалаётган тўлқинларнинг ҳар 30 с да олинган фототасвири келтирилган.

Тўлқин fronti узилганда, ўша узилиш жойида спираль шаклидаги тўлқин — *ревербератор* пайдо бўлади. Ревербератор автотўлқин икки ўлчовли муҳитда, масалан, тешикка дуч келганда ҳам пайдо бўлади (1.4-4-расм).

6. Юракда содир бўладиган автотўлқин жараёнлари

Юқорида айтиб ўтилганидек, қўзғалувчан тўқималар. жумладан, юрак мускул толалари ҳам тақсимотли актив муҳитлар жумласига киради.

Физиологиядан маълумки, *кардиомиоцитлар*(юрак мускул толалари) фаолияти давомида бошқа қўзғалувчан тўқималар, масалан, нерв толаси каби, тиним, *қўзғалиш ва рефрактерликдан* иборат уч даврни ўтиб туради. Агар мускул толасининг бирон-бир жойига поғона кучига эга таъсир берилса, у дастлаб, қўзғалган (τ) ҳолатга келади; кейин эса рефрактерлик ҳолатига (τ_R) ўтади. Рефрактерлик даврида тола ҳеч қандай таъсирга жавоб реакцияси кўрсатмайди. Рефрактерлик давридан сўнг толанинг қўзғалувчанлиги тикланиб, у берилган таъсирга жавоб қайтаради. Чунки, тола энди рефрактерлик давридан, тиним даврига ўтган бўлади.

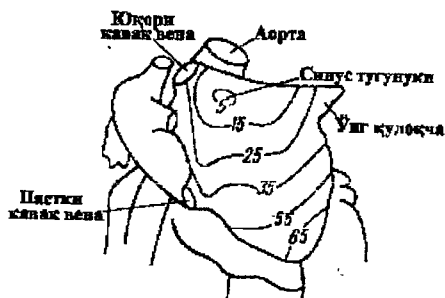
Навбатдаги 1.4-5-расмда юракнинг ўнг бўлмасида юзага келиб, тарқаладиган қўзғалиш тўлқинларининг (ҳаракат потенциалларининг) схемаси келтирилган бўлиб, унда тўлқин фронтларининг кетма-кетлиги ва миллисекундларда ифодаланган тўлқин тарқалиш вақти ҳам кўрсатилган. Нормда қўзғалиш тўлқинлари нейсмекерда (синус тугунида), II ц частота билан пайдо бўлади ва тарқалади. Жараён синхронланган. Синхронланиш эса, юқори частотали даврий автотўлқинлар томонидан тубан частотали барча марказларнинг босиқтирилиш орқали амалга ошади.

Синус тугуни ишдан чиққанда бошқа марказлар ишга тушиб, миокард *инфарктини* келтириб чиқаради.

Юрак мускулида, автотўлқинлар тарқалишининг издан чиқши натижасида юз берадиган *аритмия* ва *фибрилляция* асосида, юқорида айтиб ўтилган ревербераторларнинг пайдо бўлиши ва кўпайиши ҳал қилувчи роль ўйнайди.

Аритмия — бу қўзғалиш тўлқинлари синхронлигининг бузи-

лишидан иборат бўлса, фибрилляция — юрак мускул толаларининг бетартиб қисқаришидан иборат. Бундай вазиятда юракни, ритмик қисқариш ўрнига, титроқ, босади. Бундай ҳол тезлик билан бартараф этилмаса, юрак қисқаришдан тўхтайти ва организм ҳалок бўлади.



1.4-5-расм. Синус тугунида пайдо бўлган қўзғалиш тўлқинларининг юракнинг ўнг бўлмачаси бўйлаб тарқалиш схемаси. Эгри чизиқлар тўлқин фронтлари, уларнинг устига қўйилган рақамлар миллисекундларда ифодаланган вақт.

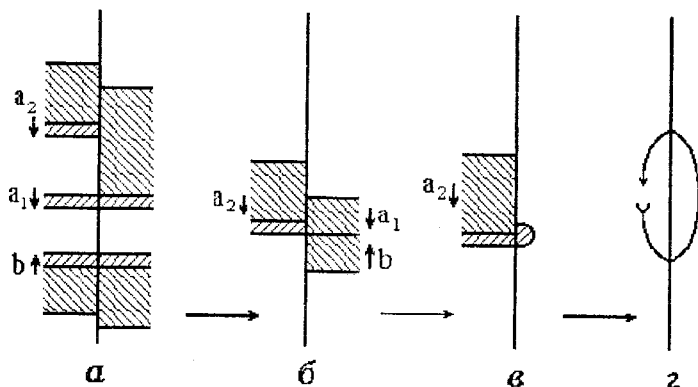
Юқорида айтиб ўтилганидек, ревербератор икки ўлчовли, бир жинсли муҳитда тарқалаётган автотўлқин, ўз йўлида периметри автотўлқин узунлигидан (λ) катта тешик ёки рефрактерлиги жиҳатидан ўзаро фарқланадиган муҳитлар чегарасига дуч келганда пайдо бўлади.

Агар ҳалқа шаклидаги бир жинсли актив муҳитнинг бирон-бир соҳасига таъсир берилса, муҳитда пайдо бўлган тўлқин ҳалқа бўйлаб айланмайди. Чунки ҳосил бўлган тўлқин ўша нуқтадан икки томонга, яъни соат мили йўналишида ҳамда унга қарши йўналишда ҳаракатланиб, ўзаро учрашганда бир-бирини йўқотади. Бордию, ўша муҳитнинг ҳамма жойида рефрактерлик бир хил бўлмаса, у ҳолда ритм трансформацияланиши юз бериб, муҳитда тўлқин айланиб, ҳаракатлана бошлайди.

Ҳодиса қуйидагича изоҳланади. Агар берилган муҳитнинг икки соҳаси рефрактерлик даврлари (τ_{R1} , τ_{R2}) жиҳатидан ўзаро фарқланса, у ҳолда кетма-кет келувчи a_1 ва a_2 тўлқинлар орасида ўтган вақт (Δt) давомида a_2 тўлқини $\tau_{R1} > \tau_{R2}$ соҳани қўзғата олмаса, ўша a_2 тўлқин frontiда узилиш юз бериб, бу соҳанинг рефрактерлик даври катта бўлгани учун a_2 тўлқин тушиб қолади. Айнан мана шундай ҳол ритм трансформацияланишига сабаб бўлади.

Ревербератор, тўлқин fronti тиним даврида турган тўқимага келиб текканда ҳам пайдо бўлади. Бундай вазият, масалан, кетма-кет келаётган икки (a_1 ва a_2) тўлқиндан бири a_1 , унга қарши келаётган тўлқинга дуч келганда юз бериб, улар (a_1, a_2) бир-бирини йўқотади. Иккинчи тўлқин- a_2 эса, ярим доира шаклида ўз

рефрактерлик думини айланиб, чап ярим ўққа ўтади ва айланма йўлни ёпиб, ревербератор ҳосил қилади (1.4-6 расм).



1.4-6-расм. Бир жинсли бўлмаган муҳитда ревербератор ҳосил бўлишини тасвирловчи схема: а, б, в — кетма-кет босқичлар; г — ревербератор.

Ревербератор бир жинсли муҳитда тебраниш даври(τ) бир хил тўлқинлар тарқатиб, улар узоқ вақт мавжуд бўла олади. Агар ревербератор, рефракторлиги τ_r билан фарқланадиган икки муҳит чегарасида юзага келса, унинг яшаш даври турли жинслилик даражасига қараб ҳар хил бўлади. Муҳитнинг турли жинслиги қанчалик катта бўлса, ревербератор шунчалик кам яшайди.

Ревербератор юқори частотали тўлқинлар ҳосил қилувчи манба ҳам бўла олади ва ревербератор шу йўл билан кўпайиши ҳам мумкин.

Бир жинсли бўлмаган муҳитда ревербератор турли частотали тўлқинлар тарқатади ва шунинг учун бундай тўлқинлар синхронликдан маҳрумдир. Агар янги тўлқин марказларининг пайдо бўлиши эскиларининг йўқолишига қараганда тез амалга ошса, у ҳолда, фибрилляцияга ўхшаган мураккаб манзара юзага келади.

Тўлқинларнинг иккинчи бир манбаи — бошловчи марказ *автогенератор* ёки *акс садолардир*. Агар рефрактерлиги билан фарқланадиган толага бир нечта таъсир берилса, ўша турли жинслиликда тола бўйлаб югурувчи янги тўлқинлар пайдо бўлади ва кейин эса тола тиним ҳолатига ўтади. Пайдо бўлган тўлқинлар, турли жинсликдан қайтган тўлқин каби, акс садо манбаи сифатида намоён бўлади.

Акс садо $\tau/\tau_r=0,5$ шартига амал қилинадиган муҳитда юзага

келади ва мавжуд бўлиб тура олади. У ҳам ревербератор каби турли жиқсли муҳитда актив тўлқинлар манбаи сифатида фибрилляцияга олиб келади.

Электрофизиологиядан маълумки, юрак мускулининг ҳолати *нозиклик зона* атамаси билан характерланади. Нозиклик — бу миокарда берилган икки импульсга, унинг иккидан ортиқ реакция кўрсата олиш қобилиятини ифодалайди. Яна, *нозиклик зона кенглиги* тушунчаси ҳам мавжуд бўлиб, у нозиклик намоён бўладиган икки импульс орасидаги диапазон Δt га тенг бўлиб, $\tau' = \tau / \tau_R$ — параметр орқали белгиланади. Мазкур интервал (τ) қанчалик кичик бўлса, зона кенглиги ҳам шунча кичик бўлади.

Агар берилган муҳит манбалар «кўпайиш» тезлигининг улар «йўқолиб кетиш» тезлигидан кам бўлмаслигини таъминлай олса, бундай ҳолда фибрилляция юзага келади. Манбалардан бир нечтаси ўзаро таъсирлашиб τ' нинг ошиши содир бўлганда, фибрилляция давомийлиги ошади. τ нинг ошиши билан берилган лавомиликка эга фибрилляция ҳосил қилувчи манбаларининг минимал сони ҳам ошади.

Тадқиқотлар натижасига кўра, миокард бўлакчасининг ўлчови қанчалик катта бўлса, фибрилляция ҳам шунчалик узоқ давом этади. Демак, фибрилляциянинг *критик массаси* мавжуд.

Шундай қилиб, ўлчов бирлигига эга бўлмаган τ' параметр, қўзғалувчан муҳитда фибрилляциянинг яшаш даврини белгиловчи муҳим характеристика ҳисобланади.

Физиологиядан маълум *латент даври* — θ ҳам юрак мускулининг муҳим характеристикаларидандир. Қўзғатувчи импульс амплитудаси (A) қанчалик кичик бўлса, қўзғалиш шунчалик кечикиб юз беради. Латент давр, бу — импульс берилгандан сўнг, унга жавобан, қўзғалиш келиб чиққунга қадар ўтадиган вақт бўлиб, унинг максимал катталиги, яъни поғона ости куч билан таъсир берилганда, жавоб реакциянинг намоён бўлмаслиги билан белгиланади. Шундай қилиб, $\theta(t)$ функция қўзғалишнинг пайдо бўлиш шартини ифодалайди.

Тадқиқотлардан маълум бўлдики, θ нинг ҳар бир қиймати иккита тезлик катталиклари билан характерланади. Улар барқарор «ёниш» ни эслатувчи катта тезлик ва «биқсиб ёниш» ни эслатувчи тубан тезликлар бўлиб, даврий импульсларнинг стационар режимида улар беқарор бўлиб, қўзга ташланмайди. Қитиқлаш частотаси ошиши билан, тубан тезлик ошади, катта тезлик эса камаяди. Частота яна ҳам ошганда, иккала тезлик бир хил бўлиб, режим стационарликдан чиқади; даврийлик бузилиб, баъзи бир импульслар жавобсиз қолади.

Юрак мускулининг нозиклик даражаси, θ/τ_R катталиги билан белгиланади. Унинг ошиши ревербератор пайдо бўлишини осонлаштиради ва у 0,5 дан катта бўлганда, акс садо манбалари пайдо бўлиши мумкин.

Медицина амалиётида қўлланиладиган антиаритмик препаратлар ва дефибриляторлар айнан шу параметрни пасайтиришга қаратилган.

Шундай қилиб, тебранувчи нозиклик системалар физикаси томонидан умумий қоидаларидан келиб чиқиб яратилган юрак мускули фибрилляцияси назарияси — соф физикавий муаммо сифатида шакллантирилиб, амалий татбиқ даражасига етказилган муҳим биофизикавий тадқиқотларга мисол бўла олади.

Кўриб турганимиздек, физиологик муаммоларга физика мавқеидан ёндашиш таҳлилнинг аниқ ва умумийлиги ҳамда шакллантирилган хулосаларнинг ишончли даражада асосланишини таъминлайди.

Синов саволлари

1. Тақсимотли ва нуқтавий системалар ҳақида тушунча.
2. Тақсимотли системалар классификацияси, уларга мисоллар.
3. Тақсимотли системаларнинг умумматематик модели.
4. Тақсимотли актив муҳитларда содир бўлиб турадиган автотебранишларнинг базавий модели.
5. Автотебранишлар ва автотўлқинлар, автотўлқин хассалари.
6. Актив муҳитларда содир бўладиган автотебранишларнинг намоён бўлиш турлари.
7. Белоусов-Жаботинский реакциялари, моҳияти ва схемалари.
8. Юракда содир бўладиган автотўлқин жараёнларининг механизми.
9. Ревербератор ва автогенератор, уларнинг келиб чиқиш сабаблари.

II боб. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Термодинамика – энергиянинг бир турдан иккинчи бир турга айланиши ҳақидаги фан бўлиб, организмнинг мавжудлиги ва унда кечадиган ҳаётий жараёнларнинг барчаси, тирик организм билан уни ўраб турган ташқи муҳит ўртасида амалга ошадиган энергия алмашинуви, энергия баланси ҳамда энергия балансининг ўзгариб туриши билан зич алоқага эга. Шунинг учун ҳам биологияда термодинамика қонунлари, қоидалари ҳамда методлари кенг қўлланилади.

Термодинамика ҳодисанинг табиати ёки механизми қандай? деган саволга жавоб бера олмайди. У фақат, у ёки бу жараённинг энергия нуқтаи назаридан амалга ошиши мумкин ёки мумкин эмаслигини кўрсатиб беради, холос.

Классик термодинамика энергиянинг жисмлараро иссиқлик ёки иш шаклида ташилиши, яъни энергия трансформацияланишининг умумий қонун-қоидаларини кўздан кечиради.

Классик термодинамика методлари моҳиятига кўра, статистик методлар бўлиб, унинг параметрлари макросистемани ташкил этган беҳад катта сондаги заррачаларнинг (молекулаларнинг) ўзаро таъсирлашишини акс эттиради.

Термодинамика ҳозирги кунда биологик жараёнларни текширишда тобора кенг қўлланилиб келинаётган информация назарияси билан ҳам маҳкам алоқага эга.

Алоҳида эслатиб ўтиш ўринлики, биологик жараёнлар очиқ системалари термодинамика нуқтаи назаридан изолирланган системалардан фарқланиб, уларда қарор топадиган *стационар ҳолат* диққатга сазовордир. Стационар ҳолат эса ўзгарувчи катталиклар йўналишининг ўзгариш натижаси бўлганлиги учун вақт омилининг инобатга олиншини тақозо этади. Демак, энергия трансформацияланишини баҳолашда энергиянинг статистик балансигина эмас, энергиянинг ўзгариш тезлиги ҳам ҳисобланиши лозим. Бундай ёндашув, жараёнлар берланганлигини кўрсатиш

билан чекланувчи, классик термодинамика ёндашувидан фарқланиб, боғланган жараёнлар кечини тезлигининг чегарасини аниқлашга ҳам имкон беради.

Биологик жараёнлар термодинамикаси кинетика қонун-қоидаларига асосланади. Чунки, тегишли ўзгарувчи катталикларнинг вақт эътибори билан ўзгаришини кинетикасиз тасвирлаб бўлмайди. Демак, айнан мана шу жойда, жараён иссиқлик эффектини аниқлаш билан чекланиб, унинг механизмини четда қолдирувчи классик термодинамика ўз ниҳоясига етади. Унинг ўрнига энергия ютиш ва энергия ажратиш орқали боғланган, ҳар хил кинетик жараёнлараро алоқани таҳлил қилиш билан шуғулланувчи, чизиқли жараёнлар термодинамикаси чиқади. Бунда иш эркин энергиянинг ўзгариш тезлигини ҳисоблаш реагентлар ёки маҳсулотлар концентрациясининг ўзгариш тезлигини инобатга олувчи кинетик схемага асосланиб бажарилади.

Шундай қилиб, мувозанатга яқин жараёнлар термодинамикаси, яъни системани характерловчи параметрларнинг унча катта бўлмаган флуктуацияси билан кечалиган жараёнларда эркин энергиянинг ўзгариши, энергия нуқтаи назаридан, стационар ҳолат қарор топиш шарти, унинг барқарорликка эришиш йўллари, умуман, термодинамиканинг қайтмас жараёнлар кинетикаси билан шуғулланадиган бу қисми — *чизиқли жараёнлар термодинамикаси* номи билан юритилади.

Жараённи ҳаракатга келтирувчи куч билан жараён тезлиги ўртасидаги алоқа номутаносиб бўладиган, чизиқсиз жараёнлар хатти-ҳаракатини текшириш билан шуғулланувчи термодинамика, яъни *мувозанатдан узоқ жараёнлар термодинамикаси* ҳам стационар ҳолат барқарорлиги, унга эришиш мезонига доир муаммоларга дуч келиб, бунда у тўла равишда математик моделларга таянади.

Айнан мана шу ўринда чизиқли жараёнлар термодинамикаси ўз ниҳоясига етади.

Автотебранишли жараёнлар, системанинг бир режимдан иккинчисига триггерли ўтиши ва ниҳоят ўзлигидан ташкилланиш жараёнлари ҳам ночизиқ жараёнлар бўлиб, уларни текшириш билан шуғулланувчи термодинамика — мувозанатдан узоқ ёки *ночизиқ жараёнлар термодинамикаси* номи билан юритилади.

Кинетика билан термодинамиканинг баён этилган тарзда узвий қўшилиб кетиши мувозанатдан узоқ жараёнлар термодинамикасининг ҳозирги босқичига хос белгиларидандир.

1-§. КИМӨВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

1. Термодинамиканинг асосий атамалари

Термодинамик система. Кўп сонли заррачалардан ташкил топиб, сирт юзалари билан ташқи муҳитдан ажралиб турадиган ҳар қандай реал борлиқ-термодинамик система бўла олади.

Мавжуд системалар, уларнинг ташқи муҳит билан амалга ошадиган алоқасининг характерига қараб, *изолирланган, ёпиқ* ва *очиқ системаларга* ажратилади.

Ташқи муҳит билан на энергия, на модда алмашадиган системалар *изолирланган* системалар деб аталади. Агарда система муҳит билан фақат энергия алмашинувида бўлиб, модда алмаша олмаса, бундай система *берк* номи билан юритилади. Борди-ю, система ташқи муҳит билан ҳам модда, ҳам энергия алмашилишда бўлса, бундай система *очиқ* система деб аталади.

Термодинамик параметрлар. Ҳар қандай системанинг ҳолати унинг параметрлари мажмуаси билан белгиланади ва параметрлардан бирортасининг ўзгариши, система ҳолатининг ўзгаришига сабаб бўлади.

Системани ташкил этган заррачалар *массаси ва сонига* боғлиқ параметрлар — *экстенсив параметрлар* деб аталади. Уларга масса, ҳажм, иссиқлик сизими, кулонларда ифодаланган заряд миқдори, бирикманинг моль миқдори ва ҳ.к. мисол бўлади.

Системани ташкил этган заррачалар массаси ва миқдорига боғлиқ бўлмаган параметрлар — *интенсив параметрлар* деб аталиб, уларга тезлик, энтропия ўзгариш тезлиги, кимёвий потенциал, кучланиш, босим, ҳарорат мисол бўла олади. Адабиётда параметрлар *функциялар* деб ҳам аталади.

Энергия. Энергия — бу материя ҳаракатининг (муайян бир шаклдан иккинчи бир шаклига ўтишининг) ўлчови бўлиб, у системанинг иш бажариш қобилиятини акс эттиради.

Табиатни текшириш бўйича тўпланган маълумотлар асосида физика энергиянинг сақланиш қонунини кашф этишга муяссар бўлди. Мазкур қонунга биноан, *энергия йўқолмайди* ва *йўқдан бор бўлмайди*. Бордию, жараён давомида муайян бир тур энергия йўқолса, унинг ўрнида энергиянинг бошқа тури пайдо бўлади.

Расмий равишда, энергияни *интенсив* ва *экстенсив* параметрлар кўпайтмаси тарзида ифодалаш мумкин. Масалан, кимёвий энергияни μM (бу ерда μ — кимёвий потенциал M — молекуляр масса); иссиқлик энергиясини TS (T — ҳарорат, S — энтропия), электр энергиясини EI (E — кучланиш, I — ток кучи); газнинг

механик энергиясини $PV(P - \text{босим}, V - \text{ҳажм})$ тарзида ифодалаш мумкин.

Жараён. Системада кечадиган ўзгаришларнинг амалга ошиш йўли — *жараён* деб аталиб, улар *қайтар* ва *қайтмас* деб иккига бўлинади. Қайтар жараёнлар амалга ошганда, ташқи муҳитда ўзгариш содир бўлмайди. Қайтмас жараёнлар амалга ошганда эса, ташқи муҳитда ўзгариш юзага келади.

Классик термодинамика, система параметрлари, охириги натижада, унинг барча нуқталарида бир хил бўлиб қоладиган, яъни *термодинамик мувозанат* қарор топадиган ҳолатга интилувчи системалар билан иш кўради.

Термодинамик мувозанат. Бу системанинг шундай бир ҳолати-ки, бундай ҳолатдаги системанинг иш бажариш қобилияти нолга тенг бўлиб, система бундай ҳолатдан ўзлигича чиқа олмайди.

2. Термодинамиканинг биринчи қонуни

Инсон амалий фаолияти асосида шакллантирилган биринчи қонун, моҳиятига кўра, *энергиянинг сақланиш қонуни* бўлиб, унинг математик ифодаси:

$$\partial Q = dU + \partial A.$$

Бу ерда ∂Q — ташқи муҳитдан ютилган иссиқлик; dU — ички энергиянинг ўзгариши; ∂ — тўлиқсиз дифференциал белгиси бўлиб, бу ерда U , иссиқлик ва ишнинг ҳолат функцияси эмаслигини, d — тўлиқ дифференциал белгиси бўлиб, ички энергиянинг ҳолат функцияси эканлигини билдиради; ∂A — бажарилган иш.

Мазкур тенгламага биноан, *системанинг ташқи муҳитдан ютган энергияси, система ички энергиясининг ўзгартирилиши ва системанинг ташқи кучларга қарши ёки ташқи кучларнинг система устида бажарадиган ишига сарф бўлади.*

Ички энергия — термодинамик системани ташкил этувчи барча атом ва молекулаларда мавжуд потенциал ва кинетик ҳамда бошқа тур энергиялар мажмуасидан иборат бўлиб, унинг ўзгариши системанинг бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтиш йўлига боғлиқ эмас. Иш — кимёвий термодинамикага биноан, кимёвий ўзгаришлар эвазига бажариладиган иш — кимёвий (фойдали) иш ∂A ва ташқи босимга қарши, ҳажм кенгайиши эвазига бажариладиган (бефойда) pdv ишни ўз ичига олади, яъни

$$\partial A = \partial A_0 + pdv.$$

(2.1-2)

Кимёвий термодинамикада термодинамиканинг биринчи қонуни: *изолирланган система энергиясининг тўлиқ заҳираси ўзгармас катталиқка эга бўлиб, у фақат эквивалент миқдорда бир турдан иккинчи бир турга ўтиши мумкин* деб таърифланади, яъни

$$U = \text{const} \text{ ва } \Delta U = 0.$$

Ёпиқ системаларда ички энергиянинг ўзгариши (dU), система бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтганда, узатилган иссиқлик ва бажарилган иш миқдorigа тенг деб таъкидланади,

$$dU = \partial Q \pm \partial A. \quad (2.1-3)$$

Бу ерда манфий (−) белги ишнинг ташқи кучлар томонидан система устида бажарилишини, мусбат (+) белги эса ишнинг ташқи кучларга қарши, система томонидан бажарилишини билдиради.

Термодинамиканинг биринчи қонунини тирик системаларга татбиқ этиш мақсадида ўтказилган тадқиқотлар Лавуазье ва Лавуазье ишларидан бошланган. Шу хил тадқиқотлар натижасига кўра, *овқат моддаларининг организмда оксидланиши натижасида ҳосил бўладиган иссиқлик, ўша моддаларнинг бевосита ёндирилиши натижасида ҳосил бўладиган иссиқликка эквивалент бўлиб, организм ўзи ҳеч қандай биологик энергияга эга эмас.*

Овқат моддалари тўғридан-тўғри ёндирилганда ёки улар организмда оксидланганда, 1л O_2 сарф этилиб, 1л CO_2 ҳосил бўлганда, 21,2 кЖ иссиқлик ажралиб чиқади. Мазкур катталиқ *кислороднинг калорик коэффициенти* номи билан юритилиб, организм иссиқлик балансини аниқлашда қўлланиладиган *воситали калориметрия* методининг асосини ташкил этади. Айнан мана шу воситали калориметрия методидан фойдаланиб бажарилган тадқиқот натижалари ҳам *организм томонидан сутка давомида овқат моддалари сифатида қабул қилинган энергия* (агар организмда ўсиш ва ривожланиш рўй бермаган тақдирда), *организмнинг сутка давомида ажратадиган иссиқлик энергиясига тенг*, деган хулосага олиб келди.

Физиологиядан маълумки, айна пайтда организмдан ажралиб чиқадиган иссиқлик, шартли равишда, *бирламчи (асосий)* ва *иккиламчи (актив) иссиқликка* бўлинади. Бирламчи иссиқлик, модда алмашилиш давомида амалга ошадиган биокимёвий жараёнларнинг қайтмаслик характери билан белгиланиб, у организм томонидан овқат моддалари ва кислород қабул қилиниши биланоқ ажралиб чиқади.

Иккиламчи иссиқлик эса организм фаол иш бажарганда, масалан, мускуллар қисқарганда, энергияга бой бирикмаларнинг парчаланиши натижасида ажралиб чиқади.

Нормал ҳолатда мазкур иссиқликлараро мувозанат мавжуд бўлиб, бирламчи иссиқликнинг камайиши, иккиламчи иссиқликнинг ошиши ёки бунинг акси амалга ошиб туради. Шунинг учун ҳам организмнинг иссиқлик баланси аниқланганда, текшириш ишлари иложи борича иккиламчи иссиқликни камайтиришга имкон берувчи шароитда ўтказилиши лозим.

3. Гесс қонуни ва энтальпия

Ўзгармас босим шароитида ички энергия ўрнига система ҳолатини характерловчи ҳолат функцияси — *энтальпия* параметри (юнонча-иситаман маъносида) киритилган. У термодинамик системалар, айниқса кимёвий жараёнларни тасвирлашда қулайлик туғдиради.

Маълумки, ўзгармас босим шароитида, ҳажм ўзгариши эвазига бажариладиган иш $dA=pdv$. Шу асосда, термодинамиканинг биринчи қонунига биноан, $\partial Q=dU+pdv=d(U+pv)=dH$, демак $dH=dU+pdv$ бўлиб, $p=\text{const}$ шароитида $dH=dU$.

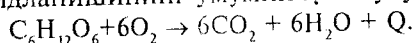
Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти *реакциянинг қандай йўл билан амалга ошиши эмас, балки реакциянинг охириги маҳсулотлари билан реакцияга киришувчи моддалардаги иссиқлик миқдорига боғлиқ бўлади*, деб таъкидловчи *Гесс қонуни*, аслида термодинамика биринчи қонунининг хусусий ҳоли бўлиб, иссиқлик эффектини баҳолашнинг иложиси бўлмайдиган ҳолларда реакцияларнинг иссиқлик эффектини аниқлашга имкон беради.

$$Q = \Delta H = \sum_i H_m - \sum_j H_r \quad (2.1-4)$$

Бу ерда $\sum_i H_m$ — реакция маҳсулотларида мужассамланган энтальпиялар суммаси, $\sum_j H_r$ — реакцияга киришувчи моддаларда мавжуд энтальпиялар суммаси.

Гесс қонунидан реакцияларнинг иссиқлик эффектини баҳолаш мақсадида фойдаланишга мисол келтирамиз. Масалан, глюкозанинг кислородли шароитда оксидланиш реакциясининг иссиқлик эффекти қуйидагича ҳисобланади.

Глюкоза оксидланишининг умумий ҳоли учун:



Мазкур тенгламага биноан, бир моль глюкоза оксидланганда, реакциянинг иссиқлик эффекти:

$$Q = \Delta H = 6(H_{CO_2} + H_{H_2O}) - (H_{C_6H_{12}O_6} + 6H_{O_2}) = -2810 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Глюкоза организмда оксидланганда ҳам шу миқдорда иссиқлик ажралиб чиқади.

4. Термодинамиканинг иккинчи қонуни

Термодинамиканинг биринчи қонуни системадаги энергиянинг бир формадан иккинчи бир формага ўтиши ҳамда система энергиясининг умум баланси ҳақидаги қонун бўлиб, у системада амалга ошадиган жараёнлар йўналиши тўғрисида ҳеч қандай кўрсатма бера олмайди. Шу асосда, термодинамикада жараён йўналиши ва энергиянинг самарадорлигини баҳолаш зарурияти пайдо бўлди. Бир гуруҳ тадқиқотчиларнинг кузатишлари ва ўтказган тадқиқотлари натижасида, термодинамиканинг иккинчи қонуни кашф этилиб, унинг ўзаро бир қадар эквивалент таърифлари тавсия этилди.

Клаузиус (1850) биринчи бўлиб, *иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўзлигича ўтолмайди*, деб таъкидласа (бу хитойларнинг совуқ ўчоқда чой қайнатиб бўлмайди, деган нақлини эслатади). Томсон (1851) ҳамма қисмида *ҳарорат бир хил бўлган иссиқлик резервуаридан олинган иссиқлик эвазига мангу ишловчи қурилма яратиб бўлмайди*, деб таъкидлади.

Текширишлардан маълум бўлдики, системанинг бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтиши, сўнгра, унинг яна дастлабки ҳолатига қайтиши орқали амалга ошадиган қайтар жараёнлар, *системага берилган иссиқликнинг, унинг ҳароратига бўлган нисбатидан* иборат *ўзгармас катталиқ билан характерланиб, бу нисбат жараённинг қандай йўл билан амалга ошишига боғлиқ эмас*. Системанинг ҳолатини ақс эттирувчи мазкур нисбат, яъни янги функция *энтропия* — S (юнонча ўзгариш маъносида) номи билан юритилади.

Изолирланган ёки ёпиқ системада содир бўлган энг кам миқдордаги ўзгариш туфайли юзага келадиган энтропия ўзгариши қуйидагича тасвирланади:

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \geq 0. \quad (2.1-5)$$

Мазкур тенглама термодинамика иккинчи қонунининг математик ифодасидир. Изолирланган система энтропиясининг ўзгариши $dS \geq 0$ бўлиб, бу ерда тенглик ($dS=0$), муболағалаштирилган қайтар жараёнда энтропиянинг ўзгармаслигини, тенгсизлик ҳоли ($dS > 0$) эса ўзлигидан кечувчи реал қайтар жараёнда энтропиянинг ошиб боришини ифодалайди. Демак, иккинчи қонунга биноан, изолирланган системада кечадиган қайтар жараёнларда энтропия ўзгармайди, яъни, $dS = \text{const}$. Термодинамик мувозанат сари интиладиган қайтмас жараёнларда эса мувозанат қарор топ-

ганда, энтропия максимал катталиқка эришади, яъни $dS \rightarrow \max$. Бошқача айтганда, агар жараён энтропиянинг ўсиши билан кечса, у қайтмас, энтропиянинг ўзгаришсиз амалга ошса, қайтар бўлиб чиқади. Энтропия $J.K^{-1}$ ёки энтропия бирликлари (э.б.) да ўлчанади. Демак, энтропия — жараён йўналишининг кўрсаткичидир.

Энтропиянинг физикавий маъноси нимадан иборат? — деган савол туғилиши мумкин.

Термодинамика макросистемалар билан иш кўради. Шунинг учун у, система макроскопик функцияларининг ўзгаришига сабаб бўлувчи молекуляр механизмлар ҳақида маълумот беролмайди.

Больцман энтропиянинг статистик характеридан келиб чиқиб, унга физик маъно беришга муваффақ бўлди. Унинг таъкидлашича, энтропия — молекуляр бетартиблилик мезонидир.

Изолирланган системада энтропиянинг ўсиб боришини таъкидловчи иккинчи конун моҳиятан, системада бетартиблиликнинг ўса боришини таъкидлайди.

Больцман: ҳар бир макроскопик ҳолат, кўп сонли микроҳолатлар туфайли рўёбга чиқиб, макроскопик ҳолат энтропияси ўша ҳолат жорийсининг эҳтимоллигига мутаносиб — деб таъкидлади ва микроҳолатларнинг айнан мана шу сонини термодинамик эҳтимоллик деб атади.

Эслатиб ўтиш зарурки, термодинамик эҳтимоллик математик эҳтимолликдан фарқланиб, бутун ва катта сонлар тарзида ифодаланади.

Шундай қилиб, термодинамик эҳтимоллик куйидаги нисбат билан характерланади.

$$\omega = \frac{N!}{N_1!N_2!\dots N_i!} \quad (2.1-6)$$

Бу ерда $N=N_1+N_2+\dots+N_i$ — системадаги заррачалар (молекулаларнинг) умумий сони; N_i — фаза ҳажмидаги i заррачалар (молекулалар) сонидир.

Термодинамик эҳтимоллик ω — бу, масалан, N та молекулани системадаги i та ячейкага жойлаштириш усулларининг сони бўлиб, Больцман уни энтропия — S билан куйидагича боғлади:

$$S = k_b \ln \omega; \quad (2.1-7)$$

бу ерда k_b — Больцман доимийси.

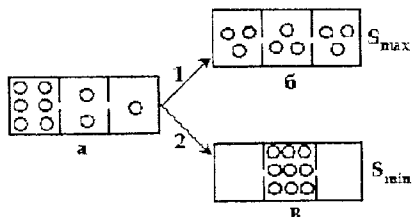
Мазкур эҳтимолликни тушуниш учун куйидаги мисолга мурожаат қиламиз. Берилган $N=9$ та молекуланинг уч катакларда тақсимланиш эҳтимолликлари топилсин.

Дастлаб юқоридаги тенглама ёрдамида, 6,2,1 тарзида тақсимланиш эҳтимолини ω_a ҳисоблаб топамиз (2.1-1-расм, а):

$$\omega_a = \frac{9!}{6!2!} = 252.$$

Сўнгра, юз бериши мумкин бўлган 3,3,3 дан иборат, энг катта тақсимот эҳтимолини (ω_b) ҳисоблаб топамиз: $\omega_b = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680$; ва ниҳоят, эҳтимоли энг кам бўлган 0,9,0 тип тақсимот эҳтимолини (ω_c) ҳисоблаймиз (2.1-1-расм, б), яъни $\omega_c = \frac{9!}{0!9!0!} = 1$.

Кўрииб турибдики, молекулаларнинг тенг тақсимланиш эҳтимоли (ω_b) бошқача тақсимланиш эҳтимолидан катта. Айнан мана шу хил тақсимланиш эҳтимоли мувозанатланган ҳолатни акс эттириб, максимал энтропияга мос келади. Бошқача айтганда, системанинг мувозанатланган ҳолатга ўтиш эҳтимоли катта. Демак, унинг энтропияси максимал бўлиб, жараён ўзлигича амалга ошаверади. Иккинчи хил ўтишнинг эҳтимоли (ω_c) эса кам, демак, энтропияси минимал бўлиб, жараён ўзлигидан амалга ошмайди. Бундай ҳол юксак тартибланганлик ҳолатига мос келади (2.1-1 расм, в).



2.1-1-расм. Молекулаларнинг учта бўлмачалараро тақсимланиш схемаси.

а) системанинг дастлабки ҳолати; б) системанинг максимал энтропияга эга мувозанатланган ҳолати; в) системанинг минимал энтропияга эга мувозанатланмаган ҳолати; 1-ўзлигидан кечадиган, 2-ўзлигидан кечмайдиган жараёнларни ифодалайди.

Қуйида, тартибланган ва кам тартибланган, демак, энтропияси кам ва энтропияси катта системаларга мисол сифатида сувнинг агрегат ҳолатлари учун ҳисоблаб топилган энтропия катталикларини келтирамиз (2.1-1-жадвал).

2.1-1-жадвал

Бир моль сув энтропиясининг мутлақ катталиклари

Агрегат ҳолат		Энтропия	
		кЖ·К ⁻¹	Э.б
Қаттиқ	муз	41	9,8
Суюқ	сув	70	16,7
Газ(атм)	буг	189	45,1

Э.б – энтропия бирлиги (ккал/К).

Кўриниб турганидек, сувнинг қаттиқ, яъни унинг тартибланган ҳолатига энтропиянинг минимал катталиги, газ, яъни тартибланмаган ҳолатига энтропиянинг максимал катталиги характерлидир. Демак, энтропия – система тартибланганлиги даражасининг мезони бўла олади.

Баён этилганлардан, *система, унда кечадиган қайтмас жараёнлар туфайли, эҳтимоли катта максимал энтропия билан характерланадиган, тартибланганликдан маҳрум, термодинамик мувозанат томон интилади*, деган хулоса келиб чиқади.

Л. Бриллюн термодинамиканинг иккинчи қонунига асосланиб, энергия турларини, уларнинг бир турдан иккинчи бир турга айланиши давомида ҳосил бўладиган энтропиясига қараб, *олий, ўрта* ва *тубан даражали* энергия гуруҳларига ажратди. Олий даражадаги (А синф) энергия гуруҳига: *гравитация, ядро, ёруғлик* ва *электр энергияларини*; ўрта даражали (В синф) энергияга: *кимёвий энергияни*; тубан даражали (С синф) энергияга эса *иссиқлик энергиясини* киритди.

Энергия трансформацияланиши жараёнида ҳосил бўладиган энтропия қанчалик кичик миқдор билан характерланса, энергия шунчалик самарадор бўлади ва бунинг акси, трансформацияланиш давомида энтропия қанчалик катта бўлса, энергиянинг эффективлиги шунчалик тубан бўлади.

Таъкидлаш лозимки, изолирланган системаларда кечадиган энергиявий жараёнларда энергия трансформацияланиши давомида юқори сифатли энергия, охириги натижада тубан сифатли-иссиқлик энергиясига айланиб, қийматсизланади.

5. Термодинамик потенциаллар

Юқорида кўриб ўтганимиздек, иккинчи қонун – системада амалга ошадиган ўзгаришлар йўналишининг мезонидир. Аммо мазкур қонундан фойдаланиб (энтропиянинг ўзгаришига қараб), система томонидан бажариладиган ишни баҳолаб бўлмайди. Шу туфайли, классик термодинамикада система томонидан бажариладиган ишни баҳолаш зарурияти пайдо бўлди ва шу асосда икки янги потенциал тушунчаси киритилди. Улар *термодинамик потенциаллар* (характерловчи потенциаллар) деб аталиб, Гельмгольц (F) ва Гиббс (G) потенциалларидан иборат. Уларни кириштишда қуйидаги мулоҳазалар асос бўлган.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, термодинамиканинг иккинчи қонунини $dS = \frac{\partial Q}{T}$ кўринишида ифодаланлади. Агар изолирланган системада юз берган ўзгаришлар натижасида иш бажарилмаса,

ундаги иссиқлик юқоридаги тенгламага мувофиқ беҳуда сочилади, яъни $dQ=TdS$. Мазкур катталики термодинамика биринчи қонунининг тенграмасига қўйиб, яъни биринчи ва иккинчи қонун тенграмаларини бирлаштириб ҳосил қиламиз.

$$TdS=dU+\partial A. \quad (2.1-8)$$

Агар ўзгармас босим шароитида системанинг ҳажми ўзгармаса, бундай вазиятда бажарилган иш (юқорида кўриб ўтганимиздек, $A_p=pdv$ бўлиб) система томонидан бажарилган тўла иш $A=A_p+A_0$. Шулар асосида юқоридаги тенграмани қайта ёзсак,

$$TdS=dU+\partial A_p+\partial A_0 \quad (2.1-9)$$

Тенгламага A_p қийматини қўйиб ($A_p=pdv$), тенграмани A_0 учун ёзсак, қуйидагига эга бўламиз:

$$-A_0=dU+pdv-TdS. \quad (2.1-10)$$

Ҳосил қилинган тенгламага асосланиб, иккита янги функция киритиш мумкин бўлди. Агар жараён ўзгармас ҳарорат ва ҳажмда ($T,v=0$) амалга ошса, у ҳолда, максимал иш *Гельмгольц эркин энергияси* (dF) эвазига бажарилади. Мазкур функция *изохор-изотерм потенциал* деб ҳам юритилади. Бундай шароитда $pdv=0$ бўлганлиги учун

$$-\partial A_0=dU-TdS=d(U-TS)=-dF \quad (2.1-11)$$

Аслида $F=U-TS$ ва шунинг учун эркин энергиянинг ўзгариши дифференциал шаклда қуйидагича ифодаланади:

$$dF=dU-TdS.$$

Агар жараён ўзгармас босим ва ўзгармас ҳарорат шароитида ($p,T=0$ да) амалга ошса, максимал иш *Гиббс эркин энергиясининг* (dG) ўзгариши эвазига бажарилади. Мазкур функция *изобар-изотерм потенциал* деб ҳам юритилади.

$$-\partial A_0=dU+pdv-TdS=dH-TdS=d(H-TS)=-dG. \quad (2.1-12)$$

Маълумки $G=H-TS$. Шу асосда эркин энергиянинг ўзгариши дифференциал шаклда ёзилади:

$$dG=dH-TdS. \quad (2.1-13)$$

Мазкур термодинамик потенциалларга асосланиб, қуйидаги хулосалар шакллантирилган.

1. Қайтмас жараёнлар амалга ошаётганда бажариладиган иш ҳар доим TdS катталигидаги энергиянинг сочилиши билан боради. Мазкур миқдор қанча катта бўлса, жараён шунчалик дажарада қайтмас бўлади. Демак, энтропиянинг ўзгариши жараённинг

қайтмаслигини характерлайди ва фақат абсолют қайтар жараёнлардагина ўзгармайди, яъни $TdS=0$.

2. Термодинамик потенциал катталиги ва ишорасига қараб, жараённинг йўналиши ва характерини билиб олиш мумкин. Жараён давомида, термодинамик потенциал камайса ($dG < 0$ ёки $dF < 0$) жараён ўзлигидан кечади ва энергия ажралади. Бундай жараёнлар *экзергоник жараёнлар* деб аталади. Термодинамик потенциалларнинг ошиши билан борадиган жараёнлар ўзлигидан кечмайди. Бундай жараёнлар *эндергоник жараёнлар* деб аталади, уларнинг кечиши учун албатта энергия талаб этилади.

3. Термодинамик мувозанат ҳолати қарор топганда, термодинамик потенциаллар минимумга интилади ($G_{\text{мин}}$ ёки $G=0$, $F_{\text{мин}}$ ёки $F=0$).

6. Эркин энергиянинг ўзгаришини ҳисоблашга доир мисоллар

Кимёвий реакциялар. Эркин энергияни қуйидагича ифодалаш қабул қилинган: $G=m\mu$.

Модда моль миқдорининг бир мольга ошишига мос келадиган эркин энергия — модданинг кимёвий потенциалидан бошқа нарса эмас.

Модданинг кимёвий потенциали (μ) деганда, модда миқдорининг 1 мольга оширилишига мос система эркин энергиясининг (Гиббс эркин энергиясининг) ўсиши тушунилади, яъни

$$\mu = (dG/dm)_{n_i, p, T} \text{ ва } \mu = RT \ln c_2/c_1. \quad (2.1-14)$$

Зарядли заррачалар ҳолида, кимёвий потенциал ўрнига электрохимёвий потенциал $\Delta G = m\Delta\mu$ ишлатилади.

Маълумки, модданинг электрохимёвий потенциали

$$\bar{\mu} = \mu_{02} - \mu_{01} + RT \ln c_2/c_1 + zF(\phi_2 - \phi_1). \quad (2.1-14)\text{а}$$

Мувозанат ҳолатида $\Delta m = \Delta G/m = 0$ ва шу асосда

$$\mu_{02} - \mu_{01} + RT \ln c_2/c_1 + zF(\phi_2 - \phi_1) = 0. \quad (2.1-15)$$

Мазкур тенглама ёрдамида мембрана орқали ионлар актив ташилганда, ион электрохимёвий потенциалининг ўзгаришини ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, натрий ва калий ионларининг актив ташилиши АТФ гидролизи натижасида ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига амалга ошади. Чунки, натрий ионлари ҳужайрадан ташқарига, натрий электрохимёвий градиентига қарши ҳайдалади. Агарда натрий ионларининг ҳужайра ичидаги концентрацияси $c_1 = 0,015$ моль/л, ташқаридаги концентрацияси $c_2 = 0,15$ моль/л бўлган тақдирда

(ҳарорат 37°C), бир моль ион ташилганда бажариладиган осмотик иш

$$RT \ln(0,15/0,015) = 5,9 \text{ кЖ/мольга тенг.}$$

Хужайра мембранасининг ички томонидаги электрпотенциал $\phi_1 = -60 \text{ мВ}$, ташқи томонидаги потенциал эса $\phi_2 = 0 \text{ мВ}$ деб қабул қилинса, бир моль (г.эқв.) натрий ионларининг ташилиши учун сарф этиладиган электр иши тенг:

$$zF\Delta\phi = 9,65 \cdot 10^4 \text{ К/моль} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \text{ В} = 5,8 \text{ кЖ/моль.}$$

Шундай қилиб, мембрана орқали 1 г экв натрий ионлари ташилганда (бунда натрий ионлари ҳеч қандай кимёвий ўзгаришларга учрамаса) ва ташқи муҳит ҳам, цитоплазма каби сувли муҳитдан иборат бўлганда ($\Delta\mu = 0$), ион электрокимёвий потенциалининг ўзгариши тенг:

$$\Delta\bar{\mu} = 0 + 5,9 + 5,8 = 11,7 \text{ кЖ/моль.}$$

Агар, бизга реакциянинг мувозанат константаси маълум бўлса, у ҳолда $A \rightleftharpoons B$ реакция давомида юз берадиган эркин энергиянинг ўзгаришини қуйидагича ҳисоблаб топиш мумкин;

$$\Delta G = G_0 + RT \ln B/A. \quad (2.1-16)$$

Маълумки, $G_0 = -RT \ln K$. $A=B$ бўлганда $\ln B/A = 0$ ва шунинг учун иккинчи ҳад $-RT \ln B/A = 0$. Демак, бундай вазиятда система эркин энергиясининг ўзгариши унинг стандарт потенциалининг ўзгаришига тенг бўлиб қолади, яъни $\Delta G = G_0$.

Мисол. Глюкоза — 1 — фосфатнинг глюкоза — 6 — фосфатга айланиш реакциясининг ($pH=7$ шароитида) мувозанат константаси $K=17$ га тенг бўлса, система энергиясининг ўзгариши топилсин.

Юқоридаги тенгликдан фойдаланиб, $\Delta G = -RT \ln K$ асосида ҳисоблаш ишларини бажарамиз, яъни

$$\Delta G = -RT \ln K = -1,987 \cdot 298,15 \cdot 2,3 \lg 17 = -7140 \text{ кЖ/моль.}$$

Демак, стандарт шароитда мазкур реакция ўзлигидан кечади.

Системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали маълум бўлган тақдирда, қуйидаги тенглама ёрдамида система стандарт потенциалининг ўзгаришини топиш мумкин:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.1-17)$$

Масалан, янтарь кислота \rightleftharpoons фумар кислота реакциясининг редокс потенциали $\Delta E = 0,437 \text{ В}$. Шунга биноан, система стандарт потенциалининг ўзгариши тенг:

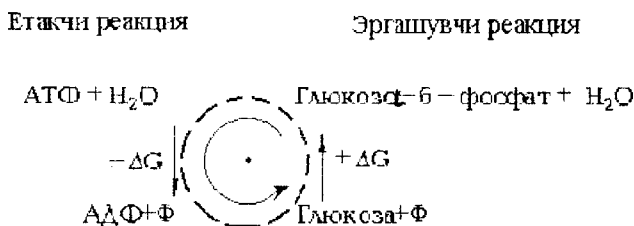
$$\Delta G = -84,659 \text{ кЖ/моль.}$$

Демак, стандарт шароитда жараён спонтандир

Тенглама $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ёрдамида, ($pH=7,0$, $t=37^{\circ}C$) АТФ гидролизи энергия катталигини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар ажралиб чиқадиган энергия, жараённинг $\Delta H=20$ кЖ/моль, $\Delta S=0,0396$ кЖ/моль.град бўлганда, $\Delta G = -20 - 310 \cdot 0,0396 = -32,2$ кЖ/моль ни ташкил этади.

Тирик ҳужайрада эркин энергиянинг ошишига ($\Delta G > 0$) олиб келувчи реакциялар ҳам амалга ошиб туради. Масалан, пептид боғи синтезланганда, аланин+глицин \rightarrow аланилглицин — реакцияси $\Delta G = 17,2$ кЖ/моль билан характерланади. Гликолиз циклида глюкозанинг фосфорланиши, яъни глюкоза+АТФ \rightarrow глюкоза-6-фосфат+ H_2O реакцияси эса, $\Delta G = 13,4$ кЖ/моль билан характерланади.

Бу хил жараёнлар ўзлигидан кечмай, фақат эркин энергиясининг ўзгариши манфий бўлган бошқа бир реакцияда ажралиб чиқадиган энергия эвазига амалга ошади (2.1-2-расм).



2.1-2 расм. Кимёвий реакцияларнинг биргаликда кечиш схемаси.

Бу хил боғланган реакцияларнинг энергетикаси ҳисобланганда, боғловчи (етакчи) реакция (мисолимизда АТФ гидролизи реакцияси) эркин энергиясининг манфий ўзгариши инobatга олиниши шарт, яъни

$$\Delta G = -32,2 \text{ кЖ/моль} + 13,4 \text{ кЖ/моль} = -17,1 \text{ кЖ/моль}$$

Ҳужайрада энергиянинг бир формадан иккинчи бир формага ўтказилиши, асосан, ана шу хил йўллар воситасида амалга оширилади. Бошқача айтганда, ҳужайрада бажариладиган кимёвий иш, ўзлигидан кечмайдиган реакцияга, эркин энергиясининг ўзгариши катта, ишораси манфий реакцияни бирга қўшиш йўли билан амалга оширилади.

Ҳужайра эволюция давомида жараёнларнинг шу хил боғланиб амалга ошишини таъминлаш борасида, мембранага бириккан махсус молекуляр фермент-комплекслардан иборат энергия элмашловчи система яратишга муваффақ бўлган.

Синов саволлари

1. Кимёвий термодинамика, асосий термодинамик атамалар, уларнинг моҳияти.
2. Термодинамиканинг 1-қонуни, мазмуни ва тирик система-ларга татбиқи.
3. Термодинамиканинг 2-қонуни, мазмуни термодинамик эҳти-молик аҳамияти.
4. Термодинамик потенциаллар. Гельмгольц, Гиббс эркин энер-гиялари.
5. Гиббс эркин энергиясининг ўзгаришини ҳисоблаш йўллари.
6. Бошловчи ва эргашувчи реакциялар, масаланинг мазмуни, аҳамияти.

2-§. МУВОЗОНАТГА ЯҚИН ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ (Чизиқли жараёнлар термодинамикаси)

Классик термодинамика, юқорида кўриб ўтганимиздек, изо-лирланган ҳамда ёпиқ системалар учун ишлаб чиқилган бўлиб, мувозанатли, яъни термодинамик мувозанатга интилувчи систе-малар (жараёнлар) билан иш кўради.

Очиқ системаларда эса ташқи муҳит билан узлуксиз равишда модда ва энергия алмашиши амалга ошиб, уларда мувозанат ёки термодинамик мувозанат эмас, балки *стационар ҳолат* қарор топади.

Стационар ҳолат билан термодинамик мувозанат, уларни ха-рактерловчи асосий параметрларнинг вақт давомида ўзгармасли-ги билан ўзаро ўхшаш бўлса, эркин энергия ва энтропия жиҳа-тидан улар ўртасида принципиал фарқ мавжуд.

Термодинамик мувозанат ҳолатида эркин энергия (G) мини-мумга ($G \rightarrow \min$), энтропия (S) эса максимумга ($S \rightarrow \max$) инти-лади. Стационар ҳолатда системанинг эркин энергияси доимий ($G = \text{const}$), энтропияси эса маълум бир катталиқ билан характер-ланиб, максимумга эришмайди. Демак, очиқ системага қайтмас, аммо *мувозанатланмаганлик* ҳолати характерлидир.

Мувозанатга яқин, яъни тўла мувозанатланмаган, бошқача айтганда, жараёни ҳаракатга келтирувчи куч билан унинг тез-лиги (оқим) ўртасида алоқа чизиқли, яъни мутаносиб система-ларни (жараёнларни) чизиқли жараёнлар термодинамикаси тек-ширди. Чизиқли жараёнлар термодинамикасига Л. Онзагер асос

солган бўлса, кейинчалик, уни И. Пригожин ва унинг мактаби ривожлантирди.

1. Очиқ система энтропиясининг ўзгариши

Очиқ система энтропияси dS , система ичида кечадиган қайтмас жараёнлар туфайли шаклланадиган энтропия — $d_i S$ ва системанинг ташқи муҳит билан амалга ошиб турадиган алоқаси туфайли вужудга келадиган $d_e S$ — энтропиядан ташкил топади:

$$dS = d_i S + d_e S. \quad (2.2-1)$$

Мазкур тенглик — қайтмас жараёнлар (очиқ системалар) термодинамикасининг асосий қонундаси ҳисобланади.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, агар изолирланган системада қайтар жараёнлар амалга ошаётган бўлса, у ҳолда системанинг энтропияси ўзгармайди, яъни $dS=0$. Бордию системада қайтмас жараёнлар амалга ошаётган бўлса, у ҳолда, иккинчи қонунга биноан, унинг энтропияси оша боради, яъни $dS>0$.

Очиқ система энтропиясини аке эгитирувчи (2.2-1) тенгламанинг биринчи ташкилловчиси тўла равишда иккинчи қонунга мувофиқ намоён бўлиб, у ё ошади ёки ўзгармайди. Иккинчи ташкилловчиси эса ё ижобий, ё салбий ёки нольга тенг бўлиши (ўзгармаслиги) мумкин.

Тенгламани изолирланган системага таъбиқ этганимизда, $d_e S=0$ бўлиб, системанинг энтропияси $dS=d_i S$ бўлиб чиқади, яъни системадаги энтропия, унда шаклланадиган энтропия билан белгиланади. Системада термодинамик мувозанат қарор топиб, у заволга юз тутади.

$d_e S$ нинг ишораси манфий бўлиб, миқдоран $d_i S$ дан катта бўладиган ҳол диққатга молик. Бундай ҳолда, энтропиянинг умумий ўзгариши манфий бўлиб, энтропиянинг $d_e S$ ташкилловчиси, унинг $d_i S$ ташкилловчисидан устунлик олади. Бордию, $d_e S$, миқдори жиҳатидан $d_i S$ га тенг, аммо ишораси манфий, яъни $d_i S = -d_e S$ бўлса, бундай ҳол системанинг *стационар ҳолатини* аке эгитиради. Демак, стационар ҳолатда очиқ системанинг энтропияси ўзгармас катталиқ $dS = \text{const}$ билан характерланади. Бундай системанинг эркин энергияси ўзгармас катталikka эга бўлиб, у заволга юз тутмайди.

Маълумки, ҳар қандай жараён макондагина эмас, замонда ҳам амалга ошади, яъни жараён кинетик параметрлар ёрдамида тасвирланади. Шу асосда Пригожин юқоридаги тенгликка вақт па-

раметрини киритиб, очик система энтропия ўзгаришини кинетик тасвирлашга муваффақ бўлди:

$$\frac{dS}{dt} = \frac{dS_i}{dt} + \frac{d_e S}{dt} \quad (2.2-2)$$

Тенгламага биноан, система энтропиясининг ўзгариш тезлиги dS/dt , яъни системада энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги, энтропиянинг система ичида ҳосил бўлиш тезлиги ва унинг ташқи муҳит билан энтропия алмашилиш тезликларининг йигиндидан ташкил топади. Стационар ҳолатда энтропиянинг система ичида ҳосил бўлиш тезлиги унинг ташқи муҳит билан энтропия алмашилиш тезлигига тенг бўлади, яъни $d_i S/dt = -d_e S/dt$.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, системанинг ташқи муҳит билан амалга ошадиган энтропия алмашилиш тезлиги $d_e S/dt$, ишораси жиҳатидан мусбат ёки манфий бўлиши мумкин ва шу туфайли, система энтропиясининг умум ўзгариш тезлиги $d_e S/dt$ -га боғлиқ ҳолда ё ошади ёки камаяди. $d_e S/dt > 0$ ҳолида система энтропиясининг ўзгариш тезлиги унинг ташқи муҳит билан модда ва энергия алмашилиш эвазига камайиб боради. $d_e S/dt < 0$ да эса, система энтропиясининг ўзгариш тезлиги, унда кечадиган қайтмас жараёнлар, масалан — диффузия, ва биокимёвий реакциялар туфайли юзага келувчи, вақт эътибори билан ошишга интилувчи иссиқликнинг сочилиши, $d_e S/dt$ га боғлиқ бўлиб қолади. Шундай қилиб, стационар ҳолатда очик система энтропияси

$$dS - d_i S + d_e S = 0 \text{ ёки} \quad (2.2-3)$$

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d_i S}{dt} + \frac{d_e S}{dt} = 0. \quad (2.2-4)$$

Мазкур тенглама тирик система билан классик термодинамика иккинчи қонуни ўртасидаги номувофиқликнинг баргараф этилишига имкон берди. Ҳақиқатан ҳам, тирик организмнинг ўсиши ва тараққиёти, ташкилланганлик даражасининг мураккаблашиши билан бориб, бундай ҳол система энтропиясининг ўзлигидан камайишига олиб келади. Бу иккинчи қонунга зид, албатта. Аммо мазкур зидлик зоҳирий бўлиб, фақат изолирланган системалардагина ўзлигидан кечадиган жараёнлар йўналиши, энтропиянинг ошиб бориши билан белгиланади. Биологик системалар очик системалар жумласига кириб, организм тараққиётининг реал шариолитида:

$$|d_e S/dt| > d_i S/dt \text{ ва } dS/dt < 0$$

шартига биноан, унда умумий энтропиянинг камайиши содир бўлиб, бундай ҳол, ташқи муҳит билан энтропия алмашилиш тезлигининг ошиб боришини тақозо этади.

Тирик системалар овқат мақсулотлари ёки Қуёш энергиясидан фойдаланиш эвазига умум энтропияни камайтириб, эркин энергияни оширади, яъни унга ташқаридан «манфий» энтропия кириб келади. Ташқи муҳитдан «манфий» энтропиянинг кириб келиши деганда, истеъмол қилинган овқат моддаларидаги тартибланганликнинг тўғридан-тўғри тирик тузилмаларга ўтказилиши, деб тушунмаслик керак. Чунки, овқат моддаларининг парчаланиши натижасида организм учун зарур эркин энергия ажралиб чиқади. Демак, манфий энтропия оқими метаболизм реакцияларида вужудга келадиган мусбат энтропияни, яъни хужайрадаги эркин энергиянинг камайишини компенсациялаб туриш учун зарур.

Шундай қилиб, бу ерда сўз, тирик системалар фаолиятини таъминлаб турувчи, эркин энергиянинг сарфланиши ва унинг бошқа энергия формаларига ўтиши ҳақида боради.

2. $d_i S / dt$ катталигини ҳисоблаб топиш йўллари

Юқорида баён этилганидек, агар очик системанинг энтропияси $dS = d_e S + d_i S$ дан иборат бўлса у ҳолда, энтропия ($d_e S = \partial Q / T$) тушунчасидан фойдаланиб, мазкур тенгликни $d_i S = dS - \partial Q / T$ шаклида ёзиш мумкин. Агар $dG = -T dS + dU + p dv$ эканлиги инобатга олинса, унга биноан

$$\frac{d_i S}{dt} = -\frac{1}{T} \left(\frac{dG}{dt} \right) > 0 \quad (2.2-5)$$

Демак, ўзгармас босим ва ҳажм шароитида энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги термодинамик потенциал, яъни эркин энергиянинг камайиш тезлигига тескари пропорционал бўлиб чиқади. Бошқача айтганда, термодинамик потенциалнинг камайиши энтропиянинг ошиши билан бориб, фойдали иш бажарилади.

Кимёвий реакциялар ҳолида энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги:

$$d_i S / dt = (1/T) A v > 0$$

орқали ифодаланади. Бу ерда A — кимёвий яқинлик; v — реакция тезлиги.

Кимёвий яқинлик — реакцияни ҳаракатга келтирувчи куч деб аталиб, у

$$A = -\sum_k \mu_k \nu_k ;$$

бу ерда μ_k ва ν_k — уларга мувофиқ, k — модданинг кимёвий потенциали ва реакциянинг стехиометрик коэффициентидир.

Маълумки, модданинг кимёвий потенциали $\mu_k = \mu_k^0 + RT \ln [c]$ кўри-

нишида ифодаланиб, стехиометрик коэффициент $n=1$ бўлганда, $\Delta = \mu_1 - \mu_2$. Шулар асосида, кимёвий реакциялар учун энтропия ҳосил бўлиш тезлиги

$$dS/dt = A_1 v_1 + A_2 v_2 + \dots + A_n v_n > 0. \quad (2.2-6)$$

Хужайрада амалга ошадиган биокимёвий реакцияларда, юқорида баён этилганидек, муайян бир реакция бошқа бир реакция билан *энергия орқали боғланган* бўлиши мумкин. Бундай вазиятда, масалан $A_1 v_1 < 0$ ва $A_2 v_2 > 0$ бўлса, биринчи реакция *боғловчи* (стакчи), иккинчи реакция эса *боғланувчи* (эргашувчи) реакция сифатида намоён бўлади. Биринчи реакцияда ҳосил бўлган энергия иккинчи реакциянинг амалга ошиши учун сарфланади ва бунда ҳам энтропиянинг ҳосил бўлиш тезлиги, бари-бир мусбат бўлиб қолаверади.

Биргаликда кечадиган реакциялараро шу хил термодинамик боғланганликнинг кашф этилиши хужайра метаболизми реакциялар системасининг энергиявий эффе́ктивлигини баҳолашга имкон берди.

Қайтмас жараёнлар энергиянинг сочилишига сабаб бўлиб, система эркин энергиянинг иссиқликка айланиб, қийматсизланишини тақозо этади. Аммо тирик системаларда мазкур йўқотилиш, қайтмас жараёнларнинг ўзаро энергиявий жиҳатдан боғланиши, энергия алмашиниши, энергиянинг кимёвий боғ ва хужайравий структуралар шаклида жамғарилиши ҳисобига, қисман бўлсада, қопланади.

Бундай ёндашиш, *энтропия ҳосил бўлиш тезлиги, реакциянинг иссиқлик эффе́ктивлиги пропорционал*, деб таъкидловчи қоидага асосланади, яъни

$$\frac{dS}{dt} = \frac{Av}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{T,P} \quad (2.2-7)$$

Шундай қилиб, жараён тезлиги ва унинг иссиқлик эффе́кти маълум бўлса, реакциянинг тугалланиши билан бирга борадиган энтропия ўзгаришини ҳисоблаб топиш мумкин.

Аммо оддий кимёвий реакциялар учун ҳақ бўлиб чиқадиган мазкур тенгламани биологик системаларга қўллашда бир қатор қийинчиликларга дуч келинади.

Тенглама иссиқлик ҳосил бўлишини фойдали иш билан бирга борувчи кимёвий реакцияга боғлайди. Айнан мана шу хил жараёнлар эвазига амалга ошадиган организмнинг ўсиши ва тараққиёти, тирик система ҳаёт фаолияти билан улар энтропиясининг ўзгаришиаро алоқа кўздан кечирилганда муҳим аҳамиятга эга бўлди.

Организмга кириб келган бирикмалардаги энергиянинг ҳам-

маси ҳам ишга сарфланмайди. Бирикмалардаги ички энергия билан улардан ҳосил бўлган маҳсулотлардаги ички энергия ўртасидаги айирмага эквивалент миқдордаги энергиянинг бир қисми иссиқликка айланади. Бу иссиқлик иссиқ қонлиларда тана ҳароратининг доимийлигини таъминлаш учун сарф этилади.

Организмда кечадиган жараёнлар иссиқлик ажралиши билан бориб, бу иссиқлик организм умумий иссиқлигининг фақат бир қисмини ташкил этади ва уни юқоридаги тенглама орқали ҳисоблаб топиш мумкин. Бундан ташқари, қайтмас жараёнларда иш давомида ажралиб чиқадиган энергиянинг биологик структураларда тўпланишини таъминловчи термодинамик боғланганликнинг жорий этилиши ҳам муҳим аҳамиятга эга. Оксидланиш эвазига амалга ошадиган АТФ синтези бунга яққол мисол бўлади.

Шундай қилиб, биологик структураларда тўпланган энергиянинг бир қисми энтропиянинг камайишига олиб келиб, у ўз навбатида реакцияларнинг боғланганлик даражаси билан белгиланади.

Бундан ташқари, биологик жараёнларнинг муҳим ўзига хосликларидан яна бири шундан иборатки, реакцияларда иштирок этувчи моддалар ҳам кўпгина структуравий ўзгаришларга учрайди ва ҳужайравий динамик структураларнинг парчаланиши ва синтезида узлуксиз иштирок этади. Демак, реакция давомида реагентлар энтропияси ҳам ўзгаради. Бундай ҳолда, яқинлик катталиги фақат реакциянинг иссиқлик эффектигина эмас, реагентлар энтропиясига ҳам боғлиқ бўлиб чиқади. Бунга, метаболизм жараёнларда иштирок этувчи, ферментлар молекулаларида юз берадиган ҳар хил конформацион ўзгаришлар мисол бўлиб, қайта қурилишлар давомида уларнинг энтропияси ўзгаради.

Демак, биологик системаларда энтропия ҳосил бўлиш тезлигини оддий калориметрик тадқиқотлар ёрдамида аниқлаб, яхлит организмнинг термодинамик хоссаларини талқин этиш учун зарур натижаларга эришиб бўлмайди.

3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар тезликларини алоқа

Биологик жараёнлар термодинамикасида жараённи ҳаракатга келтирувчи куч — X билан, ўша жараён тезлиги — J аро муносабат муҳим аҳамиятга эга.

Юқорида баён этилганлар асосида, барча ҳоллар учун энтропиянинг ўсиш тезлигини қуйидагича ифодалаш ҳам мумкин.

$$dS/dt = (1/T) X J > 0. \quad (2.2-8)$$

Онзагер алоқадорлиги

Биологик системаларда, техникавий системлардаги сингари, энергиянинг бир турдан иккинчи бир турга ўтиши содир бўлиб туради. Масалан, кимёвий энергия, нерв толасида электр энергиясига; мускулда эса механикавий энергияга, биолюминесценцияда (ялтироқ қўнғизларда) ёруғлик энергиясига; хлоропластларда макроэрг боғ энергиясига; кўз тўрпардасида эса электр энергиясига айланади.

Энергияни бир турдан бошқа бир турга ўтказувчи ҳар қандай энергия алмаштиргичга хос ўзгачалик шундан иборатки, уларда системанинг кириши (N_k) билан чиқиши (N_r) ўртасида қувватлар фарқи ($N_k - N_r$) мавжуд.

Энергия алмаштиргичда содир бўладиган қувват ўзгариши билан энтропия ҳосил бўлиш тезлиги ўртасидаги алоқани умум тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$-d_t S/dt = N_k - N_r = XJ. \quad (2.2-9)$$

Тенгламадаги XJ кўпайтма қувватни ифодалайди. Демак, ҳар қандай энергия алмашиниш жараёни, юқорида қайд этиб ўтилганидек, энтропиянинг ошиши билан боради.

Оқимлар билан кучлараро сабаб-оқибат алоқаларининг характери қандай? — деган савол тугилади.

Айтиш мумкинки, оқим (J) кучга (X) боғлиқ, яъни оқим кучнинг функцияси $J = f(X)$. Мазкур функцияни Мак Лорен қаторига ёйиб, ҳосилани феноменологик коэффициент — L билан белгилаб, юқори тартибли ҳосилалардан воз кечиб, мувозанатга яқин жараён учун қуйидаги чизиқли тенглама ҳосил қилинган:

$$J = LX. \quad (2.2-10)$$

Демак, мувозанат нуқтаси яқинида, оқим билан куч ўртасидаги алоқа чизиқли характерга эга.

Бир қатор эмпирик қонуниятлар ҳам мувозанатсиз чизиқли жараёнлар термодинамиканинг асосий қоидаларидан бўлмиш мазкур муносабатни тасдиқлайди.

Масалан, диффузия тезлиги ҳақидаги Фик қонунининг математик ифодаси

$$dm/dt = -DS \, dc/dx;$$

бу ерда dm/dt — модданинг диффузия тезлиги; D — берилган модданинг диффузия коэффициенти; S — диффузия амалга ошадиган юза майлдони; dc/dx — концентрация градиенти. Модданинг оқими (J) билан уни ҳаракатга келтирувчи куч (X) ўртасидаги

чизиқли алоқа феноменологик коэффициент $L_c = -DS$ орқали қуйидагича тасвирланади:

$$J_c = L_c X_c$$

Чизиқли муносабатларга *электр занжирдаги ток кучи (I) кучланишга (U) пропорционал*, деб таъкидловчи Ом қонуни ҳам мисол бўлади, яъни

$$I = (1/R)U.$$

Занжирдаги ток кучи I ни оқим J тарзида, токни ҳаракатга келтирувчи куч-кучланишни U ни X тарзида, $1/R$ — нисбат қаршиликка (R) тесқари катталик электр ўтказувчанликни ифодалаб, уни пропорционаллик коэффициенти сифатида L -орқали белгилаб, мазкур чизиқли муносабат учун ҳосил қиламиз:

$$J = LX$$

Чизиқли жараёнлар термодинамикасида, жараёнларнинг ўзаро таъсирлашиши рўй берадиган ҳолларда, улардан *ҳар бирининг тезлиги ўз ҳаракатлантирувчи кучидан ташқари, иккинчи бирининг ҳаракатлантирувчи кучига боғлиқ бўлади*; бошқача айтганда, *ҳар бир оқим (тезлик) фақат ўз кучигина эмас, бошқа кучга ҳам боғлиқ бўлади*, деб таъкидланади.

Ўзаро алоқадор бўлган икки жараён (масалан, оқимлар) учун мазкур қонуният қуйидагича тасвирланади:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11}X_1 + L_{12}X_2, \\ J_2 &= L_{21}X_1 + L_{22}X_2; \end{aligned} \quad (2.2-11)$$

бу ерда J_1, J_2 — биринчи ва иккинчи оқим (тезлик); X_1, X_2 — уларга мувофиқ ҳаракатга келтирувчи кучлар; L_{11}, L_{12}, L_{21} ва $L_{22} > 0$ бўлиб, мутаносиблик коэффициентларидир.

Мазкур тенгламалар *Онзагер феноменологик тенгламалари* номи билан юритилиб, уларга биноан, оқимлар ўртасидаги боғлиқлик *диагонал коэффициентлар тезлиги* $L_{12} = L_{21}$ шартти, яъни *Онзагер алоқадорлиги* орқали ифодаланади. Эслатиб ўтиш зарурки, бунда уларнинг ишоралари бир хил бўлиши шарт эмас.

Онзагер алоқадорлиги шартти билан ўзаро боғланган икки жараён энтропиясининг умумий ўзгариши, бошқача айтганда, уларнинг диссипатив функцияси (s), қуйидагича ҳисоблаб топилади:

$$\begin{aligned} \sigma = TdS/dt &= J_1X_1 + J_2X_2 = (L_{11}X_1 + L_{12}X_2)X_1 + (L_{21}X_1 + L_{22}X_2)X_2 = \\ &= L_{11}X_1^2 + 2L_{12}X_1X_2 + L_{22}X_2^2 > 0; \end{aligned}$$

бу ерда $L_{12} = L_{21}$ дир.

Бордию, системада бир вақтнинг ўзида k сондаги жараёнлар

амалга ошаётган бўлса, у ҳолда, диссипатив функция учун ибора куйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\sigma = TdS/dt = \sum_i J_i X_i > 0 . \quad (2.2-12)$$

Бу ерда $L_{kj} = L_{jk}$ шартига амал қилинадиган жараёнлар учун $J_k = \sum_j L_{kj} X_j$ бўлиб, ундан келиб чиқади:

$$\sigma = TdS/dt = \sum_{k,j} L_{kj} X_j X_k . \quad (2.2-13)$$

Бунда, ифодадаги кучлар шундай танланиб олинishi лозимки, тенгламадаги ўнг ва чап томон ибораларининг ўлчов бирликлари бир хил бўлсин.

Баён этилганларни баъзи бир биологик системалар хоссаларини таҳлил этишда бевосита қўллаш мумкин. Масалан, мазкур алоқадорликдан фойдаланиб, L_{kj} катталиклари орқали хужайрада бир вақтда кечадиган бир нечта жараёнлар ўртасидаги алоқани аниқлаш мумкин.

Куйида биз бир вақтнинг ўзида сув ҳамда унда эриган модданинг мембрана орқали ўтишига доир ҳодисаларни кўздан кечирамиз.

Маълумки, сувнинг мембрана орқали ўтиш тезлигини (J_1) белгиловчи куч (X_1) мембрананинг ички ва ташқи томонларидаги сув гидростатик босимлариаро фарқ, яъни $X_1 = \Delta\rho$ дан иборат. Эриган модданинг мембрана орқали ўтишини (J_2) белгиловчи куч (X_2) эса мембрана томонларидаги осмотик босимлар фарқи, яъни $X_2 = \Delta\pi$ дан иборат бўлса, айтилганлар асосида, J_1 ва J_2 учун ёзамиз.

$$\begin{aligned} J_1 L_{11} X_1 + L_{12} X_2 &= L_{11} \Delta\rho + L_{12} \Delta\pi, \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2 = L_{21} \Delta\rho + L_{22} \Delta\pi. \end{aligned}$$

Тенгламаларга кўра, сув оқими (J_1), гидростатик босимгина эмас, эриган модданинг ҳам функциясидир. Худди шу тарзда, эриган модданинг оқими (J_2) ҳам эриган моддагина эмас, гидростатик босимнинг ҳам функциясидир.

Бу хил алоқадорликлар диагональ коэффициентлар тенглиги ($L_{12} = L_{21}$) орқали тасвирланади.

Мазкур тенгламалардан фойдаланиб, мембрананинг *танловчанлиги* — σ ҳақидаги тушунчани киритишга ҳам муваффақ бўлинди. Бу катталик $\sigma = -L_{21}/L_{11}$ тарзида ифодаланиб, мембрананинг текшириляётган моддага бўлган ўтказувчанлик даражасини баҳолаш ва шу асосда модданинг мембрана орқали ташилиш механизми ҳақида муайян бир хулосага келишга ёрдам беради. Маса-

лан, $\sigma \rightarrow 0$ бўлганда, $L_{11} \neq 0$ бўлиб $L_{21} \rightarrow 0$ дир. Демак, модданинг мембрана орқали ташилиши сувга боғлиқ бўлмаган ҳолда амалга ошади. $\sigma = 1$ ҳоли эса $L_{11} = -L_{22}$ ҳолига мос келиб, у, эриган модда оқими билан сув оқимининг ўзаро алоқадорлигидан дарак беради ва ярим ўтказувчи мембрана ҳолини эслатади.

Танловчанлик коэффициенти (σ) катталиги гидростатик босимлар фарқи бўлмайдиган ($\Delta p = 0$) шароитда, сув осмотик босими фарқи туфайли ($\Delta \pi \neq 0$) юзага келадиган сув оқимини ўлчаш орқали топилади.

Тенгламалардаги коэффициентлар моҳияти билан танишиб чиқайлик. Бунинг учун юқорида келтирилган сув ва унда эриган модда оқимлари ўртасидаги алоқани бошқача қилиб қайта ёзамиз:

$$\begin{aligned} J_w &= L_{pp} \Delta p + L_{pD} \Delta \pi_s, \\ J_D &= L_{Dp} \Delta p + L_{DD} \Delta \pi_s; \end{aligned}$$

бу ерда J_w — сув оқими; J_D — модда оқими, Δp — гидростатик босимлар фарқи; $\Delta \pi_s$ — осмотик босимлар фарқи.

Агар мембрана эриган моддага тўла ўтказувчан бўлса, у ҳолда, стационар ҳолатда сувнинг мембрана томонларидаги концентрацияси бир хил бўлиб, $\Delta p = 0$ дир. Аксинча, яъни мембрана эриган моддага ўтказувчан бўлмаса, у ҳолда сувнинг гидростатик босими осмотик кучга боғлиқ бўлиб, стационар ҳолатда $\Delta \pi_s = \Delta p$ бўлади.

Агар мембрана томонларидаги осмотик босимлар фарқи сунъий равишда ушлаб турилса, яъни $\Delta \pi_s = 0$ бўлса, табиийки, $\Delta p = 0$ бўлиб, мембрана орқали фақат сув ўтади. Бошқача айтганда $J_w = L_{pp} \Delta p$. Бунда L_{pp} — мембрананинг *филтрлаш коэффициенти* бўлиб, у босим фарқи бирга тенг ($\Delta p = 1$) шароитда мембрана орқали ташиладиган сув миқдорига мос келади.

Борди-ю, мембрана танлаб ўтказиш хоссасига эга бўлса, $\Delta p_s = 0$ шароитда, гидростатик босим таъсирида, ультрафилтрланиш коэффициенти L_{Dp} билан белгиланадиган, $J_D = L_{Dp} \Delta p$ дан иборат модда оқими кузатилади.

Агар гидростатик босимлар фарқи $\Delta p = 0$ бўлиб, мембрана томонларидаги модда концентрацияси бир хил бўлмаган шароитда осмотик босимлар фарқи ($\Delta \pi \neq 0$) туфайли юзага келадиган сувнинг осмотик оқими ($J_w = I_{pD} \Delta \pi_s$) коэффициент L_{pp} билан белгиланади. Модданинг оқими $J_D = L_{DD} \Delta \pi_s$ эса, L_{DD} коэффициенти билан белгиланиб, осмотик босим фарқи $\Delta \pi = 1$ шароитда, у, модданинг мембрана орқали осмотик босим таъсиридан диффузияланиш тезлигига мос келади. Ультрафилтрланиш коэффициенти L_{Dp} эса, диагональ коэффициентлар тенглиги ($L_{Dp} = L_{pD}$) прин-

ципига биноан, осмотик оқим коэффициенти L_{PD} га тенг.

Пригожин теоремаси

Юқорида қайд этилганидек, мувозанатли жараёнлар термодинамикасининг асосий қондаси — қайтмас жараёнларда энтропия ўзининг максимал катталиги томон интилади ва системада термодинамик мувозанат қарор топганда, энтропия максимал катталikka эришади — деб таъкидлайди.

Пригожин мактабининг мувозанатланмаган, аммо мувозанатга яқин очиқ системалар энтропиясини текшириш бўйича ба- жарган ишлари натижасида шу хил системалар энтропиясига доир мезон топилди.

Эслатиб ўтамиз. Агар очиқ системада, бир вақтнинг ўзида, ўзаро боғланган икки жараён амалга ошаётган бўлса, системада ҳосил бўладиган умумий энтропия ушбуга тенг:

$$\sigma = TdS/dt = J_1 X_1 + J_2 X_2.$$

Жараёнларнинг (оқимларнинг) боғланганлик ҳолини тасвирловчи Онзагер тенгламалари ва алоқадорлик коэффициентлар тенглиги, яъни

$$J_1 = L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \\ J_2 = L_{21} X_1 + L_{22} X_2 \text{ ва } L_{12} = L_{21}$$

дан фойдаланиб, боғланган жараёнларда ҳосил бўладиган умумий энтропия s учун ҳосил қиламиз:

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 = (J_{11} X_1 + J_{12} X_2) X_1 + (J_{21} X_1 + J_{22} X_2) X_2 = \\ = J_{11} X_1^2 + 2J_{12} X_1 X_2 + L_{22} X_2^2 > 0; \text{ бу ерда } L_{11}, L_{12} \text{ ва } L_{22} > 0 \text{ дир.}$$

Стационар ҳолат нуқтаи назаридан, диссипатив функция σ нинг X га боғлиқлиги диққатга сазовордир. Чунки, фаразга кўра, айнан мана шу X ўзгариб, охирги натижада системада стационар ҳолатнинг ($J_1 = 0$) қарор топишига олиб келади. Агар, $X_2 = \text{const}$ шароитда, $\partial \sigma$ дан X бўйича ҳосила олсак, қуйидагига эришамиз:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_1} = 2(L_{11} X_1 + L_{12} X_2) = 2J_1. \quad (2.2-14)$$

Кўриниб турибдики, чизикли жараёнлар термодинамикаси соҳа- сида, яъни юқоридаги тенгликлар ҳақ бўладиган ҳолларда $J_1 = 0$ ва

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial X_1} \right)_{X_2 = \text{const}} = 0.$$

Худди шу тарзда, иккинчи оқимнинг стационарлик ҳолати ($J_2=0$) учун ҳам зарур шартларни шакллантириш мумкин:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_2}\right)_{x_1=const} = 0.$$

Мазкур хулосалар, Онзагер тенгнамалари орқали ифодаланган, ўзаро боғланиб, биргаликда кечадиган бир нечта жараёнлар учун ҳам тўғри бўлиб чиқади.

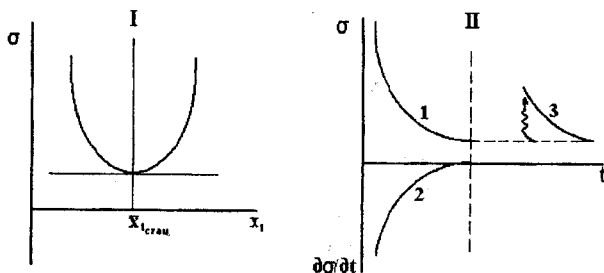
Пригожин оқимларнинг стационарлик шартига асосланиб, мувозанат ҳолатига яқин турувчи, очиқ системаларда кечадиган қайтмас жараёнларга доир қуйидаги қонидани шакллантирди.

Ташқи шароитнинг ўзгармаслиги ҳолида, қисман мувозанатланган очиқ система, термодинамик мувозанатга яқин стационар ҳолатда, ички қайтмас жараёнлар эвазига, энтропиясининг ўсиш тезлиги ноль эмас, минимал мусбат қийматга эришади. Мазкур қоида Пригожин теоремаси номи билан маълум.

Ҳақиқатан ҳам мувозанат яқинида s катталиги тадрижий ка-мая боради, яъни $\partial \sigma / \partial t < 0$ ёки

$$\partial \sigma / \partial t < 0.$$

Система стационар ҳолатга яқинлашган сари, унинг диссипатив функцияси ҳам аста-секин минимал, ўзгармас мусбат катталикка яқинлашиб келаверади. Демак, мазкур қоида мувозанатга яқин системанинг стационар ҳолат томон тадрижий яқинлашишининг мезонидир (2.2-1-расм).



2.2-1-расм. Стационар нуқта яқинида энтропия ҳосил бўлиш тезлигини тасвирловчи графиклар.

I. Стационар нуқта (\bar{x}_1) яқинида, $\sigma = TdS/dt$ катталигининг ҳаракатлантирувчи кучга боғлиқлиги; II. Мувозанат яқинида стационар ҳолатга яқинлашишда σ ва $\partial \sigma / \partial t$ (2) катталикларнинг (1,3) вақтга боғлиқлиги (вертикал пунктир чизик системанинг стационар ҳолатга ўтиш пайтига мос келади).

Тенгламанинг (2.2-14) тенгсизлик ҳоли стационар ҳолатнинг барқарорлиги ҳақидаги хулосага ҳам олиб келади. Система бу

ҳолатдан чиқиб кета олмайди. Бордию, система флукуация ту-
файли ўша стационар ҳолатдан озми кўпми четлашса, у ҳолда,
система ичида шундай ўзгаришлар содир бўладики, натижада,
система ўзининг дастлабки стационар ҳолатига қайтиб келади.
Бундай стационар ҳолат *барқарор стационар ҳолат* ҳисобланади
ва Ле-Шательенинг «Кимёвий мувозанат барқарорлиги» ҳақида-
ги принципини эсалатади. Аёнки, бундай вазиятда стационар ҳолат
барқарорлиги шарти қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\partial \sigma > 0.$$

Мусбат ишорали тенгсизлик белгиси — барқарор стационар
ҳолатдан ҳар қандай четлашиш — энтропия ҳосил бўлиш тезли-
гининг ошишига сабаб бўлади, деганни билдиради.

4. Моддаларнинг *пассив* ташилиши ва энтропия

Навбатда биз сувда эриган электролит модданинг мембрана
орқали *пассив* йўл билан ташилишига доир масалага тўхталамиз.
Бундай вазиятда мембрана орқали бир вақтнинг ўзида учта оқим:
сув, эриган модда ҳамда у билан бирга *заряд оқими* амалга ошади.
Эслатиб ўтиш лозимки, ярим ўтказувчи мембраналар ҳолида,
жараённинг ҳаракатлантирувчи кучи сифатида, ташилувчи мод-
данинг кимёвий ва электр потенциаллари йиғиндисидан иборат
электрокимёвий потенциал $\bar{\mu}$ намоён бўлади, яъни:

$$\bar{\mu} = \mu_0 + nF\varphi; \quad (2.2-15)$$

бу ерда μ — модданинг кимёвий потенциали, яъни $\mu = \mu_0 + RT \ln(c)$
(c); n — ташиладиган электронлар сони; F — Фарадей сони; φ —
электр потенциаллар фарқи; μ_0 эса — *стандарт кимёвий потен-*
циал деб аталиб, у реакция натижасида сарф этилган ёки ҳосил
бўлган ё бўлмаса, бир фазадан иккинчи бир фазага 1 моль мод-
данинг ўтиши учун сарф этилиши лозим бўлган эркин энергия
ўзгаришидир. μ_0 — мембрананинг икки томонида жойлашган сув-
ли эритмадаги берилган модданинг стандарт ҳолатига дахлдор
константа — стандарт потенциал. Фазалараро мувозанат қарор
топганда ёки стандарт потенциаллар тенглиги $\mu_1 = \mu_{II}$ ҳолида элек-
трокимёвий потенциал тенг:

$$\mu_{01} + RT \ln(c_1) + n\varphi_1 F = \mu_{02} + RT \ln(c_2) + n\varphi_2 F.$$

Бундан эса мембранадаги электр потенциаллари фарқи учун
ҳосил қилинади:

$$\Delta\varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = RT \ln(c_2/c_1). \quad (2.2-16)$$

Онзагерга биноан, ҳар бир оқим уни ҳаракатга келтирувчи

куч билан белгиланади. Мазкур оқимларни белгиловчи кучлараро алоқа чизиқли характерга эга булиб, куйидагича тасвирланади.

$$\begin{aligned} J_{\phi} &= L_{\phi\phi} \Delta\mu_{\phi} + L_{\phi\omega} \Delta\mu_{\omega} + L_{\phi s} \Delta\mu_s + L_{\phi\phi} \Delta\phi, \\ J_s &= L_{s\phi} \Delta\mu_{\phi} + L_{s\omega} \Delta\mu_{\omega} + L_{ss} \Delta\mu_s + L_{s\phi} \Delta\phi, \\ J_{\omega} &= L_{\omega\phi} \Delta\mu_{\phi} + L_{\omega\omega} \Delta\mu_{\omega} + L_{\omega s} \Delta\mu_s + L_{\omega\phi} \Delta\phi, \\ L_{\phi\omega} &= L_{\omega\phi}, \quad L_{\phi s} = L_{s\phi} \\ \text{ва } L_{s\phi} &= L_{\phi s} \text{ дир.} \end{aligned}$$

бу ерда J_{ϕ} — сув оқими; J_s — модда оқими; J_{ω} — зарядлар оқими; $L_{\phi\omega}$ — уларга мувофиқ пропорционаллик коэффициентлари, μ_{ω} , μ_s ва ϕ эса сув, модда ва электр потенциаллари (ҳаракатлантирувчи кучлар).

Бундай вазиятда моддаларнинг ташилиши, мембрана томонларидаги ҳаракатга келтирувчи кучлар: сув ва модданинг кимёвий ҳамда электр потенциаллариаро фарқлар $\Delta\mu_{\omega}$, $\Delta\mu_s$, $\Delta\phi$ билан белгиланади.

Моддаларнинг мембрана орқали пасив ташилиши туфайли, шаклланадиган диссипатив функция $\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 + J_3 X_3$ тенгламага биноан тенг:

$$\sigma = L_{\phi} \Delta\mu_{\phi} + L_s \Delta\mu_s + L_{\phi} \Delta\phi. \quad (2.2-17)$$

5. Актив ташилиш ва энтропия

Агар модда мембрана орқали мавжуд барча градиентларга қарши йўналишда ташилса, ташилиш, албатта, метаболизм жараёнлари энергияси эвазига амалга ошади. Бунда биз яна ўзаро боғланган икки оқимлар ҳақидаги тенгламага қайтамыз:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \\ J_2 &= J_{21} X_1 + L_{22} X_2. \end{aligned}$$

Бу ерда ҳам $L_{12} = L_{21}$ бўлиб, жараёнлар боғланган ҳолда, яъни биринчи оқим ўз ҳаракатлантирувчи X_1 кучига ($J_1 X_1 < 0$) қарши, иккинчи оқим энергияси ($J_2 X_2 > 0$) ҳисобига амалга ошади.

Жараёнлар боғланганлигининг миқдорий ўлчови $q = L_{12} / \sqrt{L_{11} L_{22}}$ бўлиб, $-1 \leq q \leq 1$ доирасида ўзгариши мумкин. Агар $L_{12} = L_{22} = 0$ бўлса, у ҳолда $q = 0$ дир. Бундан, жараёнлар мустақил бўлиб, уларнинг оқимлари ўз ҳаракатлантирувчи кучларига мутаносиб деган хулоса келиб чиқади, яъни $J_1 = L_{11} X_1$ ва $J_2 = L_{22} X_2$.

Ўзаро тўла боғланган жараёнларда эса $q = \pm 1$; $q < 0$ ҳолида бир жараён ҳаракатлантирувчи кучининг ошиши иккинчи бир жараён оқимининг камайишига олиб келади.

Жараёнлар боғланганлигининг самарадорлиги $|J_1 X_1 / J_2 X_2|$ нис-

батига боғлиқ бўлиб, масалан, оксидланиш билан кечувчи фосфорланиш жараёнида бу нисбат 80-90%ни ташкил этади.

Биоэнергетик жараёнларда боғланган (J_1 — АТФ синтези) реакция тезлиги ҳамда эргаштирувчи реакция (J_2 — субстрат оксидланиши) тезлиги боғловчи механизм назоратида бўлади.

Система фаолиятининг дастлабки босқичида J_2 тезлигининг камайиши, бир вақтнинг ўзида, X_1 кучининг максимал даражага-ча ошиши билан кечади. Стационар ҳолат қарор топганда эса боғланган оқим $J_{ct.} = 0$ бўлиб, $X_1 = X_1^{max}$, яъни максимал каттали-ка эришади. J_2 эса:

$$J_2 = L_{12}X_1 + L_{22}X_2 = L_{22}(1 - q^2)X_2. \quad (2.2-18)$$

Тўла боғланган жараёнларда $q^2 = 1$. Шунга мувофиқ J_2 ҳам ноль-га айланади ($J_{ct.} = 0$).

Митохондрия нафас назорат системаси, субстратнинг оксидланиш тезлиги (J_2)нинг боғланган жараён ҳаракатлантирувчи (X_1) кучи, яъни АДФ/АТФ нисбатининг ўзгаришига боғлиқлигини белгилайди.

Агар модда мембрана орқали унда мавжуд градиентларга қар-ши йўналишда ташилса, ташилиш, албатта, метаболизм жара-ёнлари энергияси эвазига амалга ошади. Бунда биз, содалашти-риш мақсадида, натрий ионларининг мембрана орқали битта ме-таболитик жараён энергияси эвазига амалга ошадиган (муболағалаштирилган) ташилиш жараёнини кўздан кечирамиз.

Натрий ионларининг актив ташилиш оқимини J_+ , метабо-лизм жараёни оқимини эса J_r орқали ифодалаб, ҳосил қиламиз:

$$\begin{aligned} J_+ &= L_+ X_+ + L_{+,A} A, \\ J_r &= L_{r,+} X_+ + L_r A \end{aligned} \quad (2.2-19)$$

Бу ерда X_+ — катионнинг электрокимёвий потенциали, яъни ҳаракатлантирувчи куч; A — транспортни таъминловчи реакция-нинг яқинлиги.

Битта метаболитик реакция, масалан АТФ гидролизи реак-цияси ҳолида (сарфиёт стехиометрияси бир хил шароитда) кимёвий яқинлик A ни, ҳар моль кислород ҳисобига, сарфлан-ган АТФ термодинамик потенциали тарзида ифодалаш мумкин. Масалан, бақа териси орқали амалга ошадиган натрий ионлари-нинг актив ташилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\begin{aligned} J_{Na}^+ &= L_{Na,+} X_{Na} + L_{Na,A} A, \\ J_r^+ &= L_{r,Na} X_{Na} + L_r A. \end{aligned}$$

Натрий ионларининг оқими ташқаридан (шилимшиқ қаватдан) ичкарига (сероз қават томон) йўналган бўлса, J_{Na}^+ катталиги мус-

бат деб қабул қилинади; J_p^* — супробазал метаболитик реакция оқими. Мазкур тенгламага биноан, тажриба шароитида коэффициентларни топиш ҳамда мутаносибликни сақлай билиш учун система параметрларини сақлаш ва А нинг ўзгармаслиги шароитида, Х йўналишини бошқара билиш жуда муҳим. $X_+ = -F\Delta\phi$ тарзида ифодаланганда, юқоридаги тенграмалар системаси куйидаги кўринишга келади:

$$\begin{aligned} J_{No}^* &= L_{Nn}(-F\Delta\phi) + L_{Na,r} A, \\ J_p^* &= L_{Na,r}(-F\Delta\phi) + L_r A. \end{aligned}$$

Бевосита тажрибаларда ϕ — катталиги 0 ± 80 мВ доирасида симметрик ўзгартирилганда, актив ташилиш тезлиги J_{No}^* нинг $\Delta\phi$ га боғлиқлиги чизиқли бўлиб чиққан. J_r катталиги эса, ютилган кислород бўйича аниқланиб, потенциал 0 ± 70 мВ диапазонида симметрик ўзгартирилганда, J_r билан $\Delta\phi$ ўртасидаги алоқа ҳам чизиқли характерга эга бўлган.

Онзагер формализми митохондрия ва хлоропластларда кечадиган фосфорланиш жараёнларига ҳам татбиқ этилган.

Маълумки, мембранавий биоэнергетика асосида ётган субстрат оксидланишига боғлиқ электрон транспорти ($J_o A_o$), АДФ нинг фосфорланиб, АТФ ҳосил қилиши ($J_p A_p$) ва боғловчи мембрана орқали протон ташилишидан ($J_n \Delta \bar{\mu}_n$) иборат бош жараёнлар ўртасида зич алоқа мавжуд бўлиб, улардан АТФ синтезини «ишга солувчи» протон айланиши ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Мазкур системанинг математик модели учта феноменологик тенграмани ўз ичига олади:

$$\begin{aligned} J_p &= L_{pp} A_p + L_{pn} \Delta \bar{\mu}_n + L_{po} A_o, \\ J_n &= L_{np} A_p + L_{nn} \Delta \bar{\mu}_n + L_{no} A_o, \\ J_o &= L_{op} A_p + L_{on} \Delta \bar{\mu}_n + L_{oo} A_o; (2.2-18) \end{aligned}$$

бу ерда $L_{pn} = L_{np}$, $L_{po} = L_{op}$ ва $L_{on} = L_{no}$ дир.

Тенграмалар системасини боғловчи мембраналарда A_o ва A_p яқинлик катталикларини кенг доирада ўзгартиш ҳамда $\Delta \mu_n$ катталигини, рН ва электр потенциаллар фарқи ($\partial \phi$) бўйича аниқлаш имконини мавжуд шароитда қўллаш мумкин. Маълум бўлишича, бунда ҳам кучлар билан оқимлар ўртасидаги алоқа чизиқли бўлиб, шу асосда тажриба йўли билан коэффициентларни топиш мумкин. Бунинг учун тажрибада $A_o = \text{const}$ даражада тутиб, $\Delta \mu_n$ ни ўз ҳолига қўйиб, протон оқимининг ўзгармаслигига $J_n = 0$, яъни унинг стационар ҳолатга эришишига интилинади. $\Delta \mu_n$ ни ҳам стационар ҳолатда $\Delta \mu_n = 0$ даражада тутиб туриш мумкин. Иккала

ҳолда ҳам тенгламалар содалашади ва улардан аниқ маълумот олга бўлади.

Шу хил ёндашишларга асосланиб, энергиявий боғланишга доир гипотезалар таҳлил этилади. Масалан, хемиосмотик гипотеза АТФ синтези билан электрон транспорти эмас, балки АТФ синтези билан протон ташилиши ўртасида бевосита алоқадорлик мавжуд, деб фараз этади. Чегаравий ҳолларда L_{po} коэффициенти нолга тенг бўлиши лозим.

Таъкидлаш лозимки, термодинамик таҳлил — жараёнларнинг энергиявий самарадорлиги ҳамда боғланганлик даражасини баҳолашга имкон беради. Аммо жараёнларнинг молекуляр механизми ҳақида ҳеч нарса айта олмайди.

6. Чизикли жараёнлар термодинамикасининг баъзи бир биологик жараёнларга татбиқи

Чизикли жараёнлар термодинамикасининг асосий қоидаларидан бири — бу *стационар ҳолатдан чиқарилган очиқ системанинг, унда кечадиган жараёнлар эвазига дастлабки стационар ҳолатига қайта олиши* ҳақидаги қоидадир. Бундай ҳолни система энтропия ҳосил қилиш тезлигининг ўзгаришига қараб билиб олиш мумкин.

Маълумки, энтропия ҳосил бўлиш тезлигини бевосита ўлчаб бўлмайди. Шунинг учун, одатда, системанинг энтропия ҳосил қилиш тезлигини топиш мақсадида, унга эквивалент миқдор, системанинг *солиштирма иссиқлик ҳосил қилиш тезлиги* аниқланади.

Маълумки, ҳужайра ёки организмда ҳосил бўладиган иссиқлик нафас ёки глиқолиз жараёнлари билан белгиланади. Ўша жараёнлардан бирининг тезлигини ўлчаш орқали, система энтропиясининг ўзгариш тезлигини аниқлаш мумкин. Шу асосда, яъни иссиқлик ҳосил қилиш тезлигини, демак, энтропия ҳосил қилиш тезлигини аниқлаш йўли билан стационар ҳолатга эришиш давомида система энтропиясининг ўзгаришини аниқлаб, системанинг ҳолати ҳақида муҳим хулосага келиш мумкин.

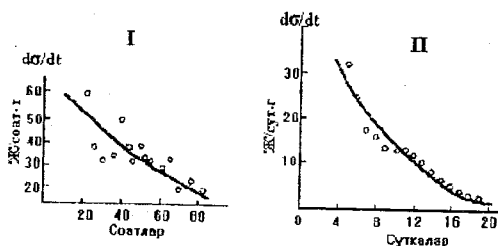
Ўсиш ва ривожланиш

Эмбрионал тараққиёт, организмнинг ўсиши ва қариши ҳамда зарарланишлар кетидан амалга ошадиган регенерация жараёнларини текширишга бағишланган тадқиқотлар натижасида, *система энтропия ҳосил қилиш тезлигининг вақт эътибори билан камайиб боришини тасдиқловчи* кўпгина далилий маълумотлар қўлга

киритилган.

Масалан, форель балиғи увилдириқлари, товуқ тухумлари эмбрионал ривожланишининг дастлабки босқичлариданоқ, объект қуруқ вазнига ҳисобланган солиштира иссиқлик ҳосил қилиш тезлигининг камайиши қайд этилган. (2.2-2-расм).

Шу хил натижалар изолирланган тўқималар, органлар, ҳатто



2.2-2-расм. Форель балиғи увилдириқлари (I) ва товуқ тухумларида (II) энтропия ҳосил қилиш тезлигининг ўзгаришини тасвирловчи графиклар. (Зотин маълумотлари, 1973)

яхлит организмлар устида ўтказилган тадқиқотларда ҳам олинган.

Зарарланган тўқиманинг солиштира иссиқлик ҳосил қилиш тезлиги регенерациянинг дастлабки босқичида унда кечадиган нафас ва бошқа жараёнлар интенсивлигининг юқори даражада бўлиб, сўнгра регенерация давомида узлуксиз равишда камай бориши, демак, энтропия ҳосил қилиш тезлигининг камай бориши ва охирида, стационар ҳолат қарор топганда, унинг минимал миқдорга эришиши қайд этилган. Бундай ҳол, тирик системаларга хос бир қатор жараёнларнинг чизиқли жараёнлар термодинамикаси қоидаларига бўйсунушидан дарак беради, албатта.

Баён этилганларга қўшимча қилиб, яна шуни айтиш мумкинки, зарарли шишга йўлиққан хужайраларда нафас интенсивлиги, демак гликолиз жараёнининг тезлиги жуда юқори бўлади. Бошқача айтганда, шу муносабат билан хужайраларнинг энтропия ҳосил қилиш тезлиги юқори бўлиб, вақт эътибори билан бундай ҳол ўз аксига қайтмайди, яъни энтропия ҳосил қилиш тезлиги камаймайди. Демак, рақ хужайра стационар ҳолатдан кучли даражада четлашган хужайра бўлиб, унинг ҳаёти давомида энтропия ҳосил қилиш тезлиги юқориликча сақланиб қолади ва бундай хужайра узоқ яшай олмайди ҳам. Ўйлаш мумкинки, рақ хужайра қариш хоссасини йўқотган, ҳамиша бўлиниб-кўпайиб турадиган «ёш» хужайрадир.

Баён этилган маълумотларни (жараёнларни) математик моделлаш, ўсишдан ташқари, хужайралар дифференциациялани-

шини ҳам инобатга олиншини тақозо этади, албатта. Шу муносабат билан мазкур жараёнлар қуйидагича феноменологик тасвирланади:

$$\begin{aligned} J_{\Gamma} &= L_{\Gamma\Gamma} X_{\Gamma} + L_{\Gamma\Delta} X_{\Delta}, \\ J_{\Delta} &= L_{\Delta\Gamma} X_{\Gamma} + L_{\Delta\Delta} X_{\Delta}; \end{aligned}$$

бу ерда J_{Γ} ва J_{Δ} — генерация ва дифференциация интенсивлиги; X_{Γ} ва X_{Δ} — генерация ва дифференциацияни ҳаракатга келтирувчи кучлар; $L_{\Gamma\Gamma}$, $L_{\Gamma\Delta}$, $L_{\Delta\Gamma}$ ва $L_{\Delta\Delta}$ — тегишли коэффициентлардир.

Онзагерга биноан, $L_{\Gamma\Delta} = L_{\Delta\Gamma}$ шартига амал қилинганда, ўсиш ва дифференциацияланиш жараёнлари ўзаро чизикли боғланган бўлиб, уларни чизикли жараёнлар термодинамикаси доирасида изоҳлаш мумкин.

Аммо таъкидлаш зарурки, мазкур ҳолда ўсиш ва ривожланишнинг ҳаракатга келтирувчи кучлари, бари-бир мавҳумлигича қолади. Бошқача айтганда, ўсиш ва ривожланиш жараёнларининг механизмлари ноаниқлигича қолиб кетади. Демак, мазкур тенгламалар ўсиш ва ривожланиш жараёнларини термодинамик тавсифлашга яроқли эмас.

Хужайранинг бўлиниши ва энтропия

Хужайранинг бўлиниши билан унинг энтропияси ўртасидаги алоқани акс эттириш мақсадида қуйидаги мулоҳаза тавсия этилган.

Ҳар қандай очиқ система сингари, хужайра энтропиясининг ўзгариши ҳам икки таркибий қисмдан ташкил топади:

$$\Delta S = S_i - S_e.$$

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, S_i — хужайра ичида тўпланадиган энтропия; S_e — эса, ундан ташқарига чиқариладиган энтропия; ΔS — энтропиялар фарқи, бошқача айтганда, энтропия баланси.

Масалани содалаштириш мақсадида, хужайрани сфехр (сфера) шаклига эга деб қаралса, у ҳолда хужайра ичида тўпланадиган энтропия унинг ҳажмига, ундан ташқарига чиқариладиган энтропия эса унинг сирт юза майдонига боғлиқ деб ҳисобланади.

Геометриядан маълумки, сферанинг ҳажми сфера радиусининг кубига, яъни $v = 4/3\pi r^3$, унинг (демак, сферанинг) сирт юза майдони эса сфера радиусининг квадратига пропорционал, яъни $S = 4\pi r^2$. Шулар асосида, хужайра ҳажмида тўпланадиган энтропияни $S_1 = \alpha \cdot 4/3\pi r^3$, ундан чиқариладиган энтропияни эса $S_2 = \beta \cdot 4\pi r^2$ орқали ифодалаб, хужайранинг энтропия баланси учун ёзамиз:

$$\Delta S = S_i - S_e = \alpha \cdot 4/3\pi r^3 - \beta 4\pi r^2.$$

бу ерда α ва β – пропорционаллик коэффициентлари бўлиб, $\alpha, \beta > 0$.

Мулоҳазани давом эттирамиз. Хужайра ўсганда (катталашганда) унинг радиуси ошади, ҳажми эса катталашади. Ўсиш икки параметрлараро тенглик ҳосил бўлмагунча, яъни стационар ҳолат ($\Delta S=0$) қарор топмагунча, бошқача айтганда, $r=3\beta/\alpha$ шарти бажарилмагунча давом этади. Мазкур шартнинг $r>3\beta/\alpha$ тарзда бузилиши, яъни хужайрада тўпланган энтропиянинг унинг сирт юза майдони орқали ташқарига чиқариладиган энтропия билан тенглашмаслиги хужайранинг ўлимига сабаб бўлади. Аммо, ўша хужайра бўлинса, ҳажм ўзгармайдию, аммо сирт юза майдони катталашади. Натижада, хужайра тирик қолади. Демак, хужайранинг ўсиши унинг бўлинишини тақозо этади. Бундай ҳол, ўз навбатида, хужайранинг ўсишига тўртки бўлади.

Мазкур муносабатларни қуйидагича тасвирлаш мумкин. Баён этилганидек, хужайра иккига бўлинганда, унинг ҳажми ўзгармайди, шунга биноан, унинг ҳажмида тўпланадиган энтропия ҳам ўзгармайди:

$$S_i = 2\alpha \cdot 4/3\pi r^3 = \alpha \cdot 4/3\pi r^3.$$

Бўлиниш натижасида, хужайранинг сирт юза майдони икки марта ошади, яъни

$$S_e = 2\beta \cdot 4\pi r^2 = 8\beta\pi r^2 / \sqrt{4}.$$

Эслатиб ўтамиз, бу ерда $r'=r/\sqrt{2}$ ва $r=3\beta/\alpha$ дир. Баён этилганлар асосида, хужайранинг энтропия баланси учун ҳосил қиламиз:

$$\Delta S = S_i - S_e = 36\pi\beta^2/\alpha^2 (1 - \sqrt{2}) \approx -29,4 \beta^3/\alpha^2.$$

Демак, хужайранинг умум энтропия баланси манфий катталик билан характерланади ва у ўсишда давом этади.

Синов саволлари

1. Очиқ системанинг энтропияси; очиқ система энтропия баланси, энтропиясининг ўзгариш тезлиги ва стационар ҳолат.
2. Очиқ системанинг энтропиясини ҳисоблаб топиш йўллари.
3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар оқим (тезлиги) ўртасидаги алоқа.
4. Пригожининг энтропия минимуми ҳақидаги теоремаси.
5. Моддалар транспортининг термодинамик талқини.
6. Чизиқли жараёнлар термодинамикасининг баъзи бир биологик татбиқи.

3-§. НОЧИЗИҚ ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

1. Чизикли жараёнларга термодинамик характеристика

Юқорида кўриб ўтганимиздек, изолирланган системалар, яъни ташқи муҳит билан на модда ва на энергия алмашилишида бўладиган системалар хатти-ҳаракати *изолирланган системанинг энтропияси максимумга интилади* ёки *ўзгармайди*, деб таъкидловчи иккинчи қонун билан характерланади

$$dS = \frac{dQ}{T} \geq 0$$

Бундай системаларда на фаза ўтиш, на ўзлигидан тартибланиш амалга ошади.

Ёпиқ системалар, яъни ташқи муҳит билан энергия алмашилишида бўлиб, модда алмашилишида бўлмайдиган системалар *фаза ўтиш* хоссасига эга бўлиб, *мувозанат қарор топганда*, уларда *тартибланганлик* юзага келади ва бу хил тартибланганлик *статик тартибланганлик* деб аталади. Тўйинган эритмаларда ҳарорат пайсаси билан содир бўладиган *кристалланиш* ҳодисаси; 0°C да сувда муз кристалларининг пайдо бўлиши ҳам шу хил статик тартибланишларга мисол бўла олади.

Статик тартибланганлик, система эркин энергиясининг камайиши эмас, эркин энергиядаги ($G_T = H - TS$) энтропия улушининг камайиши эвазига, фаза ўтиш йўли билан системада термодинамик мувозанат қарор топганда амалга ошади.

Очиқ системалар, яъни ташқи муҳит билан ҳам модда ҳам энергия алмашилишида бўладиган системалар хатти-ҳаракати жиҳатидан ўзаро фарқланадиган икки турга бўлинади. Улар *мувозанатга яқин* (чизикли) ҳамда *мувозанатдан узоқ* (ночизик) системалардир.

Кинетик хатти-ҳаракати чизикли, яъни коэффициентлари координата ва тезликларига боғлиқ бўлмайдиган, чизикли дифференциал тенгламалар воситасида тасвирланадиган системалар (жараёнлар), бошқача айтганда, системанинг реакцияси, масалан унинг тезлиги (оқимлар) билан унга сабаб бўлувчи куч ўртасидаги алоқа мутаносиб бўладиган жараёнлар — *чизикли* ҳисобланади. Чизикли жараёнлар хатти-ҳаракати, чизикли жараёнлар термодинамикаси қоидалари асосида тасвирланади ва изоҳланади.

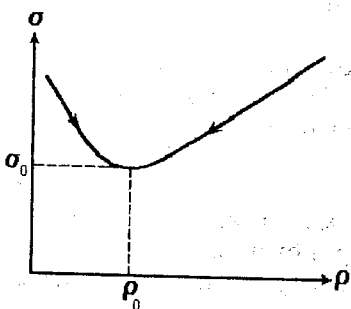
Юқорида кўриб ўтганимиздек, чизикли жараёнлар термодинамиксининг асосий қоидалари

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad i, j = 1, 2, \dots, n \quad \text{ва}$$

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X} = 2(L_{12} X_1 + L_{22} X_2) = 2J_2 = 0$$

дан иборат бўлиб, булардан биринчиси диагональ коэффициентлар (L_{ij}) нольдан фарқланган шароитда, уларнинг ўзаро тенглиги ($L_i = L_j$), жараёнларнинг бир-бирига *боғланганлигини* тасвирловчи Онзагер алоқадорлигининг математик ифодаси бўлса, иккинчиси стационар ҳолатдаги система энтропиясининг минимумга интилиши ҳақидаги Пригожин теоремасининг математик ифодасидир. Демак, чизикли жараёнларни Онзагер ва Пригожин қоидалари асосида сифатий тасвирлаш мумкин.

Юқорида айтиб ўтганимиздек, очиқ системаларга термодинамик мувозанат эмас, балки стационар ҳолат характерли бўлиб, уларда мувозанат қарор топишига тўққинлик қилувчи омил тўфайли, яъни ташқи муҳит билан амалга ошиб турадиган алоқа мавжудлиги сабабли *янги структуралар* шаклланиб туради. Бу хил системалар стационар ҳолатдан чиқарилганда, яъни ғалаёнга келтирилганда, осцилляцияларсиз, экспоненциал йўл билан, ўз асимптотасига интилиб, дастлабки стационар ҳолатга қайтиб келади. Системани характерловчи диссипатив функция, Пригожин теоремасига биноан минимумга интилади, яъни $\delta\sigma \rightarrow \text{мин}$ (2.3-1-расм). Мазкур расмда диссипатив σ функциянинг қандайдир бир ρ параметрга боғлиқлиги $\sigma(\rho)$ график тарзида тасвирланган.



2.3-1-расм. Мувозанат яқинида $\sigma(\rho)$ боғлиқлигини тасвирловчи график.

Кўриниб турганидек, ρ_m нуқтадан четланган ρ параметр, тебранишларсиз ўзининг дастлабки ρ_m ҳолатига қайтиб келади. Демак, бундай ҳолда диссипатив функция минимал катталиқ билан характерланади.

Чизикли жараёнлар термодинамикаси тирик системаларда кечадиган бир қатор кинетик жараёнлар, масалан, *энергиянинг катта бўлмаган ўзгаришлари* эвазига амалга ошадиган моддаларнинг мембрана орқали ташилиш жараёнларини таҳлил этишда катта аҳамиятга эга.

2. Ночизик жараёнларга термодинамик характеристика

Агар системани характерловчи параметрлар системанинг ҳолатига боғлиқ бўлса, яъни феноменологик коэффициентлар тенглиги шартига амал қилмайдиган ($J_i \neq J_j$) системалар ёки жараёнлар *ночизик* ҳисобланади. Бу хил системалар (жараёнлар) *ночизик дифференциал тенгламалар* воситасида тасвирланади.

Аммо шундай ҳам бўлиши мумкинки, ночизиқ система ёки жараён стационар ҳолатдан унча катта бўлмаган четланишга дучор бўлса, унинг хатти-ҳаракатини чизиқлилиқ қонуниятлари асосида тасвирлаш мумкин. Бундай ҳолларда ночизиқ дифференциал тенгламалар чизиқлантирилади.

Таъкидлаш лозимки, кўпчилик биологик жараёнлар, масалан, нерв импульсининг пайдо бўлиши ва узатилишини, мускул қисқаришини ва ҳ.к. чизиқли дифференциал тенгламалар воситасида тасвирлаб бўлмайди. Чунки улар ночизиқ жараёнлардир.

Пригожин ва ходимлари юқорида баён этилган чизиқли жараёнлар термодинамикаси, яъни мувозанатга яқин жараёнлар термодинамикасининг қойдаларини ночизиқ жараёнларга (системаларга) татбиқ этиб, бу хил жараёнларнинг барқарорлик шарти ҳамда уларда юз берадиган флукутациялар оқибатида *диссипатив структураларнинг* пайдо бўлиш сабабларини аниқлашди.

Пригожин мактаби томонидан илгари сурилган асосий ғояга кўра, *биологик система* — бу *мувозанатдан узоқ диссипатив системадир*. Хужайралар ва организмнинг ривожланиши ҳамда уларнинг филогенетик тараққиёти — айнан «флукутациялар орқали» юзага келадиган *янги тартибланишлардир*.

Диссипатив структуралар, бу — замон ва маконда юзага келадиган тартибланганликлар бўлиб, бундай тартибланганликлар фақат ташқи муҳит билан модда ва энергия алмашилишида бўладиган очиқ системаларда, яъни *диссипатив системаларда* шаклланади ва қўллаб-қувватлаб турилади.

Мувозанатланувчи системаларда тартибланиш система эркин энергиясининг камайиши эвазига амалга ошса, диссипатив системаларда тартибланиш флукутациянинг макроскопик даражагача ўсиши орқали ташқи муҳитдан узлуксиз олиниб туриладиган энергия ҳисобига қарор топади.

Пригожин ва ходимларининг таъкидлашича, мувозанатдан узоқ системалар ёки жараёнларга хос белгилар:

— *биринчидан*, Онзагер алоқадорлиги принципига амал қилмаслик;

— *иккинчидан*, системада маҳаллий мувозанат сақланади-ю, аммо система мувозанатдан узоқлашганда, системанинг параметрлари узлуксиз равишда ўзгариб бораверади. Бундай ҳолларда, система ўзининг бир қатор хоссалари, жумладан, стационар ҳолатда, энтропия ҳосил қилиш тезлигининг (диссипатив функциянинг) минимумга интилиш хоссасини сақлайди;

— *учинчидан*, фақат диссипатив системаларга хос замон ва маконда янги ташқилланишнинг юзага келишидир.

Янги ташкилланганликлар ва янги хоссаларнинг пайдо бўлиши система ҳолатининг етарли даражадаги *беқарорлиги* билан белгиланади. Айнан мана шу хил ҳодиса ва жараёнларни текшириш биология учун катта аҳамиятга эга. Чунки, тирик системаларга хос тараққиёт қайтмас характерга эга бўлиб, дифференциация ва онтогенез жараёнлари янги структуралар ёки формаларнинг шаклланишига олиб келади.

Тирик системаларда биз, ночизиқлилик билан характерландиган бир қатор жараёнларга дуч келамиз.

Биринчидан, *поғонага* боғлиқ ҳолда, бир режимдан иккинчи бир режимга ўтиш йўли билан амалга ошадиган ҳар хил *триггер* жараёнлар, масалан, нерв импульсининг ҳосил бўлиши ва мускул қисқариши.

Иккинчидан, *даврий тебранишлар* билан амалга ошадиган ҳодисалар. Масалан, тирик системалар ташкилланганлигининг макромолекулалардан тортиб популяцияларгача бўлган барча даражаларида, характерловчи параметрлар, масалан, метаболитлар концентрацияси, ферментлар активлиги, популяциядаги особлар сони ва ҳ.к. *сўнмас даврий тебранишлари*.

Учинчидан, ташкилланганликларнинг барча даражаларида, чизиқли системаларда учрамайдиган, *акс алоқа* принципи асосида бошқариладиган ва назорат қилинадиган жараёнлар.

Тўртинчидан, муттасил янги структуралар ва информациянинг пайдо бўлишига олиб келувчи жараёнлар, масалан, *дифференциация, морфогенез* ва *эволюцион тараққиёт* жараёнларидир.

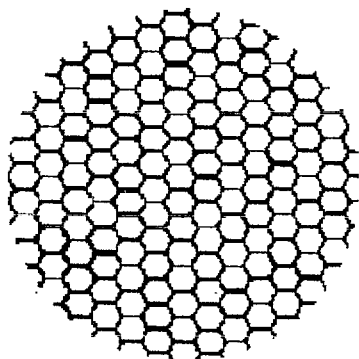
3. Нотирик очиқ системаларда учрайдиган диссипатив структураларга мисоллар

Бернар ячейкалари. Физикавий диссипатив структураларга Бернар (1900) ячейкалари мисол бўлади.

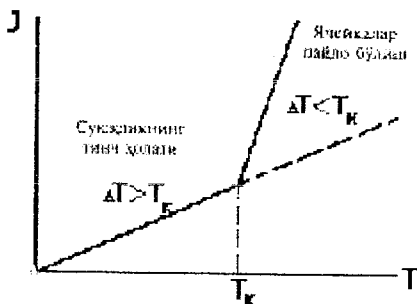
Агар горизонтал ҳолатдаги суюқлик тагидан бир текис қиздирилса, дастлаб унинг пастки ва юқориги юзалариаро ҳароратлар фарқи ($\Delta T = T_1 - T_2 > 0$) вужудга келади. Ҳароратлараро фарқ (ΔT) катта бўлмаса, яъни муайян бир *критик даражадан* (T_k дан) кам ($\Delta T < T_k$) бўлса, иссиқлик суюқликнинг қалинлиги орқали, пастдан юқорига кўтарилади ва бундай ҳолатдаги суюқликда ҳеч қандай ҳаракат сезилмайди. Ҳароратлараро фарқ критик даражадан катта ($\Delta T > T_k$) бўлганда, суюқликда *конвекция* бошланиб, суюқликнинг совуқ қатлами юзадан пастга, иссиқ қатлами эса пастдан юқорига қараб ҳаракатланади. Шу тарзда суюқликда қарама-қарши йўналган оқимларнинг *ўзлигидан тартибланиши* натижа-

сида, тўғри олти бурчакли *ячейкалар* системаси шаклланади (2.3-2-расм). Суyoқлик oқими ячейка четларидан пастга тушади, ячейкалар ўртасидан эса юқорига кўтарилади.

Навбатдаги расмда, пастдан юқорига кўтариладиган иссиқлик oқими (J) билан ҳароратлараро фарқ ўртасидаги алоқа тасвирланган.



2.3-2-расм. Бернар ячейкалари.



2.3-3-расм. Конвекцион oқимларнинг ҳароратга боғлиқлигини акс эттирувчи график. J – oқим, T – ҳарорат.

Кўриниб турибдики, $\Delta T > T_k$ шароитда, ҳаракатсиз ҳолат (графикдаги пунктир чизик) *беқарор* бўлиб, ҳароратнинг ошиши баробари, мазкур беқарорлик ўрнига Бернар конвекцион ячейкалари кўринишидаги *барқарор* режим (графикдаги узлуксиз чизик) юзага келади. Негаки, система энди ҳароратлараро фарқ ошиши билан ошаётган иссиқликнинг суyoқлик қатлами орқали ўтишини таъминлай олмайди. Демак, бошқа бир режимга эҳтиёж пайдо бўлади.

Системада критик нуктагача бўлган режимдан юқорироқ режимга ўтиш амалга ошганда, термодинамик фаза ўтишидаги сингари системанинг симметрияси ўзligидан ўзгаради. Мувозанатланмаган системаларда амалга ошадиган шу хил ўтиш — *кинетик фаза ўтиши* деб аталади.

Лазер. Маълумки, лазер «атомлари» оптикавий нақчалаш йўли билан қўзғалган ҳолатга келтирилади. Натижада, ҳар бир атом бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда, тўлқин узунлиги тахминан 3 м, нурланиши 10^{-8} с давом этувчи ёруғлик импульслари тарқатувчи антенна сифатида ишлай бошлайди. Аммо нақачка маълум бир даражага эришганда, нур интенсивлиги кескин ошиб, система узун тўлқинли (300000 м) когерент нурланишга ўтади.

Лазер мувозанатдан узоқ очик система бўлиб, унда нур тарқатувчи атомларнинг ўзлигидан тартибланишидан иборат, янги динамик тартибланганлик (диссипатив структура) юзага келади.

4. Ночизиқ жараёнлар ва барқарорлик мезони

Юқорида баён этилган, мувозанатга яқин очик системалар хатти-ҳаракатини изоҳловчи қонуниятларни, мувозанатдан узоқ очик системаларга — диссипатив системаларга қўллаб бўлмайди. Чунки, диссипатив системалар динамик системалар бўлиб, но-чизиқ характерга эга. Бундан ташқари, мувозанатдан узоқ системалар учун энтропия тушунчаси ҳал қилувчи аҳамиятга эга ҳам эмас.

Пригожин ва ҳамкасблари, мувозанатдан узоқ системаларда кечадиган жараёнлар йўналиши ва стационар ҳолат барқарорлиги мезони масалаларини ҳал этиш мақсадида, *энтропия ҳосил бўлишининг минимуми* ҳақидаги теоремани но-чизиқ жараёнларга татбиқ этдилар. Бунда, улар жараённинг барқарор стационар ҳолатдаги тезлигини $J = \bar{J}$, жараённи ҳаракатга келтирувчи кучни $X = \bar{X}$, мазкур параметрларнинг стационар ҳолатдан четланиш катталикларини эса ∂J ва ∂X тарзида ифодалаб, жараённинг ташқи таъсирдан галаёнга келишини

$$J' = \bar{J} + \delta J \text{ ва } X' = \bar{X} + \delta X$$

кўринишида тасвирлашди.

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, чизиқли жараён диссипатив функцияси $\sigma = \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i$ тарзида ифодаланиб, шу асосда стационар ҳолат барқарорлик шarti

$$\sigma = \sum J_i \partial_j X_j \geq 0 \quad (2.3-20)$$

кўринишда тасвирланади.

Шартга кўра, система галаёндан сўнг дастлабки стационар ҳолатга қайтиши лозим. Мувозанатга яқин системаларда (жараёнларда) бу шарт ҳамма вақт бажарилади.

Диссипатив системаларда эса бу шартга амал қилинмайди ва бундай ҳол системани беқарор ҳолатга олиб келади; демак, системада флуктуация пайдо бўлади. Флуктуация кучайиб, охириги нагижада система янги стационар ҳолатга ўтиб, тартибланади.

Шу муносабат билан диссипатив функциянинг вақт эътибори билан ўсиш тезлиги, яъни энтропиянинг маҳаллий ҳосил бўлиш

тезлиги, оқим ва куч бўйича, икки таркибий қисмларга ажрати-
либ ҳосил қилинади:

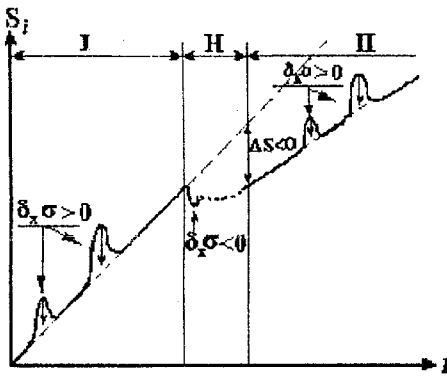
$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial J \sigma}{\partial t} + \frac{\partial X \sigma}{\partial t} = \sum_k X_k \frac{\partial J_k}{\partial t} + \sum_k J_k \frac{\partial X_k}{\partial t} \quad (2.3-21)$$

Агар стационар ҳолат учун $\frac{\partial J_k}{\partial t} = 0$ деб қабул қилинса, у ҳолда $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial X \sigma}{\partial t}$ бўлиб, охириги мутассил четланиш учун келиб чиқади: $\frac{\partial X \sigma}{\partial t} \ll 0$. Бундан эса кўрилайётган стационар ҳолат барқарорлиги шартини учун ҳосил қилинган:

$$\partial X \sigma = \sum_k \partial J_k \partial X_k \geq 0. \quad (2.3-22)$$

Ифоданинг тенгсизлик ҳоли-очиқ системанинг мувозанат томон тадрижий тараққиётини, тенглик ҳоли эса, системанинг стационар ҳолатини тасвирлайди.

Юқорида айтиб ўтилганидек, $\sigma_x = \partial J \partial X > 0$ шартининг $\sigma_x = \partial J \partial X < 0$ тарзида бузилиши, стационар ҳолатдан четланган системанинг дастлабки стационар ҳолатга қайтмаслигини билдиради. Демак, стационар ҳолат *беқарор* бўлиб, системада флуктуация пайдо бўлади ва у кучайиб системани янги стационар ҳолатга олиб чиқади. Бундай пайтда диссипатив функция, система умумий энтропиясининг ўсиш фонида, минимал катталиқ билан характерланади. (2.2-5-расм).



2.3-5-расм. Очиқ система энтропиясининг ўзгаришини тасвирловчи схема.

I ва II – стационар ҳолатлар; H – системанинг беқарорлик соҳаси. $\partial \sigma$ – энтропия ҳосил бўлишининг маҳаллий тезлиги.

кечирилиши зарур. Аммо бу масалаларни текшириш учун тер-

Кимёвий реакциялар ҳолида барқарорлик шартини кўйидаги кўринишда ифодаланиб, бу ерда

$$\sum_j \partial v \partial A_j \geq 0;$$

∂v ва ∂A – реакция тезлиги ҳамда кимёвий яқинликнинг стационар ҳолатдан четланиш катталикларини билдиради.

Таъкидлаш зарурки, бу хил системалар текширилганда, албатта, диссипатив структураларнинг стационар ҳолати, стационар ҳолат характери ҳамда уларро ўтиш имкони кўздан

модинамика ожизлик қилади. Бошқача айтганда, ночизик жараёнлар ва уларнинг динамикасини термодинамика нуқтаи назаридан изоҳлаб бўлмайди. Демак, айнан мана шу жойда, термодинамика, барқарорлик шартини бериш билан ўз ниҳоясига етади.

Тирик система статик эмас, балки динамик, бошқача айтганда, у «кимёвий машина» бўлиб, кимёвий машина ҳолатларнинг дискрет мажмуасидан иборат бўлгани ҳолда, дифференциал тенгламаларнинг қўлланилиши, узлуксизликлар кўплигига дискретлик ҳолатларнинг киритилишини тақозо этади. Аммо шу хил дифференциал тенгламалар ҳам баъзан кўзда тутилган системани тасвирлашга ожизлик қилиб қолади. Бундай ҳолларда ўзлигидан тартибланучи системалар хатти-ҳаракатини изоҳлаш учун ночизик дифференциал тенгламалар, баъзан эса, эҳтимоллар назарияси, ҳатто Марков занжирлари аппаратига мурожаат қилишга тўғри келади. Демак, математик метод танлаш масаласи, ҳар бир конкрет ҳол учун алоҳида ҳал этилиши лозим, деган хулоса келиб чиқади.

Юқорида баён этилганларга яқун ясаб айтиш мумкинки, мувозанатдан узоқ системаларга, яъни диссипатив системаларга ҳам стационар ҳолат характерли бўлиб, у системанинг барқарорлигига масъул параметр, ташқи таъсирдан галаёнга келиб, беқарор бўлиб қолганда, флуктуациянинг кучайиши оқибатида когерент тарзда ҳаракатланиб, динамик тартибланганлик қарор топганда юзага келади.

Динамик тартибланганлик ҳароратнинг пасайиши ва шу туйғайли энтропиянинг камайиши эмас, балки энтропиянинг системадан ташқи муҳитга муттасил равишда чиқарилиши эвазига шаклланади. Бу хил тартибланганлик ҳам фаза ўтиш йўли билан амалга ошиб, мувозанат шартининг бажарилишини талаб этмайди ва замоний ёки маконий ёки замон — маконий тартибланганли структуралар кўринишида намоён бўлади. Айнан мана шу хил тартибланганликлар физика, айниқса, биологияда фундаментал аҳамиятга эга бўлиб, уларнинг текширила бошланганлигига ҳали кўп вақт ўтгани йўқ. Физикада кашф этилган Бернар ячейкалари ва лазер нурланиши нотирик системаларда юзага келадиган шу хил динамик тартибланишларга классик мисол бўла олади. Шундай қилиб, ночизик жараёнлар термодинамикаси, тартибланган ёки кам тартибланган актив муҳитларда, табиат қонунларига биноан, муайян шароитда, тартибланишнинг юзага келиши ёки кам тартибланган системаларда, стационар ҳолатдан кучли даражада четлашиш ва бундай ҳолатнинг мураккаблаша бориб, охир-

ги натижада яна ҳам мураккаброқ структураларнинг шаклланишига олиб келади деб таъкидлайди.

Эйген таъкидлашига, кўра, мувозанатдан узоқ мураккаб системаларда кодлар шаклида ёзилган информация тартибланган структураларнинг ўзлигидан юзага келишини бошқариб туради.

Шундай экан, мазкур термодинамика тирик табиатда мураккаблаша бориб, ўзига ўхшаганни ҳосил қилувчи структураларнинг ўзлигидан пайдо бўлиши ҳамда ривожланиши ҳақидаги Дарвин таълимотига янги назарий асос сифатида майдонга чиқди.

Ночизиқ жараёнлар термодинамикаси нуқтаи назаридан тирик система, унинг муҳити билан биргаликда *ёпиқ система* сифатида қаралади. Ёпиқ системанинг таркиби бўлмиш тирик системада мураккабланиш ва ривожланиш баробари, диссипатив функция узлуксиз ўсиб бораверади.

Мувозанатга яқин физикавий система, уни мувозанатдан чиқарувчи кучлар ҳақида «хотирага» эга эмас. Аммо диссипатив система ўтмишдаги беқарорликлар (флуктуациялар) ҳақида «хотирага» эга.

Синов саволлари

1. Чизиқли жараёнларга умумий характеристика.
2. Ночизиқ жараёнлар ва уларга умумий характеристика.
3. Бернар ячейкалари; жараён моҳияти ва ҳодисадан келиб чиқадиган хулосалар.
4. Ночизиқ жараёнлар барқарорлик критерийси.
5. Диссипатив структуралар ва уларга мисоллар.

III боб. МОЛЕКУЛЯР БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

Хужайравий тузилишнинг структура асосини макромолекула-лар, биринчи навбатда оқсиллар ва нукленин кислоталар ташкил этиб, улар кўп сонли атомлар ва атом гуруҳларини ўз ичига олган. Уларнинг иссиқлик ҳаракати, якка боғлар атрофида амалга ошадиган айланма ва бурилма ҳаракатлар учун катта даражадаги молекуляр ички эркинликка имкон яратади. Шу асосда, макромолекуланинг ўлчами, шакли ва эгилиши сингари параметрларнинг ўртача қийматлари билан характерланадиган *макроскопик статик система* сифатида тасаввур этиш мумкин.

Аммо макромолекуладаги атомлараро мавжуд кимёвий боғлар, ҳамда узоқ ва яқиндан таъсирлашишлар, молекулада юзага келиши мумкин бўлган конформациялар сонини маълум даражада чеклайди ҳам. Демак, биомacroмолекула, бу — статистик ва детерминистик алоқадорликлар ва эркинлик даражаларининг ўзаро таъсирлашишлари билан шартланган ўзига хос ноёб структурадир.

Маълумки, оддий кимёвий реакцияларда, маҳсулот реагентларнинг фаол таъсирлашишлари туфайли пайдо бўлса, биокимёвий реакцияларда, маҳсулот, макромолекула фаолияти давомида, унинг айрим бир соҳасида юзга келади. Оддий кимёвий реакцияларда реакция муҳити ҳароратининг ошиши, фаол молекулалар нисбий сонини ошириш орқали реакция тезлигининг ошишига олиб келса, макромолекула ҳолида, бу омил, унинг тузилишини ўзгартиш орқали, молекуляр ички таъсирлашишлар механизмига таъсир кўрсатади. Демак, бундай системаларда кечадиган жараён тезлигини кимёвий реакциялардагидек, реагентлар концентрацияси ҳамда реакцияни ҳаракатга келтирувчи куч кимёвий потенциал тушунчаси ёрдамида тавсифлаб бўлмайди. Бундай ҳолларда, жараён тезлиги макромолекула комплекси таркибига кирган ҳар бир ташкилловчида содир бўладиган молекуляр ички таъсирлашишлар билан белгиланади. Бунга ферментатив катализни мисол қилиш мумкин.

Биомакромолекулаларнинг физикавий объект сифатидаги ўзига хослиги, бир томондан, уларда катта сондаги атомлар ҳамда катта даражадаги молекуляр ички эркинлик туфайли юзага келиши мумкин бўлган беҳисоб конформациялар имконининг мавжудлиги бўлса, иккинчи томондан, кимёвий фаолият давомида биополимернинг муайян бир конформацион ўзгаришга учраши пайтида, статистик ва детерминистик алоҳидаликларнинг ажралмаган ҳолда биргаликда намоён бўлишидадир.

Биомолекулаларга хос конформацион алоҳидаликлар ва молекуляр ички динамикани белгилловчи атом гуруҳларининг таъсирлашиш табиати ҳамда электрон-конформацион ўтишлар (таъсирлашишлар) механизмларини ошкор этиш асосида тирик системаларга хос биополимерлар фаолият механизмларини тушуниб етиш у молекуляр биофизиканинг мазмунини ташкил этади.

Макромолекулаларда, электрон қўзғалиш энергиясининг миграцияланиши ҳамда электрон транспортини ўз ичига олган энергиянинг трансформацияланишидан иборат ўта мураккаб жараёнлар амалга ошади. Мазкур жараёнлар ва содир бўладиган конформацион ўзгаришлар муайянлик характериға эға бўлиб, биополимер динамик ташкилланганлигининг молекуляр ички таъсирлашишларни ўзида акс эттиради.

Хуллас, макромолекулалар фаолияти асосида, фаол макромолекулаларда амалга ошадиган хилма-хил жараёнларда намоён бўладиган *электрон-конформацион таъсирлаш* (ЭКТ) механизми ётади.

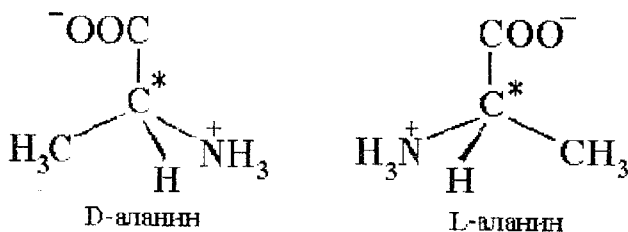
1-§. БИОПОЛИМЕРЛАР ТУЗИЛИШИНING БАЪЗИ БИР ФИЗИК-КИМЁВИЙ АСОСЛАРИ

1. Биополимерлар хираллиги

Органик кимёдан маълумки, молекуласи учдан ортиқ атомдан ташкил топган органик модда молекулаларининг асосий кўпчилиги на симметрия текислиги ва на симметрия марказиға эға. Айнан мана шу хил молекулалар *носимметрик* ёки *хираль* молекулалар деб аталади. *Хираллик* атамаси, юнонча хейр-қўл сўзидан олинган бўлиб, муайян бир шаклнинг ойнадаги аксига мос келмаслик ҳолини ифодалаш мақсадида ишлатилади.

Хираль бирикмалар молекуласидаги атомларнинг фазовий ҳолати ўнг ва сўл кафтлар сингари формалар кўришинида намоён бўлиб, уларни фазода, бир бутунлик сифатида, ўнг ва чап кафтлар сингари, ўзаро бир-бириға мос келтиришнинг ҳеч қандай иложи бўлмади.

Молекула, масалан, углеводород молекуласининг хираллиги унда асимметрик углерод атомининг мавжудлиги билан шартланган. Тўйинган углеводород молекуласидаги алифатик углерод атомининг тўртта валент боғи фазода тетраэдр шаклида бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Агар ўша тўртта валент боғлардан икkitаси бир хил атом гуруҳлари томонидан ҳосил қилинган, яъни X_2CYZ тарзида шакланган бўлса, CYZ атомлари симметрия текислиги ҳосил қилиб, молекула хираллик хоссага эга бўлмайди. Бордию, углерод атомига бириккан атомлар ҳар хил, масалан, XC^*YZV кўринишига эга бўлса, молекула *асимметрик* бўлиб, симметрия текислиги ва симметрия марказига эга бўла олмайди. Демак, бундай молекула хираль ҳисобланади. Навбатдаги 3.1-1-расмда айланиннинг ўнг ва сўл конфигурациялари (антиподлари) келтирилган. Глициндан ($H_3N^+CH_2 \cdot COO^-$) бошқа асосий аминокислоталарнинг ҳаммаси хираллик хоссасига эга.



3.1-1-расм. Аланин аминокислотасининг ўнг ва сўл конфигурациялари (антиподлари).

Маълумки, кимёвий синтез натижасида симметрик молекулалардан ҳар доим уларнинг тенг миқдордаги *антиподлар* аралашмаси — *рацимати* олинади. Эслатиб ўтиш зарурки, модданинг рацимат ҳолати, термодинамиканинг иккинчи қонунига биноан, системанинг максимал энтропияга эришиб, барқарор ҳолатга ўтишининг натижасидир.

Тирик организмларнинг ноёб хоссаларидан бири, бу уларнинг биомолекулалар, масалан аминокислоталардан, фақат муайян бир конфигурацияга мансуб молекулаларни танлаб ўзлаштиришдан иборатдир. Масалан, оқсиллар таркибига кирган аминокислота қолдиқлари фақат «чапақай», яъни L формага мансуб бўлса, углеводларда бу «ўнг», яъни D формага мансуб углеводлардир.

Ўнг ва сўл конфигурацияга мансуб молекулалар кимёвий хоссалари жиҳатидан ўзаро фарқланмайди. Аммо антиподлар, баъзи бир физикавий хоссалари, масалан қутбланган нурнинг қутбла-

ниш текислигини буриши хоссаси билан ўзаро кескин фарқланади. Эслатиб ўтиш зарурки, L форма қутбланган нурни чапга бурганлиги учун сўл форма деб аталмаган. L формалар орасида шундайлари борки, қайсики, улар нурни чапга эмас, балки ўнга буради.

L қаторга мансуб аминокислоталарнинг шу тарзда аталishi сабаби, уларни ҳосил қилувчи органик бирикмалар таркибида сўлга бурувчи глисерин альдегиди ($\text{НОС}-\text{С}^*\text{Н}(\text{ОН})-\text{СН}_2\text{ОН}$,) қолдигининг мавжудлигидандир. Чунки, принцип жиҳатидан, мазкур бирикмадан унинг умумий конфигурациясини сақлаган ҳолда, ундаги атомлар ёки атомлар гуруҳини алмаштириш йўли билан, хоҳланган L бирикмани ҳосил қилиш мумкин.

Хираллик — ҳужайра таркибига кирган оқсиллар, нуклеин кислоталар, углеводлар ҳамда бир қатор тубан молекуляр бирикмаларга ҳам хос хусусият ҳисобланади. ДНК, РНК таркибига киргани D қаторга мансуб углеводлардир. Азот асослари эса фазовий текис структурага эга ва шунинг учун улар хираллик хоссасига эга эмас.

Организм рацематли аралашмадан, углеводлар мисолида, фақат унинг D формасини, аминокислоталардан уларнинг фақат L формасини ўзлаштиради. Демак, организм метаболизм жараёнларида D ва L формаларни бир-биридан фарқлай олади. Шунинг учун ҳам, организм антиподли, яъни қайд этиб ўтилган формаларнинг тескарисини мавжуд муҳитга тушиб қолганда, у албатта очликдан ҳалокатга учраган бўлур эди.

Шундай ҳоллар ҳам мавжудки, маълум бир модданинг бир формаси организм учун заҳарли таъсир кўрсатса, ўша модданинг бошқа формаси зарарсиз; бир формаси ширин таъмга эга бўлса, бошқа формаси умуман мазасиз, яъни таъмга эга эмас.

L. Пастер, ўз вақтида, баъзи бир бактериялар модданинг маълум бир формаси билан озикланиб, айнан шу модданинг бошқа формаси билан озиклана олмаслигини пайқаган. Шу тарзда L. Пастер (1848) моддаларнинг «ойнавий» антиподлик хоссасини кашф этади. У винокислотага икки хил кристалл форма характерли эканлиги тонган эди. Пастер антиподларни олишга ҳам муваффақ бўлди.

Хираллик тирик табиатда ташкилланганликнинг молекуляр даражасидан тортиб, энг юксак даражаларининг барчасида қайд этилади. Мазкур хосса ферментатив жараёнларнинг «хираллик» бошқарилишини ҳам белгилайди.

Хиралликнинг тирик табиатда пайдо бўлиш ва қарор топиш масаласи катта қизиқишга молик. Эйген таъкидлашига кўра, бу масалани ҳал қилиш учун, масалани бетартибликдан тартиблан-

ганликнинг келиб чеқиши, янги информациянинг пайдо бўлиши ҳамда кимёвий эволюция мавқеидан туриб текшириш лозим. Информация назариясига биноан, антиподнинг танланиши — мономернинг бир молекуласи ҳақидаги 1 бит информациянинг пайдо бўлганлигини билдиради. Дастлабки информациянинг пайдо бўлиши эса флуктациялар натижасидир.

Система автокаталитлик хоссага эга бўлганда, яъни ўзини ўзи ҳосил қилиш хоссасига эга бўлган тақдирда, унинг бир текис рацимик тақсимланишдан флуктуацион четлашиши чексиз оша бориши мумкин.

Фараз этамиз. x_1 ва x_2 , — D ва L — қатор мономерларидан ташкил топган полимер, масалан, РНК молекулаларининг сони бўлиб, улардаги мономерлар сони эса m_1 ва m_2 бўлсин. Полимер мономерлардан ўз нусхасини шакллантиради ва бир вақтнинг ўзида мономерларга парчланади. Шуларни инобатга олиб тузилган жараённинг авж олишини тасвирловчи кинетик тенгламалар куйидаги кўринишга эга бўлади.

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= ax_1\omega_1 - bx_1, \\ \dot{x}_2 &= ax_2\omega_2 - bx_2; \end{aligned} \quad (3.1-1)$$

бу ерда a ва b — уларга мувофиқ, полимерланиш ва деполимерланиш тезлик константалари; $\omega_1 = m_1/(m_1+m_2)$ ва $\omega_2 = m_2/(m_1+m_2)$ — эса, уларга мос, 1 ва 2 — матрицанинг m_1 ва m_2 мономерлар билан учрашиш эҳтимолларидир.

Стационар ҳолатда $X_1 = X_2 = 0$ дир. Шунга кўра, $\omega_1 = \omega_2 = b/a$. Демак $m_1 = m_2$, яъни $\omega_1 = \omega_2 = 0,5$; $a = 2b$ ва шунинг учун ҳам система албатта, рацимик ҳолатда бўлади. Флуктуациялар натижасида, $m_1 \neq m_2$ бўлганда, система ўзгача ривожланиши ҳам мумкин.

Фараз этайлик. $\omega_1 = 0,5 + a$ ва $\omega_2 = 0,5 - a$ бўлсин; бунда $a > 0$ дир. Шунга биноан, юқоридаги тенгламалар куйидаги ечимларни беради.

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1(0) \exp[t(a/2 - b)] \exp(aat), \\ x_2 &= x_2(0) \exp[t(a/2 - b)] \exp(-aat). \end{aligned}$$

Вақт ўтиши билан x_1 молекулалари устунлик олади:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{x_1(0)}{x_2(0)} \exp(2aat).$$

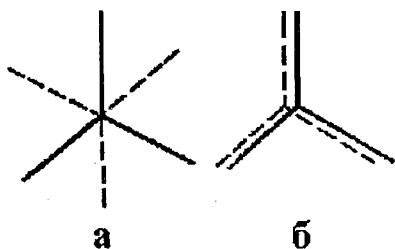
Муаммонинг батафсил таҳлили ҳозирги замон ночизиқ системалар назариясининг жалб қилинишини талаб этади.

Кимёвий эволюциядан сўнг амалга ошган биологик эволюция, хиралликнинг навбатдаги барқарорлашишини таъминлаган. Чунки хираль системалар, ўнг формани сўл формадан фарқлай олиш хоссасига эга бўлганлиги учун, ташқи муҳит билан ўзига

хос таъсирлаша олади ва шу туфайли, улар рацемик бирикмаларга қараганда устунликка эга бўлади.

2. Ички бурилиш ва бурилма изомерия

Сигма (σ) боғига эга бир қатор моддаларнинг термодинамик хоссалари текширилганда, маълум бўлдики, молекула ичида содир бўладиган буралиш ҳар доим ҳам эркин бўлавермайди. Чунки, бундай молекула, масалан, этан молекуласи транс-ҳолатда минимал, цис-ҳолатда эса максимал энергияга эга бўлади. (3.1-2-расм).

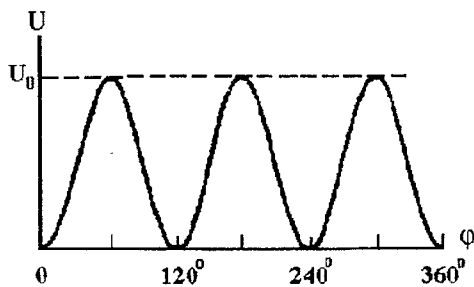


3.1-2-расм. Этан молекуласида C-H боғларининг, транс- (а) ва цис= (б) конфигурация ҳолатларида, бир-бирига нисбатан жойлашишини тасвирловчи схема. Проекциялар (соялар) C-C боғига тик ҳолат ҳосил қилади.

C-C боғ атрофида 120° га бурилиш, яъни транс-конфигурациядан цис-конфигурацияга ўтиш учун $12,2 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ энергия талаб этилади. Ўқ симметриясига эга этан ёки бошқа модда молекулалари потенциал энергиясининг молекула бурилиш φ бурчагига бўлган боғлиқлигини тахминий тарзда,

$$U = 1/2 U_0 (1 - \cos 3\varphi) \quad (3.1-2)$$

ёрдамида ҳисоблаб топиш мумкин. Бу ерда U_0 — потенциал тўсиқ (барьер) катталиги (3.1-3-расм).



3.1-3-расм. Этан молекуласида ички бурилиш потенциал энергиясининг бурилиш бурчаклар катталигига боғлиқлиги.

Ички бурилиш потенциал энергияси — валентли боғланмаган атом ёки атом гуруҳлари ўртасида юзага келадиган кучсиз таъсирлашишлар билан белгиланади. Этан молекуласи мисолида, бу хил таъсирлашишлар, бир CН_3 -гуруҳидаги Н-атомлари билан бошқа CН_3 -гуруҳидаги Н-атомлари ўртасида келиб чиқадиган таъсирлашишлардир. Тўсиқ энергияси валентли боғланмаган атомларнинг итарилиши ҳамда бурилиш ўқиға боғланган боғлараро таъсирлашишлар натижасида юзага келиб, трансконфигурацияни барқарорлаштиради. Агар этандаги водород боғлари ван-дер-ваальс радиусининг катта бўлмаслиги инobatга олинса, у ҳолда, бурилиш бурчак энергияси $U(\varphi)$ ориентацион (диполь) эффект билан белгиланиб, шу асосда

$$U(\varphi) = 1/2U_{\text{ор}}(1 - \cos 3\varphi) + \sum_y U(r_{ij}); \quad (3.1-3)$$

бу ерда $U(r_{ij})$ — валентли боғланмаган, r_{ij} — масофада жойланган, i ва j атомларининг ван-дер-ваальс таъсирлашиш энергиясидир. Кўришиб турганидек, γ бурчак j га боғлиқ. Гуруҳлар нейтрал (кутбсиз) бўлган тақдирда, $U(r_{ij})$ — дисперсион ва итарилиш энергиялари йиғиндисидан иборат бўлиб чиқади. Борди-ю, таъсирлашувчи гуруҳлар кутбли бўлса, яъни молекула ёки атомлар диполь моментига эга бўлса, у ҳолда, баръер энергияси дисперсион таъсирлашиш энергиясидан ташқари, электростатик ҳамда индукцион таъсирлашишлар ҳам кучга киради.

$$U(\varphi) = 1/2U_{\text{ор}}(1 - \cos 3\varphi) + \sum_y U(r_{ij}) + U_{\text{ин}} \quad (3.1-4)$$

3. Макромолекулаларда юз берадиган ҳажмда таъсирлашиш ва глобула — чигал ўтишлар

Макромолекуляр структуранинг шаклланиши ва унинг бир формадан иккинчи бир формага ўтиш жараёнини макромолекула таркибидаги атомларнинг ўзаро таъсирлашиш табиатидан қатъи назар, икки турга ажратиш мумкин. Улар қўшни молекулалар звенолари атомларининг *яқин масофадан* таъсирлашиши ҳамда занжирда бир-бирдан узоқ масофада жойланган, занжир эгилганда тасодифан фазовий яқинлашган атомлар ўртасида юзага келадиган таъсирлашишлар, бошқача айтганда, *ҳажмдаги таъсирлашишлардир*.

Чигал ва глобула.

Молекула эгаллаган фазода звеноларнинг ҳажмда таъсирлашишлари туфайли звеноларнинг зичлик сони жойдан-жойга ўзгаради.

Полимер занжирда звенолар таъсирлашишининг чизиқли хотираси мавжуд. Шунинг учун ҳам занжирнинг бир жойида содир бўлган зичлик ўзгариши, унинг иккинчи бир жойидаги зичлик ўзгаришига сабаб бўлади. Демак, занжирда *зичлик корелляцияси* мавжуд.

Агар молекулада ҳажмий таъсирлашишлар рўй бермаса, молекула аниқ бир фазовий структурага эга бўлмайди ва бундай ҳолда зичлик бутун ҳажмда бир хил бўлади. Занжирнинг айнан мана шундай ҳолати *чигал* деб аталади. Чигалда, зичликнинг корелляция радиуси x макромолекуланинг ўлчами R га тенг, демак, $R \sim \xi$ дир; бу ерда $R \sim l N^{1/2}$; N — звенолар сони; l — звено узунлиги.

Ҳажмий таъсирлашиш мавжуд шароитда, зичлик флукуацияси умумий зичликдан кам бўлиб чиқади. Айнан мана шундай қурилма — *глобула* деб аталади. Глобула флукуациясининг корелляция радиуси макромолекула ўлчамидан анча кичик, яъни $\xi \ll R$ бўлиб, бунда $R \sim N^{1/2}$ дир. Глобула чигалдан муайян бир йиғинчоқ фазовий структурага эга эканлиги билан фарқланади.

Катта глобуланинг ўртаси фазовий жиҳатдан бир жинсли бўлиб, ундаги звенолар концентрацияси (n) ўзгармасдир.

Чигал ва глобула мавжудлик шартлари.

Полипептид занжирининг айрим қисмлари ўзаро яқинлашганда, ҳажмий таъсирлашишлар туфайли улар ё итаришади ёки тортишади. Ҳарорат ошганда мономерлар ўртасидаги итаришиш кучлари ошса, ҳарорат пасайганда эса улараро тортишиш кучаяди. Аммо шундай бир ҳарорат борки, унда мономерларнинг итаришиш кучлари уларнинг тортишиш кучлари билан тенглашади. Айнан мана шундай ҳарорат θ *ҳарорат* ёки θ *нуқта* деб аталади. θ ҳароратда ҳажмий таъсирлашишлар йўқолиб, макромолекуланинг ўлчами $R \sim l N^{1/2}$ бўлиб қолади ва молекула чигал шаклини эгаллайди. Бундай ҳолат $T > \theta$ шароитда ҳам сақланади. Аммо бундай вазиятда, итаришиш кучи ошганлиги учун чигал ўлчами ошади, яъни $R > l N^{1/2}$. Бундай ҳол $R^2 = \alpha (R^2)_0$ орқали ифодаланади; бу ерда $(R)^2$ узокдан таъсирлашишни инобатга олиб, ҳисоблаб топилади; а эса макромолекуланинг *бўкиш коэффициентини* бўлиб, у $T > \theta$ да $\alpha > 1$ ва $T = \theta$ да эса $\alpha = 1$ дир.

Яхши эритувчиларда занжирдаги атомларнинг эритувчи молекулалари билан тортишиш кучи занжирдаги атомларнинг ўзаро тортишиш кучидан катта бўлиб чиқади. $T > \theta$ шароитда, юқорида қайд этилганидек, $\alpha > 1$ дир. Аксинча, ёмон эритувчиларда занжирдаги атомларнинг ўзаро тортишиши, уларнинг эритувчи молекулалари билан тортишишига қараганда кучли бўлиб чиқади ва шунинг учун $T < \theta$ да $\alpha < 1$ дир. Айниқса, мана шундай $T < \theta$

шароитда, тортишиш кучлари устунлик олиб, чигал конденсацияланган, кам флуктуацияланувчи глобулага айланади. Шундай қилиб, глобула — бу мономерлар ўртасидаги тортишиш кучлари билан шартланган, ўзligидан келишилган сиқувчи майдон томонидан барқарорлаштирилган тузилмадир.

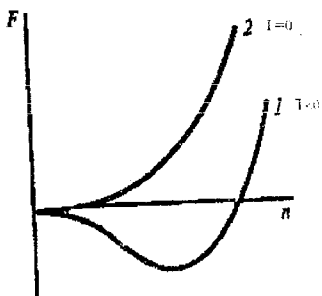
Звеноларнинг таъсирлашиш энергияси

Юқорида айтиб ўтилганидек, ҳарорат ўзгарганда, макромолекула ўлчами ҳам ўзгаради. Бошқача айтганда, бундай ҳол таъсирлашиш энергиясининг ўзгариш оқибати сифатида, мономер звенолари ўртача зичлигининг ўзгаришида ўз аксини топади. Келиб чиқадики, тортишиш ва итаришиш кучларининг звенолар таъсирлашиш эркин энергиясига (F га) қўшадиган улуши звенолар сони n га боғлиқ. Звенолар сони унча катта бўлмаганда таъсирлашиш энергияси n даражалари бўйича қаторга ёйилса,

$$F = V k_B T (Bn^2 + Cn^3 + \dots). \quad (3.1-5)$$

Бу ерда V — системанинг ҳажми; B ва C — вериал коэффициентлар номи билан юритиладиган ёйиш коэффициентлари бўлиб, B — иккинчи, C — учинчи вериал коэффициентлардир.

Кўриниб турганидек, тенгламанинг ўнг томонидаги ҳад n^2 — звеноларнинг жуфтлик, иккинчи ҳад n^3 эса — уларнинг учлик



3.1-4-расм. Глобула (1) ва чигал (2) эркин энергиясининг звенолар зичлигига боғлиқлиги. (Лившиц ва б., 1979)

тўқнашишларини ифодалайди ва ҳ.к. Агар тўқнашишлар пайтида тортишиш энергияси $k_B T$ дан катта бўлса, тўқнашувчи звеноларнинг тортишиш кучи системанинг умумий энергиясига салбий улуш қўшади ($B < 0$). Натижада макромолекула сиқилади. Тортишиш кучлари $k_B T$ дан кичик бўлганда, юқоридагининг акси юз бериб, итаришиш кучлари эркин энергияга ижобий улуш қўшади ($B > 0$). Ҳажмий таъсирлашиш бўлмайдиган θ ҳароратда $B(\theta) = 0$ дир. Шу асосда, яхши эритувчи ҳолида $B < 0$ шарти, ёмон эритувчи ҳолида

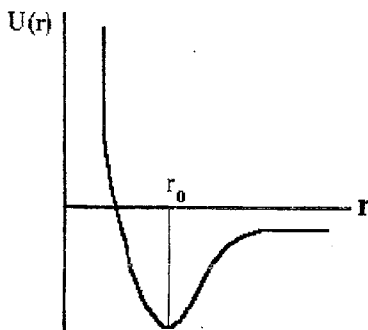
эса $B > 0$ шарти кучга киради. Глобула эркин энергиясининг n га боғлиқлиги расмда тасвирланган.

4. Макромолекулардаги таъсирлашувчи кучлар

Полимер занжиридаги мономерлар (оқсил молекуласида аминокислота қолдиқлари, нуклеин кислоталарда нуклеотид қолдиқлари) кетма-кетлиги, яъни бирламчи структура, кимёвий (валент) таъсирлашишлар ҳисобига шаклланади. Занжирда ва занжирлараро ноковалент-кучсиз таъсирлашишлар ҳам мавжуд бўлиб, улар катта масофаларда атом ёки атом гуруҳларининг бири-бирига тортишишига, кичик масофаларда эса уларнинг итаришишларига сабаб бўлади. Навбатдаги расмда молекуляр табиатга эга иккита заррача таъсирлашиш потенциалининг масофага боғлиқ равишида ўзгариши тасвирланган.

Кичик масофаларда электрон қобикларининг яқинлашиши натижасида, заррачалараро итаришиш кучлари устунлик олса, яъни $dU_{ит}(r)/dr < 0$ бўлса, катта масофаларда ўзаро тортишиш кучлари устунлик олади, яъни $dU_{торт}(r)/dr > 0$. Шулар асосида, таъсирлашишларнинг умумий потенциали $U(r)$ итаришиш ва тортишиш потенциалларининг алгебраик йиғиндисидан ташкил топади, яъни

$$U(r) = U_{ит}(r) - U_{торт}(r). \quad (3.1-5)$$



3.1-5-расм. Таъсирлашишлар энергиясининг масофага боғликлигини тасвирловчи типик эгри чизик.

$U(r)$ эгри чизигининг $r=r_0$ нуқтасига мос минимум-тортишиш кучи билан итаришиш кучларининг ўзаро тенглашиш пайтига тўғри келади (3.1-5-расм).

Макромолекуланинг бирламчи структурасини шакллантирувчи кучлар, бу — молекуланинг шаклланишида ишгирик этувчи атомлараро таъсирлашувчи кучлар каби ковалент, яъни кимёвий боғлар бўлиб, улар кучли таъсирлашишлар гуруҳини ташкил этади. Чунки уларни узиш учун талаб этиладиган энергия

жуда катта. Масалан $-C-C-$ боғи учун бу катталиқ $348,6 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$, $-C-N-$ боғи учун эса у $336, \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ва ҳ. к.

Кучли таъсирлашишлар оқсилларда аминокислота қолдиқларининг, полисахаридларда гексозаларнинг, нуклеин кислоталарда эса фосфодиэфир боғлари орқали нуклеотидларнинг ковалент

богланишини таъминлайди. Кучли боғлар фақат ковалент боғланиш асосида атомларнинг ташқи электрон қават электронлари иштирокида шаклланади.

Биокимёвий реакцияларда, яъни ферментлар иштирокида амалга ошадиган реакцияларда молекуланинг электрон қавати ўзгаради. Демак, атомлараро ҳосил бўлган боғлар узилади ёки қайта қурилади.

Биомолекулалараро кучсиз таъсирлашлар амалга ошмаганда, Ер куррасида ҳаёт пайдо бўлмаган бўлур эди. Чунки, кучли таъсирлашишлар ўта мустаҳкам ва барқарор бўлганлиги учун турғун структуралар ҳосил қилиб, ҳужайрани, молекулаларнинг ҳужайравий компарментланиши, кимёвий реакцияларнинг бошқарилиши, концентрация градиентларининг шакллантирилиши каби ҳар хил функцияларнинг амалга оширилиши учун зарур молекуляр ҳаракатчанлик, яъни структуранинг функцияга мос шаклланиши ва фаолият пайтида талаб этиладиган молекуляр динамикликдан маҳрум қилиб қўйган бўлур эди.

Ҳужайра ва унинг органоидлари гетероген система бўлиб, уларнинг мавжудлиги ва фаолияти ноковалент таъсирлашишлар томонидан белгиланади. Ҳужайравий жараёнларнинг муттасил ижроси — оқсиллар, кўп ҳолларда ўз функциясини липидлар, нуклеин кислота ва тубан молекуляр бирикмалар билан амалга ошадиган кучсиз таъсирлашишлар ҳисобига бажаради.

Ван-дер-ваальс таъсирлашишлари

Бу хил таъсирлашишлар (кучлар) конденцирланган суюқликдан қаттиқ агрегат ҳолатнинг шаклланиши ҳамда фазалараро чегара бўлимида амалга ошадиган таъсирлашишларда муҳим роль ўйнайди. Ван-дер-ваальс кучлари газ молекулаларининг ўзаро таъсирлашиши ва шу туфайли юз берадиган идеал газ қонунларларидан четланиш ҳолида ҳам ҳал қилувчи аҳамиятга эга.

Физикавий кимёдан маълумки, бундай четланиш Ван-дер-ваальс тенгламаси воситасида изоҳланади:

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = nRT; \quad (3.1-6)$$

бу ерда a ва b — тортишиш ва итаришишни ифодаловчи константалардир.

Газ босими — R билан, унинг ҳажми — v ўртасидаги нисбатга боғлиқ ҳолда суюқлик ва газдан иборат агрегат ҳолатлар ўртасида бир агрегат ҳолатдан иккинчи бир агрегат ҳолатга ўтиш амалга ошади.

Биомолекулаларни ҳам ўзига хос *конденцирланган система* деб қараш мумкин. Чунки уларнинг ҳолати ҳам кучсиз таъсирлашишлар томонидан белгиланади. Айнан мана шу хил ноковалент боғлар — кучсиз таъсирлашишлар макромолекула конформациясининг шаклланиши, барқарорлиги ва функционал ҳаракатчанлигини белгилашда асосий роль ўйнайди.

Ван-дер-ваальс таъсирлашишлар энергияси $4-8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$, баъзан эса ундан ҳам катта миқдорлар билан характерланади. Молекулаларнинг хона ҳарорати шароитидаги иссиқлик ҳаракат энергияси $2,52 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ дан ошмайди. Ковалент боғ энергияси эса $170-630 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ доирасидаги катталиклар билан характерланади.

Ван-дер-ваальс таъсирлашишлари *электромагнит табиатга* эга бўлиб, улар, асосан, таъсирлашувчи молекулалараро юзага келадиган электр-диполь муносабатлар билан белгиланади. Таъсирлашувчи молекулаларда ўзгармас электр-диполь моментларининг бор-йўқлигига боғлиқ ҳолда Ван-дер-ваальс кучлари ҳам ҳар хил бўлиши мумкин.

а. Дисперсион таъсирлашишлар

Ноковалент таъсирлашишлар орасида кенг тарқалган таъсирлашиш — *дисперсион* таъсирлашиш бўлиб, уни *қутбланувчанлик* деб ҳам аташади. Бундай таъсирлашиш диполь моментига эга бўлмаган молекулалар ўртасида юзага келиб, асосан, молекуланинг ташқи электрон қавагида (молекуляр орбитада) кучсиз боғланган электронлар билан шартланган.

Дисперсион таъсирлашиш квант-механикавий табиатга эга бўлиб, диполь моментига эга бўлмаган молекулалар электронларининг силжиши натижасида, молекуланинг «оний» диполга айланиши билан белгиланади. Бундай таъсирлашишларга азот, кислород, карбонат ангидриди, инерт газлар ва уларнинг ҳаво билан ҳосил қилган аралашмаларида юзага келадиган молекулалараро таъсирлашишларини мисол қилиш мумкин. Углеводород молекуляр кристалларининг шаклланиши ҳам дисперсион таъсирлашишлар натижасидир. Демак, дисперсион таъсирлашиш нейтраль ёки қутбсиз гуруҳлар ўртасида юзага келади. Молекулалараро юзага келадиган дисперсион таъсирлашлар (кучлар) энергияси шундай ифодаланади:

$$U_{\text{дисп}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{I_1 + I_2} \cdot \frac{\alpha_1 \cdot \alpha_2}{r^6}, \quad (3.1-7)$$

бу ерда I_1 ва I_2 — таъсирлашувчи гуруҳларнинг ионланиш потенциаллари; α_1 ва α_2 — ўша гуруҳларнинг қутбланувчанлик коэффициентлари; r — гуруҳлараро масофа. Дисперсион таъсирлашиш-

лар энергияси 4-40 кЖ. моль⁻¹ оралиғидаги катталиклар билан характерланади.

б. Диполь-диполь ёки ориентацион таъсирлаш

Ўзгармас диполь моментига эга икки диполь ўртасида юзага келадиган *электростатик таъсирлашлар* — диполь-диполь ёки *ориентацион таъсирлашлар* деб аталиб, таъсирлашиш энергияси Кулон қонунига биноан: $e_1 \cdot e_2 / \epsilon r$ дир. Агар молекула суюқликдан иборат муҳитда мавжуд бўлса, у ҳолда мазкур турга мансуб таъсирлашишни тасвирлашда Больцман омилини инобатга олишга тўғри келади. Шу асосда, диполь-диполь таъсирлашиш энергияси

$$U_{\text{ва}} = -\frac{1}{6\pi\epsilon_0 k_B T} \cdot \frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{\epsilon \cdot r^6}, \quad (3.1-8)$$

бу ерда ϵ_0 — вакуум диэлектр доимийси; ϵ — муҳит диэлектр доимийси; μ_1 ва μ_2 — таъсирлашувчи молекулаларнинг диполь моментлари; k_B — Больцман доимийси; T — мутлақ ҳарорат.

в. Диполь-индукцияланган диполь таъсирлашлари

Ўзгармас диполь моментига эга молекула билан диполь моментига эга бўлмаган молекула ўртасида юзага келадиган таъсирлашиш бўлиб, диполь таъсирида нейтраль молекула диполга айланиши мумкин. Бу хил таъсирлашиш энергияси

$$U_{\text{дв}} = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\alpha\mu^2}{\epsilon \cdot r^6}, \quad (3.1-9)$$

бу ерда μ — диполь молекуланинг ўзгармас диполь momenti; α — нейтраль молекуланинг қутбланувчанлиги. Диполь-диполь ва диполь-индукцион таъсирлашишлар энергияси 0,4-4 кЖ · моль⁻¹ оралиғидан жой олади.

Юқорида баён этилган Ван-дер-ваальс таъсирлашишлари *яқиндан*, яъни яқин масофаларда амалга ошадиган *таъсирлашишлар* номи билан ҳам юритилади. Макромолекулаларда, булардан ташқари, нисбатан узоқроқ масофалардан амалга ошадиган таъсирлашишлар ҳам мавжуд.

Электр остатик таъсирлашишлар

Бу хил таъсирлашишлар сувли муҳитда ионлар ёки ион гуруҳлариаро, юзага келиб, ион-ион ёки электростатик таъсирлашиш энергияси, Кулон қонуни ва муҳитнинг баъзи бир хоссалари инобатга олинганда, қуйидагича ифодаланади:

$$U_{\text{ин}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{\epsilon \cdot r}, \quad (3.1-10)$$

бу ерда q_1 ва q_2 — молекулалар ёки ион гуруҳларга мансуб заряд катталиклари; r — ионлар ёки ион гуруҳлариаро масофа.

Оқсиллар таркибига кирган кўпчилик ён гуруҳлар электростатик таъсирлашишлар туфайли туз кўприклари (ион боғлар) ҳосил қилишга қодир. Масалан, нейтраль рН шароитида аспарагин, гул-тамин кислота қолдиқлари ҳамда полипептид занжирининг С-уч аминокислота қолдиқлари манфий зарядга, ён гуруҳлар таркибидаги лизин, аргинин, гистидиннинг имидазол ҳалқаси ва N-уч қолдиқлари эса мусбат зарядга эга. Гуруҳлараро вужудга келадиган электростатик таъсирлашиш энергияси муҳит ҳамда оқсил глобуласи атрофидаги қуршов характерига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Масалан, сув муҳитида $\epsilon = 80$ бўлса, глобула ичида у атиги 2-5 ни ташкил этади. Умум ҳолда электростатик таъсирлашишлар энергияси $40-400 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ билан характерланади.

Сув структураси ва гидрофоб таъсирлашишлар

Маълумки, сув — ҳужайранинг муҳим таркибий қисмларидан бўлиб, макромолекулалар фазовий конфигурациясининг шаклланишида ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Шу билан бирга, сув улар фаолиятининг амалга ошишида муҳит вазифасини ҳам бажаради.

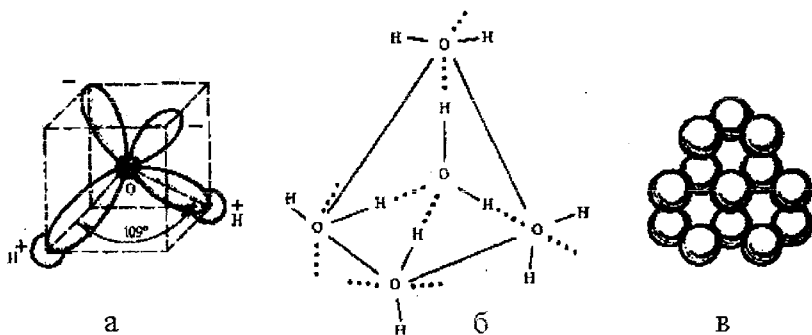
Сув молекуласи даврий система VI гуруҳ элементлари гидридлари H_2S , H_2Se , H_2Te дан, диполь эканлиги билан ажралиб туради. Молекулада кислород атомини водород атомлари билан боғловчи (хаёлан ўтказилган) чизиқлараро бурчак $104,28^\circ$ га тенг бўлиб, бундай ҳол молекуланинг *асимметриклиги* ва шу туфайли, унинг *диполлигини* белгилайди. Диполь моменти Дебайларда (D) ўлчаниб, $1D=3,34 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$ дир. Сувнинг диполь моменти 25°C да $\mu=1,82$. $D=6,08 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$; диэлектрик доимийси $\epsilon=78,54$; сирт таранглиги эса $\sigma=72,75 \text{ дин} \cdot \text{см}^{-1}$ ($0,07275 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-1}$) ни ташкил этади. Сувнинг ўзига хос ноёб хоссаларидан бири, бу — қотганда ҳажмининг кенгайиши, суюқланганда эса ҳажмининг камайиши ҳамдир. Сув 4°C да максимал зичликка эга бўлиб, $\rho=1 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; 0°C да эса бу катталик $\rho=0,9167 \cdot 10^3 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ га тенг; иссиқлик сими катта бўлиб, $c=75,3 \text{ кЖ} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ни ташкил этади.

Сув молекуласидаги кислород атомининг бир жуфт электро-ни водород атомлари билан ковалент боғ ҳосил қилишда иштирок этади. Қолган икки жуфт электронлар тақсимланмаган бўлиб, чўзиқ орбиталардан жой олади. Тақсимланмаган электронлардан водород атомлари томон ўтказилган хаёлан чизиқлар *тетраэдр* шаклини ҳосил қилади. Тетраэдр марказида жойлашган кислород атомининг координация сони 4 га тенг. Молекула бир томондан водород акцептори, иккинчи томондан водород

донори сифатида намоён бўлади ва шу орқали сув молекулалари ассоциациясининг шаклланишига имкон яратади (3.1-6-расм, а). Ассоциация қуйидагича шаклланади. Тетраэдр марказида 0-молекуланинг кислороди, тетраэдрнинг чўққиларида эса, 1, 2, 3 ва 4-сув молекулаларининг кислород атомлари жойлашади (3.1-6-расм, б).

Ҳар бир ассоциация, ўз навбатида, тетраэдр бурчакларидаги молекулалар ҳосил қилган водород боғлари воситасида бошқа ассоциациялар билан бирикиб, уч ўлчовли тўр кўринишидаги структурани шакллантиради.

Агар сув молекуласи радиуси 0,14 нм, думалоқ заррача тарзида тасаввур этилса, у ҳолда сув молекулалари зич эмас, балки водород боғлари воситасида боғланган, ичида бўшлиқлар мавжуд, нафис кашта кўринишидаги қурилма шаклида гавдаланади. (3.1-6-расм, в).



3.1-6-расм. Сув молекуласининг электроний структураси: (а) тетраэдр шаклидаги элементар ассоциация (б) ва муз структураси (в).

Суюқ сувнинг структурасига доир маълумотлар кам. Ҳозирги даврда суюқ сув ҳолатига оид икки гуруҳ модель мунозарада. Бир гуруҳ модель, масалан, сувнинг «Узлуксиз структура» моделига биноан, суюқ сув уч ўлчовли, тетраэдр тарзида координацияланган молекулалардан иборат яхлит структурадир. Ҳарорат ёки босим сингари ташқи омиллар водород боғларини уза олмайди, аммо деформациялайди.

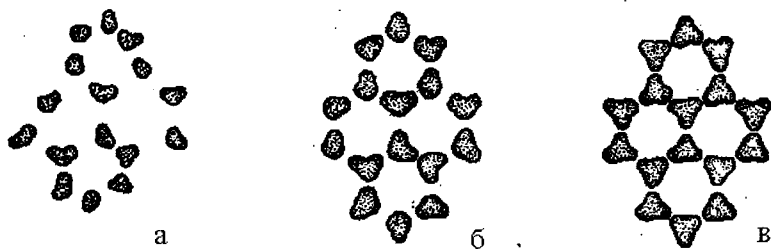
Иккинчи гуруҳ модель — «аралашмалар модели» номи билан юритилиб, унга кўра, сув — водород боғлари воситасида ҳар хил боғланган молекулалар тўпламидан иборат. Шу гуруҳга мансуб кенг тарқалган модель, бу — «милтилловчи кластерлар» моделидир (Франк, Уэн, 1957). Кластерлар — бу сув молекулаларининг қисқа вақт (10^{-11} - 10^{-10} с) мавжуд бўлиб турадиган ассоциацияси

бўлиб, ассоциацияланиш жараёни кооператив, яъни битта водород богининг узилиши (ёки ҳосил бўлиши), иккинчисининг узилиши (ёки ҳосил бўлиши) ни осонлаштириш тарзида амалга ошади. Немети маълумотларига кўра, 20°С ҳароратда, сувдаги молекулаларнинг 70,5%и кластерлар ҳолатида, қолган 29,5%и эса эркин ҳолатда бўлади.

Одатдаги муз (муз I) — гексагонал кристалл панжара шаклига эга бўлиб, панжарадаги ҳар бир кислород атоми тетраэдр марказидан жой олиб, тетраэдр чўққиларида қўшни молекулаларнинг кислород атомлари жойлашган. Кислород атомлари орасидаги масофа 0,276 нм. Ҳар бир элементар ячейкага тўртта кислород атоми кирази. Одатдаги шароитда музнинг молекуляр кристалл панжараси ўта ғовак бўлиб, катта бўшлиқларга эга. Чунки унинг координацион сони катта эмас.

Суюқ сувда сувнинг музсимон структураси сақланади. Ҳароратнинг ошиши билан мазкур структурада катта бузилишлар содир бўлади. Муз кристаллида сув молекулалари тебраниб ва айланиб туради; камдан-кам ҳолларда силжишлар ҳам содир бўлади.

Экспозиция вақти (τ)тебраниш давридан анча кам, оний тезлик билан олинган суратда тебраниш даври $T_{\text{тсб}} \cdot 2 \cdot 10^{-13}$ с га тенг оний, ёки М-структура қайд этилади (3.1-7-расм, а). Тебраниш давридан анча катта, аммо айланма диффузия вақтидан ($\tau_{\text{диф}} \sim 10^{-5}$) анча кам экспозиция билан олинган суратдан тебранишларнинг умумлашиши натижасида юзага келган, тасодифан йўналган, аммо мунтазам жойлашган молекулалардан иборат К структурани пайқаш мумкин (3.1-7-расм, б). Ва ниҳоят, $\tau \gg \tau_{\text{диф}}$ да, яъни одатдаги шароитда олинган суратдан ўртача диффузион К структурани (яъни Д структурани) кўрсатиш мумкин (3.1-7-расм, в).



3.1-7-расм. Сувнинг оний (а), ўртача-тебранма (б) ва ўртача диффузион (в) структураси.

Сувнинг 4°C да минимал солишгирма ҳажмга эга бўлишидан иборат хоссаси ўзаро рақобатлашувчи икки жараён билан изоҳланади. Биринчидан, ҳажмнинг камайиши музсимон структура-нинг бузилиш натижаси бўлиб, бундай ҳолатда сууюқланиш давом этади. Мавжуд моделлардан бири ҳажм камайиши ғовак панжара бўшлиқларининг эркин сув молекулалари билан тўлдирилиши эвазига амалга ошади деб ҳисобласа, бошқаси, ҳажм камайишини водород боғларининг эгилиши муносабати билан, қўшни молекулаларнинг ўзаро яқинлашиши билан боғлайди. $T > 4^{\circ}\text{C}$ да устунлик олувчи иккинчи жараён, сууюқликнинг термик кенгайишидан иборат жараён бўлиб, у молекулалараро ангармоник тебранишлар амплитудасининг ошиб кетиш натижасидир.

Термодинамика нуқтаи назаридан, сувда тартибланган структуранинг пайдо бўлиши система энтропиясининг камайиши ($\Delta S < 0$) билан кечади. Чунки тартибланиш натижасида тўла термодинамик потенциал, яъни эркин энергия ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), энтропиянинг камайиши эвазига ошади. Аммо бундай ҳол тўртта водород боғларининг ҳосил бўлиши муносабати билан сув молекуласи эркин энергиясининг камайгирилиши орқали, етарли даражада компенсацияланади ҳам. Натижада $\Delta H = T\Delta S$ бўлади.

Сув молекулалари макромолекулалар конформациясига кучли таъсир кўрсатади. Масалан, сув молекулалари оқсил занжиридаги тартибланган кутбли аминокислоталар қолдиқлари билан водород боғлари ҳосил қилишга интилади. Аммо оқсил молекуласида кўп сонли кутбсиз ён гуруҳлар ҳам мавжуд.

Каузман сувнинг аномал хоссалари ҳамда кутбсиз моддаларнинг сувда ёмон эришини ҳисобга олиб, илк бор *гидрофоб таъсирлашиш* тушунчасини киритган. Эслатиб ўтиш лозимки, гидрофоб таъсирлашиш деганда, сўз кутбсиз молекулалар ўртасида юзага келадиган қандайдир махсус боғлар эмас, балки сувга кутбсиз моддалар киритилганда, сув молекулалариаро юзага келадиган номахсус таъсирлашишлар ҳақида боради.

Каузман таъкидлашига кўра, гидрофоб таъсирлашиш, бу — кутбсиз модданинг кутбли сув молекулалари билан бефойда контактни йўқотиб (ёки камайтириб), кутбсиз молекулаларнинг бири-бирига яқинлашиши ҳамда уларнинг ўзаро таъсирлашишини қудайлаштиришдан иборат.

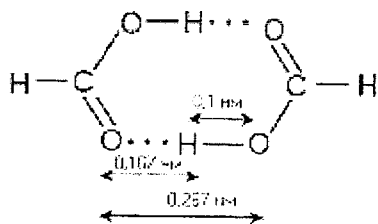
Кутбсиз углеводородларни кутбсиз эритувчидан кутбли эритувчига ўтказиш йўли билан кутбсиз углеводородларнинг эрувчанлиги текширилганда, маълум бўлганки, жараён экзотермик характерга эга, яъни жараён иссиқлик ажратиш билан кечади. Бундай ҳол, углеводород сув билан аралаштирилганда, энталь-

пиянинг камайишидан дарак беради, яъни $\Delta \approx 0$. Аммо бунда эркин энергия анча ошади. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламага биноан, эн- тальпиянинг ўзгаришисиз энтропиянинг камайиши ($\Delta S < 0$) эркин энергиянинг ошиши билан боғлиқ. Демак, эркин энергиянинг ошиши билан система беқарор ҳолатга ўтади. Бундай ўтиш, энергия нуқтаи назаридан бефойда, албатта.

Тадқиқотлар натижасида маълум бўлдики, система энтропия-сининг камайиши сув структурасининг ўзгариши билан шартланган, яъни кутбли соҳалар яқинида сув молекулалари кластерларга бирикиб, тартибланади ва уларнинг ҳаракатчанлиги камаяди.

5. Водород боғлари

Водород боғи, бу — муайян бир молекулага химиявий боғланган водород атоми билан ўша молекуланинг ўзидаги ёки бошқа бир молекулага химиявий боғланган электроманфий атомлар, масалан, O, N, F, Cl — атомлари ўртасида юзага келадиган боғдир. Боғ ҳосил қилишда иштирок этувчи O, H атомлари (улар учта) қоллинеар (бир чизикда) жойлашади. Боғ энергияси, унда иштирок этувчи атомлар табиатига боғлиқ ҳолда, тахминан 4-30 Ж/моль. Кристалл структура анализи маълумотларига кўра, бундай боғ узунлиги ўша хил атомлар аро юзага келадиган Ван-дер-ваальс таъсирланиши радиусидан 0,02-0,05 нм га қалта. Масалан, 0...0 жуфтиаро Ван-дер-ваальс радиуси 0,28 нм га тенг бўлса,



улар ўртасида водород боғи ҳосил бўлганда, мазкур масофа 0,27-0,25 нм гача қисқаради. Масалан, куйидаги схемадан кўриниб турганидек, чумоли кислота димерида O-H гидроксил гуруҳидаги O билан H аро масофа 0,1 нм бўлса, димердаги водород боғи узунлиги 0,16 нм га тенг.

Маълум бўлишича, чумоли кислотасининг димерланиш ис- сиқлиги 59,22 кЖ/моль. Демак, битта водород боғининг ҳосил бўлиши учун зарур энергия 29,61 кЖ/моль ни ташкил этади.

Модда молекулаларида водород боғларининг пайдо бўлиши модданинг физикавий ҳамда физ-кимёвий хоссаларини кучли да- ража ўзгартириб юборади.

Молекулалараро юзага келадиган водород боғлари молекула- ларнинг ассоциациялар ҳосил қилиш хоссасини белгилаб, ассо- циацияланган модда одатдагисидан катта буғланиш, суюқланиш

ҳамда қайнаш ҳароратига эга бўлиши билан ажралиб туради. Масалан, ассоциацияланган сув (муз) 273 К ҳароратда суюқланади, 373 К да қайнайди; моляр буғланиш иссиқлиги $40,8 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ни ташкил этади. Ассоциацияланиш хоссасига эга бўлмаган метанда бу кўрсаткичлар қуйидаги катталиклар билан характерланади. Метаннинг суюқланиш ҳарорати 89 К, қайнаш ҳарорати 112 К, моляр буғланиш иссиқлиги $9,3 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ (3.1-1-жадвал).

Водород боғлари эвазига ассоциация ҳолатига ўтган модданинг диэлектр сингдирувчанлик коэффиценти ҳам катта бўлади. Масалан, диэлектр ўтказувчанлик (ϵ) сувда, 20°C да, 80 ни ташкил этса, ассоциацияланиш хоссасига эга бўлмаган диэтилэфирда бу катталик 4,3 ни ташкил этади.

Водород боғлари модданинг оптик ҳамда ЯМР спектрларида ёрқин намоён бўлади. Масалан, Н атомига эга гуруҳ — О-Н ёки Н-Н га хос тебранишлар частотаси, улар, водород боғлари ҳосил қилганда камайиб кетади. Масалан, чумоли кислота (Н-СО-ОН) мономеридаги ОН гуруҳининг тебраниш частотаси 3682 см^{-1} ни ташкил этса, унинг водород боғлари воситасида стабилланган димерида бу частота 3080 см^{-1} га тенг бўлиб қолади.

3.1-1-жадвал

Изоэлектрон моддаларнинг баъзи-бир физикавий хоссалари

Моддалар	$T_{\text{суюқ}}, \text{ К}$	$T_{\text{қайн}}, \text{ К}$	Буғланиш моляр иссиқ, кЖ/моль	Моляр ҳажм, $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$
Плавик кислота HF	181	292	30,2	20,2
Сув H_2O	273	373	40,8	18,0
Аммиак NH_3	195	240	23,4	20,8
Метан CH_4	89	112	9,3	31,0

Водород боғлари ҳосил бўлиши муносабати билан модданинг, тўғрироғи ундаги О-Н гуруҳининг инфрақизил соҳадаги ютиш йўлаги кучли даражада кенгайиб, интенсивлиги ошади ва ҳ.к.

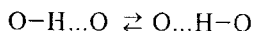
Водород боғи мураккаб табиатга эга бўлиб, боғ энергиясининг ($U_{\text{вод}}$) шаклланишига электростатик, дисперсион ҳамда квант механикавий (электрон ва протоннинг делокалланиши билан белгиланадиган) таъсирлашишлар ўз улушини қўшади:

$$U_{\text{вод}} = U_{\text{эл.ст}} + U_{\text{дисп.}} + U_{\text{делок.}} + U_{\text{кв.}} \quad (3.1-11)$$

Масалан, O—H... O тур водород боғининг энергияси тенг:

$$U_{\text{вод}} = |-25,2 - 12,6 - 33,6 + 35,28| = |-36,12| \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Одатда, водород боғлари энергияси 12,6–33,6 кЖ · моль⁻¹ катталиклари доирасидан ўрин олади. Водород боғи протон воситасида манфий зарядли икки атом ўртасида ҳосил бўлиб, боғ ҳосил қилувчи протон тўғри чизиқ йўналишида ҳаракатланиб туради.



Бунда у, албатта, ҳаракат траекториясининг турли нуқталарида, молекуладаги ядролар ҳамда тақсимланган электронлар ҳосил қиладиган, ҳар хил йўналган, электр майдон кучланганлиги таъсирида бўлади.

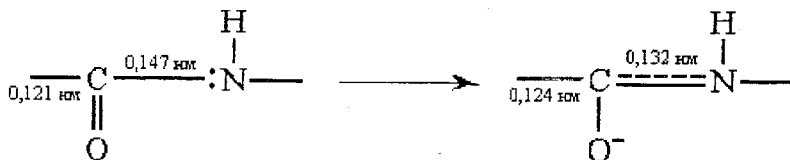
Водород боғлари полипептид занжирида иккиламчи структурининг шаклланиши ҳамда занжирнинг стабилланишида ҳал қилувчи аҳамиятга эга.

6. Пептид боғи ва унинг табиати

Маълумки, полипептид занжири асосида муайян бир аминокислотага мансуб карбоксил (-COOH) гуруҳи билан иккинчи бир аминокислотага мансуб амин (-NH₂) гуруҳининг бирикиши натижасида ҳосил бўлган *пептид боғи* (-CO-NH-) ётади.

Полипептидлар — оксилларнинг структура асосини ташкил этиб, улар оксил молекуласининг структуравий-молекуляр ноёблигини ўзида мужассамлаштирган.

Пептид боғининг энг муҳим ўзига хослиги, унинг *қисман қўш боғ* характериға эгалигидир. Рентген структура анализи маълумотларига кўра, пептид боғи узунлиги, оддий σ — боғ узунлигидан анча калта, одатдаги қўш боғларға нисбатан эса бир қадар узун. Бунинг сабаби, азот атомидаги тақсимланмаган бир жуфт электрон азот ва углерод атомлари ўртасида умумлашиб, *якка* ва *қўш*



3.1-8-расм. Полипептид занжирининг бир бўлаги ва пептид боғи.

C₁^α, C₂^α — тегишли аминокислоталарға мансуб α — углерод атомларидир.

боғлар аралашмасини ҳосил қилади. Натижада, карбонил гуруҳидаги π электрон сүрилиб, кислород атомига ўтади ва шу мүнчо-

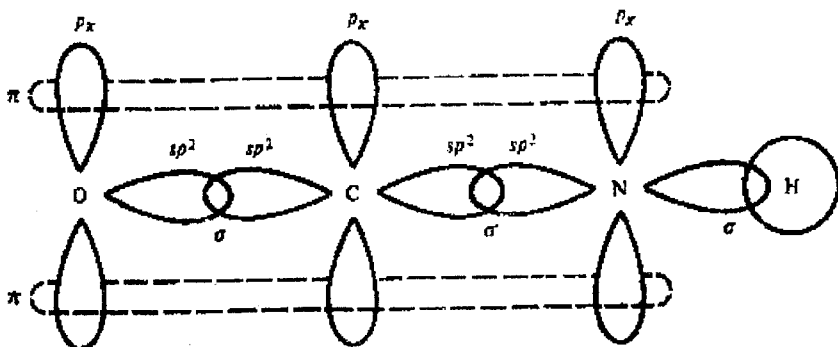
сабат билан C=O даги қўш боғ, қисман, якка боғга айланади; кислород эса манфий зарядли бўлиб қолади, яъни



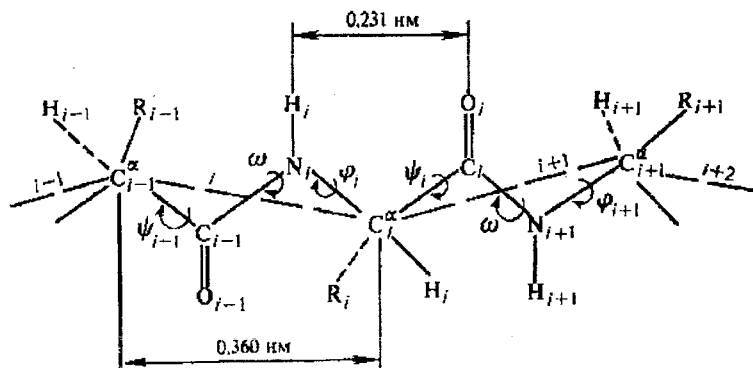
Шундай қилиб, электроннинг N, C, O атомлариаро N→C→O йўналишида сурилиши туфайли электрон зичлигининг силжиши билан борадиган делокализацияланиш юз беради.

Қўш боғлар ҳосил бўлишида N, C, O атомлари бирдек иштирок этиб, s ва p орбиталларнинг гибридланиши натижасида, sp гибрид орбиталлар ҳосил бўлади. Атомлар ўртасидаги соф якка σ боғлар энди гибрид боғларга, яъни O билан C – ўртасидаги якка боғ sp² га, C билан N ўртасидаги боғ эса гибрид боғ sp² га айланиб, гибрид σ боғлар шаклланади. Бунда C ва O атомларининг p_x орбиталлари σ боғ текислигига тик ҳолатда жойлашиб, устланади ва π электронларнинг делокаллашган системасини ҳосил қилади (3.1-9-расм).

Изомерия назариясига биноан, полипептид занжирининг фазовий тузилиши қўшни атомларнинг s боғлар атрофида айлана олиш имкони билан белгиланади. Пептид боғи қўш боғ (-C=N-) хоссасига эга бўлганлиги учун қўш боғ атрофида бурилиш қийинлашган. Шу туфайли ҳам бурилиш фақат пептид боғининг икки ён томонидаги якка боғлар, яъни -C^α-C-(ψ бурчак) ва -(N-C^α-φ бурчак) боғларда амалга ошади (3.1-10-расм).



3.1-9-расм. Пептид боғининг электроний конфигурацияси.



3.1-10-расм. Полипептид занжирининг фазовий конфигурацияси.

Пептид боғи энергияси тахминан $U_0 = 84 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ни ташкил этади. Мазкур боғнинг икки ёнидаги s боғлар атрофида ϕ ва ψ — бурчакка бурилишнинг энергия барьерлари (U), уларга мувофиқ, $U = 0,84$ ва $2,52 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ катталиклари билан характерланади. Занжирнинг бурилиш пайтида пептид боғ текислиги қаттиқ структура сифатида намоён бўлиб, бурилиш текисликдаги атомларнинг жойлашиш ҳолатини ўзгартмасдан, фақат C^α — атомларига нисбатан амалга ошади. Бурчаклардан бирининг ўзгариши иккинчисининг шу даражадаги ўзгариши билан кечади. Аммо ҳар бир бурчак жуфтнинг ўзгариши қўшни бурчак жуфтларининг ўзгаришига боғлиқ бўлмаган ҳолда амалга ошади.

Шундай қилиб, полипептид занжири ички бурилиш бурчакларининг «изолирланган» жуфтларидан ташкил топган занжир бўлиб, ҳар бир бурчак жуфтини мустақил деб қараш мумкин. Чунки ϕ , ψ ва ϕ_{i+1} , ψ_{i+1} ёки ϕ_i , ψ_i ва ϕ_{i-1} , ψ_{i-1} жуфтлари ўзгарганда i пептид бирлиги билан $i+2$ ёки $i-2$ пептид бирлигига мансуб атомларнинг стерик устланиши рўй бермайди.

Полипептид занжири фрагментининг конформацион энергияси

Полипептид занжирининг конформацион энергиясини ҳисоблаб топиш мушкул масала. Чунки, бунинг учун занжирдаги барча атом ва атомлар гуруҳларининг ўзаро таъсирлашишларини инобатга олишга тўғри келади. Масалани соддалаштириш мақсадида, одатда, занжирнинг алоҳида олинган кичик бир қисмига оид конформацион энергияни ҳисоблаб топиш билан чекланилади.

Эслатиб ўтиш лозимки, C^α атомига бириккан аминокислота

қолдигининг якка боғ атрофидаги ички бурилишини тормозлаш потенциали (U^0) ўта кичик бўлиб, $k_B T$ дан унча фарқланмайди. Демак, ϕ ва ψ катталиклари ўзгарганда юзага келадиган ҳар бир дискрет ҳолат минимуми унча катта бўлмаган энергия тўсиғи билан ажралган бўлиб, у конформацион энергияга қўшиладиган бошқа улушлар билан тўла компенсацияланади.

Полипептид занжири фрагментининг конформацион энергияси Ван-дер-ваальс таъсирлашиш потенциалларидан ташкил топади, яъни

$$U(\phi, \psi) = \sum_{kj} U_{kj}(\phi, \psi) + \{U^0_\phi(1 - \cos 3\phi/2) + U^0_\psi(1 - \cos 3\psi/2) + U_{\text{эст}}\}; \quad (1.1-2)$$

бу ерда $U_{kj}(\phi, \psi)$ — атомлараро масофа r бўлганда, ϕ ва ψ бурчакларга боғлиқ Букенгем потенциали.

7. Оқсил молекуласи иккиламчи ва учламчи структурасининг шаклланиши

Оқсил молекуласи иккиламчи структурасининг шаклланишида асосий роль водород боғларига тааллуқли бўлиб, бу ҳақдаги принциплар Л. Полинг ва Р. Кори томонидан ишлаб чиқилган. Улар куйидагилардир.

1. Барча пептид боғларининг узунлиги ва уларнинг валент бурчаклари бир хилдир.

2. Полипептид занжири водород боғлари билан тўла тўйинган бўлиши лозим.

3. Полипептид занжиридаги барча звеноларнинг конформацион ҳолати ўзаро эквивалентдир.

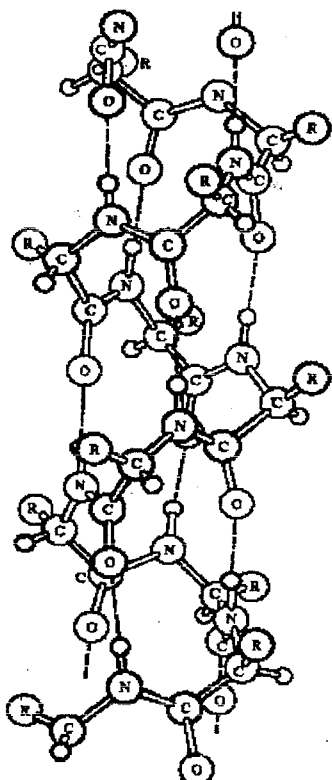
Мазкур принциплар асосида шакллантирилган конформациялар уч хил бўлиб, улардан биринчиси α спираль.

α спираль куйидаги параметрлар билан характерланади. α -спираль занжир ўқига 100° бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Спиралдаги битта ўрамнинг узунлиги $l = 0,54$ нм; бир ўрамдаги аминокислота қолдиқларининг сони, 3,6 ва ҳар бир қолдиқнинг занжир ўқига ҳосил қиладиган проекцияси 0,15 нм (3.1-12-расм.)

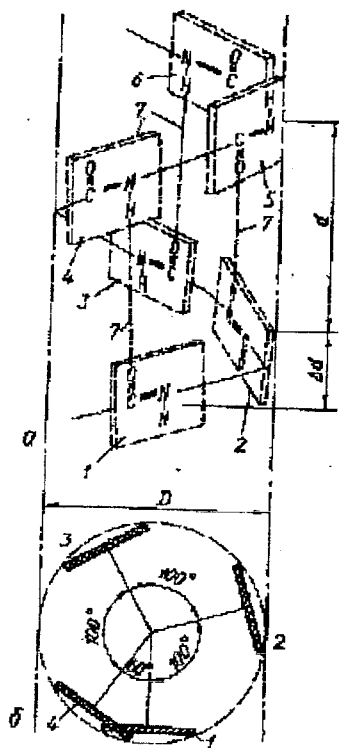
Спиралнинг ҳар бир ўрами спираль ўқи бўйлаб, ички водород боғлари воситасида ўзаро боғланади.

Берилган звенодаги карбонил гуруҳи билан навбатдаги (тўртинчи) звенодаги N-H аро водород боғи ҳосил бўлади. Бу хил боғлар занжирдаги барча аминокислота қолдиқлариаро (ички водород боғлари) ҳамда ёнма-ён жойлашган полипептид занжиридаги бошқа аминокислота қолдиқлариаро (ташқи водород боғлари)

ҳосил бўлади. Пролин бу қоидадан мустасно, чунки унда N-H гуруҳи йўқ (3-1.13-расм).



3.1-11-расм. Оқсил молекуласининг α -спирали схемаси. Узуқли чизиқлар ички водород боғлари.

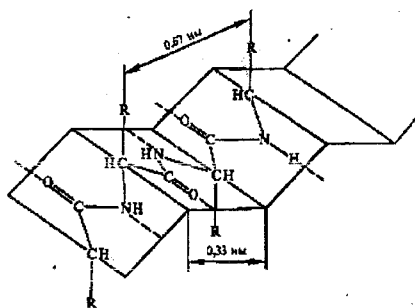


3.1-12-расм. а - α спиралнинг бўйлама схемаси; 1, 2, 3, 4, 5, 6 - пептид гуруҳлари; 7 - водород боғлари; d - спираль қадами; Δd - пептид гуруҳлариаро масофа. б - α спиралнинг кўндаланг кесими; D - спираль диаметри.

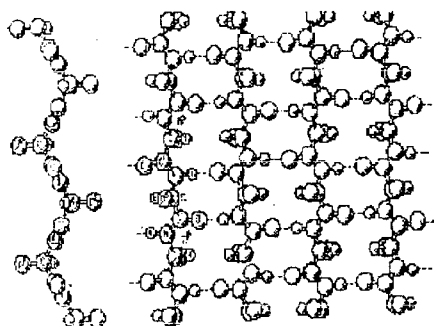
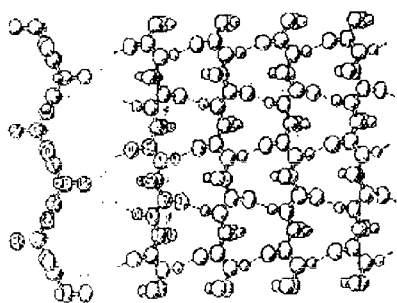
Иккиламчи структуранинг иккинчи бир тури, бу - β структура бўлиб, у, кўндаланг водород боғлари орқали боғланган параллель занжирлардан ташкил топган, тахлама шаклидаги структурадан иборатдир.

Оқсил иккиламчи структурасининг шаклланишида α спираль

ва β структуралар, водород боғлари ҳосил қилишда ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлгани ҳолда, ён ва асосий занжир соҳаларининг эритувчи молекулалари билан амалга ошадиган таъсирлашишида ҳам муҳим аҳамиятга эга (3.1-13, 3.1-14-расм).



3.1-13-расм. β структура кўришидаги иккиламчи структура схемаси.



3.1-14-расм. β формалар схемаси: чапда якка, ўнгга параллель ва анти-параллель формалар.

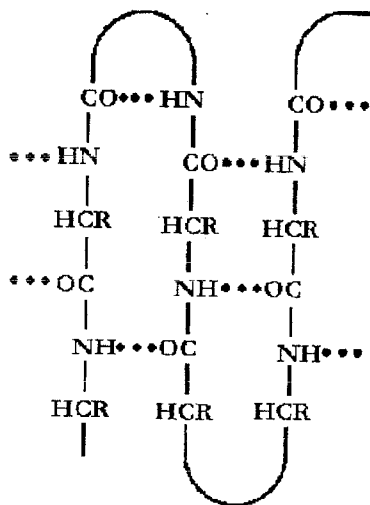
Спираль ўнг ёки сўлга буралган бўлиб, ўнгга буралган спиральнинг ϕ бурчаги 132° , ψ бурчаги эса 123° ; сўлга буралган спиральда эса, бу бурчаклар $\phi - 228^\circ$, $\psi - 237^\circ$ га тенг. Бурчак катталиги занжирнинг текис конформациясидан бошлаб ҳисобланади.

β структура ҳам водород боғлари билан тўйинган бўлиб, ўзаро параллель ёки антипараллель жойлашган занжирлар кўндаланг водород боғлари воситасида боғланиб, тахланмали структура ҳосил қилади. Параллель формаларда $\phi = 61^\circ$ ва $\psi = 239^\circ$ антипараллель формаларда эса $\phi = 380^\circ$ ва $\psi = 325^\circ$ дир.

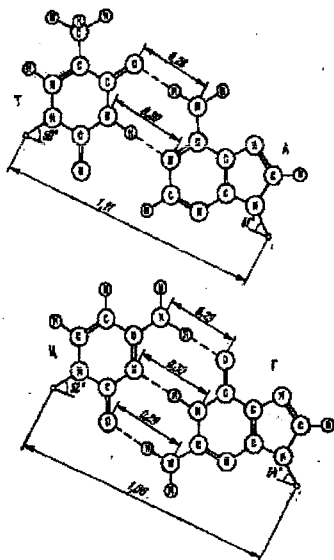
Алоҳида олинган бир занжирнинг ўзида ҳам β структуранинг юзага келиш имкони мавжуд бўлиб, занжирнинг мунтазам ра-

вишда эгилиши натижасида, тегишли атомлар ўртасида водород боғлари ҳосил бўлиб, бундай структура *кросс-в-форма* номи билан юритилади (3. 1-15-расм).

Водород боғлари ДНК қўшалоқ занжиридаги комплементар азот асослари (А-Т ва Г-Ц) ўртасида ҳосил бўлиб, ДНКнинг



3. 1-15-расм. Кросс β-форма схемаси.



3.1-16-расм. А-Т ва Г-Ц жуфтлариаро ҳосил бўлган водород боғлари.

иккиламчи структурасини шаклантиради ва унинг барқарорлигини таъминлайди (3.1-16-расм).

Водород боғининг бор-йўқлиги, спектрал тадқиқот методлари ёрдамида аниқланади.

Шундай қилиб, водород боғлари воситасида шаклланидиган конформациялар *иккиламчи структура* номи билан юритилади.

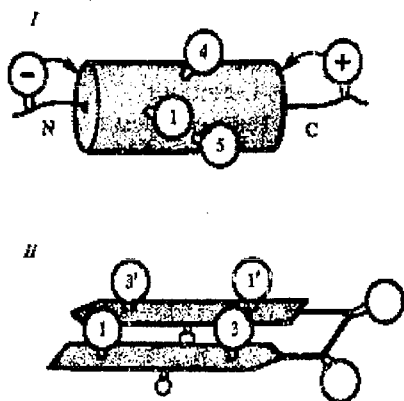
8. Учламчи структура ва оқсил молекуласининг фазовий ташкилланиши

Полипептид занжири иккиламчи структура элементлари ва тартибланмаган соҳаларининг фазовий жойлашиши — *учламчи структура* деб аталади.

Учламчи структуранинг шаклланишида кўп сонли кучсиз таъсирлашишлар иштирок этиб, улар полипептид занжирининг ўрал-

ган ва тахланган ҳолатдаги конформациясининг термодинамик барқарорлигини таъминлайди.

Оқсил молекуласининг умумий топографияси, унинг сирт юзасида жойлашган сув молекулалари билан таъсирлашиб, водород боғлари ҳосил қилувчи кутбלי гуруҳлар ҳамда глобуланнинг ички қисмида жойлашиб, унинг ядросини ҳосил қилувчи гидрофоб гуруҳлар томонидан белгиланади. Асосий сегментларнинг сирт юзасида жойлашган гуруҳлари эса бутун бир гидрофоб соҳаларни шакллантиради. Шунга боғлиқ ҳолда ҳар бир структуравий сегмент узунлиги гидрофоб соҳалар миқёси билан белгиланади. Навбатдаги расмда, α ва β элементларда, гидрофоб аминокислота қолдиқларининг тақсимланиши ҳамда α ва β структураларни ўзаро боғловчи, эгилишлар ва сиртмоқлар ҳосил қилувчи кутбли калта ёки зарядли гуруҳларнинг тақсимланиш схемаси келтирилган. Спиралнинг ўрта қисмидаги ички шохланишларда кўпроқ гидрофоб қолдиқлар, масалан, лейцин ва ҳ.к, ён занжирларда эса зарядга эга гидрофил қолдиқлар жойлашган. (3.1-17-расм.)



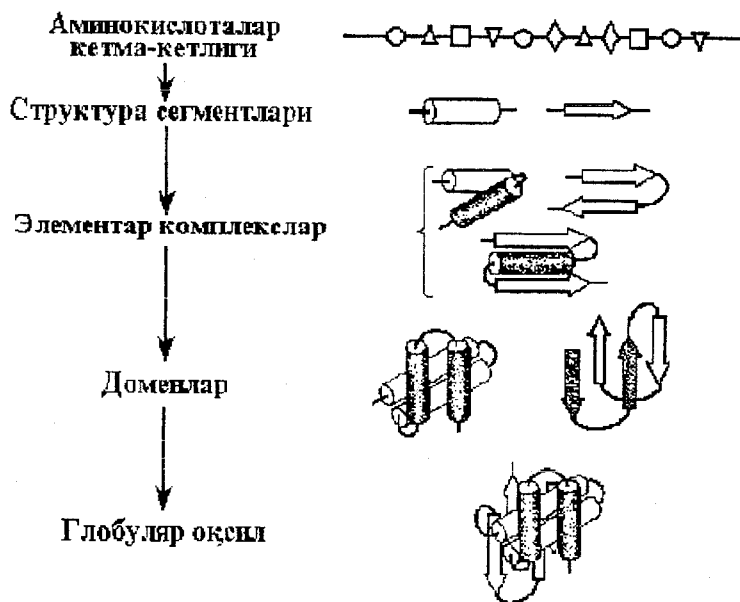
3.1-17-расм. α спираль (I) ва β тўғноғичларда (II) аминокислота қолдиқларининг тилик тақсимланиши (О.Б. Птицин): рақамли доиралар гидрофоб гуруҳларни, рақамлар эса уларнинг занжирда бир-бирига нисбаган жойлашишини ифодалайди. Мусбат ва манфий белги билан белгиланган доиралар — зарядли гуруҳларни ифодалайди. Спираль учларидаги стрелкалар эса ён кутбли гуруҳлар: N учдаги очик NH гуруҳи билан, C учдаги CO гуруҳлар ўртасида ҳосил бўлиши мумкин бўлган водород боғларини билдиради.

Денатурация ва ренатурация йўли билан ўтказилган тадқиқотлар натижасига кўра, оқсил молекуласининг бузилиши ва унинг қайтадан тикланиши етарли даражада тез кечади. Масалан, стафиллаккоклар нуклеазаси 1 секундда, метмиоглобин эса 10 секундда тикланиб улгуради.

Полипептид занжирининг ўралиш (тартибланиш) жараёнини изоҳлаш мақсадиди «Нуклеацион модель» номи билан юритилган моделдан фойдаланилади. Мазкур моделга биноан, занжирнинг тартибланиши қуйидагича кечади. Дастлаб тезлик билан *структура сегментлари* шаклланади; жараён мустақил равишда

амалга ошади. Иккинчи босқичда сегментлар ўзаро яқинлашиб, яхлит уч ўлчамли структурани шакллантиради.

Оқсил молекуласининг структуравий элементлардан шаклланиш иерархияси навбатдаги 3.1-18-расмда тасвирланган. Афтидан, оқсилнинг структуравий иерархияси, ўзида, оқсил молекуласи шаклланиш жараёнининг кетма-кет босқичлари ҳамда блоккли механизмни акс эттиради. Бошқача айтганда, иерархия, бирламчи кетма-кетлик асосида шаклланадиган, иккиламчи структура сегментларининг шаклланишини олдиндан тахмин қилиш, яъни полипептид занжирида оқсил глобуласининг шаклланишига доир босқичлар сир-асрорини ошкор этиш имконини беради.



3.1-18-расм. Оқсилнинг структуравий иерархияси ва шаклланиш кетма-кетлиги (Птицин, Финкельштейн, 1979).

Молекуляр массаси 20000 дан юқори оқсилларнинг электрон зичлик карталари таҳлил қилинганда маълум бўлдики, бундай оқсиллар ўзаро кучсиз боғланган бир нечта глобуляр соҳаларни ўз ичига олади. Соҳалар *доменлар* номи билан юритилади. Уларни оқсилдан фаоллигини сақлаган ҳолда ажратиш олиш мумкин. Демак, домен — оқсил молекуласининг мустақил равишда йиғиладиган ёки тарқаладиган қисми бўлиб, уни нисбатан мухтор *структура элементи*, деб ҳисоблаш мумкин.

П. Л. Привалов сканирловчи микрокалориметр ёрдамида, мураккаб оқсилларда, иссиқлик денатурацияси пайтида, сақраш йўли билан структуравий ўзгаришларга учрайдиган, алоҳида *кооператив блоклар* мавжудлигини намоён этди. Маълум бўлишича, кўп ҳолларда бундай *кооператив блоклар* протеолитик ферментлар ёрдамида ажратиб олинадиган оқсил фрагментларига мос келади. Протеолитик фрагментлар, кооператив блокларга хос хоссалари, масалан суюқланиш ҳарорати, ўтиш энтальпияси жиҳатидан ўхшайди; ҳатто натив оқсилга хос функционал хarakterистикаларини ҳам сақлайди. Доменлар, ўзаро чекланган сондаги пептид боғлари воситасида боғланиб, протеолитик ферментлар таъсирида осонликта бир-биридан ажралади.

Ҳозирги кунга келиб, бир қатор мураккаб оқсиллар, жумладан иммуноглобулин, миозин, фибриноген каби оқсилларнинг домений структураси аниқланган.

Рекомбинант ДНК ларни текшириш натижасида қайд этилганки, эукариот ҳужайралар генлари узлуксиз эмас, балки узлукли бўлиб, улар аминокислоталар кетма-кетлигининг айрим соҳаларини кодловчи дискрет қисмлар — *экзонлар* ҳамда кодлаш хоссасига эга бўлмаган қисмлар — *интронлар*дан ташкил топади. Муҳими шундаки, оқсил полипептид занжиридаги доменлар чегараси гендаги экзонлар чегарасига тўла мос келади. Демак, экзонлар, бу—оқсил доменларининг геном эквивалентларидир.

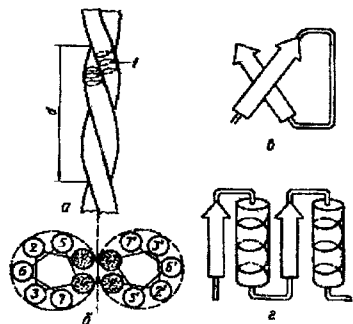
Юксак иккиламчи структура

Юксак иккиламчи структурага тропомиозин, енгил меро-миозин ёки парамиозиндаги кўш α спираль ёки фибриногендаги бир-бирига ўралган учта α спираллар — суперспиралларни мисол қилиш мумкин. Енгил меромиозиндаги суперспираль қадами 18,6 нм. Суперспираллар α структураларо юзага келадиган гидрофоб таъсирлашишлар эвазига шаклланади. Суперспираль структурасида такрорланиб келувчи структура бирлиги — гептапептид бўлиб, у бир нечта гидрофоб қолдиқларга эга.

Тропомиозин суперспиралида α спираль шаклидаги икки цилиндр бир-бирига шундай ўралганки, уларнинг гидрофоб соҳалари ўзаро мос тушади (3.1-19-расм). Гидрофоб соҳалар эса сувдан қочиб, цилиндрнинг ичкарасидан жой олади ва шу орқали суперспираль структурасининг барқарорлиги таъминланади.

Оқсилларда учрайдиган иккиламчи структуранинг яна бир хили бу — β тахламали варақалар комбинацияси ёки β тахламали варақаларнинг α спираллар билан ҳосил қилган комбинацияларидир.

Булардан ташқари, $\beta\beta$ ва параллель $\beta\alpha\beta$ шаклидаги боғланишлар, юксак иккиламчи структура ҳам учрайди.



3.1-19-рasm. Юксак иккиламчи структура схемалари. а-суперспираль; d-суперспираль қадами; 1 — α спираль; б — суперспиралнинг қўндаланг кесими; 1, 2, 3, 4, 5, 6 ва 7 — гептапептид (1, 4 ва штрихланган 1, 4 — гидрофоб аминокислота қолдиқлари); в — ўзаро уланган параллель $\beta\alpha\beta$ варақалар; г — навбатлашиб уланган β варақа ҳамда α спираль ($\beta\alpha\beta$).

9. Фибрилляр оқсиллар

Фибрилляр оқсиллар *структура* ва *қисқариш* оқсиллари деб, икки гуруҳга бўлинади. Фибрилляр оқсиллар сингир, пайкемирчак, суяк ва боғич, коллаген тўқималар таркибига кириб, асосан, таянч вазифасини бажаришда иштирок этса, уларнинг бошқа бир хили кератин — тери, соч, мугуз таркибига кириб, ҳимоя вазифасини бажаради. Иккинчи гуруҳ фибрилляр оқсилларга миозин ва актин мисол бўлиб, улар қисқарувчи системаларда ишчи аппарат вазифасини бажаради.

Фибрилляр оқсиллар молекуляр устки структуралар ҳосил қилиб, суяқ кристалл ҳосил қила олиш хоссаси билан глобуляр оқсиллардан фарқланади.

Агар бириктирувчи тўқима нейтраль тузларнинг сувли эритмасига солиб экстракцияланса (бунда туз эритмасининг ион кучи физиологик меъёр доирасида бўлиши лозим), ундаги коллагеннинг бир қисми эрийди. Эримай қолган қисми — проколлаген, рН-3,8 да, лимон ёки сирка кислотада эрийди.

Бириктирувчи тўқима оралиқ моддаси — коллаген ипчалари — проколлагеннинг агрегацияланиши натижасида ҳосил бўлади. Остеогенез пайтида, бу толалар кристалланиш маркази ролини ўйнайди.

Коллаген толалар сувда эримайди, аммо у, узоқ вақт давомида сувда иситилганда, ундаги ён занжирлар узилиб, сувда эрийдиган желатинга айланади.

Коллагеннинг аминокислота таркиби ҳам ўзига хос. Унинг таркибидаги аминокислоталарнинг 33% ини глицин, 12% ини про-

лин, 10% ини оксипролин қолдиқлари ташкил этади. Тирозин, гистидин, метионин, валин, фениланин сингари аминокислоталардан ҳар бирининг улуши 1% дан ошмайди. Коллаген занжирдаги аминокислота қолдиқлари кетма-кетлиги Гл-Х-Х тарзида намоён бўлади (бу ерда Х-хоҳланган аминокислота қолдиғини ифодалайди). Одатда, Гл-Про-Опро-:Гл-Про-Ала ва Гл-Ала-Опро тарзидаги кетма-кетликлар тез-тез учраб туради.

Эритмада коллаген молекуласи тропоколлаген молекуяр масса-си, тахминан 360000 га тенг учта занжирдан ташкил топган бўлиб, уларнинг ҳар бири 1000 та аминокислота қолдиқларини ўз ичига олган. Бундай молекуланинг узунлиги 290 нм, диаметри 1,5 нм.

Тропоколлаген эритмада ҳароратга боғлиқ денатурацияланиш намоён этади. Денатурацияланиш ҳарорати умуртқали ҳайвон турига боғлиқ ҳолда, 20-40 °С доирасида ўзгариши мумкин. Денатурация энтальпияси 3151-6300 Ж·моль⁻¹, энтропияси эса 10,9-21,0 Ж·моль⁻¹·К⁻¹. Коллаген сувсизлантирилганда структураси бузилади; сув қўшилганда эса структураси қайта тикланади.

Кератин. Соч ва жун таркибига кирувчи оқсил бўлиб, сувда эримаслиги ва мустаҳкамлиги билан ажралиб туради. Бу хил ўзига хосликлар унинг таркибида полипептид занжирларини бир-бирига боғловчи, кўп сонли кўндаланг дисульфид боғларининг мавжудлиги билан изоҳланади. Одам сочи ва жун таркибида 11-12% цистин, яъни 3 % атрофида олтингугурт бор.

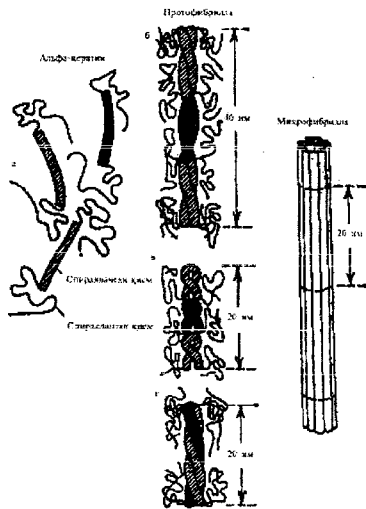
Кератин толасининг узунлиги, кўпроқ ундаги сув миқдорига боғлиқ. Тола эластик ва чўзилувчан. Астбюри маълумотларига кўра, кератиннинг чўзилмаган толасига 0,5 нм даврийликка эга α кератин характерли бўлиб, чўзилганда, у, даврийлиги 0,33 нм га тенг β кератинга айланади. Унинг тахминига кўра, α кератинда мунтазам эгилган жойлар мавжуд бўлиб, молекула чўзилганда, бу жойлар тўғриланади. Кейинги тадқиқотлардан маълум бўлишича, α кератин, асосан, α спираль тузилишига, β кератин эса, β структура тузилишига эга.

Кератин — мураккаб оқсил. Оксидланиш ёки қайтарилиш натижасида дисульфид боғлар узилиб, сувда эриш хоссасига эга масса ҳосил бўлади. Ундан эса, олтингугуртга бой ва олтингугурти кам — икки фракция ажралиб олиш мумкин. Фракциялардан биринчиси фибрилляр, иккинчиси эса глобуляр молекулалардан ташкил топган. Афтидан, глобуляр молекулалар фибрилляр ипчаларни бир-бирига боғлайди. Толанинг структура бирлиги бу кам миқдордаги олтингугуртга эга оқсилдан ташкил топган, диаметри тахминан 7,5 нм, цилиндр шаклидаги *микрофибриллярдир*. Унинг мунтазам таҳланган соҳалари жуфтли ўралган α спираллардан

иборат. Оқсил параллель ёки кетма-кет жойлашган икки асосий таркибдан ташкил топган бўлиб, улараро нисбат 2:1 (3.1-20-расм).

Коллаген микрофибриллеси жами 11 қўш ёки учлик протофибриллалардан ташкил топган. Уларнинг иккитаси микрофибрилланинг ўртасида, қолган 9 таси унинг атрофида жойлашган.

Бундай 9:2 нисбат бошқа бир қатор биологик қурилмалар, масалан хивчинларга ҳам характерли ҳол ҳисобланади. (3.1-20-расм, д).



3.1-20-расм. α кератин молекуляр тузилишини тасвирловчи гипотетик схема.

а – икки асосий таркибий қисм молекулалари (улар қорайтирилган ва штрихланган; штрихлангани – олтингуурти кам оқсил); б, в, г – протофибриллалар; д – микрофибрилла.

Синон саволлари

1. Молекуляр биофизиканинг мақсади ва объектлари.
2. Хираллик ва биополимерлар.
3. Ички бурилиш ва полимер занжири.
4. Чигал-глобула ўтиш.
5. Ван-дер-ваальс таъсирлашишлари.
6. Электростатик таъсирлашишлар.
7. Сув структураси, сувнинг ноёб хоссалари.
8. Суяқ сувнинг тузилиши ва гидрофоб таъсирлашиш.
9. Водород боғи, табиати.
10. Пептид боғи, табиати.
11. Оқсил молекуласининг иккиламчи структураси.
13. Оқсил молекуласининг учламчи структураси ва шаклланиши.

2-§. БИОПОЛИМЕРЛАРДА ЭЛЕКТРОНЛИ ЎТИШЛАР

1. Молекуляр орбиталлар

Ҳар қандай молекулада электронларнинг энергия сатҳлари мавжуд бўлиб, шулардан икки сатҳ молекула физикавий (оптик) ҳамда кимёвий хоссаларининг намоён бўлишида муҳим роль ўйнайди. Улар *тўлдирилган юксак молекуляр орбитал* (ТЮМО) ва *тўлдирилмаган қуйи эркин молекуляр орбиталар* (ҚЭМО) дир. (3.2-1-расм)

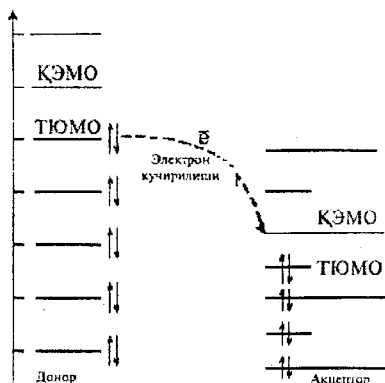
ТЮМО – молекуланинг электрон бериш (донорлик) қобилиятини белгилаб, унинг энергияси молекуланинг ионланиш потенциали, яъни молекула ионга айлантириш учун сарфланадиган энергия миқдорига тенг. Демак, ТЮМО қанчалик катта бўлса, молекуланинг ионланиш потенциали шунчалик кичик бўлади ва молекула шунчалик яхши донор бўлиб ишлай олади.

ҚЭМО – молекуланинг электрон қабул қилиш (акцепторлик) хоссасини белгилаб, у қанчалик кичик бўлса, электрон унга шунча осонлик билан бирикади. Акцепторлик электронга бўлган яқинлик билан характерланиб, миқдори жиҳатдан электронни чексизликдан ҚЭМО га киритиш пайтида ажралиб чиқадиган энергия миқдори билан ўлчанади.

Молекулалараро юз берадиган кимёвий реакциялар, масалан оксидланиш-қайтарилиш реакциялари фақат донор ТЮМО, акцепторнинг ҚЭМО дан катта бўлганидагина амалга ошади.

Молекуланинг электрон йўқотиши ёки электрон қабул қилиши, ўз навбатида, молекула конформациясининг ўзгаришига олиб келади. Бошқача айтганда, молекулалараро электрон ўтиш содир бўлганда, ТЮМО ва ҚЭМО ларни ўз ичига олган, энергия сатҳларининг ўзгариши, демак, молекулаларнинг қайта қурилиши юз беради.

Электромагнит тўлқинларнинг электронлар билан таъсирлашиши ҳақида сўз борганда, электронни атом ёки молекула-



3.2-1-расм. Икки хил молекулага мансуб электроний энергетик сатҳлар ва улараро электронларнинг кўчиш схемаси. Стрелкалар электронларнинг спинларини ифодалайди.

нинг муайян бир жойидан ўрин олган кичик *заррача*, деб фараз қилиш қулай. Электрон энергияси ҳақида сўз борганда эса, уни ядро атрофида маълум бир муқим орбитал бўйлаб ҳаракатланувчи *заррача*, деб фараз қилиш ақлга мувофиқ. Аммо атомлар бири-киб, молекула ҳосил қилганда, яъни электронларнинг молекула шаклланишидаги роли ҳақида гап кетганда, уларни молекула таркибига кирган қўшни атомлар атрофидаги фазодан ўрин олган *манфий зарядли* булут тарзида тасаввур этиш мақсадга мувофиқ. Бу хил тасаввурлар, электронлар молекуляр орбиталларда локаллашган, деб таъкидловчи эҳтимоллик элементига йўл қўювчи квант механикаси томонидан киритилган бўлиб, у моддаларнинг ёруғлик ютишини адекват тасвирлаш учун қўл келади. Электронлар фазонинг турли нуқталарида жойлашиш эҳтимолига эга, деб ҳисобловчи мазкур тасаввур, ўз моҳиятига кўра, атом орбиталлари ҳақидаги концепциянинг тараққий эттирилишидан бошқа нарса эмас.

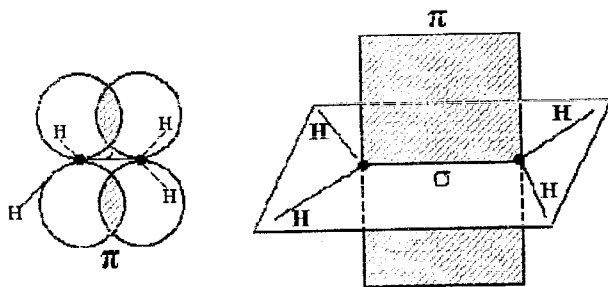
Атом тузилиши ҳақидаги назарияга биноан, атомда s , p , d ..., орбиталлар мавжуд бўлиб, S орбиталда жойлашган электрон S *электрон* деб аталади. S электронларнинг орбитал ҳаракат миқдори нолга тенг бўлиб, уларнинг фазовий жойлашиш эҳтимоли, дахлдор ядрога нисбатан сферик симметрияни ташкил этади; P электронларнинг орбитал ҳаракат миқдори эса 1 га тенг. Қоидага кўра, молекула камида икки атомни ўз ичига олади ва баъзи электронлар ана шу атомлар оралиғида ҳаракат қилиши мумкин. Шундайлигига қарамай, бунда ҳам атомлардаги ҳар хил орбиталлар ҳамда уларнинг чизиқли комбинацияларидан фойдаланиб, электронларнинг фазовий жойлашишини тасвирлаш мумкин.

Молекуладаги электронларнинг баъзилари муайян бир атом атрофида ҳаракатланса, бошқалари делокалланган (жойсиз қолган), яъни ядролараро «силаб ташланган» ҳолатда ҳаракатланади. Кейинги ҳолда, делокалланган электронлардан иборат молекуляр орбиталларни тасвирлаш учун ҳар хил атом орбиталларининг фазовий устланиши ҳамда электронларнинг қўшни ядролараро ҳаракатланиши ҳақидаги эҳтимолликларидан фойдаланилади. «Силаб ташланган» электронлар мусбат зарядли ядролараро ҳаракатланиб, атомларни ўзаро яқинлатиб, молекуланинг яхлитлигини таъминлайди, яъни молекуланинг таркибий қисмларга ажралиб кетишига йўл қўймайди. Демак, улар кимёвий боғнинг ҳосил бўлишида иштирок этади. Делокалланган электронлар молекуланинг ёруғлик ютиш қобилиятини ҳам белгилайди.

Энг минимал энергияга эга молекуляр орбитал, бу — ўз симмет-

рияси билан S орбитални эслатувчи σ (сигма) орбиталдир. Боғ ҳосил қилишда иштирок этмайдиган электронлар, масалан, кислород ёки азот атоми электронлари, p орбиталларда жойлашиб, улар молекулада ҳам атомидаги ўз характерини сақлайди. Бошқача айтганда, мазкур электронлар, молекуладаги бошқа электронлардан анча узоқлашган бўлиб, молекуланинг шаклланишида иштирок этмайди.

Молекуляр орбиталлардан энг муҳими π орбитал бўлиб, у атомдаги p орбиталга эквивалентдир. π орбитал электронлари икки ва ундан кўп атомларни ўзаро боғловчи σ боғ устидан ўрин олади (3.2-2-расм).



3.2-2-расм. Молекуляр σ ва π боғларнинг фазовий жойлашиши.

2. Ютилиш полосаси ва коэффиценти

Молекулада (атомда) электронларнинг тебранма даражачаларидан ташқари, яна кўпсонли айланма ва илгариланма даражачалари ҳам мавжуд. Айланма даражачалараро масофа, энергия катталиги бўйича 0,01 эВ, тўлқин катталиги бўйича, спектрнинг кўринувчи нур соҳасида тахминан 3 нм ни ташкил этади. Ютилиш спектрининг илгарилама ҳаракат энергияси эвазига кенгайиши яна ҳам кичик бўлиб, кўп ҳолларда у тахминан 0,001 эВ ни ташкил этади. Булардан ташқари, молекуладаги электронларнинг тақсимланишига, атофдаги молекулалар, масалан эритувчи молекулалар ҳам таъсир кўрсатиб, улар айтиб ўтилган энергетик даражачаларнинг ҳолатини ўзгартириб юбориши ҳам мумкин.

Бирон бир электроннинг ўтиш доирасида тебранма даражачалар ва бошқа хилдаги силжишлар, айниқса айланма ҳамла илгариланма

рилама ҳаракатлар туфайли келиб чиқадиган силжишлар молекуланинг ютилиш-ютиш полосасини (йўлагини) белгилайди.

Ютилиш йўлаги, бу — электроннинг асосий ҳолатдан қўзғалган ҳолатга ўтишида, ютилиши мумкин бўлган ёруғлик тўлқин узунлиги интервалидан иборатдир. Ёруғлик ютилиши нисбий эффективлигининг тўлқин узунлигига бўлган алоқасини акс эттирувчи график — *ютиш спектри* деб аталиб, у ўз ичига кўпсонли ютиш йўлаklarини олади. Кўпчилик пигмент молекулалари ютиш йўлаklarининг силлиқланиб кетиши, электроннинг асосий ҳолатдан қўзғалган ҳолатга ўтишида, ҳар хил энергияга эга кўпсонли квантларнинг ютилиши билан изоҳланади.

Маълум типга мансуб молекулар томонидан муайян бир тўлқин узунлигига эга ёруғликнинг ютилиши — *ютилиш ёки экстинкция коэффициенти* деб аталиб, ϵ орқали миқдорий баҳоланади. Мисол учун интенсивлиги I_0 га тенг параллель монохроматик нур тутамини кўриб чиқамиз, Нур эритмадан ўтганда, унинг бир қисми ютилади ва шу туфайли эритмадан ўтган нур кам интенсивликка (I) эга бўлади. Нур x масофанинг кичик бир қисми dx дан ўтганда, унинг интенсивлиги ютилиш ҳисобига, dI га камаяди. Ютилган нур миқдори I , тушувчи нур интенсивлиги I_0 ва ютувчи модда концентрациясига c га мутаносиб бўлгани учун, куйидаги ифода ҳосил қилинган;

$$-dI = \kappa I_0 c dx; \quad (3.2-1)$$

бу ерда κ — пропорционаллик коэффициенти; манфий ишора — ютилиш эвазига нур интенсивлигининг камайишини ифодалайди. Тенгламанинг икки томонини I га бўлиб, уни берилган концентрацияга эга эритма қалинлиги бўйича интеграллаб, ҳосил қиламиз:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = \kappa c l; \quad (3.2-2)$$

бу ерда I — нурнинг l га тенг масофани (эритма қалинлигини) ўтганидан кейинги интенсивлиги. Тенгламадаги натурал логарифмни ўнли логарифмга ($\ln X = 2,3 \lg X$), $\kappa/2,3$ ни ϵ га алмаштирсак, ҳосил бўлади:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon c l; \quad (3.2-3)$$

бу ерда D — эритманинг *ютиши ёки оптик зичлиги* деб аталади. Мазкур тенглама, Бугер-Ламберт-Бэр қонунининг математик ифодасидир. Бэр қонунига биноан, ютилиш муайян бир тўлқин узунлигида ёруғлик интенсивлигига боғлиқ бўлмайди, аммо у берилган тўлқин узунлигида ютувчи модда концентрациясига мутано-

сиб. Амалий ишларда оптик йўл узунлиги ўзгармас қилиб олинади. Ютувчи модда концентрацияси (c) одатда, моль. см⁻³ ёки л. моль⁻¹ да ифодаланади ва шунга биноан, ютиш коэффициенти ҳам см²/моль ёки л/(моль.см)ларда ифодаланади. Агарда ϵ -л. (моль.см)⁻¹ орқали ифодаланса, u —ютилишининг моляр коэффициенти ёки экстинкциянинг *моляр коэффициенти* номи билан юритилади.

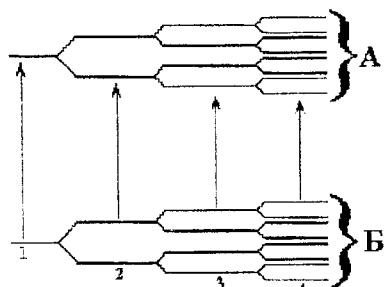
Молекуляр орбиталлар ҳақида сўз юритганимизда, айтиб ўтилгандек, модда томонидан ютилган нур π электронларни кўзга-тиб, уларнинг π^* орбиталларга ўтишига сабаб бўлади. Молекулада кўш боғлар ҳосил қилувчи электронлар, айнан ўша хил π — электронлардир. Молекула таркибидаги навбатлашиб келадиган ($-C=C-C=C-$) кўш боғлар сони молекуланинг нур ютиш эффективлигини белгилайди. Такрорланиб келувчи кўш боғлар сони қанчалик кўп бўлса, ютиш полосаси узун тўлқин соҳалари томон шунчалик кўп сурилиб, ютилиш интенсивлиги ҳам шунчалик ошаверади. Демак, кўш боғлар сонининг ошиши баробари, ютилиш коэффициенти (ϵ) катталиги ошиб боради. Чунки, бундай ҳолда, ёруғлик билан таъсирлашишга қодир π электронлар сони кўп бўлади, албатта.

Кўш боғлари такрорланиб келадиган системаларда π орбиталлар ҳар хил энергияга эга бўлиб, уларнинг ўртача энергияси, кўш боғлари такрорланадиган системага дахлдор бўлмаган, изолирланган кўш боғнинг π орбитали энергиясидан унча кўп фарқланмайди.

Такрорланувчи кўш боғли системада кўш боғлар сони қанчалик кўп бўлса, системада π орбиталлар ҳам шунчалик кўп бўлиб, π орбиталлар энергияларнинг энг катта ва энг кичик даражалари оралиғидаги энергия диапазонлари ҳам шунчалик кўп бўлади. Модомики, такрорланувчи кўш боғлар системаси π орбиталларининг ўртача энергияси кўш боғлар сонига айтарли даражада боғлиқ бўлмас экан, максимал энергияга эга π орбиталлар энергияси кетма-кет келадиган кўш боғлар сонининг кўпайиши билан орта боради. Демак, молекула кўзгалганда π орбиталлар, энергияси билан фарқланадиган даражаларга бўлинади ва π орбиталлар қанчалик кўп бўлса, улардан энг тубанларининг энергияси шунчалик кам бўлади. Кўш боғлар сонининг ошиши билан ютиш йўлагининг узун тўлқин соҳалари томон силжиши шу хил мулоҳаза асосида изоҳланади. (3.2-3-расм).

Изолирланган кўш боғ ($C=C=C-C$) УБ нурунинг 185 нм соҳасини ютиб, унинг максимал ютиш коэффициенти 10⁴ л/(моль.см) ни ташкил этади. Иккита такрорланувчи кўш боғга эга сис-

теменинг ютиш максимуми тахминан 225 нм га тенг бўлиб, ютиш коэффициенти бунда икки марта ошади, яъни максимум катта-роқ тўлқин соҳаси томон силжийди.



3.2-3-расм. Такрорланувчи қўш боғлар сонининг π ва π^* орбиталлар энергия сатҳларига таъсири.

Вертикал стрелкалар квант ютилиши эвазига содир бўладиган электронли ўтишларни ифодалайди. Кўришиб турибдики, қўш боғлар сонининг ошиши билан қўзғалиш учун талаб этиладиган энергия миқдори камаё боради. А — π^* орбиталлар энергиялари. Б — π орбиталлар энергия сатҳлари.

Таъсир спектри

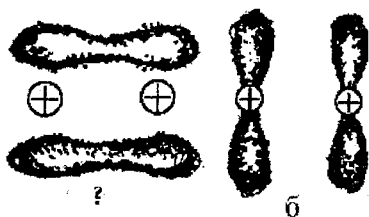
Фотобиологияда специфик реакцияга сабаб бўлувчи нур тўлқин узунлигининг нисбий эффективлиги катта аҳамиятга эга бўлиб, таъсир спектри номи билан юритилади. Таъсир спектри ютилиш спектрига комплементардир. Чунки, ютилиш спектри ёруғлик спектрининг ютилиш эҳтимолини акс эттиради. Аммо кўп сондаги, ҳар хил типга мансуб пигментларни ўз ичига олган биологик системларда муайян бир реакциянинг таъсир спектри унинг ютиш спектридан фарқланиши ҳам мумкин. Шундай бўлишига қарамай, *фақатгина ютилган нур фотохимиявий реакцияга олиб келади*, деб таъкидловчи Гротгус-Драйпер қонунига биноан, таъсир спектри, ёруғлик ютувчи у ёки бу хил эффектга дахлдор, муайян бир молекуланинг ютиш спектрига мос келиши шарт.

Таъсир спектрини аниқлаш учун, берилган система, тўлқин узунликларнинг турли серияларига мансуб, аммо бир хил сондаги фотонлар билан нурлантирилиб, ундан вақт бирлигида, юзга майлони бирлигида келиб чиқадиган эффект ёки жавоб реакцияси ўлчаб олинади. Олинган натижалар тўлқин узунликларининг функцияси тарзида координата системасига туширилиб, улардан, эффективли бўлиб чиққани фарқлантирилади. Сўнгра, кузатилган эффектга дахлдор, деб фараз этилган пигментнинг таъсир спектри ўша пигментнинг ютиш спектри билан таққосланади ва шу орқали, мазкур эффектга сабаб бўлган пигмент (мод-

да) аниқланади.

Кўпчилик фотохимиявий реакциялар ҳамда биологик муҳим молекулаларнинг спектроскопик хоссалари ёруғлик квантининг π электронлар томонидан ютилиши натижасида содир бўлади. Ёруғлик таъсиридан π электроннинг кўзгалиши, яъни электроннинг юксак энергетик π^* орбиталга сакраб ўтиши молекуланинг кўзгалган ҳолатига эквивалентдир.

Электронларнинг π ва π^* орбиталларда фазовий тақсимланиши расмда 3.2-4-расм. а кўрсатилган, икки ядро ўртасида жойлашган π орбитал тасвирланган бўлиб, унга биноан, манфий зарядли электрон булути ёрдамида ядролар ўзаро электростатик тортишиб яқинлашади ва шунинг учун бундай молекуляр орбитал — *боғловчи орбитал* деб аталади. 3.2-4-расм. б да эса π^* орбиталда жойлашган электронлар тасвирланган бўлиб, улар атом ядроларини яқинлаштириш эмас, балки узоқлаштиришга интилади. Чунки, қўшни ядролар атрофидаги электрон булути шундай жойлашадики, улар бир-бирини итареди. Шунинг учун бундай π^* орбитал бўшаштирувчи орбитал деб аталади. $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш амалга ош-



3.2-4-расм. Электронларнинг ядролар атрофида жойлашиш эҳтимоли катта, фазовий тақсимотини тасвирловчи схемада π ва π^* орбиталлар.

- а) боғловчи π орбитал;
б) бўшаштирувчи π^* орбитал.

ганда, молекула катта энергияли, яъни кам барқарорликка эга ҳолатга ўтган бўлади (3.2-4-расм).

Молекула ёруғлик кванти ютганда, электрон боғловчи орбиталдан бўшаштирувчи орбиталга ўтади. Бундай ҳол кўп сонли қўш боғларга эга молекулаларда (хлорофилл, каротиноид ва ҳ. к. да) юз беради.

3. Электрон спини ва ҳолат мультиплетлиги

Ҳар бир электронни ўз ўқи атрофида айланувчи (spinning), зарядли заррача деб қараш мумкин. *Ҳаракат моменти миқдори* ёки спин ана шу хил айланиш билан боғлиқ. Барча электронларнинг спин катталиклари бир хил бўлсада, спин вектор катталиқ бўлгани учун, у фазода турлича йўналганликка эга. Электронларга бундай йўналганликнинг икки тури характерли бўлиб, спин

маҳаллий магнит майдонига параллель ёки антипараллель йўналган бўлиши мумкин.

Атомда, ядро заррачалари ҳамда электронлар ҳаракати туфайли келиб чиқадиган ички магнит майдони мавжуд. Якка электроннинг магнит майдон йўналишига нисбатан ҳосил қиладиган проекцияси майдон йўналишига мос келганда, электроннинг спин квант сони $+1/2$, тескари йўналишда бўлганда эса, у $-1/2$ га тенг, деб қабул қилинган. Демак, атом ёки молекула электронларининг тўла спини, вектор катталиқ бўлгани учун, якка электрон $+1/2$ ёки $-1/2$ спинга эга бўлади. Тўла спин катталиги S ҳарфи билан белгиланиб, у спектроскопияда ишлатиладиган энг муҳим катталиқлардан ҳисобланади.

Электрон ҳолатининг спин мультиплетлиги $2S+1$ формула орқали тасвирланиб, бу ерда S — берилган атом ёки молекуланинг тўла спинини ифодалайди. Масалан, агарда $S=0$ бўлса, бундай ҳолда, барча электронлар спинларининг магнит майдон йўналишига нисбатан ҳосил қиладиган проекциялари бир-бирини тўла йўқотади ва спин мультиплетлиги юқоридаги формулага биноан 1 га ($2 \cdot 0 + 1$) тенг бўлиб чиқади. Молекуланинг бундай ҳолати синглет ҳолат номи билан юритилади. Бордию, $S=1$ бўлса, спин мультиплетлиги 3 га ($2 \cdot 1 + 1 = 3$) тенг бўлиб, триплет ҳолат деб аталади.

Синглет ва триплет ҳолатлар биологик системаларда учрайдиган энг муҳим спин мультиплетликларидандир. Спин мультиплетлиги, одатда, ютувчи моддаларга нисбатан S (синглет) ва T (триплет) символлари билан ифодаланadi.

Электронлар орбиталлар деб аталадиган фазонинг муайян бир ижозат берилган соҳаларидан ўрин олади. В. Паули принципига кўра, берилган атомнинг муайян бир орбиталида, бир вақннинг ўзида, спинлари бир хил йўналишга эга икки электрон жойлаша олмайди. Демак, бир орбиталда жойлашган иккита электроннинг спинлари ўзаро қарама-қарши (антипараллель) йўналган бўлиши шарт. Молекуляр орбиталлардаги барча электронларнинг спинлари *антипараллель* жойлашиб, жуфтлашган. Шунинг учун молекуланинг тўла спини нолга ($S=0$) тенг бўлиб, бундай молекула *синглет* ($2S+1=1$) ҳолатида бўлади. Демак, молекуланинг асосий ёки қўзғалган ҳолати, айнан ўша синглет ҳолат бўлиб, электронлар минимал энергияга эга орбитада жуфтлар ҳосил қилиб жойлашади. Агар электронлардан бири қўзғалса ва бўш орбиталга ўтса, у ҳолда, молекуланинг спин ҳолати учун иккита имконият пайдо бўлади.

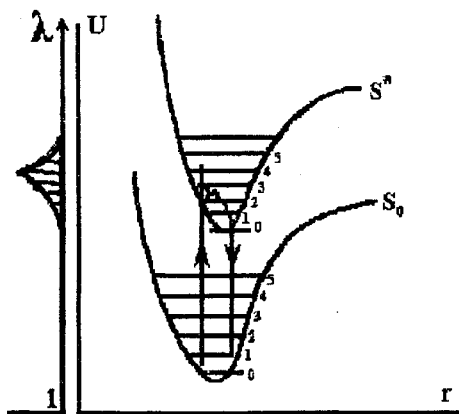
1. Қўзғалиш муносабати билан асосий ва қўзғалган орбитал-

ларда жойлашган икки электроннинг спинлари, асосий ҳолатдагидек, қарама-қарши ($\uparrow\downarrow$) йўналганликларини сақлаб қолади. Демак, синглет қўзғалган молекуланинг электрон конфигурацияси ўз синглетлигини сақлайди.

2. Шундай ҳам бўлиши мумкинки, ўша икки электроннинг спинлари мазкур орбиталларда бир томонга йўналган ($\uparrow\uparrow$) бўлади ва шу асосда молекуланинг юксак спинли триплет ($2.1+1=3$) ҳолати юзага келади. Юксак спин мультиплетлигига эга даражанинг энергияси анча тубан (Хунд қоидаси). Демак, қўзғалган триплет ҳолат, қўзғалган синглет ҳолатга қараганда, кам энергия билан характерланади.

4. Тебранма сатҳлар ва Франк-Кондон принципи

Икки атомли молекула электронларининг асосий ва қўзғалган ҳолатлари учун типик бўлган тебранма даражалар схематик тарзда 3.2-5-расмда келтирилган. Абцисса ўқига ўзаро яқинлашиб ёки узоклашиб турувчи икки ядро ўртасидаги масофа (r) туширилган бўлиб, ядролардан бири координата бошида жойлашган. Иккинчи ядронинг биринчи ядрога нисбатан ҳолати, r ўқи бўйича



3.2-5-расм. Икки атомли молекуланинг асосий (S_0) ва қўзғалган (S^*) ҳолатларига хос потенциал энергия эгри чизиқлари. U – потенциал энергия; r – ядролараро масофа; 0-5 – тебранма сатҳчалар. Вертикал стрелка квант ютилиши эвазига амалга ошадиган электронли ўтишни ифодалайди.

ўлчаб топилади. Ордината ўқига шартли белгиларда ифодаланган молекула энергиясининг умумий қиймати (U) туширилган.

Схемадан кўриниб турибдики, қўзғалган ҳолат энергияси асосий ҳолат энергиясидан катта бўлиб, уларнинг ҳар бири ўз ичидан, кўпсонли тебраниш энергияси сатҳчаларига парчаланadi.

Модомики, ядролараро итаришиш кучи умумлашган электронлар, электростатик торгишиш кучлари туфайли ўзаро тенглашар экан, бундай ҳолда ядролар орасидаги масофа тор доирадаги катталиклар билан характерланади; чунончи, ядролараро ма-

софанинг камайиши билан, уларнинг ўзаро итаришиш кучи оша боради. Натижада, молекуланинг умумий энергияси ортади. Бу ҳол расмда, ядролараро масофанинг камайиши билан потенциал энергиянинг ошишини акс эттирувчи эгри чизиқнинг кескин кўтарилишига мос келади (стрелкадан чапда).

Иккинчи томондан, иккала ядрога мансуб, жойидан сурилган электронлар, ядролараро масофанинг чексиз ошиб кетишига йўл қўймайди. Ядролараро масофанинг катталашини эса, маълумки, кимёвий боғнинг чўзилишига олиб келади. Шундай қилиб, расмда тасвирланган эгри чизиқ, ядролараро масофанинг ошиши билан яна тепага кўтарилади (стрелканинг ўнг томони). Айнан ўша икки қарама-қарши *тенденциянинг ўзаро таъсирлашини* шунга олиб келадик, ядролараро йўл қўйилиши мумкин бўлган масофа доираси *энергетик ўра* шаклида тасвирланади. 3.2-5-расмда шу хил энергетик ўралардан иккитаси келтирилган бўлиб, уларнинг бири асосий, иккинчиси кўзгалган ҳолатга мос келади ва айнан ўша ўралар ядролар тебранишини тасвирлайди.

Схемадаги горизонтал чизиқлар, ядролараро масофа доирасига мос тебранишнинг берилган сатҳига тўғри келиб, ядроларнинг ана шу горизонтал чизиқлар билан белгиладиган доирасидагина тебраниб туришини билдиради. Кўриниб турибдики, асосий ва кўзгалган ҳолатлар энергия катталиклари билан ўзаро фарқландиган, кўнсонли тебраниш сатҳчаларни ўз ичига олади.

Берилган электроий ҳолатнинг энг юксак тебраниш сатҳида жойлашган ядролар четланишга мойил бўлиб, уларга тебраниш энергиясининг каттароқ миқдори мос келади.

Кўзгалган ҳолатда, электрон, бўшаштирувчи орбиталда жойлашар экан, мазкур ҳолатга мос келадиган ядролараро масофа, асосий ҳолатдагисига нисбатан каттароқ масофа билан характерланади. Схемада бундай ҳол юқориги эгри чизиқда, ядролараро масофанинг ўнгга йўналган, катта бўлмаган силжишлар тарзида тасвирланган.

Тебранишли йўлнинг охириги нуқтасида ядронинг ҳаракат йўналиши тескариси билан алмашади ва шунинг учун ўша бурилиш нуқтасида, ядроларнинг ҳаракат тезлиги нолга тенг бўлиши шарт. Ядро охириги нуқтага яқинлашган сари, ўз ҳаракат тезлигини камайтиради. Натижада, у кўп вақтни ўз траекториясининг охириги нуқтасида ўтказади. Молекуланинг квант ютиши, ядро ўз ҳаракатининг охириги ёки унга яқин нуқтада турган пайтда, катта эҳтимоллик билан амалга ошади. Баён этилган тасаввурга мувофиқ, квант ютилиши эвазига содир бўладиган электроний ўтишни тасвирловчи вертикал чизиқ, схемада, асосий ҳолат тебра-

ниш сатҳининг энг тубан ва охирги нуқтасидан бошланади.

Ёруғлик ютилиши муносабати билан келиб чиқадиган, электроний ўтишидан иборат, қўзғалган ҳолат тебраниш сатҳларини Франк-Кондон принципи асосида, олдиндан айтиб бериш мумкин.

Мазкур принципга кўра, квант ютилиш эҳтимоли катта бўладиган ўтиш жараёнида, ядролар ўз ҳолати ёки тезликларини ўзгартирмайди. Шунинг учун схемадаги вертикал стрелка, ядролараро масофанинг ўзгармас ҳолатига мос келувчи, тубан энергияли сатҳнинг энг четдаги нуқтадан бошланган. Стрелканинг учи эса қўзғалган ҳолат тебраниш сатҳларидан бирига йўналган.

Франк-Кондон принципининг яна бир шарти шундан иборатки, квант ютилиши, ядролар тебраниш тезлик векторларининг ўзгармаслиги шаротида энг катта эҳтимолликга эга бўлади. Ҳақиқатан ҳам, квант ютилиши 10^{-15} с давомида амалга ошиб бўлади; ядроларнинг тебраниш даври эса 10^{-13} с дан ошмайди. Демак, ядро квант ютилиши учун зарур бўлган муддат давомида, айниқса, ўз траекториясининг охирги нуқтасида турган пайтда унча катта масофани босиб улгурмайди.

Молекуланинг асосий ёки қўзғалган ҳолатда бўлишидан қатъи назар, тебраниш сатҳчалари бир-биридан 0,1 эВ га фарқланади. Ўзаро 0,1 эВ га фарқланадиган икки даража энергияси тўлқин узунлиги ҳисобида тахминан 25 нм га тенг бўлиб, бу кўринувчи нур спектрининг ўрта қисмига, яъни яшил ёки сариқ нур соҳасига тўғри келади.

Тушувчи нур тўлқин узунлигининг кучли ютилиш рўй берадиган тўлқин соҳасига нисбатан ошиши ёки камайиши муносабати билан спектрнинг яшил ёки сариқ соҳаларига оид бошқа, масалан, интервали 25 нм га тенг тебранма сатҳчалар иштирокида амалга ошадиган ўтишларнинг аҳамияти оша боради.

Баён этилганларга хулоса қилиб айтиш мумкинки, маълум бир тўлқин узунлигидагина, фақат максимал миқдорда ютиладиган нур, Франк-Кондон принципи башар эгадиган, эҳтимоллиги катта ўтишларга сабаб бўлади. Асосий ҳолатнинг бошқа тебраниш сатҳчаларидан қўзғалган ҳолатнинг бошқа тебраниш сатҳчаларига ўтиш ҳоли кам учрайди ва бундай ҳол берилган молекулага хос ютилиш спектрининг пайдо бўлишига олиб келади.

5. Қўзғалган ҳолатлар активсизланиши

Ёруғлик нурининг ютилиши ва қўзғалган молекуланинг навбатдаги активсизланиши (дезактивацияси) — бирламчи фотофи-

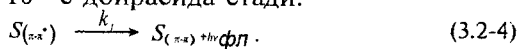
зикавий жараёнлар мазмунини ташкил этади. Мазкур жараёнларни 3.2-6-расмда келтирилган схема тарзида тасаввур этиш мумкин. Қўзғалиш ва унинг дезактивациясидан иборат жараёнларни бири-биридан ажратувчи муҳим омил, бу — вақт бўлиб, вақт деганда, у ёки бу жараённинг юзага келиши учун зарур бўлган муҳлат тушунилади. Квант ютилиши учун талаб этиладиган вақтни нур тўлқини электромагнит майдонининг тебраниш даври орқали аниқлаш мумкин бўлиб, у $1/\nu$ тенг. Мисол учун тўлқин узунлиги 460 нм (вакуумда)га тенг кўк нурни олайлик. Мазкур нур тўлқинининг бир тебраниши учун зарур вақт $1,5 \cdot 10^{-15}$ с ни ташкил этади. Демак, ёруғлик ютилиши ўта тез амалга ошадиган жараён.

Қўзғалган ҳолатнинг активсизланиши учун зарур вақт *яшаш даври* тарзида ифодаланади. Яшаш даври — *бу шундай бир муддатки, унинг давомида қўзғалган молекуланинг нисбий улуши 63% га камаяди*. Мазкур катталиқ бир қарашда шартли бўлиб кўринади. Аслида бу ундай эмас. Чунки, қолган 37% дастлабки қўзғалган молекулалар умум сонининг $1/e$ улушини ташкил этади. Шунинг учун ҳам яшаш даврини, олинган катталиқнинг вақт эътибори билан, биринчи тартиб кинетика қондасига биноан, экспоненциал камайиб боришини акс эттирувчи катталиқ тарзида тасвирлаш қулай.

Дезактивация жараёнини кинетик тасвирлашда, баъзан, *ярим емирилиш даври*, яъни берилган ҳолатдаги молекулалар сонининг 50% га камайиши учун кетган вақт тушунчаси ҳам ишлатилади. Экспоненциал емирилишда ярим емирилиш даври яшаш даврининг $\ln 2$ ёки 0,693 га кўпайтмасидан иборат катталиқ бўлиб чиқади.

Флуоресценция, фосфоресценция ва нурланишсиз амалга ошадиган ўтишлар

Қўзланган ҳолатнинг ошиқча эркин энергияси ўзаро рақобатлашувчи бир қатор жараёнлар орқали диссипацияланади (сочилиб кетади). Шу хил жараёнларнинг бири, бу — ёруғлик нурининг эмиссиясидан иборат *флуоресценциядир*. Флуоресценция — *молекуланинг қўзғалган синглет ҳолатдан асосий синглет ҳолатга ўтиши давомида ажраладиган электромагнит тўлқинидан иборат нурланишидир*. Кўпчилик органик молекулалар флуоресценциясининг яшаш даври 10^{-9} - 10^{-6} с доирасида ётади.



Қўзғалган ҳолат дезактивацияси, асосан, нурланишсиз амал-

га ошади. Расмдаги (3.2-6) схемада у тўлқинсимон стрелка ёрдамида тасвирланган. Нурланишсиз амалга ошадиган тубан энергияли қўзғалган ҳолатларда ёки аксинча, қўзғалган ҳолатлардан асосий ҳолатларга қайтиш пайтида содир бўладиган нурланишсиз ўтишларда, дастлаб ютилган квант энергияси атрофдаги молекулалар билан кинетик тўқнашувлар натижасида, иссиқликка айланади.

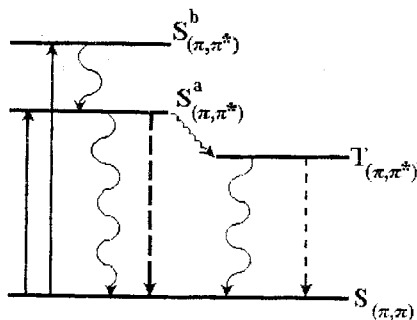
Молекула доирасида, юксак энергияли қўзғалган ҳолатдан, тубан энергияли қўзғалган ҳолатга нурланишсиз ўтиш жуда тез амалга ошади. Масалан, хлорофиллнинг $S^b_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолатдан $S^a_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолатига нурланишсиз ўтиши, атига 10^{12} с да амалга ошиб бўлади. Шунинг учун ҳам флуоресценцияга ҳеч қандай имкон қолмайди. Хлорофиллнинг қўзғалган $S^a_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолати катта энергияга эга бўлмаса ҳам, у асосий ҳолатга нурланишсиз ўта олади.

$S^a_{(\pi,\pi^*)} \rightarrow T_{(\pi,\pi^*)}$ ўтиш эса нурланишсиз амалга ошадиган ўтишларнинг бошқа хилини ташкил этади.

Молекуланинг қўзғалган триплет ҳолати, асосан, юксак энергияли қўзғалган синглет ҳолатдан, нурланишсиз ўтиш орқали юзага келади. T^1 ҳолатдан S^0 ҳолатга дезактивацияланиш эса, нурланишсиз ёки *фосфоресценция* нурланиши орқали амалга ошиши мумкин.



Молекуланинг қўзғалган триплет ҳолатдан асосий синглет ҳолатга ўтиши фосфоресценция орқали амалга ошганда, нурланиш давомида қўзғалган электроннинг спини ўзгариши шарт. Одатда фосфоресценциянинг яшаш даври 10^{-3} - 10 с атрофида бўлиб, фосфоресценция яшаш даврининг бу даражада узоққа чўзилиши шу билан шартланганки, ўтиш давомида электрон спинининг параллель ҳолатдан антипараллель ҳолатга ўтиши тақиқланган.



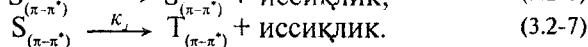
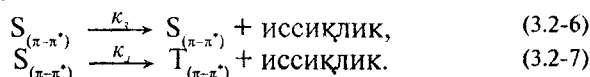
3.2-6-расм. Энергия сатҳлари диаграммаси. S – синглет сатҳлар; T – триплет сатҳ. Юқорига йўналган тугаш стрелкалар квант ютилишини, узлукли стрелкалар нурланишсини, тўлқинсимон стрелкалар эса нурланишсиз ўтишларини ифодалайди (хлорофилл мисолида).

Бундан ташқари $T^1_{(\pi-\pi^*)} \rightarrow S_{(\pi-\pi^0)}$ ўтиш ва электрон спинининг ўзгаришидан иборат икки жараённинг бир вақтда амалга ошиши (устланиши) кам эҳтимолликка эга ҳодисадир. Ҳақиқатан ҳам, ёруғлик ютилиши эвазига, $S_{(\pi-\pi^0)}$ дан $T^1_{(\pi-\pi^*)}$ ҳолатга ўтиш ҳамда кўзгалган триплет ҳолатдан асосий ҳолатга дезактивацияланишнинг кам эҳтимоллиги бир хил физикавий асосга эга.

Кўзгалган ҳолатларнинг активсизланиш йўллари

Кўзгалган молекулаларнинг асосий ҳолатга флуоресценция, фосфоресценция ва нурланишсиз ўтишларидан ташқари, кўзгаллиш энергиясининг бошқа молекулаларга берилиши ва шу орқали уларни кўзгатиб, асосий ҳолатга ўтишининг бошқа йўллари ҳам мавжуд.

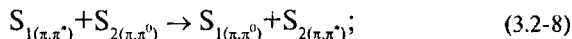
Нурланишсиз амалга ошадиган дезактивацияга, кўзгалган молекулаларнинг бошқа молекулалар билан тўқнашиши натижа-сида содир бўладиган кўзгалиш энергиясининг иссиқликка ай-ланиши мисол бўлади, яъни



Мазкур жараёнлар ҳам, баён этиб ўтилган жараёнлар синга-ри, биринчи тартиб кинетика қоидасига бўйсунди.

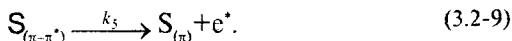
Тубан энергияли триплет ҳолат синглет ҳолатга қараганда 10^4-10^8 марта узоқ яшайди. Бундай ҳол, ўз навбатида, молекула-лараро амалга ошадиган реакциялар учун етарли вақт заҳираси-ни вужудга келтиради. Шу боисдан, $T_{(\pi-\pi^*)}$ катта фотобиологик аҳамиятга эга.

Электроннинг кўзгалган молекуладан кўзгалмаган молекулага ўтказилиши кўзгалган молекуланинг дезактивациясига, кўзгал-маган молекуланинг эса кўзгалишига сабаб бўлади.



Бу ерда $S_{2(\pi,\pi)}$ асосий ҳолатдаги молекула. Электроний кўзгалиш-нинг бу хил узатилиши, фотосинтезда иштирок этувчи пигмент-лараро энергиянинг миграцияланишида асосий роль ўйнайди.

Фотохимиёвий реакцияларда кўзгалган молекуланинг бевосита иштирок этиши - дезактивациянинг навбатдаги йўли бўлиб, у электрон ошиқча энергиясидан фойдаланишнинг биологик му-ҳим йўли ҳисобланади. Масалан, кўзгалган электрон муайян бир акцепторга берилиши мумкин, яъни



e^* – қўзғалган электронни ифодалайди. $S_{(\pi-\pi^*)}$ дан ажралган электроннинг ўрни бошқа бир электрон донори берадиган электрон билан тўлдирилади. $S_{(\pi-\pi^*)}$ ўша электронни бирлаштириб, $S_{(\pi-\pi^*)}$ га айланади ва донор молекула ўзининг асосий ҳолатига қайтади. Шу хил реакциялар нур энергиясининг кимёвий энергия ёки электр энергиясига айланишида боғловчи звено сифатида, катта аҳамиятга эга.

Қўзғалган ҳолат яшаш даври ва квант чиқиши

Юқорида келтирилган тенгламалар, синглет қўзғалган ҳолатдан асосий ҳолатга ўтиш давомида юз бериши мумкин бўлган ўзаро рақобатлашувчи бешта йўлни тасвирлайди. Қўзғалган ҳолатнинг *яшаш даври* ҳақида сўз юритганда, албатта, уларнинг ҳаммасини инобатга олиш зарур. Агар энергия диссипациясининг ўша йўлларида ҳар бири биринчи тартиб кинетикага бўйсунди, деб ҳисобласак, у ҳолда биз синглет қўзғалган ҳолат дезактивациясининг тезлигини ифодалаш учун имкон берадиган қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$-\frac{dS_{(\pi,\pi^*)}}{dt} = (k_1+k_2+k_3+k_4+k_5)S_{(\pi,\pi^*)};$$

ёки

$$-\frac{dS_{(\pi,\pi^*)}}{dt} = kS_{(\pi,\pi^*)_0}. \quad (3.2-10)$$

Мазкур тенгламани интеграллаб, қўзғалган синглет ҳолатидаги молекулалар сонининг вақтга бўлган алоқасини акс эттирувчи ифодага эга бўламиз:

$$S_{(\pi,\pi^*)_t} = S_{(\pi,\pi^*)_0} e^{-(k_1+k_2+k_3+k_4+k_5)t}$$

ёки

$$S_{(\pi,\pi^*)_t} = S_{(\pi,\pi^*)_0} \cdot e^{-kt}. \quad (3.2-11)$$

бу ерда $S_{(\pi,\pi^*)_0}$ – нурлантириш тўхтатилган ($t=0$) пайтдаги, синглет қўзғалган молекулалар сони; $S_{(\pi,\pi^*)_t}$ – t – вақт ўтгандан кейин қолган қўзғалган молекулаларнинг сони.

Юқорида айтиб ўтилганидек, *қўзғалган ҳолат яшаш даври деганда, қўзғалган ҳолатдаги молекулалар сонининг дастлабки сони $1/e$ га камайиши учун кетган вақт* тушунилади. Шундай қилиб, тенгламадаги t вақт, яшаш даври τ га тенг ($t=\tau$) бўлиб қолганда келиб чиқади:

$$(k_1+k_2+k_3+k_4+k_5)\tau = 1.$$

Мазкур тенглама, дезактивация тезлик константаси катта қўзғалган ҳолатнинг яшаш даври қисқа бўлади, деганни билди-

ради. Ўзаро рақобатлашувчи жараёнлар учун тенгламани умумлаштириб, яшаш даври учун қуйидаги кўринишга келтириш мумкин:

$$\frac{1}{\tau} = \sum_j k_j = \sum_j \frac{1}{\tau_j}, \quad (3.2-12)$$

бу ерда k_j — биринчи тартиб, j — қўзғалган ҳолат дезактивациясининг тезлик константаси; τ_j — унинг яшаш даври, яъни $\tau_j = \frac{1}{k_j}$.

Тенгламаларга биноан, агар қўзғалган ҳолат бир вақтда бир неча йўл билан дезактивацияланганда, яъни рақобатлашувчи процессларнинг ҳар қайсиси ўз олдига амалга ошаётганда, реакциялардан қай бирининг тезлик константаси рақобатлашувчи реакциянинг тезлик константасидан катта бўлса, у ҳолда, қўзғалган ҳолат асосан ўша йўл билан дезактивацияланади.

Квант чиқиши (Φ) тушунчаси ҳам фотобиологияда кенг қўлланиладиган тушунчалардан бўлиб, у ёруғлик ютилиши натижасида, қўзғалган ҳолатга ўтган j та молекулалардан i -сондагисининг дезактивацияланиш реакциялари орқали асосий ҳолатга ўтган молекулалар улушини ифодалайди, яъни;

$$\Phi_i = \frac{(i\text{-та реакциялар орқали активсизланган молекулалар сони})}{(\text{ютилган квантлар сони})}$$

ёки

$$\Phi = \frac{k_i}{\sum_j k_j} = \frac{\tau_j}{\tau}. \quad (3.2-13)$$

Мазкур тенгламадаги нисбат $\frac{k_i}{\sum_j k_j}$ реакциялар рақобатини ифодаловчи аъзо бўлиб, у дезактивацияланиши берилган йўл билан амалга ошадиган қўзғалган ҳолатдаги молекулалар улушини ифодалайди. Бошқача айтганда, у, дезактивациянинг берилган йўлини характерловчи тезлик константаси сифатида, қўзғалган молекулаларнинг ўша йўл билан активсизланадиган улушини билдириш орқали, қўзғалган ҳолат йўқолиш йўлининг квант чиқишини акс эттиради. Мазкур тенгламага биноан, берилган дезактивация йўлининг яшаш даври τ_i қанчалик қисқа бўлса, ўша йўл орқали активсизланадиган молекулаларнинг улуши ҳам шунча катта бўлади; демак кўриляётган жараённинг квант чиқиши шунчалик катта бўлади.

Тенгламадан фойдаланишга мисол қилиб, хлорофилл флуоресценциясининг квант чиқишини кўриб чиқамиз. Эфирли муҳитдаги хлорофиллнинг энг тубан қўзғалган синглет ҳолатига характерли флуоресценциянинг яшаш даври $\tau_{1k} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ с бўлиб, тадқиқот маълумотларига кўра, эфирда қайд этилган қўзғалган

ҳолат дезактивациясининг яшаш даври t эса $0,5 \cdot 10^{-8}$ ни ташкил этади. Шуларга биноан, тенгламага мувофиқ, флуоресценция-нинг кутилган квант чиқиши $\varphi = \frac{0,5 \cdot 10^{-8}}{1,5 \cdot 10^{-8}}$, яъни 1/3 га тенг бўлиб чиқади.

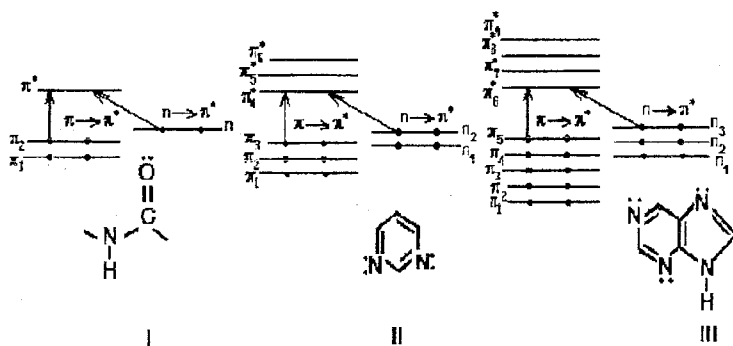
6. Биополимерларнинг электрон спектрлари

Хромофор гуруҳлар.

Биополимерлар таркибида шундай қисмлар — хромофорлар мавжудки, улар ўзига хос структуравий ҳамда спектрал хосса-ларга эга. Пептид гуруҳи-полипептид занжиридаги асосий (характерловчи) хромофорлардан бўлиб, унинг 190 нм даги ютиш йўлаги $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш билан шартланган.

Полипептид занжиридаги навбатдаги хромофор, барча аминокислоталарга хос таркибий элемент, карбонил ($C=O$) гуруҳидир.

Спектрнинг УБ соҳасидаги ютилишга фақат $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш эмас, $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш ҳам ўз ҳиссасини қўшади. Кейинги тип ($n \rightarrow \pi^*$) ўтиш, шу билан шартланганки, кислороднинг р орбиталида (n даражада), унинг углерод билан боғ ҳосил қилишида иштирок этмайдиган, тақсимланмаган электронлар мавжуд бўлиб, улар 225 нм соҳада ютиб, $n \rightarrow \pi^*$ ўтишга сабаб бўлади, яъни бунда кислороднинг тақсимланмаган электрон жуфти бўшаштирувчи орбиталга ўтиб қолади (3.2-7-расм).



3.2-7-расм. Пептид боғи (I), пиримидин (II) ва пурин (III) асосларидаги электрон саҳлари ҳамда $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ тип ўтишлар схемаси. Тақсимланмаган электронлар тегишли атом символи устига қўйилган нуқталар тарзида ифодаланган.

Таъкидлаш зарурки, $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш айтарлидай кучли эмас. Чунки π^* орбитал текислиги, n электронлар жойлашган p_y орбитал текислигига нисбатан перпендикуляр жойлашганлиги учун, аслида, бу хил ўтиш таъқиқланган.

Молекула эгрилигининг ошишига олиб келувчи, атомларнинг тебранишлари ва шуларга мувофиқ устланишлар имконининг ошиши $n \rightarrow \pi^*$ ўтишга қулай шароит яратади.

Оқсил таркибидаги навбатдаги хромофорлар, бу — *ароматик аминокислоталар* қолдиқлари бўлиб, улардан муҳими *триптофан нормали*. Триптофаннинг ютиш спектри кўш боғлар системасига эга индол ҳалқаси билан шартланган. Уларнинг ютиш максимум 220 ва 280 нм билан характерланади. Сувли эритмада триптофан максимуми 330-350 нм, оқсилларда эса у тахминан 330-350 нм тўлқин узунликларига эга бўлиб, ёрқин флуоресцент нур тарқатади. Флуоресценциясининг квант чиқиши сувли эритмаларда 0,17, оқсилларда эса 0,02-0,4 атрофида, яшаш даври эса $\tau \sim 2,5 \cdot 10^{-9}$ с ни ташкил этади. Триплет ҳолатнинг нурланишсиз амалга ошадиган, активсизланишига тўсқинлик қилувчи тубан ҳароратлар шароитида, триптофан флуоресценциясининг яшаш даври $\tau \sim 7$ с билан характерланиб, 410, 440 ва 480 нм да максимумлар ҳосил қилади. Бошқа ароматик аминокислоталар, масалан тирозин 225 ва 275 нм, фенилаланин 258 нм да ютиш максимумларига эга бўлиб, уларнинг оқсиллардаги квант чиқишлари анча тубан.

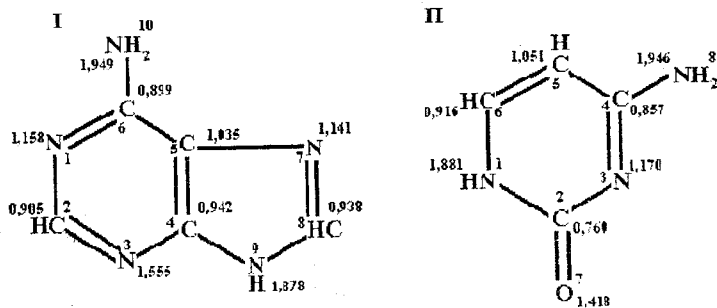
Нуклеин кислоталардаги асосий хромофорлар: нуклеотидлардаги пурин (аденин ва гуанин) ҳамда пиримидин (ДНК да цитозин, тимин, РНК да эса цитозин ва урацил) асосларидир.

Нуклеин кислоталарнинг умумий ютиш спектрига $\pi \rightarrow \pi^*$ (асосий йўлак 260 нм да) ўтиш билан бир қаторда, азот ва кислород атомлардаги жуфтлашмаган электронлар иштирокида амалга ошадиган $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш (280-320 нм соҳадаги «елка») ҳам ўз ҳиссасини қўшади.

Қайд этилганки, адениннинг электрон акцепторлик хоссаси, асосан, C_6 билан электрон донорлик хоссаси эса, C_8 углерод атомлари билан шартланган. Пиримидин асосларидаги электрон-донорлик хосса, π электронларнинг катта зичлигига эга 5-ҳолатдаги углерод атоми билан шартланган (3.2-8-расм).

ДНК молекуласидаги азот асос жуфтлари ўзаро таъсирлашганда, уларнинг π электрон орбиталлари устланади. Натижада, алоҳида азот асосигина эмас, π^* электронлар системасининг занжир бўйлаб делокалланиши ҳам юз беради. Шунинг учун бутун бир ДНК молекуласининг ютиш максимуми алоҳида азот асосларининг ўртача йиғиндисидан иборат максимал ютиш спектри-

га мос келади. Аммо, ДНК нинг 260 нм даги биринчи ютиш йўлаги азот асосларининг ўртача ютиш эғри чизигига мос келса-да, бу соҳадаги ютилиш интенсивлиги 10-30% гача камайиши ҳам мумкин. Мазкур ҳодиса, узун тўлқин соҳасининг *гипохромизми* деб аталади. Бу соҳадаги гипохромизм, *тартибланмаган занжир* → *қўш спираль* типидаги конформацион ўтиш билан бирга намоён бўлади. Мазкур ҳодиса нуклеотид асосларининг резонанс таъсирлашиши, тўғрироғи, турлича ориентацияланган ўткинчи диполь моментларининг ўзаро таъсирлашиши ҳақидаги тасаввур билан изоҳланади.



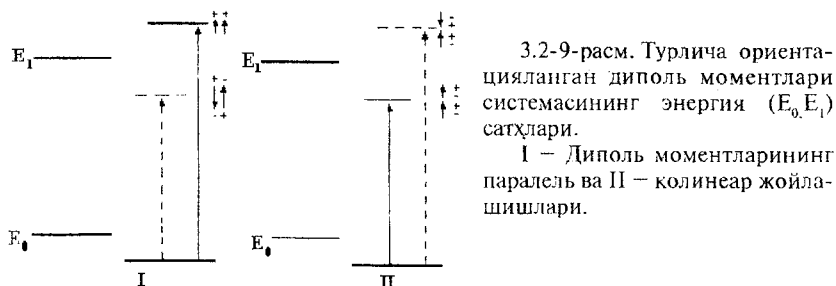
3.2-8-расм. Азот асосларида заряд зичлигининг жойлашиш схемаси: I — аде-нин, II — цитозин.

Электростатистика қонунларига биноан, параллель жойлаш-ган ўткинчи диполларга эга занжир энергияси, уларнинг ҳар қан-дай бошқача ориентацияланиш ҳолатлар энергиясига қараганда катта бўлади. Бу эса, параллель, аммо қарама-қарши (боши думи-га) ёки қолинеар (боши бошига) йўналган диполларга эга зан-жир, бир хил йўналган параллель диполларга эга занжирга қара-ганда кам энергияга эга бўлади деганни билдиради.

Ютиш йўлагининг парчаланиши, ҳар бири ўткинчи диполь моментларининг мумкин бўлган иккита қарама-қарши ориента-цияга эга, димерлардан ташкил топган занжир қўзғалганда ҳам рўй беради (3.2-9-расм).

Изолирланган молекуланинг энергияси, барча ҳолларда, қўшни диполлар билан таъсирлашиш эвазига иккита ажралади. Иккита параллель диполь моментлар ҳолида, узун тўлқинли йўлак ин-тенсивлиги (пунктирли калта стрелка) камаяди ва қисқа тўлқинли йўлак интенсивлиги ошиши (туташ узун стрелка) натижада узун тўлқинли йўлак гипохромизми юзага келади. Аксинча, диполлар қолинеар жойлашганда, узун тўлқинли (туташ қисқа стрелка)

йўлак интенсивлиги қисқа тўлқинли йўлак интенсивлиги эвазига ошади (пунктирли узун стрелка). Натижада узун тўлқинли йўлак *гиперхромизми* вужудга келади. Бундай ҳол ДНК да ҳам қайд этилган.



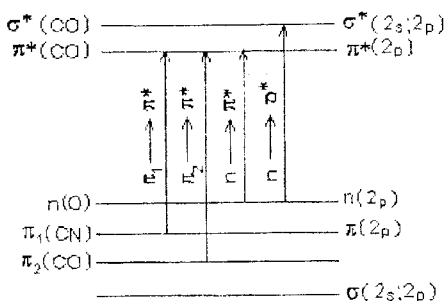
ДНК да қайд этиладиган гипохром эффекти, яъни 260 нм лотиш йўлаги, $\pi \rightarrow \pi^*$ диполь ўтиш билан белгиланиб, уларнинг векторлари азот асослари текислигига ориентацияланган. Азот асослари ДНК занжирида спираль ўқига тик ҳолатда жойлашган, яъни $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш диполь моментлари ўзаро параллель. Аксинча, 282 нм даги ютилиш спектрида, «елка» *гиперхром* эффекти намоён этади. Елка, асос текислигига тик ҳолатда қутбланган, $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш билан шартланган. Чунки ДНК қўш занжири $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишнинг диполь моментлари колинеар йўналган. Бундай ҳол, албатта, гиперхромизмга сабаб бўлади.

α спиралли полипептидларда 190 нм да қайд этиладиган гипохром эффекти, α спираль конформациясида $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш диполь моментларининг параллель жойлашганлиги туфайли содир бўлади.

Спираль \rightarrow чигал ўтишларда гипохром эффектининг йўқолиши эса оқсил спиралланиш даражасининг миқдорий ўлчови сифатида иш беради.

Полипептид занжирнинг энергетик тузилиши

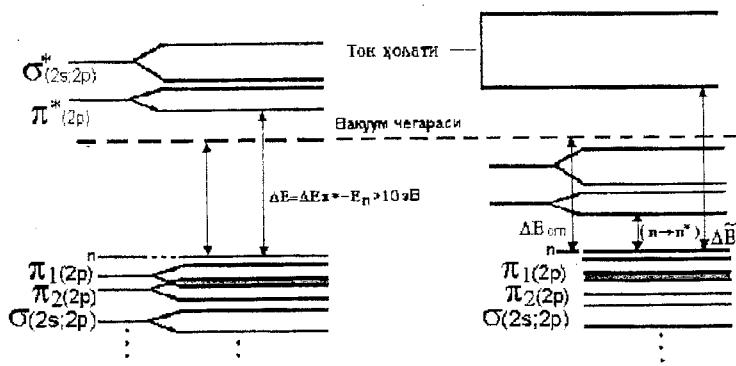
Пептид гуруҳи, унинг таркибига кирган атомларнинг фазода текис конфигурация ҳосил қилиб ўрин олиши билан характерланиб, π боғлар системасини ҳосил қилувчи, p_a орбиталларнинг устланиши эвазига *резонанс таъсирлашишининг* энг юсак даражасига эришади. Пептид гуруҳидаги электрон саҳтлар ва боғлар барқарорлигини таъминловчи, обиталларнинг устланиш характери схема тарзида расмда тасвирланган (3.2-10-расм).



3.2-10 расм. Пептид гуруҳидаги электронли ўтишлар. Қавсларда боғ ҳосил қилувчи атомлар ва уларнинг орбиталлари кўрсатилган.

даражалариаро энергия фарқи камая боради ва бундай ҳолда, улар орасидаги масофа инobatга олинмаса ҳам бўлади. Сатҳлар қўшилиши натижасида ҳосил бўлган соҳа – энергия зонаси деб аталади. (3.2-11-расм).

Оқсилнинг даврий структурасида водород боғлари ёрдамида ушлаб туриладиган пептид гуруҳларининг орбиталлари бирга қўшилиб, ягона энергия зонаси ҳосил қилиши мумкин. Кўп сондаги пептид гуруҳларининг ўзаро таъсирлашишлари туфайли, ҳар бир молекуляр сатҳ икки молекула ҳолидаги каби икки даража эмас, балки кўп даражаларга ажралади. Пептид гуруҳлар сонининг ошиши билан ажрალიш



3.2-11-расм. Полипептид занжири бир электронли ҳолатларининг энергетик схемаси.

Пептид гуруҳининг энергетик спектри боғловчи π , σ , ва бўшаштирувчи π^* , σ^* молекуляр орбиталларнинг бир-бирига нисбатан жойлашиш ҳолати ҳамда тақсимланмаган n электронлар жуфгининг энергия сатҳларига боғлиқ. σ орбиталларда жойлашган электроннинг энергияси, π орбиталларда жойлашган электрон энергиясидан кам бўлади. Тўлқин функциясининг σ боғ томон кучли даражада силжиб устланиши натижасида, бўшаштирувчи σ^* орбитал энергияси, π^* орбитал энергиясидан катта бўлиб чиқади.

Юқоридаги расмда полипептид занжиридаги электронларнинг тўлдирилган юксак ва қуйи вакант ҳолатлари схемаси келтирилган. Ман этилган зона катта кенгликка эга бўлгани учун, электрон валент зонадан ўтказувчанлик зонасига тўғридан-тўғри ўта олмайди. Бундай ҳол, одатдаги шароитда, оқсил диэлектрик бўлиб, ўзлигидан кечадиган хусусий ўтказувчанликка эга эмас, деганини билдиради.

Расмдаги схема, C,N,O атомларининг 1s, 2s, 2p ҳамда H атомининг 1s орбиталларнинг тўлқин функциялари инобатга олиниб, ҳисоблаб топилган маълумотлар асосида тузилган. Амид гуруҳидаги электрон ва «тешик» таъсирлашиши, π^* ва σ^* зона энергиясини оптик қўзғалиш энергияси ($E_{\text{опт}} 5,7$ эВ) даражасигача камайтиради. Тўлдирилмаган юксак зона билан тўлдирилган қуйи зоналар орасида ўтиш тақиқланган. Чунки тақиқланган зона кенлиги (DE)10 эВ дан ҳам катта.

Синов саволлари

1. Молекуляр орбиталлар ва уларнинг тавсифи.
2. π орбитал ва молекуланинг қўзғалган ҳолати, хоссалари.
3. Бугер-Ламберт-Бэр — қонуни, оптик зичлик.
4. Ютилиш коэффициенти, ютилишнинг моляр коэффициенти.
5. Электрон спини ва спин мультиплетлиги.
6. Молекуланинг қўзғалган ҳолати ва қўзғалган ҳолат турлари ва ўзига хослиги.
7. Қўзғалган ҳолатдан асосий ҳолатга ўтиш йўллари.
8. Ютилиш ва таъсир спектрлари.
9. Қўзғалган ҳолат квант чиқиш ва яшаш даври.
10. Флуоресценция ва фосфорисценция.
11. Макромолекулаларда мавжуд хромофор гуруҳлар.
12. Полипептид занжирининг энергетик тузилиши.

3-§. БИОЛОГИК ТУЗИЛМАЛАРДА ЭНЕРГИЯНИНГ ТАШИЛИШИ ВА МИГРАЦИЯЛАНИШИ

Организмнинг ҳаёт фаолияти асосида ётган барча физиологик жараёнлар организм томонидан қабул қилинган овқат моддаларида мужассамланган эркин энергия ҳисобига амалга ошади. Физиологик жараёнларнинг молекуляр механизмлари эса молекуляр даражаларда кечадиган таъсирлашишларга асосланиб, таъсирлашишлар нагжасида молекулаларнинг конформацион ҳолати ўзгаради. Содир бўладиган ўзгаришлар бевосита ёки воситали тарзда, энергиянинг узатилиши ва миграцияланиши билан кўллаб-қувватланиб туради.

1. Энергиянинг ташилиши

Энергия ташилишининг диффузион йули

Маълумки, мускул қисқариши, ионларнинг мембрана орқали актив ташилиши ва биоэлектрогенез каби жараёнлар, макроэрг бирикмалар, биринчи навбатда АТФ гидролизи нагжасида ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига амалга ошади. АТФ эса митохондриялар ички мембранасида синтезланиб, у жойдан энергияталаб қурилмаларга, масалан, мускул толаларидаги актин ва миозин ипчаларига, ҳужайранинг сув муҳити орқали, диффузия йўли билан етказилади.

Биологик оксидланиш жараёнида, нафас коферментларининг пиридин ва флавин дегидрогенезалараро ташилиши ҳам диффузия йўли билан амалга ошади.

Умуман, энергиянинг диффузион йўл билан узатилиши, ҳужайра миқёсида етарли даражадаги самарадорлик билан амалга ошиб, ҳужайравий жараёнларнинг энергияга бўлган эҳтиёжини тўла таъминлайди. АТФ сингари, ўзида энергияни мужассам этган «заррачаларнинг» цитоплазмадаги диффузияси Эйнштейн тенгламаси орқали қўйидагича тасвирланади;

$$D = \frac{\bar{x}^2}{2t}; \quad (3.3-1)$$

бу ерда \bar{x}^2 — диффузия коэффициентининг D га тенг заррачанинг t -вақтдаги, ўргача силжиш масофасининг квадрати.

Диффузия коэффициентининг одатдаги катталиклари, масалан 10^{-7} - 10^{-6} см²·с⁻¹-да, заррача 30-100 А масофани, атиги 10^{-3} с-да босиб ўтади. Агар овқат моддалардаги энергиянинг 50-60% макроэргларда мужассамлаганлиги инобатга олинса, макроэрглар

диффузияланиш йўлининг энергия узатилишидаги аҳамияти ўзидан ойдin бўлиб қолади.

Митохондрияларда амалга ошадиган оксидланишли фосфорланиш жараёнида, нафас занжири бўйлаб, протонлар ташилиши билан компенсацияланадиган электронлар ташилиши ҳам моҳиятан энергия узатилиш жараёнидир. Бунда, электрон, электрон ташувчи заррачалар (ЭТЗ) комплексларининг чизиқли кетма-кетлигидан иборат структуралар бўйлаб ташилиб, ундаги энергия макроэрг боғ энергиясига айланади.

Электроннинг оқсил занжири бўйлаб ташилиши

Оқсилларнинг электрон ўтказувчанлиги. Оқсилда бир-биридан 0,5-1,0 нм масофада жойлашган электрон донори билан электрон акцептори гуруҳлари ўртасида, электрон ташилишининг элементар акти *туннель механизми* орқали таъминланади. Аммо шундай далиллар ҳам борки, электронлар оқсил молекулалари бўйлаб анча катта масофаларга ҳам узатилади. Муҳими шундаки, электрон фақат бир молекула доираси билан чекланиб қолмасдан, бир молекуладан иккинчи бир молекулага ҳам узатилади. Чунончи, электроннинг цитохром с дан цитохромоксидаза ҳамда цитохром b га узатилиши амалга ошганда, таъсирлашувчи оқсиллараро масофа 2,5 нм дан ҳам катта бўлиб чиқади (бу ерда мазкур оқсиллардаги гем гуруҳлариаро масофа кўзда тутилган).

Электрон ташилишининг яна бир ўзига хослиги шундан иборатки, актив комплекс ҳосил қилувчи оқсилларда, айрим гуруҳлар катта аҳамиятга эга. Масалан, миоглобин (МГ) цитохром с томонидан оксидланганда, электрон ташилиши, мазкур нейтраль молекулалар юзасидаги муайян бир соҳалар, айнан, миоглобин молекуласининг А10 ва GН1 гис билан цитохром с молекуласидаги Лиз-13, Лиз-87 қолдиқлари ҳамда гем юзасида жойлашган карбоксил гуруҳлар ўртасида контакт юзага келганда амалга ошади. Эслатиб ўтиш зарурки, миоглобин билан цитохром ўртасидаги масофа 3,0 нм дан кам эмас. Миоглобиннинг Сu томонидан каталитик оксидланишида ҳам GН1 ва А10 гис иштирок этиб, жараён делокалланган электроннинг пептид гуруҳлар бўйлаб ҳаракати эвазига амалга ошади. Муҳит рН даражасининг орқали, электрон ташилишига таъсир кўрсатади. Баён этилган ҳоллар, оқсил глобуласида ташилиш йўлаклари (электрон «сўқмоқлари») мавжудлигидан дарак беради. Айнан ўша йўлаклар орқали, электроннинг донор гуруҳдан акцептор гуруҳга

туннелланиш акти амалга ошади. Бошқача айтганда, электрон транспорти, электроннинг оқсил молекулалари аро ташилиши (молекула ичида мавжуд аниқ йўллар орқали ҳаракати), макромолекулалар сирт юзасида контакт комплекслар ҳосил бўлишига боғлиқ.

Қуйида биз, электроннинг оқсилдаги ҳаракатчанлигини тасвирловчи баъзи бир экспериментал далилларни қисқача кўриб чиқамиз. Массаси — m , заряди — q га тенг заррача, кучланганлиги $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ га тенг, ўзгарувчан электр майдонида ҳаракатланаётган бўлсин; бу ерда ω — майдон (амплитудасининг) ўзгариш частотаси. Ишқаланиш бўлмаган шароитда заррачанинг ҳаракат тезлиги $m\dot{v} = qE$ бўлиб, бундаги $v = x$ — заррачанинг майдон йўналишидаги ҳаракат тезлигидир. Агар заррачага, унинг тезлигига пропорционал, ишқаланиш кучи — γv таъсир этса, у ҳолда

$$\dot{v} + \nu\tau = E / m; \quad (3.3-2)$$

бу ерда $\tau = (\gamma / m)^{-1}$ бўлиб, заррача тезлигининг релаксацияланиш вақти, яъни ташқи майдон кучи (qE) бўлмаган муҳитда ишқаланиш кучи (γv) эвазига содир бўладиган тормозланиш вақти. Заррачанинг электр майдонидаги ҳаракатчанлиги — u , муҳитнинг якка заряд ташиш қобилиятини характерлаб, ифодаланеди:

$$u = \nu / E.$$

Демак, u электроннинг ҳаракат тезлиги билан электр майдон кучланганлиги (E) ўртасидаги мутонасиблик коэффициентидир; шунга кўра тезлик

$$\nu = u / E.$$

Аниқламага кўра, ток (I) — бу вақт давомида юза бирлигидан ўтадиган зарядлар сонидир:

$$I = qN\nu;$$

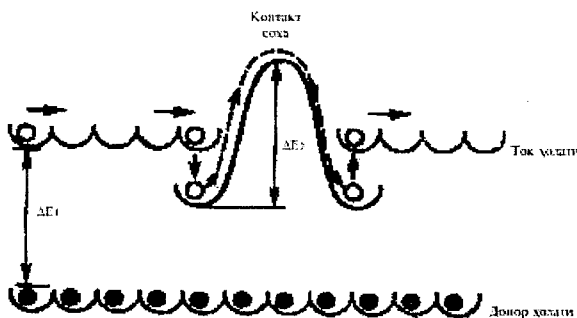
бу ерда N — ўтказувчанлик ҳолатидаги заряд зичлиги. Кейинги тенгламаларни ўзаро солиштириб, ташиладиган заряд, яъни электр ўтказувчанлик σ (бунда $\sigma = I/E$) билан ҳаракатчанлик ўртасидаги алоқани топиш мумкин;

$$\sigma = qN\nu / E = qNu.$$

Оқсилларнинг электр ўтказувчанлигига доир олинган маълумотларга кўра, σ миқдори 10^{-20} - 10^{-10} Ом⁻¹ ни ташкил этиб, у намлик ва ҳарорат кўтарилганда ошади. Электрон ўтказувчанлигининг активланиш энергияси 1 эВ атрофида бўлиб, бу миқдор тақиқланган зона кенглиги ΔE дан анча кичик. Демак, оқсилларнинг электр ўтказувчанлиги аралашмалик характерига эга. Нав-

батдаги расмда *аралашмали ўтказувчанликнинг* энергетик схемаси тасвирланган.

Донор гуруҳдаги электрон энергияси, унинг ток ҳолатидагисига қараганда ΔE миқдорга кам бўлиб, ΔE_1 ўз навбатида, ΔE дан анча кичик. Шунинг учун охириги ҳароратларда электроннинг активланиши уни ток ҳолатига олиб келади ва у энди электр майдони таъсиридан ҳаракатланади. Электрон макромолекулалараро контакт соҳага етиб келганда, активланиш энергияси $-\Delta E_2$ етарли бўлса, электрон бу соҳадан ўтиб кетиши мумкин.



3.3-1-расм. Активланган электроннинг оқсил молекуласи ток ҳолати бўйлаб ҳаракатланиши эвазига амалга ошадиган аралашмали ўтказувчанлик ҳамда унинг макромолекулалараро контакт соҳа орқали сакраб ўтиш схемаси (Петров, 1984).

Полипептид занжирига тушиб қолган электрон, оқсил бўйлаб, баён этилган тарзда ҳаракатланади. Ток ҳолатига ўтган электрон юқори частотали электр майдонида ўз ҳаракат йўналишини ўзгартириб турганлиги учун макромолекула чегарасига етиб бора олмайди. Натижада, электронларнинг макромолекулалараро амалга ошадиган сакрашларининг улуши камаяди, ўтказувчанлик эса ортади. Бундай шароитда аралашмали ўтказувчанликнинг активланиш энергиясини бевосита ўлчаб олса бўлади;

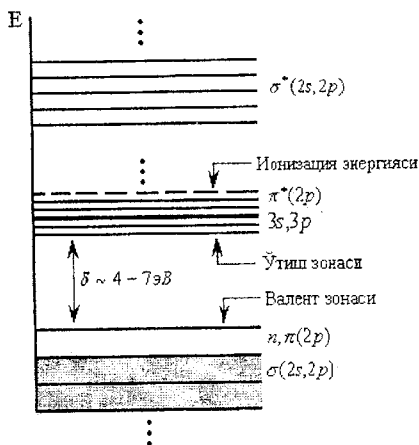
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[\Delta E_1 / (k_B T)]. \quad (3.3-3)$$

Трухин маълумотларига кўра, электроннинг ўзгарувчан электр майдонидаги ҳаракатчанлик катталиги $u = [m^2 / (V \cdot c)]$, цитохром с мисолида тахминан $1 \cdot 10^{-4}$ ни, гемоглобин учун эса $u, 2 \cdot 10^{-4}$ ни ташкил этади.

Умуман, кўпчилик оқсилларда ўтказувчанлик, электронларнинг локаллашган ва ўзаро ўнлаб нанометр масофалар билан

ажралган, донорлик ва акцепторлик ҳолатлараро сакрашлари натижасида амалга ошади. Ташилиш жараёнини чекловчи босқич, бу ток ҳолатидаги электроннинг ҳаракати эмас, балки донор ва акцептордаги релаксация жараёнларидир.

Петров моделига биноан, электрон ташилишида, полипептид занжири воситачилик қила оладиган, аралашмалар рекомбинацион таъсирлашиш механизмини эслатувчи, икки механизм мавжуд (3.3-2-расм).



3.3-2-расм. Полипептид занжирининг энергетик схемаси (Petrov, 1978).

Иссиқликдан активланган электрон, донорнинг асосий зонасидан (E_D дан) ўтказувчанлик зонасига ўтади. Сўнгра, бу зонадан акцепторнинг асосий сатҳига релаксацияланади. ΔE нинг катта қийматларида (E_D дан ток ўтказувчанлик зонасининг қуйи чегарасигача) ёки тубан ҳароратларда, электроннинг квант хоссалари биринчи даражали аҳамиятга эга бўлганда, электрон ташилиши туннель механизмига ўхшаган, муҳит-медиатор механизм орқали таъминлади.

Электрон ташилишининг туннель механизми

Ҳозирги вақтда, ўзаро энергетик барьер билан ажралган, оксил табиатли мустақил ташувчилараро амалга ошадиган электрон транспортининг *туннель концепцияси* диққат марказида.

Концепцияга биноан, электроннинг туннель орқали ташилиши, электрон энергияси, донор билан акцептораро мавжуд энергия барьеридан кам бўлган шароитда ҳам амалга ошади. Мазкур эффект соф квант механикавий табиатга эга.

Туннель орқали ташилишининг муҳим характеристикаларидан бири — бу эффектнинг донор билан акцептор ўртасидаги масофа 0,5 нм шароитида ҳам амалга ошишидир.

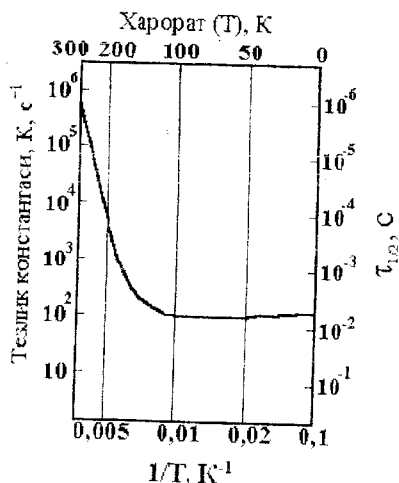
Барьер ости механизмига биноан амалга ошадиган электрон транспортининг яна бир ўзига хослиги шундан иборатки, эф-

фект тубан ҳароратлар шароитида (суяқ азот ҳарорати ва ундан ҳам тубанда) амалга ошади. Маълумки, бундай шароитда оқсил молекуласининг илгарилама ҳаракати секинлашади. Демак, бунда, эритмада ошиқча кинетик энергияга эга заррачаларнинг тўқнашишлари асосида содир бўладиган реакцияларни изоҳловчи, физик-кимёвий назария иш бермайди. Аммо, туннелланиш одатдаги шароитида ҳам амалга ошиб, «аррениус активланиш» механизмини рад этмайди ва электрон ташилишида у билан рақобатлашади, ҳам.

Электрон ташилишининг тубан молекуляр оксидланиш-қайтарилиш реакцияси

Бу хил реакция, илк бор, фотосинтезловчи пурпур бактерияларда қайд этилган. Реакция электроннинг ёруғлик кванти ютилиши туфайли қўзғалган цитохром молекуласидан бактериохлорофилл молекуласига берилишидан иборат бўлиб, у суяқ азот ҳарорати шароитида ҳам амалга оша олади.

Маълум бўлдики, *Chromatium* бактерияси цитохромининг оксидланиши 100-4 К диапазонида ҳам ҳароратга боғлиқ бўлмай,



3.3-3-расм. Фотосинтезловчи бактерия цитохроми оксидланиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги. Ҳарорат хона ҳароратидан 140 К гача пасайганда, тезлик константаси уч тартибга камаяди ва суяқ гелий ҳароратида эса у ўзгармасдан қолади (Don Devault, 1980).

ўзига хос $\tau_{1/2} \sim 2,3 \cdot 10^{-3}$ с вақт билан кечади (3.3-3-расм). Жараённинг ҳароратга боғлиқлик эгри чизиғи икки фазали характерга эга бўлиб, $T < 100$ К-да соф туннелланиш устунлик олади. Юқорироқ ҳароратларда эса, активланиш характерли жараён авж олиб, туннелланиш билан рақобатлаша бошлайди.

Электроннинг туннель орқали ташилиши, яхлит молекуланинг катта миқёсли силжишини талаб этмаса ҳам, у, молекула заряд ҳолатининг ўзгариши туфайли, системада келиб чиқадиган мувозанатланган ядро конфигурациясининг ўзгариши ва шу орқали система потенциал энергиясининг бошқа даражага ўтиши билан бирга боради.

Фотосинтез реакция марказида (PM) бундай ҳол, ташилиш характери-нинг PM оқсил компонентлари конформацион ҳолатига боғлиқлигида ўз аксини топади.

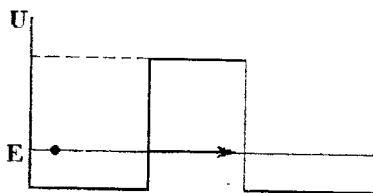
Митохондрийларда электрон ташилишининг тубан ҳароратда кечадиган реакциялари учрамайди. Аммо нафас занжирининг айрим соҳаларида қайд этилган ташилишнинг катта тезликлари ($\tau_{1/2} \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ с), ўша жойларда, туннелли ташилиш мавжудлигидан дарак беради. Бу хил ташилиш, митохондрийларда ҳам, оқсил компонентларининг конформацион ўзгаришлари билан бирга кечади. Ҳисоблашлар натижасига кўра, ташувчиларнинг электрон узатувчи простетик гуруҳлариаро масофа 0,5-1 нм дан кам эмас (цитохром с билан цитохром b_3 аро масофа 0,8 нм).

Шу хил маълумотлар оқсилларнинг аорганик реагентлар билан амалга ошадиган реакцияларида, электроннинг оқсил молекуласининг юза қисмидан унинг ичкарасига кириб бориш масофаси баҳоланганда ҳам кўлга киритилган.

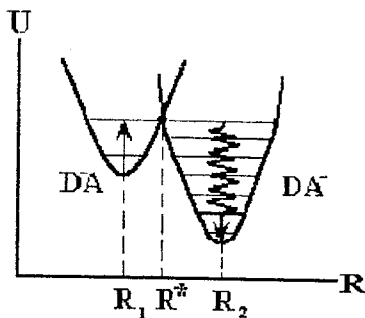
Электрон ташилиши амалда ҳароратга боғлиқ бўлмайдиган тубан ҳароратлар соҳасида, эслатиб ўтилгандек, ядро системасида юз берадиган қайта қурилиш ҳам, активланишсиз амалга ошиши шарт. Бу эса, ядро конфигурациясининг ўзгариши ҳам, потенциал сиртлар кесишиши натижасида ҳосил бўлган барьер орқали туннелланиш ҳисобига амалга ошади, деганини билдиради.

Квант механикавий тасаввурга биноан, заррача (электрон) ҳолати, муайян бир «силаб ташланганлик» билан характерланади. Бошқача айтганда, заррачани, у мавжуд муҳитнинг (фазанинг) турли нуқталаридан, ҳатто барьер (тўсиқ) орқасидан ҳам топиш эҳтимоли мавжуд. Донор-акцептор (DA) комплексидаги электрон, донордан акцепторга тўсиқ, (энергия барьери) остидан, яъни туннель орқали ўтиш эҳтимолигига эга. Донор-акцептор комплексидаги ядролар конфигурациясининг дастлабки (D^+A) ҳолати, электрон кўчирилиши муносабати билан комплекснинг электрон ҳолати ўзгарганда, яъни (D^+A) \rightarrow (DA^-) рўй берганда, ядроларнинг ҳолати ҳам ўзгаради. Натижада, системанинг энергияси дастлабкисидан фарқланади (3.3-5-расм). Бошқача айтганда, бундай вазиятда системанинг дастлабки ва кейинги ҳолатларини акс эттирувчи координатлар R_1 ва R_2 ўзаро фарқланади. Аммо уларнинг потенциал энергия эгри чизиқлари маълум R^+ нуқтада кесишиши шарт. Агар комплекс D^+A қайта қурилганда, унинг координатаси R^+ нуқта таъсир доирасига тушиб қолгудай бўлса, у ҳолда, мазкур нуқтага яқин жойда, системанинг дастлабки ва кейинги ҳолатларини ажратиб турувчи тўсиқ кенлиги нисбатан катта бўлмайди, албатта. Шунинг учун ҳам мазкур нуқтада даст-

лабки ва кейинги ҳолатлар энергияси ўзаро деярли фарқланмайди ва айнан мана шундай вазиятда электрон D дан A га туннелланади. Электроннинг акцепторда муқимлашиши учун (орқага қайтмаслиги учун) у ўз энергиясининг бир қисмини йўқотиши лозим. Бундан ташқари, ядровий системанинг қайта қурилиб, R_2 координатага мос DA-конфигурацияга ўтиши учун электрон энергиясининг бир қисми иссиқликка айланиб улгуриши лозим. Электрон A га ўтиши билан ядровий конфигурация шундай ўзгарадики, натижада система R_2 нуқтага «қулаб» тушади.



3.3-4-расм. Электроннинг тўсиқ орқали туннелланиш схемаси.



3.3-5-расм. Электрон туннелланганда юз берадиган электроний тебранишлар таъсирлашиш схемаси. DA^- ҳолатдан DA^- ҳолатга ўтиш содир бўлганда, ядролар мувозанат ҳолати ўзгарганда юз берадиган координаталар силжиши ($R_1 \rightarrow R_2$).

Дастлабки (R_1) ҳолатдаги DA комплексининг ядровий системаси иссиқликдан фаолланиб, ўша ҳолатнинг юксак тебранма сатҳига ўтади. Бунда, у, R^* нуқта таъсир доирасига тушиб қолиши мумкин. Бундай ҳолатга, электрон ташилиши икки фазали эгри чизигининг ҳароратга боғлиқ фаолланиш соҳаси мос келади. Тубан ҳароратлар шароитда эса ядролар тебранма сатҳининг қуйи даражасида жойлашиб, бу жойда дастлабки ва кейинги ҳолат потенциал ўралари ўртасидаги тўсиқ кенглиги юқори сатҳлар кенглигига қараганда катта бўлади. Бундай вазиятда, ядроларнинг кейинги ҳолатга туннелланиш эҳтимоли кам бўлиб, жараён ҳароратга боғлиқ бўлмайди.

Шундай қилиб, ядровий системанинг қайта қурилиши, маъ-

лум миқдордаги электрон энергиясининг диссипацияланиш эҳтимоли билан электроннинг туннелланиш эҳтимолидан иборат икки эҳтимолликлардан ташкил топади, яъни

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 e^{hv/k_B T} \quad (3.3-4)$$

Бу ерда ω_0 — электроннинг қуйи тебранма сатҳдан ҳароратга боғлиқ бўлмаган ҳолда, тўсиқ остидан ўтиш эҳтимоли; ω_1 — электроннинг фаолланиб, тўсиқ устидан ўтиш эҳтимоли; $\omega_0 \ll \omega_1$ дир; $h\nu$ — фаолланиб ўтиш учун зарур квант энергияси.

2. Энергиянинг миграцияланиши

Биоструктураларда энергиянинг, юқорида баён этилган, макроэрглар диффузияси, электроннинг бевосита ҳамда воситали кўчирилиш йўллари билан ташқари, электрон кўзғалиш энергиясининг молекула ичида ва молекулалар *ўртасида миграцияланиш* йўллари ҳам маълум.

Энергиянинг миграцияланиши деганда, энергиянинг, энергия доноридан энергия акцепторига маълум масофада, уларнинг бевосита тўқнашишларисиз, нурланиш ёки иссиқликка айланмасдан узатилиши тушунилади.

Энергиянинг миграцияланишини изоҳлашга қаратилган ҳозирги замон тасаввурлари, икки сатҳли системада электрон ташилиши ҳақидаги квант механикавий тасаввурга яқин.

Мазкур тасаввурга биноан, молекула энергия ютганда, унинг электрони асосий энергетик сатҳдан юксакроқ энергетик сатҳга ўтади. Демак, молекула кўзғалган ҳолатга ўтади. Шу муносабат билан, электрон электромагнит майдонининг тебраниш частотаси ўзгаради. Электромагнит майдон тебраниш частотаси ҳам кўзғалиш ҳолатига келган электроннинг энергия сатҳи билан белгиланади.

Агар кўзғалган молекула яқинида бошқа бир асосий ҳолатдаги молекула пайдо бўлса, у ҳолда энергия кўзғалган молекуладан кўзғалмаган молекулага ўтиши мумкин. Бунинг учун кўзғалган молекуланинг энергия сатҳи кўзғалмаган молекуланинг энергия сатҳига мос ёки унга яқин келиши шарт. Аниқроқ қилиб айтганда, кўзғалган молекула электромагнит майдонининг тебраниш частотаси кўзғалмаган молекула электромагнит майдонининг тебраниш частотаси билан *резонанс* ҳолатда бўлса, энергия донордан акцепторга узатилади, яъни $D^*A \rightarrow DA_0^*$. Шу муносабат билан кўзғалган молекула, асосий сенглет ҳолатнинг қуйи тебраниш даражасига релаксацияланади. Кўзғалмаган молекула эса, узатил-

ган энергия эвазига, қўзғалиш ҳолати юксак энергетик даражаларининг бирига ўтади. Шундай қилиб, донор, янаш даври давомида акцептор билан диполь-диполь таъсирлашиб, энергиянинг донордан акцепторга миграцияланишига олиб келади.

Таъкидлаб ўтиш лозимки, жараён икки сатҳли системалардаги каби, қайтмас характерга эга. Чунки, жараён системанинг муҳитдаги молекулалар билан таъсирлашиши ҳисобига, маълум миқдордаги энергиянинг релаксацион йўқотилиши билан кечади. Бундан ташқари, энергиянинг миграцияланиш йўли билан узатилиши учун талаб этиладиган вақт, энергиянинг диссипатив йўл билан йўқотилиши учун зарур вақтга қараганда анча катта ҳамдир.

Энергиянинг миграция йўли билан узатилиши учун қуйидаги шартлар бажарилиши лозим:

1) энергия донори электромагнит майдон ҳосил қилишга қодир бўлиши, яъни донор люминесценцияланиш хоссасига эга бўлиши;

2) донор электромагнит майдонининг тебраниш частотаси, акцептор электромагнит майдонининг тебраниш частотасига мос келиши, яъни донорнинг люминесценция спектри, акцепторнинг ютиш спектрини қоплаши;

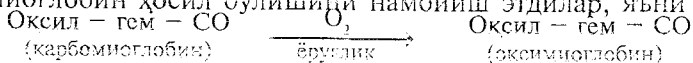
3) донор билан акцептор етарли даражада бир-бирига яқинлашиши лозим. Донор билан акцептор ўртасидаги масофа 1-10 нм доирасида миграция самарали равишда амалга ошади.

Ҳозирги даврда биоструктураларда кечадиган энергия миграцияланишининг бир неча турлари маълум. Шулардан энг муҳимлари: энергия узатилишининг *индуктив резонанс*, *алмашишили резонанс* ва *экситон орқали узатилиш* йўллари бўлиб, улар фотобиологик, радиобиологик ва бир қатор биокимёвий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга.

Энергия миграцияланишининг индуктив-резонанс йули ва энергиянинг молекула ичида миграцияланиши

Оқсида электрон қўзғалиш энергиясининг молекула ичида миграцияланишига доир илк маълумотлардан бири, бу — ис гази (СО) билан миоглобин комплексидан иборат, карбомиоглобиннинг фотодиссоциациясини намойиш этган тажриба натижалари бўлди.

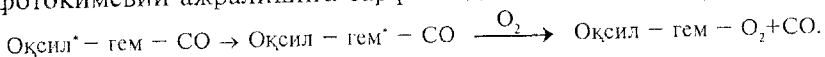
А. Касперес ва М. Бюхнер (1947) кислород мавжуд шароитда карбомиоглобиндан ёруғлик таъсирида ис газининг ажралиб, оксимиоглобин ҳосил бўлишичи намойиш этдилар, яъни



Гем билан СО аро боғнинг узилиши, кўзгалган ҳолатга келган бирикманинг фотодиссоцияланиши натижасида содир бўлади. Демак, ютилган квант энергияси молекулани кўзгатибгина қолмай, унинг тебраниш энергия заҳирасини, кўзгалган ҳолат потенциал ўра минимуми даражасидан ҳам ошириб юборишга етарли бўлиб чиқади.

Ис газининг карбомиоглобиндан фотохимёвий ажралиш реакцияси нур тўлқин узунлигининг тахминан 410 нм соҳасида, етарли даражадаги эффективлик билан амалга ошади. Кейинчалик маълум бўлдики, оқсил ароматик гуруҳларининг кўзгалишига сабаб бўлувчи 280 нм тўлқин соҳа ҳам худди шу хил эффектга олиб келади.

Мазкур ҳол, ютилган энергиянинг оқсил қисмдан гемга миграцияланишидан дарак беради. Гемга ўтган энергия, ис газининг фотохимёвий ажралишига сарфланади.



Кўзгалиш энергиясининг шу йўл билан узатилиши, оқсил-бўёқ (хромофор-диметиламинонафтол сульфохлорид) комплексида ҳам қайд этилган. Намойиш этилдики, хромопротеиднинг оқсил қисми томонидан ютилган квантлар хромофор гуруҳининг люминесценциясига сабаб бўлади.

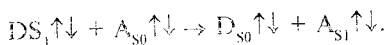
ДНК устида ўтказилган тадқиқотлардан ҳам маълум бўлдики, ДНК молекуласига бириккан акридин бўёғи, ДНК нинг УБ нурига бўлган резистентлигини оширади. Чунки, ДНК томонидан ютилган УБ нури энергияси (кўзгалиш энергияси) бўёқ молекуласига ўтказилиб, унинг зарарланиши эмас, балки акридиннинг флуоресценцияланиши орқали сочилди.

Энергия миграцияси фотосинтезда ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, ютилган ёруғлик энергияси, *фикоэритрин* ва *фикоцианин*дан, фотосинтезнинг бирламчи актлари амалга ошадиган *реакция маркази* томон (хлорофилга) узатилади.

Кўзгалиш энергияси индуктив-резонанс механизмга биноан узатилганда, электрон спин ҳолатининг сақланиши *спин танланиши* қондасига биноан ижозатланган бўлиб:

$$S_D^1 = S_D^0 \text{ ва } S_A^1 = S_A^0 ;$$

бу ерда S — спиннинг тўлқин функциясидир. Жараён схема тарзида куйидагича ҳисоблаб тасвирланади:



Энергиянинг молекулалараро, диполь-диполь тасвирланишлар

орқали узатилиш эҳтимоли (ω), қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилади:

$$\omega = \frac{kf(\varphi, \theta)}{\tau_0 R^6} \int \frac{1}{V^2} \varepsilon(V) f(V) dV; \quad (3.3-5)$$

бу ерда k — муҳитнинг нур синдириш кўрсаткичига боғлиқ ко-эффициент; $\varphi(\tau, \theta)$ — донор ва акцептор ўткинчи диполларининг бир-бирига нисбатан жойлашиш фактори; $\tau_0^* = \frac{1}{P}$ бўлиб, S^* — ҳолатдаги донор нурланишининг яшаш даври; p флуоресценция-ланиш эҳтимоллиги; R — таъсирлашувчи молекулалараро масофа; $\varepsilon(V)$, $f(V)$ — уларга мувофиқ, донорнинг нурланиш, акцепторнинг ютиш майдон бирлигига тўғри келадиган спектрлари (см⁻¹).

Кўриниб турибдики, ташилиш эҳтимоли $1/R^6$ га мутаносиб бўлиб, бундай ҳол, диполь-диполь таъсирлашишларда акцептор-нинг ютиш спектри билан донор нурланиш спектрининг уст-ланиш интегралига характерлидир.

Энергия узатилиши билан люминесценция эффективлиги бир хил амалга ошадиган масофа тахминан 3-10 нм ни ташкил этади. Энергиянинг индуктив-резонанс механизмига биноан узатилиш тезлиги эса 10^6 - 10^{11} с⁻¹ доирасида бўлади.

Мазкур механизмга биноан, энергиянинг узатилиш эҳтимоли ҳарорат пасайганда спектр йўлагининг торайиши ҳамда устла-ниш интегралининг кичрайиши билан камая боради.

Ферстер моделига биноан, энергиянинг бир хил молекула-лараро узатилиш эҳтимолининг ҳароратга боғлиқ равишда ка-майиб бориши қуйидагича ифодаланади;

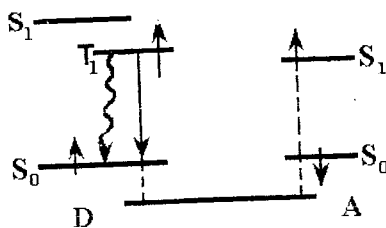
$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}; \quad (3.3-6)$$

бу ерда, $\omega_0 = \Phi(R) \chi_0 \sqrt{2\omega_0}$ бўлиб — молекулалараро масофа омилига ($\Phi(R)$) га боғлиқ ютилиш интенсивлиги (χ_0) ва ютилиш спектри максимумига (ω_0 га) боғлиқ константа; E_a — жараённинг актив-ланиш энергияси.

Индуктив-резонанс миграция фақат донор ва акцепторнинг синглет сатҳлари билан чекланмайди. Системада спин сақланиш қойдаси бузилганда, энергия узатилишининг триплет-синглет ва синглет-триплет типдаги ман этилган *интеркомбинацион* жара-ёнлари ҳам амалга ошади.

Навбатдаги расмда донор ва акцептор молекулалари электрон сатҳлариаро энергиянинг триплет-синглет тип узатилишини тас-вирловчи схема келтирилган. Жараёнда, спин бўйича тақиқлан-ган узатилиш билан, донорда ман этилган флуоресценция ёки иссиқлик деградациясидан иборат, *интеркомбинацион* ўтишлар

ўзаро рақобатлаша олади. Бундай жараён, индуктив-резонанс механизмига хос 2,5-5,0 нм масофада амалга ошиши шарт. Энергиянинг шу хил, молекула ичида амалга ошадиган миграцияланиши оқсиллар, пигментлар, коферментлар ҳамда хромопротеидларда қайд этилади.



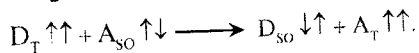
3.3-6 расм. Энергиянинг триплет-синглет ўтишига алоқадор сатҳлар.

ланган тирозин; ароматик аминокислоталар → оқсил-бўёқ (комплексдаги бўёқ); НАД таркибидаги аденил ҳалқаси → никотинамид ҳалқаси; тиамин (витамин В₁)даги тиазон ҳалқаси → пиримидин ҳалқаси шулар жумласидандир.

Биологик системаларда, молекулалараро энергия миграцияси шунчалик кенг тарқалганки, бунга фотосинтетик мембрана пигментлари ўртасида амалга ошадиган энергия миграцияси ёрқин мисол бўлади.

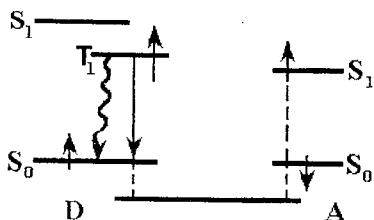
Алмашма-резонанс механизми

Энергиянинг нурга айланмасдан узатилиши, молекуланинг фақат синглет ҳолатидангина эмас, триплет ҳолатидан ҳам амалга ошади. Мазкур ҳодисани тасдиқловчи далиллар илк бор А.Н.Теренин ва Ермолаевлар томонидан бўёқ моддаларнинг қаттиқ эритмаларида қўлга киритилган. Энергиянинг бу хил узатилиш жараёнини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



3.3-7-расмдан кўриниб турганидек, ташилиш D ва A молекулалари спинларининг ўзгариши билан боради. Ман қондасига биноан, органик молекуланинг ҳар хил мультиплетликка эга сатҳларидан ($S_1 \rightarrow T_1$) ўтиш эҳтимоли, яқка мультиплетликка эга сатҳларидан ($S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow T_1$) ўтиш эҳтимолидан 10^6-10^9 марта кам.

Шунинг учун бундай ҳолларда, V_{if} нинг кулон қисми асли кичик бўлиб, унда ҳолатлараро ўтишни белгиловчи, алмашма интеграл асосий улушга эга бўлади.



3.3-7-расм. Энергиянинг триплет-триплет ўтиш схемаси.

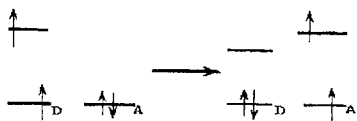
Шундай қилиб, D ва A аро электрон алмашиш, охири натижада, улар спин ҳолатларининг алмашинишига олиб келади. Бундай ҳол энергия ташилиши жараёнида, бир вақтнинг ўзида, донор ва акцептор мультиплетлиги ҳамда система йиғинди спинининг сақланиши ҳақидаги қоидага мос келади. Мана шу хил таъсирлашиш алмашма-резонанс номи билан юритилади (3.3-7-расм).

Алмашма-резонанс таъсирлашишлар юзага келишининг физикавий сабаби, бу – донор билан акцептор электрон функцияларининг усиланиши бўлиб, мазкур механизмга биноан амалга ошадиган ташилиш, кимёвий боғ узунлигига тенг масофада, яъни 0,1-0,3 нм да рўёбга чиқади.

Энергиянинг алмашма-резонанс механизми ёрдамида ташилиш эҳтимоли қуйидаги ифода билан тасвирланади.

$$\omega(R) = \frac{2\pi}{h} e^{-\frac{2R}{L}} \int f_D(E) \epsilon_A(E) dE; \quad (3.3-7)$$

бу ерда L – Бор эффективлигининг ўртача радиуси (ароматик молекулалар учун, у 0,11-0,19); $\epsilon_A(E)$ – акцепторнинг нормага келтирилган ютиш спектри ($\int \epsilon_A(E) dE = 1$); $f_D(E)$ – донорнинг белгилаб қўйилган люминесценция спектри; $\omega(R)$ – экспонентциал боғлиқлик бўлиб, у электрон тўлқин функциясининг масофага боғлиқ ҳолда камайиши билан белгиланади.



3.3-8-расм. Триплет-триплет ўтишда спинлар сақланиши.

Молекулалар алмашинувчи комплекс ҳосил қилганда юз берадиган синглет-синглет ўтишлар ҳам алмашма-резонанс механизмига биноан амалга ошиши мумкин.

Триплет-синглет ва синглет-триплет ташилиш амалга ошадиган системаларда, спин сақланиш қоидасининг бузилиши билан борадиган алмашма-резонанс миграция диққатга сазовордир. Чунончи, синглет-триплет ($D_{S_1} + A_{S_0} \rightarrow D_{S_0} + A_T$) ташилиш, энергиянинг донордан акцепторга синглет-синглет ташилиши юз бермайдиган ҳолларда кузатилади. Бу хил

ташилишнинг тезлик константаси, молекулалараро энергия ташилишида иштирок этувчи спин-орбиталь факторининг квадратага мутаносибдир. Бу эса, мазкур ҳолда энергия ташилишининг сабаби — бу, жараённинг спин бўйича тақиқланганлигига қарамай амалга ошадиган, алмашма-резонанс таъсирлашиш бўлиб, у, молекулада синглет-триплет интеркомбинацион ўтишларни тақиқламайдиган, спин-орбиталь таъсирлашиш орқали амалга ошади, деганни билдиради. Алмашма-резонанс таъсирлашишга, энергиянинг S_1 ҳолатдаги хлорофилдан, каротиноидларнинг триплет сатҳига ўтказилиши мисол бўлади.

Энергия миграцияланишининг экситон механизми

Юқорида биз, энергия ташилиш вақти (τ_m), энергиянинг молекула ичида деградацияланиш вақтига (T_2) қараганда анча катта ($\tau_m \gg T_2$) бўладиган, кучсиз таъсирлашишлар орқали амалга ошадиган энергия миграцияси ҳолини қўриб чиқдик. Бордию, молекулалараро таъсирлашиш энергияси E анча катта бўлиб, ташилиш вақти τ_m/T га нисбатан кам ($\tau_m h/E$) бўлса, у ҳолда, биз куйидаги алоқадорликга эга бўламиз

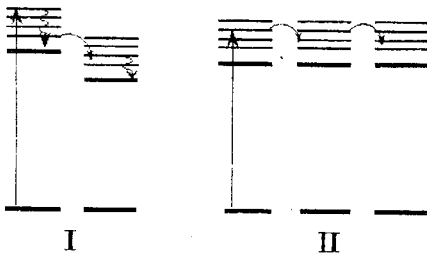
$$\tau_m \sim T \gg \tau_m \sim h/E. \quad (3.3-8)$$

Бундай ҳолда, кристалларда, трансляцион симметрия туфайли бир-неча юз қўзғалган молекуладан иборат коллектив қўзғалиш орқали, энергиянинг нодиссипатив ўтказилиш имкони пайдо бўлади. Юқоридаги тенгламага биноан, S_1 — ҳолат тебраниш даражалари бўйича тебранишнинг релаксация вақти, ташилиш муддатига (τ_m) қараганда айтарлидай катта бўлиб чиқади. Натижада, қўзғалиш, таъсирлашувчи молекулаларнинг ҳар бири билан таъсирлашиб улгурмай, уларнинг юксак тебраниш даражалари бўйича «чоппиб» ўтади. Молекулаларнинг ҳар бири изолирланган молекула ичида содир бўладиган релаксация вақтига қараганда, анча кам вақт давомида қўзғалган ҳолатда бўлиб улгуради, холос (3.3-9-расм, II). Молекулаларнинг таъсирлашиш энергияси $E \sim 100 \text{ см}^{-1}$ ($\sim 0,01 \text{ эВ} \sim 4,6 \cdot 10^{-21} \text{ Ж}$) доирасида бўлганда, миграция вақтини $\tau_m \sim h/E \sim 10^{-14} - 10^{-13} \text{ с}$ га тенг деб ҳисоблаш мумкин. Бу эса, албатта, флуоресценцияланадиган бўёқ модда молекулаларининг тебраниш релаксация вақти ($\sim 10^{-12} \text{ с}$) дан кам.

Бир вақтнинг ўзида, кўп сондаги қўзғалган молекулаларни ўз ичига олган соҳа — *экситон*, қўзғалиш миграциясининг мазкур тури эса — *экситоний миграция* деб аталади.

Экситон, молекуляр кристалл тўлқин узунлиги λ га тенг ёруғ-

лик ютиб, ютилган нурнинг электромагнит майдони, бир вақтнинг ўзида, когерент қўзғалиш ҳамда зич жойлашган молекулалар қатори бўйлаб зарядлар силжишини келтириб чиқаришга қодир ($\lambda \gg a$) бўлганда пайдо бўлади; бу ерда a молекулалараро ўртача масофа. Қўшни молекулаларнинг кучли таъсирлашиши улардаги зарядларнинг силжишини корреляциялайди, яъни қўзғалиш тўлқинлари ёки кўп сонли молекулаларни қамраб олган *тўлқинлар пакетини* ҳосил қилади. Демак, экситоннинг тарқалиши, амалда, ўша тўлқин пакетининг тарқалишига маънодошдир. Қўзғалган молекулалараро резонанс таъсирлашишлар мавжудлиги, ўткинчи диполларнинг бутун бир соҳаси бир фазада ҳаракатланганда, ютиш йўлагининг силжиши ва парчаланишида ўз ифодасини топади.



3.3-9-расм. Энергиянинг индуктив-резонанс (I) ва экситон (II) йўли билан ташилиш схемаси.

Шу пайтгача, биз молекулалар деформациясига сабаб бўлувчи экситон фон таъсирлашишини эътибордан четда қолдириб келдик. Чунки, атомларнинг силжиши ва қўзғалган молекулаларнинг мувозанат ҳолатига ўтиш вақти ($t_{\text{диф}}$), экситоннинг миграцияланиш вақтидан катта бўлади ($t_m \gg t_{\text{диф}}$) деб ҳисобладик. Амалда бу — когерент экситон ҳосил бўлиш шартини

қониқтиради. Чунки, тебраниш даражачалари бўйлаб, энергия тақсимланиш релаксацияси жараёнининг қўзғалишнинг узатилишига нисбатан секин бориши, молекула скелетининг ўзгармасдан қолишини таъминлайди. Аммо шундай ҳам бўлиши мумкинки, молекуладаги маҳаллий деформация энергиясининг ($E_{\text{диф}}$) ўзгариши, атом силжишини характерловчи вақт ($\tau_{\text{диф}} \sim \hbar/E$) дан кичик бўлиб қолади, яъни $\tau_m \geq \tau_{\text{диф}}$. Бундай ҳолда, рўёбга чиқадиган маҳаллий деформация кристалл бўйлаб қўзғалиш билан биргаликда ҳаракатланади. Бундай экситон «маҳаллийлашган» ёки «нокогерент экситон» деб аталади.

Нокогерент экситон ҳаракати тасодифий сакрашлардан иборат бўлиб, уни тўлқин пакетларининг тарқалиш атамалари воситасида тасвирлаб бўлмайди. Экситон-фон алоқасининг мавжудлиги, кристалл панжара тугунларида нокогерент экситоннинг сочилиши, улар эркин чопиш узоқлигининг камайиши ҳамда экситон ҳолат спектрининг ўзгаришига олиб келади. Кучли таъсир-

ланишлар шароитида, когерент экситоннинг миграцияланиш константаси (K_M) таъсирлашиш энергиясига боғлиқ, яъни

$$K_{M(\text{ког})} = 4E/h, (E > 100 \text{ см}^{-1}). \quad (3.3-9)$$

Нокогерент экситон учун эса

$$K_{M(\text{ноког})} = (4E/h) F_{vv}^s, (E \sim 10 \div 100 \text{ см}^{-1}) \quad (3.3-10)$$

Бунда, F_{vv}^s — асосий ва қўзғалган ҳолат тебраниш даражалари-аро таъсирлашиш матрица элементининг квадрати бўлиб, у экситон = фон таъсирлашиши мавжудлигини ифодалайди.

Шундай қилиб, нокогерент экситон миграцияси эҳтимоли, қўзғалган ва қўзғалмаган ҳолатлар тебраниши тўлқин функцияларининг Франк-Кондон устланиш интегралига боғлиқ бўлади. Нокогерент экситон миграцияланиш вақти эса (10^{-12} - 10^{-13} с гача) камаяди.

Когерент экситонларнинг тарқалишини экситон қўзғалишининг кристалл бўйлаб диффузияланиши тарзида тасаввур этиш мумкин бўлиб, у қуйидагича характерланади.

$$L = \sqrt{D\tau_0} \quad (3.3-11)$$

бу ерда L — диффузион силжиш узоклиги; D — диффузия коэффициенти; τ_0 — экситоннинг яшаш даври. Демак, молекуляр кристалларда синглет экситонларнинг диффузион силжиш узоклиги, $\tau_0 \sim 10^{-8}$ с ва $D \sim 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ бўлганда, $L \sim 50$ нм бўлиб чиқади.

Нокогерент экситон ташилини активланиш характерига эга. Чунки бунда, резонанс таъсирлашишлар матрица элементи нисбатан кичик бўлгани учун, ташилиш жараёни, асосан, деформацион ($D_{\text{деф}}$) силжинларга боғлиқ бўлиб қолади.

$$D_{\text{деф}} \approx e^{-E_a} / k_e T; \quad (3.3-12)$$

бу ерда E_a — нокогерент экситоннинг сакраши учун зарур активланиш энергияси.

Когерент экситонларда эса бунинг аксича, ҳарорат ошиши билан, фононларда сочилиш эҳтимолининг ошиши эвазига диффузия коэффициенти камайиб кетади:

$$D \sim 1/\sqrt{T}$$

Шундай қилиб, қўзғалишнинг когерент ва нокогерент экситонлар воситасида ташилиш механизмлари ўргасидаги фарқ, улар диффузия коэффицентларининг ҳароратга бўлган боғлиқлигида намоён бўлади. Ҳароратнинг пасайиши, нокогерент экситоннинг секинлашиши билан биргаликда, молекулалардаги дефор-

мацион ўзгаришларни кучли даражада секинлатиш орқали $D_{\text{леф}}$ катталигини оширади, демак $\tau_{\text{леф}} > \tau_{\text{м}}$. Бошқача қилиб айтганда, ҳароратнинг пасайиши билан нокогерент экситон когерент экситонга айланади. Экситонларнинг «қопқонга» – тушиб қолиш жараёни молекулалар мувозанатли конфигурациясининг силжиши ҳамда панжарада фонон чиқариш (ёки ютиш) билан бориб, буларнинг ҳаммаси ҳароратга боғлиқ, албатта.

Фотосинтетик (ёруғлик йиғувчи) матрицада қўзғалишнинг тарқалиши ва сўниши, бир қатор ҳолларда, ҳароратга боғлиқ бўлади. Қоидага кўра, биологик объектларда амалга ошадиган энергия миграциясига ҳароратнинг кўрсатадиган таъсири, асосан ташувчи оқсил конформацион ҳолатнинг ҳароратга бўлган алоқасининг характери билан белгиланади. Оқсилдаги қўзғалиш энергиясини бевосита узатувчи хромофор гуруҳлар (фотосинтетик мембранадаги хлорофилл молекулалари, оқсилдаги ароматик аминокислоталар) аро масофалар ва уларнинг ўзаро ориентацияланиши ҳароратга боғлиқ ҳолда ўзгаради. Бунда, хромофор гуруҳларнинг таъсирланиш характери, демак, электрон қўзғалишининг миграцияланиш механизми ўзгаради.

Синов саволлари

1. Биоструктураларда энергия ташилиш усуллари ва уларнинг биологик аҳамияти; мисоллар.
2. Энергия ташилишининг диффузион йўли ва аҳамияти; бу йўлга тавсиф.
3. Электроннинг оқсил занжири бўйлаб ташилиши.
4. Электрон ташилишининг туннель механизми ва бу йўлнинг ўзига хослиги.
5. Энергиянинг миграцияланиш тушунчаси ва миграцияланиш шартлари, миграцияланиш йўллари.
6. Энергиянинг бир молекула ичида миграцияланишига мисол.
7. Энергия миграцияланишининг индуктив-резонанс механизми.
8. Энергия миграцияланишининг алмашма-резонанс механизми.
9. Энергия миграцияланишининг экситон механизми.

4-§. МАКРОМОЛЕКУЛЯР ДИНАМИКА

ёки

макромолекула фаолияти пайтида унинг
конформациясида содир бўладиган ўзгаришлар

Макромолекуланинг натив учамчи структураси бир қатор энергетик ва энтропиявий омиллар томонидан белгиланади. Оқсил молекуласи конформациясининг ташқи омиллар (ҳарорат, муҳитнинг рН ва ион таркиби) таъсиридан ўзгариши, оқсил функционал фаоллигининг ўзгаришида ўз аксини топади. Демак, оқсил молекуласи функционал ҳаракатчанлик хоссасига эга. Шунинг учун ҳам оқсил фаоллиги молекуляр механизмининг ошқор этилиши катта биологик аҳамиятга эга. Бу ерда сўз, тирикликнинг молекуляр даражасида амалга ошадиган структура билан функция ўртасидаги бирлик принципи ҳақида борали.

Кўпгина молекуляр ички жараёнлар, жумладан, биоструктураларда кечадиган ферментатив жараёнларнинг характерли вақти 10^{-3} - 10^{-2} с дан ошмайди. Баъзан бунда ҳам кам бўлади. Демак, фаолият давомида, макромолекулада юз берадиган конформацион ўзгаришлар (қайта қурилишлар) яна ҳам тез амалга ошиши лозим. Аммо бундай бир қисқа муддатда, ўзгаришлар бирданга амалга ошиб улгурмайди. Демак, дастлабки босқичларда содир бўладиган микроконформацион ўзгаришлар айрим атом гуруҳларининг силжишидан иборат — *маҳаллий* характерга эга бўлиши лозим. Маҳаллий силжишлар эса, макромолекуланинг бошқа соҳаларига тез тарқалиб, охириги натижада, бутун бир биополимер молекуласининг конформацион ўзгаришига олиб келади.

Сўнгги йилларда бир қатор янги тадқиқот методларининг ишлаб чиқилиши натижасида, биополимерларнинг молекуляр ички ҳаракатчанлигига доир маълумотлар қўлга киритилди.

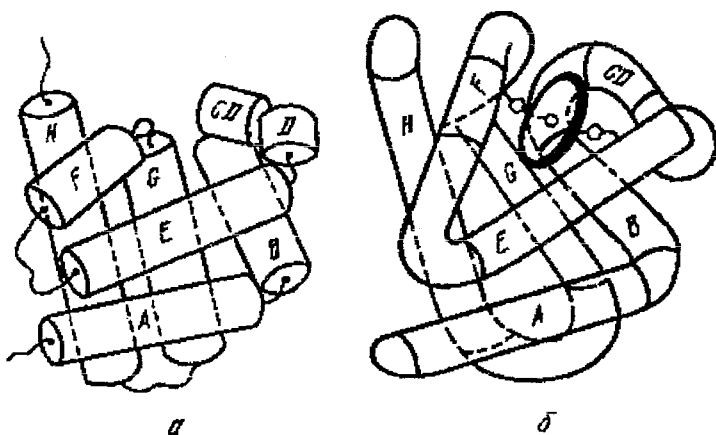
1. Миоглобин ва гемоглобин

Макромолекулалар фаолияти пайтида содир бўладиган қайта қурилишларга мисол сифатида, организмда кислород сақловчи-миоглобин ҳамда кислород ташувчи оқсил гемоглобин структурасида берадиган конформацион ўзгаришларга тўхталамиз. Бу оқсиллар молекуласининг тузилиши, уларнинг кристалл формаларида, рентген структура анализи методи ёрдамида, батафсил текшириб чиқилган (Кендрю, Перутц).

Миоглобин. Миоглобин молекуласи учамчи структурага эга полипептид занжиридан иборат глобуляр макромолекула бўлиб,

одам миоглобулини 153 аминокислота қолдиқлари ҳамда битта гемни ўз ичига олган мураккаб оқсилдир. Одам миоглобулинининг молекуляр массаси 17450. Қизиғи шундаки, аминокислота қолдиқлари орасида олтингугуртли аминокислота қолдиқлари учрамайди.

Миоглобиннинг оқсил қисмини шакллантирувчи полипептид занжирининг 75%и α спираль шаклида структураланган бўлиб, қолган қисми структураланмаган. Занжир, айнан мана шу структураланмаган қисмлар орқали саккизга, яъни А, В, С, D, E, F, G, ва Н соҳаларга ажратилади. Гем гуруҳ эса занжирнинг F соҳасига бирикиб, E ва F соҳалари ўртасидан жой олган. Соҳалараро тартибланмаган қисмлар АВ, CD ва ҳ.к., занжирнинг охириги учлари эса NA ва HC – тарзида белгиланади (3.4-1-расм.)

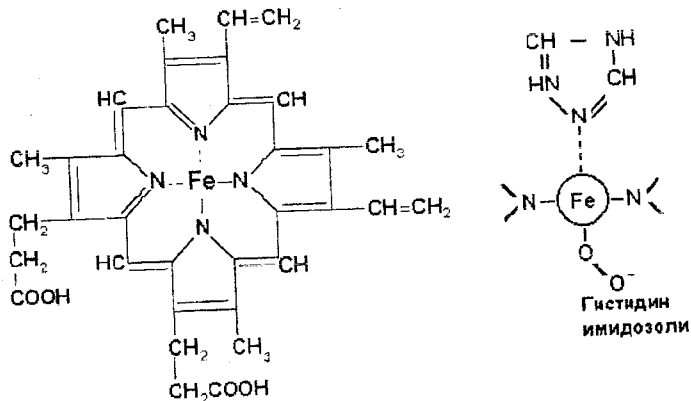


3.4-1-расм. Миоглобин молекуласининг назарий модели (а) ва ҳақиқий (б) тузилиш схемалари.

Гем – ферропротопорфирин бўлиб, унинг марказида порфирин ҳалқаси таркибидаги тўртта пирол гуруҳларининг азот атомлари билан тўртта координацион боғ ҳамда полипептид занжирдаги гистидин қолдигининг имидозоли азоти билан бешинчи координацион боғ орқали боғланган, олтинчи координацион боғи эса ё бўш (дезоксимиоглобин) ёки кислород молекуласини бириктирувчи (оксимиоглобин), икки валентли Fe^{2+} иони жойлашган текис структурадир (3.4-2-расм).

Гемоглобин. Гемоглобин глобуляр оқсил. Молекуласи ҳар бири учламчи структурага эга тўртта (иккита α ва иккита β) суббирликлардан ташкил топган тетрамер – тўртламчи структурага эга молекуляр уст, яъни мураккаб оқсил бўлиб, суббирликларнинг

ҳар бирида биттадан гем гуруҳи мавжуд. Уларнинг ҳар бирида биттадан икки валентли темир иони бўлиб, темир ионининг координацион сони бунда ҳам олтига тенг. Миоглобиндаги сингари, гемоглобинда ҳам, темир ионининг тўртта координацион боғлари пирол азот атомлари, бешинчиси эса, гистидин имидозоли орқали, полипептид занжирига, олтинчи координацион боғи эса ё бўш (дезоксигемоглобин) ёки лиганд (кислород молекуласи) билан бирикади (оксигемоглобин).



3.4-2-расм. Гем гуруҳининг тузилиш схемаси.

Суббирликлар α 141, суббирликлар β эса 146 аминокислота қолдиқларидан ташкил топган бўлиб, улар конформацияси жиҳатидан миоглобин эслатади. Бу суббирликлар ўзаро олтига туз кўприклари орқали боғланиб, тетрамернинг барқарорлигини таъминлайди. Уларнинг таъсирлашиш энергияси 50 кЖ. моль⁻¹ атрофида.

Юқориди айтиб ўтилгандек, гемоглобин ва миоглобин металл тугувчи оқсиллар бўлиб, улар протетик гуруҳлар сифатидаги гемда ўзгарувчан валентли Fe-ионига эга.

2. Координацион бирикмаларга доир баъзи бир тушунчалар

Анорганик кимёнинг координацион боғланиш орқали комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи металллар билан шуғулланадиган бош йўналиши — координацион бирикмалар ёки комплекс бирикмалар кимёси — деб аталса, тирик системаларда комплекс бирикмалар ҳолида учрайдиган ўзгарувчан валентли металл ком-

плексларини текшириш билан шуғулланадиган соҳаси – *биоанорганик кимё* деб аталади.

Ўзгарувчан валентли металллар ҳосил қиладиган комплекслар бир қатор муҳим биологик жараёнларда иштирок этиб, ҳал қилувчи роль ўйнайди. Ҳозирги кунда маълум бўлган ферментларнинг тахминан 1/3 да, кофактор сифатида металл ионларининг мавжудлиги, мазкур фикрнинг жиддий далили бўла олади.

Координацион бирикмалар кимёсидан маълумки, *d* орбиталида банд этилмаган сатҳлари бор металллар, аслида ўзгарувчан валентли металллар бўлиб, айнан шу хил металллар комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хоссасига эгадир.

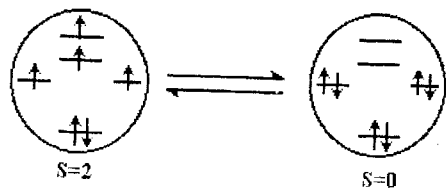
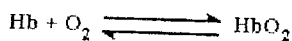
Умуман биоанорганик кимёнинг комплекс бирикмаларга доир ҳозирги замон тасаввурлари *лигандлар майдони* назариясига асосланган бўлиб, назария квант механикавий моҳиятга эга.

Лигандлар майдони назариясининг диққат марказида, комплекс бирикма марказидаги атом ҳамда бу атомнинг координацион сферасида, унга координацион боғланган, умуман, лигандга мансуб орбиталларга доир масалалар ётади. Аслида металл – лиганд боғланиши характерли боғланиш бўлмаса ҳам, лигандлар кимёвий реакцияларда бир-бирига кучли таъсир кўрсатади. Лиганднинг координацияланиши – молекуланинг симметрияси ҳамда марказий атом *d* орбитал электронларининг энергетик сатҳларга ажралишини белгилайди. Лиганд бўлмаган пайтда марказий атомдаги *d* электронларнинг сатҳлари ўзаро мос келади.

Маълумки, *d* орбитал – $l=2$ тенг орбитал квант сонини ифода қилади. Демак, *d* орбиталнинг бешта сатҳи, яъни орбитал квант сони – $l \div +l$ доирасида, $-2, -1, 0, +1, +2$ катталиклари билан характерланиши шарт.

Паули принципига кўра, ҳар бир сатҳда фақат спинлари ан-

типараллель иккита электрон мавжуд бўла олади ва шунинг учун *d* орбиталда кўпи билан ўнга электрон жойлаша олиши мумкин. Лиганд майдонида *d* орбитал симметрияси қанчалик тубан бўлса, *d* орбитал ўз ичидан шунчалик кўп сатҳларга ажралади. Шундай экан, марказида битта металл иони бўлган текис квадратда (масалан, гем текислиги-



3.-3-расм. Оксигенация муносабати билан, Fe^{2+} -иони *d* орбиталида, электронлар тақсимоли ва спин мультиплетлигининг ўзгаришини тасвирловчи схема.

да) d орбитал тўртта сатҳга ажралади (3.3-3-расм); октаэдр ва тетраэдрда эса d орбитал иккитадан сатҳларга ажралади; икосаэдрда эса сатҳларга ажралади умуман юз бермайди.

Полинг ва Корнелл, магнитга мойилликни ўлчаш методидан фойдаланиб, дезоксигемоглобинда эса, мазкур катионнинг *парамагнитлик* хоссага, оксигемоглобинда эса, мазкур катионнинг *диамагнит* хоссага эга эканлигини *намойиш* этдилар. Маълум бўлишича, парамагнит хоссага эга темир катиони *юксак спинли* ҳолатда бўлиб, бундай ҳол унда тўртта жуфтлашмаган электроннинг мавжудлиги билан шартланган. Диамагнит хоссага эга темир катионни эса *тубан спинли* ҳолатда бўлиб, бундай ҳол, катионда жуфтлашмаган электронларнинг бўлмаслиги билан шартланади.

Демак, комплексда металл иони ё юксак ёки тубан спинли ҳолатда учрайди. Хунда қондасига кўра, кўп электронли атом кам энергияга эга бўлиб, бундай атом барқарорликка, фақат, спинларини параллель жойлаштириш орқали, яъни юксак спинли ҳолатга ўтиш йўли билан эришади. Аммо лиганд майдони кучли, сатҳларга ажралади эса сезиларли бўлганда, барқарорликка эришиш, фақат, электронларни энергия жиҳатидан тубан сатҳларга ўтказиш йўли билан амалга оширилади. MbO_2 ва HbO_2 айнан мана шундай тубан спинли ҳолатлар билан характерланади.

Гемоглобин кислород бириктирганда, юқорида айтиб ўтилгандек, юксак спинли ҳолатдан тубан спинли ҳолатга ўтади.

Шу муносабат билан ионнинг 76 пм га тенг радиуси 17% га камаяди. Натижада Fe^{2+} пирол ҳалқа марказига келиб қолади (3.4-4-расм). Бундай ҳол, ўз навбатида, Fe^{2+} га боғланган гистидин қолдиғи орқали тегишли суббирликнинг силжиши ва шу орқали туз кўприкларнинг узилишига сабаб бўлади.

3.4-4-расм. Оксигенация туфайли Fe^{2+} ионининг гем ҳалқа марказига келиб қолиши; S – спин; N_p , N_n – уларга мувофиқ, Fe билан координацион боғланган гистидин ва пирол гуруҳларига мансуб азот атомлари.

Оксигенацияни электроннинг Fe^{2+} дан кислородга қисман ўтиши, демак темирнинг қисман оксидланиши ва кислороднинг қисман электрон қабул қилиб, қайтарилишидан иборат деб қаралса, жараёни умум тарзда қўйидагича тасвирлаш мумкин:

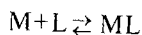


Шундай қилиб, айтиш мумкинки, оксигенация жараёнида темир қайтарилган d^6 ҳолатдан, оксидланган d^5 ҳолатга, кислород эса оксидланган O_2 ҳолатдан рамзий қайтарилган OO^- ҳолатга ўтади.

3. Лиганднинг макромолекулага бирикиши ва ассоциация константаси

Кўпчилик биомacroмолекулалар фаолияти асосида, уларнинг лигандлар (ионлар, гормонлар, метаболит ва ҳ.к.) билан ҳосил қиладиган комплекслари ётади.

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни, одатдагидек тарзида тасвирланади.



Бу ерда M — макромолекула; L — лиганд; ML эса — комплекс.

Реакция комплекс ҳосил қилиш, яъни ассоциация константаси K билан характерланиб, массалар таъсири қонунига бинотан, K тенг:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.4-1)$$

Мазкур тенгламадаги $[ML]$ ни g , яъни $[ML] = g$; эркин лиганд концентрацияси $[L]$ ни c — билан, яъни $L=c$ — тарзида белгилаб, лиганд боғловчи марказлар сонини N орқали, эркин марказлар, яъни эркин ҳолатдаги макромолекулалар концентрациясини $M=N - g$ орқали ифодалаб, реакциянинг ассоциация константасини стандарт шаклда, қуйидагича ифодалаймиз:

$$K = \frac{g}{c(N-g)} \quad (3.4-2)$$

Macroмолекулалар билан иш кўрганда, одатда, макромолекуланинг лиганд билан тўла тўйиниши эмас, балки унинг ярим (50%) тўйиниш ҳоли, яъни $g=N/2$ га мос константа аниқланади:

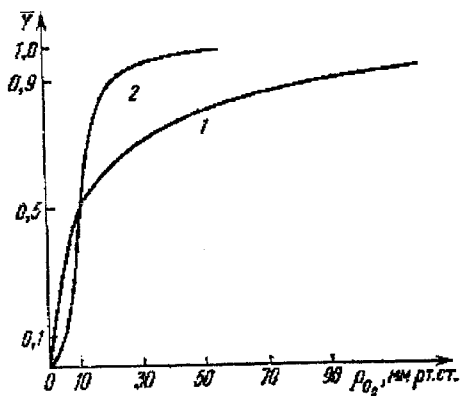
$$K = \frac{N/2}{c_0(N-N/2)} = \frac{1}{c_0}$$

Демак, тенгламага бинотан, боғловчи марказларнинг ярим тўйинишини акс эттирувчи ассоциация константаси эркин лиганд концентрациясига тескари пропорционал.

Гемоглобин ёки миоглобиннинг кислород билан бирикиш жараёнини баён этилган лигандлар назарияси асосида талқин этиш мумкин.

Физиологиядан маълумки, миоглобиннинг кислород билан тўйиниш эгри чизиги *гипербола* кўринишига эга бўлса, гемоглобиннинг кислородга тўйиниш эгри чизиги *сигма* шаклига эга (3.4-5-расм).

Графикда абцисса ўқига, кислороднинг муҳитдаги концентрациясига муганосиб парциал босими — p_{O_2} ; ордината ўқига эса макромолекулаларнинг мутлақ тўйиниш даражаси туширилган.



3.4-5-расм. Миоглобин (1) ва гемоглобиннинг (2) кислородга тўйиниш эгри чизиқлари.

Миоглобиннинг (гемоглобиннинг) 50% га тўйиниш даражасига мос p_{O_2} катталиги — миоглобиннинг гемоглобиннинг кислородга яқинлик ўлчови сифатида қабул қилиниб, P_{50} орқали ифодаланади. P_{50} нинг ошиши, демак, K нинг ошиши, гемли оқсилнинг кислородга бўлган яқинлигининг, демак, кислород бириктириш қобилиятининг ошганлигидан дарак беради. P_{50} камайганда, гемли оқсил кислородни осонликча ажратади.

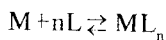
Лигандларнинг макромолекулага кооператив боғланиш

Юқорида айтиб ўтилганидек, нормал гемоглобиннинг кислородга тўйиниш графиги сигмасимон шаклга эга. Хилл бундай ҳолни изоҳлаш мақсадида ўз моделини таклиф этди. Моделга биноан, гемоглобиннинг кислород боғловчи марказлари мустақил бўлмай, улардан бирининг кислород бириктириши, навбатдаги марказнинг кислородга яқинлигини оширади. Иккинчи марказнинг кислород бириктириши эса, учинчи марказнинг кислород бириктиришини осонлаштиради ва ҳ.к. Шу хил марказлар тўлдирилиши (банд этилиши) баробари, бир хил марказлар ассоциация константасининг ўзгариши билан кечадиган жараёнлар — кооператив жараёнлар деб аталади.

Шундай қилиб, Хилл модели — биринчи марказнинг банд этилиши, қолган марказлар активлигини шундай оширадики, улар бир зумдаёқ тўлиб қолади — деб таъкидловчи *максимал кооперативлик* моделидир. Мазкур модель, лиганд билан n та боғловчи марказга эга макромолекуланинг ҳар қандай мувозанатли аралашмасида, етарли миқдорда, боғловчи марказлари банд этилмаган макромолекулалар ёки барча марказлари банд этилган мак-

ромолекулаларнинг лиганд билан ҳосил қилган комплекслари мавжуд бўлади — деб таъкидлаш билан маънодошдир.

Макромолекулага, бир вақтнинг ўзиде, n та лиганднинг бирлашиши орқали амалга ошадиган реакциянинг ассоциация константаси K :



га биноан:

$$\bar{K} = \frac{|ML_n|}{c^n |M|}. \quad (3.4-3)$$

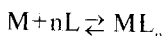
Бу ерда, $[ML_n]$, c , $[M]$ — уларга мувофиқ, комплекс, лиганд ҳамда эркин марказларга эга макромолекулалар концентрациялари.

Миоглобиннинг молекуляр кислород билан тўйиниш эгри чизиги, яъни $Y(p)$ боғлиқлиги (бу ерда p — кислороднинг парциал босими) Ленгмюр изотермини эслатиб, қуйидаги кўринишга эга:

$$\bar{Y} = \frac{p}{K+p} \quad (3.4-4)$$

Гемоглобиннинг тўйиниш эгри чизиги эса юқорида айтилганидек, сигма шаклига эга бўлиб, уни Хилл тенгламаси орқали ифодалаш мумкин:

$$Y = \frac{p^n}{K' + p^n} \quad (3.4-4')$$



Шу асосда мазкур тенгламани, юқорида келтирилган комплекс ҳосил қилиш реакциясига мослаштириб, гемоглобиннинг тўйинишини тасвирловчи тенгламани қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$Y = \frac{|ML_n|}{|M| + |ML_n|} \quad (3.4-5)$$

Юқоридаги тенгламага биноан, ҳосил бўлган комплекс ML_n концентрациясининг, яъни $[ML_n] = K[M][L]^n$ эканлигидан фойдаланиб, уни мазкур тенгламага қўйиб,

$$Y = \frac{K[M] \cdot [L]^n}{|M| + K[M] \cdot [L]^n} \quad \text{ва} \quad Y = \frac{|M| \cdot K[L]^n}{|M|(1 + K[L]^n)} \quad \text{орқали ҳосил}$$

қиламиз:

$$Y = \frac{K[L]^n}{1 + K[L]^n}. \quad (3.4-6)$$

Сўнгра, тўйинмаганлик даражаси, яъни банд этилмаган марказ-

лар учун $1-y = 1 - \frac{K[L^n]}{1+K[L^n]}$ ёки $1-y = \frac{1}{1+K[L^n]}$ ва ниҳоят, марказ-ларнинг нисбий тўйиниш ҳоли учун келтириб чиқарамиз:

$$\frac{Y}{1-Y} = K[L^n] \quad (3.4-7)$$

Тенгламани логарифмлаб, охириги натижада Хилл тенгламасига эга бўламиз:

$$\lg \left(\frac{Y}{1-Y} \right) = \lg K + n \lg L \quad (3.4-8)$$

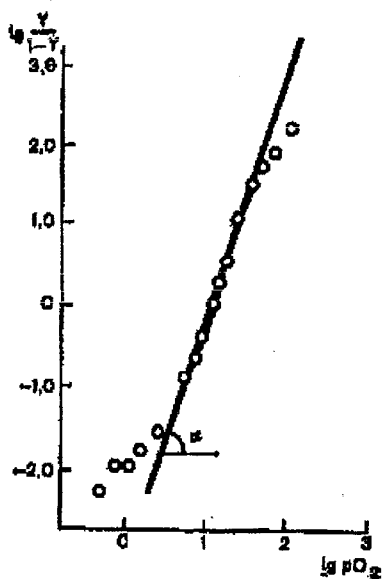
Координата системасида $\lg(Y/1-Y)$ нинг $\lg p$ га боғлиқлигини акс эттирувчи эгри чизиқ — *Хилл графиги* деб аталиб, у абцисса ўқида маълум бир оғиш h бурчаги ҳосил қилиб жойлашади (3.4-6-расм).

Хилл графиги кооперативлиги тўлиқ бўлмаган жараёнларни таҳлил қилиш мақсадида ҳам қўлланилади. Кооперативлик, *Хилл коэффициенти* — n орқали характерланиб, сон жиҳатидан, у, Хилл графиги оғишининг *максимал тангенс бурчагига* тенгдир, яъни $n=h$.

Масалан, тўртта гемга эга от гемоглобинининг Хилл коэффициенти $h=2,9$ га, гемоглобин аналоги эритрокруориннинг (ҳар бирида 8 та, жами 12 суббирликка ва ҳаммаси бўлиб, 96 гемга эга қум чувалчанги гемоглобинининг) Хилл коэффициенти $h=6$ га тенг.

Умуман Хилл кооперативлик тенгламаси, тўйинишнинг 10-90% оралиғида (графикнинг чизиқли соҳасида) ксперементал эгри чизиқни қоникарли тасвирлай олади.

Хилл коэффициенти ёрдамида кооперативлик характери ҳамда унинг даражасини аниқлаш мумкин. Агар $h=1$ бўлса, у ҳолда кооперативлик йўқ, бордию $h>1$ бўлса, кооперативлик ижобий, аксинча, $h<1$ бўлса, кооперативлик салбий бўлиб чиқади. Ижобий кооперативлик — макромолекулага лиганд бириккан сари, унинг лигандга яқинлик даражасининг ошиб бори-



3.4-6-расм. От гемоглобинининг Хилл графиги. $h=\operatorname{tg}\alpha=2,9$. Абцисса ўқи — нисбий бирликларда ифодаланган, кислород концентрациясига мутаносиб, парциал босим pO_2 ; ордината ўқи — нисбий тўйиниш даражасининг логарифми.

шидан, салбий кооперативлик эса, макромолекуланинг лиганд-га яқинлик даражасининг камая боришидан дарак беради.

Баён этилганлардан ташқари, кооперативлик биомембрана-ларда юз бериб турадиган фаза ўтишлар, ферментатив система-лар фаоллиги ва ҳ.к.ларда ҳам қайд этилади. Бошқача айтганда, кўпгина биологик жараёнлар кооперативлик йўли билан амалга ошади.

4. Макромолекула фаолияти давомида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар

Миоглобин ёки гемоглобин фаолияти давомида, улар моле-куласида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар, умуман, глобуляр оқсиллар фаолияти пайтида юз берадиган ўзгаришларга мисол бўлади.

Оксигемоглобиндан кислород ажралиши баробари, унинг кис-лородга яқинлиги камая боради. Бундай ҳол гемоглобин тўйи-ниш эгри чизигининг ўнгга силжишида ўз аксини топади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, агар гемоглобиннинг тўйиниш эгри чизиги миоглобиннинг тўйиниш эгри чизигига ўхшаб, ги-пербола шаклига эга бўлганда эди, тоза атмосфера шароитида ҳам оксигемоглобиндан кам миқдорда кислород ажралиб, тўқи-малар аноксия туфайли ҳалок бўлган бўлур эди. Чунки бундай вазиятда кислород парциал босимининг ўзгариши унча катта бўлмайди.

Кислород транспортининг самарадорлиги дезоксигемоглобин таркибига кирувчи кофактор, гемоглобиннинг кислородга яқин-лигини камайтирувчи 2,3-дифосфоглицерат (ДФГ) ҳамда Бор эффекти томонидан ҳам бошқариб турилади.

Юқорида айтиб ўтилгандек, гемоглобиннинг S симон шакл-га эга тўйиниш эгри чизиги — гемоглобин таркибидаги тўртта суббирликлараро функционал алоқа мавжудлигини, яъни уларга кислород бириктирилишининг кооперативлик характери ни акс эттиради.

Кўй гемоглобини устида ўтказилган тадқиқотлар натижасида маълум бўлдики, гемоглобиннинг кислород бириктириши даво-мида, жараён энтальпиясининг ўзгариши камайиб борувчи кат-таликлар билан характерланади. Бошқача айтганда, гемоглобин-га биринчи кислород бирикканда энтальпия ўзгариши $\Delta H = -65,9 \pm 3,3$, иккинчи кислород бирикканда энтальпия ўзгариши $\Delta H = -47,8 \pm 20,5$; учинчиси бирикканда $\Delta H = -32,7 \pm 13,8$, ва ниҳоят тўрин-чи кислород бирикканда эса, у, $\Delta H = -36,5 \pm 13,8$ кЖ·моль⁻¹ ни таъ-

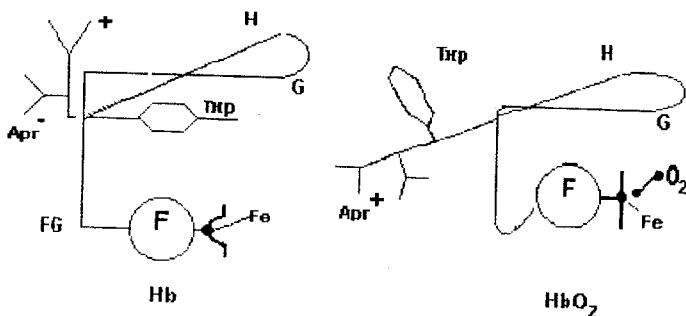
кил этади. Демак, оксигенация давомиди бириктирувчанлик кучая боради.

Оксигенация давомиди гемоглобин молекуласида юз берадиган ҳодисалар Перутц томонидан рентгенография методи ёрдамида кашф этилган.

Оксигенация пайтида кислород молекуласи, гем гуруҳ текислигининг ўртасида жойлашган Fe-ионига бирикади. Дезоксигемоглобинда гемдаги темир иони юқори спин ҳолатида бўлганлиги учун, ҳалқа текислигидан тахминан 0,05 нм масофада туради. Бундай вазиятда, Fe нишг координация сони F8 сегментдаги гистидин имидазоли азоти ҳисобига 5 га тенг бўлади. Оксигенация натижасида Fe тубан спин ҳолатига ўтиб, унинг координация сони кислород бириктириш ҳисобига 6 га етади. Бундай ҳолатдаги темир энди гем текислиги томон сурилиб, ўзи билан бирга, гистидин қолдиғи орқали, суббирликни ташкил этган полипептид занжирини тортади.

Оксигемоглобинда барча суббирликларнинг C – уч аминокислота қолдиқлари тўла эркин ҳолатда, фақат, C – учнинг охиригидан олдинда жойлашган Тир (140) қолдиғи эса қисман, эркин ҳолатда бўлади. Дезоксигемоглобинда барча суббирликларнинг C – уч қолдиқлари иккита туз кўприклари ёрдамида, икки мартадан маҳкамланган, яъни α_1 даги Арг (141), α_2 даги Асп (126), β_1 даги Гис (146), α_2 даги Лиз (40) ва β_1 даги Асп (84) билан туз кўприклари орқали боғланган. Барча тирозин қолдиқлари суббирликларнинг охиригидан олдин жойлашган F ва H спираллар оралиғидаги бўшлиқда, водород боғлари ҳамда Ван-дер-ваальс кучлари ёрдамида боғланган. Оксигенация туфайли, F спираль силжийди, натижада туз кўприклар узилиб, Тир (140) мазкур бўшлиқ – «халтачадан» ташқарига чиқиб қолади. Шу билан бир вақтда, «халтача» 0,13 нм га тораяди. Бу катталиқ β да 0,2 нм ташкил этади (3.4-7 расм).

Шундай қилиб, субглобулардаги бу хил ўзгаришлар, тўртламчи структуранинг ўзгаришига олиб қелади. $\alpha_1 \beta_1$ билан $\alpha_2 \beta_2$ орасидаги силжиш 0,1 нм, $\alpha_1 \beta_2$ билан $\alpha_2 \beta_1$ ўртасидаги силжиш эса 0,7 нм ни ташкил этади. Гемоглобин конформациясининг ўзгаришини белгилловчи триггер – Fe нинг порфирин ҳалқа текислиги томон силжиши, проксимал Гиснинг 0,75-0,095 нм доирасидаги силжишига сабаб бўлади. F спираль эса молекуланинг маркази томон силжиб, Тир (140) ни халтачадан суриб чиқаради. Сиқиб чиқарилган Тир, ўз навбатида, Арг (141)ни ўзи томон тортиб, ёнма-ён жойлашган α суббирлик билан ҳосил қилинган туз кўприкни узади.

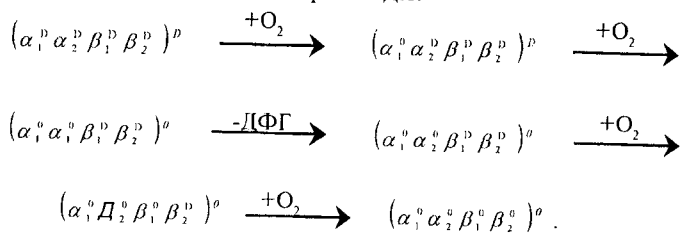


3.4-7-расм. Оксигенация пайтида α суббирликдаги HG спиралларда жойлашган проксимал Тир (146) қолдигининг силжиш схемаси (Перутц).

Суббирликлар β да вазият бошқача бўлади. Кислороднинг темирга етиб бориш учун, олди билан, гем ёнидаги бўшлиқ «очи-лиши» лозим. O_2 билан Fe ўртасида боғ ҳосил бўлгач, Fe гем текислиги томон силжийди. Шу муносабат билан F спираль силжиб, Тир (145) ни халтачадан сиқиб чиқаради ва ўз навбатида, Гис (146) қолдигини тортиб, унинг Асп (94) билан ҳосил қилган туз кўпригини узади.

Дезоксигемоглобин структураси, β суббирликлар ўртасида қўшимча туз кўприклар ҳосил қилувчи ДФГ томонидан таъминланади. Оксигенация пайтида туз кўприклар узилиб, ДФГ молекуладан четлантирилади.

Перутц тасаввурига кўра, ҳар бир суббирлик ё дезокси- ёки окси- конформация ҳолатида бўлади. Дастлабки кислороднинг суббирликлардан бирига бирикиши билан тўртламчи структура ўзгариб қолмайди. Тўртламчи структура, икки молекула O_2 бириктирилмагунча сақланади. Тахминга кўра, оксигенация α суббирликларнинг биридан бошланади. Чунки, улардаги халтачаларга кислороднинг кириб бориши учун етарли йўл мавжуд. Жараён кетма-кетлиги қуйидагича тасвирланади:

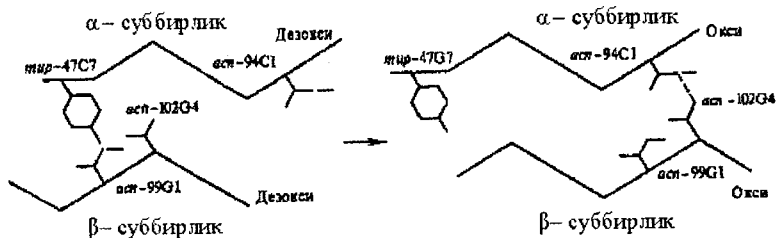


Бу ерда D – дезокси-; O – окси- формани ифодалайди.

Масаланинг моҳияти шундан иборатки, Fe-нинг юқори спинли ҳолатдан тубан спинли ҳолатга ўтиши мусобати билан келиб чиқадиган Fe ион радиусининг кам даражадаги ўзгариши, гем гуруҳининг ўзига хос тузилиши туфайли, гемга боғланган Гиснинг катта даражадаги силжишига трансформацияланади. Демак, электронга боғлиқ содир бўлган ҳодиса конформацияда юз берадиган ўзгаришларга сабаб бўлади.

Ҳисоблашлар натижасига кўра, суббирликлар ўртасидаги таъсирлашиш энергияси тахминан, $50 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ни ташкил этиб, бу катталиқ тетрамерда контактлар ҳосил қилувчи олти та туз кўприклар энергиясига мос келади.

Сўнгра α_1 - β_2 билан α_2 - β_1 аро силжишлар рўй беради (3.4-8-расм). α суббирликлар орасидаги масофа 3,49 дан 3,6 нм гача ошади; β суббирликлараро масофа эса 0,39 дан 0,33 нм гача камайиб, марказий бўшлиқ тораяди; туз кўприклар узилиб, протонлар ажраллади (Бор эффекти).



3.4-8-расм. Оксигенация муносабати билан α ва β суббирликлараро юз берадиган силжишларни тасвирловчи схема.

Бор эффекти

Умуртқали ҳайвонлар қонига тўқимадан карбонат ангидриди ўтганда, гемоглобиннинг кислородга яқинлиги камаяди. Бундай ҳол гемоглобин тўйиниш эгри чизигининг ўнгга сурилиши тарзида намоён бўлади. Айнан мана шу ҳодиса — *Бор эффекти* номи билан юритилади. Бошқача айтганда, бу — карбонат ангидриди парциал босимининг ошиши ёки қон рН даражасининг пасайиши шароитида, гемоглобиннинг тўйиниши учун зарур бўладиган Γ_2 парциал босимининг юқори бўлиши лозим, деганини билдиради.

Физиологиядан маълумки, оксигемоглобин тўқимага етиб келганда, у жойда кислород парциал босимининг тубанлиги туфайли, ўзидан кислород ажратади ва худди шу муносабат туфайли,

тўқимада йиғилган карбонат ангидриди қонга ўтиб, унинг рН даражасини пасайтиради. Бундай ҳол, ўз навбатида, гемоглобиннинг кислородга яқинлигини камайтириб, унинг оксигемоглобиндан ажралишини яна ҳам тезлатади. Қон ўпкага етиб келганда, карбонат ангидридидан халос бўлади. Шу муносабат билан қоннинг рН даражаси ошади ва гемоглобиннинг кислородга яқинлиги кучайиб, гемоглобиннинг оксигенациясини рағбатлантиради ва ҳ.к.

Шундай қилиб, Бор эффекти, моҳиятан, кислород бириктирилиши билан протон ажратилиши ўртасидаги мувозанатни акс эттиради.

Бор эффектининг ўлчов бирлиги сифатида 1 моль гемдан ажралиб чиқадиган протонлар сони қабул қилинган бўлиб, у бир рН бирлигига тўғри келадиган P_{50} ўзгариши орқали ифодаланади:

$$\frac{\Delta gP_{50}}{\Delta pH} \quad (3.4-9)$$

Одам гемоглобини учун, рН 6,5-9,5 диапазонида, 1 рН бирлигига тўғри келадиган P_{50} катталиги 1,1 ни ташкил этади. Кислороднинг гемоглобинга яқинлиги рН 6,5 да минимал, 9,5 да эса максимал катталikka эришади.

Жараёнда ажралиб чиқадиган протонлар, β занжирларининг С — уч гистидинлари имидазол ҳалқаси ҳамда α аминокислоталар амин гуруҳларига мансуб протонлардир.

Миоглобин фаолияти пайтида унинг конформациясида содир бўладиган ўзгаришлар ҳам батафсил текширилган. Миоглобин молекуласи уч қисмга, яъни ўртадаги F га нисбатан силжий оладиган А, В, С, D, E ва F ҳамда GH блоklarга ажратилади. Миоглобинга O_2 ёки CO бирикканда, энтропия кучли даражада ($250-270 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$) камаёди. Гемга яқин ва ундан узоқда жойлашган протонлар ҳолати ҳам ўзгаради.

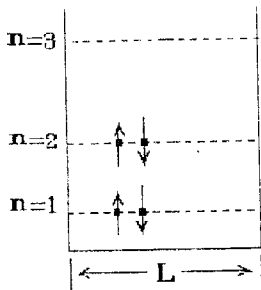
5. Электрон конформацион таъсирлашишлар концепцияси

Электрон-конформацион таъсирлашишлар (ЭКТ) концепциясининг моҳиятини тушуниш учун, электрон билан атом ядросининг ўзаро таъсирлашиши модели, яъни чексиз баланд ҳамда ҳаракатчан деворли потенциал ўра (яшик)даги электрон хатти-ҳаракатини тасвирловчи моделдан фойдаланиш мақсадга мувофиқ.

Моделда молекуладаги атом ядроларининг мажмуаси ёки уларнинг фаол қисми, айнан ўша ўранинг (яшикнинг) деворлари сифатида тасаввур этилади (3.4-9-расм). Яшикка «солинган» элек-

тронлар ундаги n та сатҳнинг ҳар бирида $2n$ тадан жойлашади. Яшиқдаги электронларнинг эришиши мумкин бўлган энергияси, деворларида *туғунга эга, турғун тўлқинлар ҳақидаги* де Бройл тасаввурлари асосида ҳисоблаб топилади.

Агар яшиқ кенглиги L га тенг бўлса, у ҳолда турғун тўлқин узунлиги



$$\lambda = \frac{2L}{n}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{дир} \quad (3.4-10)$$

Яшиқдаги электронларнинг ҳаракат тезлиги v , де Бройл алоқадорлигига бинан топилади, яъни

$$v = \frac{h}{m_e \lambda} = \frac{nh}{2m_e L}; \quad (3.4-11)$$

бу ерда m_e — электрон массаси; h — Планк доимийси.

Яшиқдаги электроннинг энергияси унинг кинетик энергиясига тенг, яъни

$$E = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}. \quad (3.4-12)$$

Электроннинг яшиқ деворига босим кўрсатиб, унинг кучи f уш-буга тенг бўлади:

$$f = \frac{dE}{dL} = \frac{n^2 h^2}{4m_e L^3}. \quad (3.4-13)$$

Мувозанат ҳолида, бу куч яшиқка ташқаридан кўрсатадиган куч билан тенглашади. Мувозанат ҳолати, электроннинг кўзгалган ҳолатга ўтиши ёки яшиқка қўшимча электронларнинг киритилиши билан бузилади. Бундай ҳол, ўз навбатида, яшиқдаги босимнинг ошишига олиб келади. Мувозанат бузилиши билан яшиқ девори силжийди, демак яшиқ кенгайди ($L + \Delta L$). Сўнгра, яшиқда янги мувозанат қарор топади. Бошқача айтганда, электрон энергиясининг камайиши эвазига ядроларнинг силжитилишидан иборат $f\Delta L$ иш бажарилади.

Бордию, ёндашувда тўғри бурчакли потенциал яшиқ эмас, парабола шаклидаги яшиқ (ўра) модели, яъни *электрон-гармоник осциллятор моделидан* фойдаланилса, электрон-конформацион таъсирлашишларнинг активланиш тўсиғини камайтиришдаги ролини тушуниш яна ҳам осонлашади (3.4-10-расм).

Параболанинг қўшимча босим кучидан кенгайиши осциллятор зичлик коэффициентининг камайишини билдиради. Масалан, фермент-субстрат комплексининг ҳосил бўлиши билан уларга мансуб икки параболанинг кесишиш нуқтаси силжийди ва

бундай ҳол, активланиш энергиясини ифодаловчи ординатанинг пасайиши тарзида намоён бўлади.

Юқорида баён этилганлар рамзий аҳамиятга эга бўлсада, муҳими шундаки, улар электрон қўзғалиш энергиясининг ядроларнинг силжиш энергиясига, яъни *конформацион энергияга* айланиш ва шу туйфайли реакция тезлигининг ошишини изоҳлай олади.

Шундай қилиб, электрон-конформацион таъсирлашиш концепцияси — система заряди ёки электрон ҳолатининг ўзгариши конформация ўзгаришига, конформацион ўзгариш эса, ўз навбатида, электрон ҳолатининг ўзгаришига сабаб бўлади деб таъкидланади.

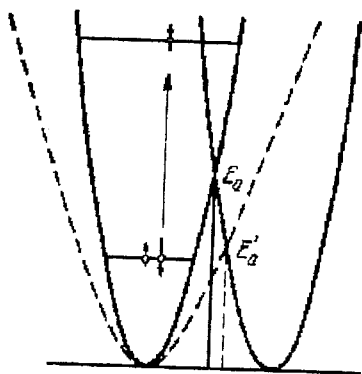
Конформацион ҳаракатни, саёз потенциал ўра доираси билан чекланган, аммо узлуксиз амалга ошиб турадиган диффузия, деб ҳисоблашга ҳам тўла асос бор.

Оқсил молекуласида «бўш қолган» ёки тирқич шаклидаги жойларнинг мавжудлиги ёки уларнинг пайдо бўлиши йирик конформацион ҳаракатга имкон яратади. Демак, глобула — динамика нуқтаи назаридан, турлича вақт интервали билан характерланадиган, конформацион ҳаракатлар мажмусини ўз ичига олган структуралашган системадир.

Макромолекулада электрон ёки унга бириккан лиганднинг силжиши занжирдаги электронлар зичлигининг ўзгариши ва шу орқали ситема конформацион ҳолатнинг ўзгаришига сабаб бўлади.

Макромолекула конформациясининг қайта қурилишини, куч-

ли даражада қўзғалган ва сўниш хоссасига эга узун тўлқинли *фононлар* тарзида тасаввур этиш мумкин. «Лиганд электрон зичлиги + конформацион деформация» системасини қаттиқ жисмлар физикасида ишлатиладиган *поляронларга* ўхшатиш ҳам мумкин. Айнан мана шу хил система Волькенштейн томонидан «конформон» деб аталган. Конформон полярондан ўзининг кучли даражадаги ночизиклиги билан фарқланиб, энергиянинг диссипацияланишисиз катта ма-софага силжий олмайди. Энергиянинг тезлик билан диссипа-



3.4-10-расм. Электрон-конформацион таъсирлашишлар туйфайли активланиш.

цияланиши эса, глобуланинг кўп жинслиги ҳамда нодаврийлиги билан шартланган. Шу асосда айтиш мумкинки, ферментатив жараённинг амалга ошиши учун бир нечта боғлар доирасида рўёбга чиқадиган конформацион қайта қурилишларнинг ўзи кифоя.

Фермент актив маркази томон йўналган ҳаракат, айнан, конформон ҳаракатдир. Бундай ҳаракат, глобуладаги тирқичларнинг, муайян бир ёпишқоқлик билан характерланадиган муҳитда, конформацияга боғлиқ ҳолда очилиши тарзида амалга ошади.

Фермент билан субстрат ўртасидаги структуравий мослик динамика характерга эга бўлиб, ферментдаги тирқич деформацияланишнинг критик энергияси, субстрат катталиги ва шаклига мос келишининг миқдорий ўлчови бўла олади. Масалан, Юнг модули $\epsilon \sim 10^{10}$ эрг.см⁻³ бўлиб, тирқич қирраларининг узунлиги 1 нм ни ташкил этганда, тирқич кенлиги иссиқлик флукуациясининг ўртача амплитудаси тахминан 0,07 нм бўлиб чиқади. Шунга биноан, субстратнинг фермент домига кириб бориш ва фермент-субстрат комплексининг ҳосил бўлиш тезлиги 10^{-8} - 10^{-5} с ни ташкил этади.

Конформацион ҳаракат амплитудаси нисбатан катта миқдорлар билан характерланади. Шунинг учун электроний-тебраниш назариясида қўлланиладиган гармоник тебраниш модели бу ерда иш бермайди ва бундай ҳолларда, ишқаланиш мавжуд системадаги осциллятор учун тавсия этилган Ланжебен тенгламасига муурожаат қилинади.

$$m\ddot{x} + b\dot{x} + m\omega_0^2 x = F(t); \quad (3.4-14)$$

бу ерда m — сегмент массаси; b — ишқаланиш коэффициентини; ω_0 — осцилляторнинг доиравий частотаси; $F(t)$ — атрофдаги заррачалар томонидан осцилляторга кўрсатиладиган тасодифий куч бўлиб, у муҳитнинг иссиқлик флукуацияси билан шартланган. Бундай вазиятда, конформацион ҳаракат частотаси анча тубан бўлади, албатта.

Актив марказ томон амалга ошадиган ҳаракат, бу — конформацион ҳаракат бўлиб, уни Фоккер-Планк тенгламаси ёрдамида тасвирлаш мумкин:

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} D(x) \left[\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} + \frac{1}{kT} P(x,t) \frac{\partial U(x)}{\partial x} \right]; \quad (3.4-15)$$

бу ерда $P(x,t)$ — координатаси x конформациянинг t вақтдаги топилиш зичлик эҳтимоли; $D(x)$ — конформацион диффузия коэффициенти бўлиб, у $D(x) = kT/b(x)$ дир; $b(x)$ — ишқаланиш коэффициенти; $U(x)$ — конформацион потенциал.

Ҳаракатнинг ҳароратга боғлиқлиги x нинг активланиш энергиясига $\varepsilon(x)$ бўлган боғлиқлиги тарзида аниқланади:

$$D(x) = D_0 e^{-\varepsilon(x)/kT}. \quad (3.4-16)$$

Аслида, электрон-конформацион таъсирлашишлар ҳамда ферментатив катализ назарияларининг кенг татбиқ этилиши учун квант механикаси ва квант кимёси методларининг жалб қилиниши талаб этилади. Ҳозирча, системаларнинг беқиёс даражадаги мураккаблиги туфайли, бундай ёндашишлардан фойдаланишнинг ҳеч қандай имкони йўқ. Аммо шундайлигига қарамай, у амалда системаларни квант кимёсининг сифатий ғояларига асосланган тахминий баҳолашларда ўз жорийсини топмоқда.

Синов саволлари

1. Миоглобин ва гемоглобин тузилишининг структура асослари.
2. Лигандлар майдони назариясининг d -орбиталга оид тушунчалари.
3. Ассоциация константаси ва кооперативлик.
4. Оксигенация пайтида гемоглобин молекуласида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар механизми.
5. Гемоглобин оксигенациясини Хилл графиги ёрдамида изоҳлаш.
6. Эритроцит – нафас олиб, нафас чиқарувчи ҳужайра.
7. Электрон-конформацион таъсирлашиш концепциясининг моҳияти.

МУНДАРИЖА

Сўз боши	3
Муқаддима	6

НАЗАРИЙ БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

I боб. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ	13
---	-----------

1-§. Кимёвий кинетика асослари	14
---	-----------

1. Кимёвий реакцияларнинг молекулярлиги ва кинетика типлари	15
2. Кетма-кет реакциялар кинетикаси	17
3. Параллель реакциялар кинетикаси	18
4. Автокаталитик реакциялар	20
5. Боғланган реакциялар	21
6. Циклик реакциялар	21
7. Қайтар реакциялар ва реакциянинг мувозанат константаси	22
8. Реакциянинг активланиш энергияси, активланган комплекс	23
9. Реакция тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги	26

2-§. Ферментатив жараёнлар кинетикаси	29
--	-----------

1. Ферментлар биологик катализатор сифатида	29
2. Фермент активлигининг бошқарилиши	32
3. Фермент синтезининг индукция ва репрессияланиш механизмлари	36
4. Ферментатив системаларда стационар ҳолатлар кўплиги	37
5. Тебранмали ферментатив жараёнлар	40

3-§. Биологик системалар хатги-ҳаракатини математик тасвирлашнинг умумий принциплари	44
---	-----------

1. Биологик жараёнларнинг оддий математик моделларини сифатий текшириш	48
2. Динамик системалар сифатий назариясининг асосий тушунчалари	53
3. Стационар ҳолатлар сонини аниқлаш	56

4. Биологик триггерлар ҳақида	63
5. Икки имкониятдан бирининг танланишини таъсирловчи модель	64
6. Чекловчи цикл. Тебранма биологик жараёнлар	67
4-§. Тақсимотли системалар ва автотўлқинли жараёнлар	74
1. Тақсимотли системалар математик модели ҳақида умумий тушунчалар	74
2. Стационар ҳолат барқарорлиги	75
3. Асосий модель	76
4. Автотўлқинлар ва уларга хос хусусиятлар	77
5. Белоусов-Жаботинский реакциялари	78
6. Юракда содир бўладиган автотўлқин жараёнлари	80
II боб. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ.....	85
КИРИШ	
1-§. Кимёвий термодинамика асослари	87
1. Термодинамиканинг асосий атамалари	87
2. Термодинамиканинг биринчи қонуни	88
3. Гесс қонуни ва энталпия	90
4. Термодинамиканинг иккинчи қонуни	91
5. Термодинамик потенциаллар	94
6. Эркин энергиянинг ўзгаришини ҳисоблашга доир мисоллар	96
2-§. Мувозанатга яқин жараёнлар термодинамикаси	99
1. Очiq система энтропиясининг ўзгариши	100
2. dS/dt катталигини ҳисоблаб топиш йўллари	102
3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар тезликлари алоқа	104
4. Моддаларнинг пассив ташилиши ва энтропия	111
5. Актив ташилиш ва энтропия	112
6. Чизикли жараёнлар термодинамикасининг баъзи бир биологик жараёнларга татбиқи	115
3-§. Ночизик жараёнлар термодинамикаси	119
1. Чизикли жараёнларга термодинамик характеристика	119
2. Ночизик жараёнларга термодинамик характеристика	120
3. Нотирик очiq системаларда учрайдиган диссипатив структураларга мисоллар	122
4. Ночизик жараёнлар ва барқарорлик мезони	124

III боб. МОЛЕКУЛЯР БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ	128
1-§. Биополимерлар тузилишининг баъзи бир физик-кимёвий асослари	129
1. Биополимерлар хираллиги	129
2. Ички бурилиш ва бурилма изомерия	133
3. Макромолекулаларда юз берадиган ҳажмда таъсирлашиш ва глобула – чигал ўтишлар	134
4. Макромолекулалардаги таъсирлашувчи кучлар	137
5. Водород боғлари	145
6. Пептид боғи ва унинг табиати	147
7. Оқсил молекуласи иккиламчи ва учламчи структурасининг шаклланиши	150
8. Учламчи структура ва оқсил молекуласининг фазовий ташкилланиши	153
9. Фибрилляр оқсиллар	157
2-§. Биополимерларда электронли ўтишлар	160
1. Молекуляр орбиталлар	160
2. Ютилиш полосаси ва коэффициенти	162
3. Электрон спини ва ҳолат мультиплетлиги	166
4. Тебранма сатҳлар ва Франк-Кондон принципи	168
5. Қўзғалган ҳолатлар активсизланиши	170
6. Биополимерларнинг электрон спектрлари	176
3-§. Биологик тузилмаларда энергиянинг ташилиши ва миграцияланиши	182
1. Энергиянинг ташилиши	182
2. Энергиянинг миграцияланиши	190
4-§. Макромолекуляр динамика ёки макромалекула фаолияти пайтида унинг конформациясида содир буладиган ўзгаришлар	200
1. Миоглобин ва гемоглобин	200
2. Координацион бирикмаларга доир баъзи бир тушунчалар	202
3. Лиганднинг макромолекулага бирикиши ва ассоциация константаси	205
4. Макромолекула фаолияти давомида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар	209
5. Электрон-конформацион таъсирлашишлар концепцияси	213