



М.М. ҚОСИМОВ

НАЗАРИЙ БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК 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 молекуллар биофизика бўлимларидан иборат. Дарсликда баъзи бир биологик жараёнларнинг математик моделлари, чизиқли ва ночизиқ жараёнлар термодинамикаси ҳамда макромолекулаларнинг электрик хоссалари, биоструктураларда энергиянинг ташилиши ва миграцияланиши ва ниҳоят, макромолекулар динамикага доир материاللлар баён этилган.

Тақризчилар:

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

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

Махмуд Мухамедович Косимов

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.

Алади 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 молекуллар 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 мазмунини, мазмун доираси ҳамда материاللлар 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 молекуллар 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, биоэлектродгенез 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 материاللарнинг 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 ханузгача

давлат тилида биофизика дарслигининг яратилмаганлиги вазиятни яна ҳам мураккаблаштириб келмоқда.

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

Давр талабини ўзида акс эттирган «Ўзбекистон Республикаси кадрлар тайёрлаш Миллий дастури» юқорида баён этилган вазиятни инобатга олиб, Республика Олий таълим муассасалари олдида 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 бакалаврият 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 мўжалланган.

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 чуқуროқ 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 фойдалан холи эмас.

Китобхон эътиборига ҳавола этилаётган мазкур дарслик Республика

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

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

МУҚАДДИМА

Биофизика — тирик системаларнинг физикaviй хоссалари ва улар ташкилланганлигининг турли даражаларида кечадиган, ҳаётга дахлдор элементлар, аммо фундаментал таъсирланишлар ва шу хил таъсирланишлар 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 қонунқоидаларига таяниб иш кўради.

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 тасавурларининг баъзи бир биологик жараёнларга таъбиқ 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 таъбиқ этилиши натижасида, айниқса, молекуляр биофизикада эришилган муваффақиятлар биофизиканинг шаклланишини яна ҳам тезлатди.

Ўша даврда термодинамика иккинчи қонунининг очиқ системаларга таъбиқ 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 механизмларнинг 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 таъсирланишлар 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 таъсирланишлари 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 талқи-қоғ 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 биологик жараёнлар, масалан ҳужайранинг ўсиши ва кўпайиши, популяциядаги особлар сони ёки биомассанинг ошиши, озуқа занжири орқали боғланган, ҳар хил турга мансуб, особлар ўрта-сидаги муносабатлар, умуман, актив муҳитлар ва уларда кечадиган автотөбранама ва ўзлигидан ташкилланиш жараёнларини математик моделлаш орқали муҳим маълумотлар қўлга киритилди.

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

Қўп 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 нуқтан назаридан, мувозанат-

ланмаган очиқ 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 нуқтан назаридан, бу хил системанинг, умуман очиқ 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 катталикка эриша олмайди ва система ҳар доим стационар ҳолатда бўлади.

Агар очиқ системаларга стационар ҳолат характерли бўлса, у ҳолда вақт омилнинг ролини инобатга олиш лозим бўлади. Чунки стационар ҳолат муайян бир жараённи характерловчи ўзгариш катталикларнинг маълум бир йўналишдаги ўзгариш натижасини акс эттиради. Демак, очиқ системада содир бўладиган энергетик ўзгаришлар текширилганда, энергиянинг умумстатистик балансигина эмас, унинг вақт бирлигида ўзгариши ҳам инобатга олинishi 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 биологик 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 шариқ ўзгаришига мослашади, яъни «эски» тартиб «яңи» тартиб билан алмашинади ёки бетартиблик ҳолатидан тартибланганлик ҳолатига ўтиб, унда диссипатив структуралар пайдо бўлади. Бундай ҳолнинг албат шартлари сифатида: системанинг очиқ ва мувозанатдан узоқлашган бўлиши, стационар ҳолатнинг беқарорлиги, системада стационар ҳолатлар сонининг кўпчилиги талаб этилади. Термодинамика нуқтан назаридан шу шартларга амал қиладиган ҳар қандай система албатта ривожланиш хоссасига эга бўлади.

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

Мувозанатдан узоқлашган системалар термодинамикаси бугунги кунда математик моделларга асосланиб, унда эришилган натижалар

Маълумки, макромолекула (оқсил) — фазовий ҳамда структурaviй жиҳатдан гетероген қурилма. Демак, унинг таркибидаги структура бирикларининг ҳаракатчанлиги, яъни силжиш вақти ҳамда силжишлар амплитудаси бир хил бўлмайди, албатта. Булардан ташқари, фаолият пайтида молекулада содир бўладиган ўзгаришлар бутун молекулада бирданига 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 бўлиши 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 молекулалар ички таъсирлашишлари натижасида амалга ошади.

Фаол комплексларда электроннинг ташувчилар, масалан, оқсил молекулалариаро 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, молекулалар машина деб тасаввур этиш ҳам мумкин. Масалан, фотосинтезда реакция марказининг фаолияти марказ макромолекулалар комплексининг конформацион ўзгариши билан кечиб, электрон қўзғалиш энергиясининг ўз навбатида молекула оқсил қисмининг қутби билан иш энергияси, ажралган зарядлар энергияси, мембрана электрокимёвий потенциал ва охириги натижада АТФ макроэнергик бог энергиясига айлантирилишдан иборат энергиянинг трансформацияланиш занжирини бошлаб беради.

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

фақат очиқ системалар динамик хоссаларининг ўзига хослигини тушунишда 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 ошадди. 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 молекулалар даражада ҳам система энг кам потенциалга эга бўлиб, барқарорликка эришишга интилади. Демак, молекулалар 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 молекулалар биофизиканинг марказий масалаларидан бирига айланди.

цепцияси биологик роли жиҳатидан ўзро 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 ошқор этувчи биофизик тадқиқот методлари ёрдамида ҳар хил ҳодиса ва жараёнларни умумлаштирувчи моделлар ва қондаларнинг шакллантирилишига имкон яратмоқда. Натижада, тириклик ташкилланганлигининг қуйи даражасида намоён бўладиган қонуниятларнинг белгилувчи ролига доир муҳим маълумотлар қўлга киритилмоқда.

Молекуляр таъсирлашишлар билан биологик ҳодисалар табиати ўртасидаги узилмас алоқа ўша ҳодисаларнинг юзага чиқиши-ни таъминлайди. Шунинг учун ҳам биологик объектнинг физиологик-биокимёвий алоҳидаликлари текширилганда, уларни биологик-биокимёвий 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 ташхислашда биологик жараёнлар молекуляр механизмларига асосланиб ишлаб чиқилган методларни эслашнинг 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 эттиролгандагина 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

1 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 ошқор 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 қўлайиши ёки биомассанинг тўлланиши, 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 бўлиmlарининг роли беқийёсдур.

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 таққилланганликларининг 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 кўрсатдиган таъсирини текширувчи соҳасидир.

Кимёвий кинетика тенгламалари массалар таъсири қонунини асосида тузилиб, улар реакция тезлигининг реакцияга киришувчи моддалар концентрациясига бўлган боғлиқлигини дифференциал тенгламалар ёрдамида ифодалайди. Реакциянинг харақатига боғлиқ ҳолда, дифференциал тенгламалар ҳам ҳар хил бўлиши, демак, уларнинг ечимлари ҳам ҳар бир конкрет ҳол учун турлича бўлиши мумкин. Шундай ҳам бўлиши мумкинки, табиятан 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 моментиде, маълум бир сон қийматлари орқали ифодаланадиган *ўзгарувчи катталиклар* ва *параметрлар* мажмуаси ёрдамида тавсифлаш мумкин.

Ўзгарувчи катталиклар деғанда вақт эътибори билан ўзгарадиган катталиклар, параметрлар деғанда 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 катталиклар, 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 потенциалли 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 *мономолекуляр реакциялар* деб аталади. Бу ерда Р — маҳсулот.

Агарда реакция икки хил А ва В модда молекулалари асосида 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 асосида 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 харақтеристикаси 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 ҳосиллардир.

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 молекуларлар замирида кечадиган, $A \xrightarrow{k} P$ кўринишидаги реакцияларда элементар ақтинг 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 тўғланиши тарзида ифодалаш мумкин, яъни

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

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

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

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

$$A + B \xrightarrow{k_2} P \text{ га биноан} \quad dP/dt = -k_2[A] \cdot [B] \quad (1.1-2)$$

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

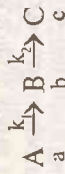
Иккинчи тартибли кинетика тенгламасига иккита хусусий ҳол характерли бўлиб, биринчидан, агарда реакцияга киришувчи моддалар эквивалент миқдорларда олинган, яъни $[A] = [B]$ бўлса, у ҳолда, реакция тезлиги олинган моддалардан бири концентрациясининг квадратига пропорционал, яъни $dP/dt = -k_2[A]^2$ бўлади. 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 иккинчи 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 ўғиш 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 қоида-сига бўйсунса, у ҳолда босқич-ларга тааллуқли кинетик тенгламалар қуйидагича ифодаланади: A модда концентрацияси (a)нинг ўзгариш тезлиги:

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

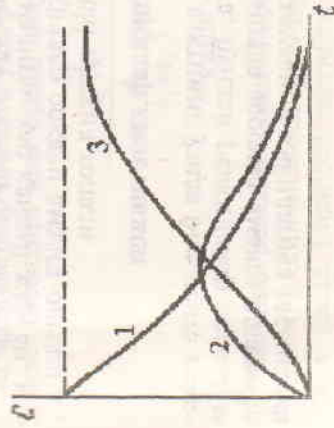
B модда концентрациясининг (b) ўзгариш тезлиги эса:

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

ва нихоят, 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 реакцияларда 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 бо-рувчи иккинчи реакция тезлигига боглиқ бўлиб қолади. Бунинг акси, яъни $k_1 < k_2$ бўлганда, маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги би-ринчи босқич тезлигига боглиқ бўлиб, оралиқ модда В тезлик билан маҳсулотга айланади. Демак, бундай ҳолларда иккинчи бос-қични инобатга олмаса ҳам бўлади.

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

Жараён тезлигини белгилловчи мана шу хил реакция — *белги-ловчи реакция* деб аталади. Бундай шароитда А моддадан С модда-нинг ҳосил бўлиш ($A \rightarrow C$) тезлиги, А — модда концентрацияси эмас, балки кетма-кетликдаги, секин амалга ошувчи босқич тез-лиги 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

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

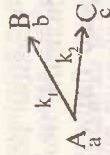
кўринишда ифодаланади. Демак ноль тартибли реакциянинг тез-лиги субстрат концентрациясига боглиқ бўлмай, реакциянинг тезлик константаси k_0 билан белгиланади.

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 қондасига бўйсунди. Ноль тартибли ки-нетика қондаси билан тасвирланадиган ҳар қандай жараён, ка-мида, 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 неча реак-циялар учун субстрат бўла олса, бундай реакциялар *параллель реакциялар* деб аталади. Битта модда асосида амалга ошадиган иккита параллель реакциялар схемасини куйидагича тасвирлаш мумкин:



Бордию мазкур реакциялар биринчи тартибли кинетика қоида-сига бўйсунди, деб ҳисобланса, уларнинг кинетик тенгламала-ри куйидаги 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 кон-центрациясига 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 кон-центрацияси — 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 бўл-ган маҳсулотлар нисбати ўша реакциялар тезлик константалари-нинг 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 биноан, иккинчиси эса ноль тартибли кинетикага мувофиқ кеч-са, у ҳолда, биринчи тартибли кинетикага биноан амалга оша-

диган реакция белгилловчи реакция ролини ўйнаб, А — моддаларнинг набаватдаги кўпайирилиши, 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 қатта бўлиши туфайли юзага келиб, дастлабки босқичда маҳсулот кам миқдорда ҳосил бўлади. Сўнгра, бу босқич реакциянинг шиддат билан кечиб босқичи билан алмашади. Сабаб, охириги маҳсулот катализаторлик вазифасини бажарганлиги учун, маҳсулот миқдорининг ошиши, акс алоқа принциппига биноан, реакцияга таъсир этиб, уни тезлатади, яъни реакция авж олган сари, маҳсулот — катализатор кўпайиб, жараёни тезлатади.

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



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

Автокаталитик реакцияларнинг кинетик тенгламаси куйидаги кўринишга эга

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

Мазкур тенгламанинг интегралланиши, куйидаги ифодага олиб келади:

$$(1.1-13)$$

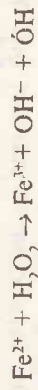
$$x = x_0 \cdot \frac{e^{(1-x)k}}{x_0(1-x)k}$$

Айнан мана шу тенгламанинг ечими координаталар системасида S-симон эгри чизиқ ҳосил қилади.

5. Богланган реакциялар

Муайян бир реакциянинг кечиши ўша реакция билан бир вақтда кечадиган иккинчи бир реакцияга боглиқ бўлса, бундай реакциялар *богланган 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 оксидланади. Жараён қуйидагича изоҳланади. Дастлаб икки валентли темир иони оксидланади. Натижада OH^- ва OH^\cdot ҳосил бўлади, яъни



Реакция натижасида ҳосил бўлган OH^\cdot -радикали, бензолни оксидлаб, фенил радикали ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган фенил радикаллари ўзаро бирикиб, дифенил ҳосил қилади.

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

6. Циклик реакциялар

Циклик реакциялар организмнинг модда алмашинув жараёнида катта роль ўйнайди. Улардан энг муҳимлари: Кребс, ёғ кислоталарининг оксидланиши ҳамда мочевинанинг ҳосил бўлиш циклидир.

Циклга кирган модда, бир томондан, тўла равишда охириги маҳсулотга айланиб циклни тарқ этса, бошқалари циклда узлуксиз айланади.

Циклик реакцияларнинг энг оддий формасига оддий ферментатив реакция мисол бўлиб, жараёнда фермент эркин ҳамда богланган формаларга ўтиб туради. Ўз-ўзидан маълумки, бунда ферментнинг бир молекуласи кўп миқдордаги субстрат молекулаларини ўзгартиради. Организм айнан мана шундай циклик реакциялар туфайли, кам миқдордаги ноёб моддалардан унумли фойдаланади. Бунга коферментлар таркиби бўлмиш В — гуруҳ витаминларини мисол қилиш мумкин. Тиамин ва рибофлавин-

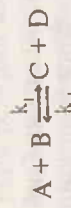
нинг 1-2 мг ва никотин кислотасининг 10-20 мг.и (бу катталиклар одамнинг ўша витаминларга бўлган суткалик эҳтиёжини ифода қилади), сутка давомида 400 г углевод, 70-100 г оқсил ва ўшанча микдордаги ёлarning оксидланишини таъминлайди.

Циклнинг айланиш тезлиги, яъни модданинг циклда ўзгариш тезлиги цикл босқичларида иштираётган моддаларнинг нисбий концентрациялари билан белгиланади. Концентрациялар нисбати мувозанат ҳолатида белгиланади. 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 тескари йўналишда амалга ошадиган реакциялар — қайтар реакциялар деб аталади. Қайтар реакциялар схемаси қуйидагича тасвирланади:



Бимолекуляр реакциялар кинетикаси қондасига биноан, схемдаги тўғри реакциянинг тезлигини $V_1 = k_1[A][B]$, тескари реакциянинг тезлигини эса $V_2 = k_2[C][D]$ қўйишида ёзамиз. Қўриб турибдики, тўғри ва тескари реакциялар тезлиги реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларининг кўпайтмасига пропорционал. Мувозанат ҳолида эса тўғри реакциянинг тезлиги тескари реакциянинг тезлигига тенг, яъни

$$V_1 = V_2;$$

шу асосда:

$$k_1[A][B] = k_2[C][D].$$

Мазкур тенгликдан реакциялар тезлик константаларининг нисбати учун ҳосил қиламиз:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]}.$$

Ҳосил бўлган тезлик константалар нисбати, айти пайтда ўзгармас катталиқ K_m билан характерланиб, у химиявий мувозанат константаси ёки мувозанат константаси номи билан юритилади, яъни

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

Мувозанат константаси берилган шароитда тўғри ва тескари реакциялардан қай бирининг устуңлик олишини билдиради; масалан $k_1/k_{-1} > 0$ бўлса, тўғри реакция тескари реакциядан устуңлик олади.

8. Реакциянинг активланиш энергияси, активланган комплекс

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

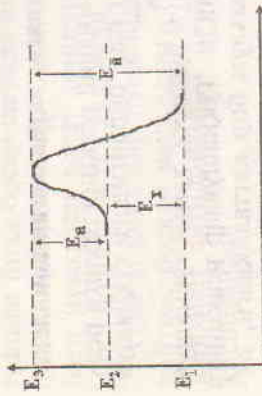
Текширишлар натижасида маълум бўлдики, ҳамма тўқнашувлар ҳам реакцияга олиб келавермайди. Тўқнашувлар реакцияга олиб келиши учун молекулалар маълум бир катталиқдаги, активланиш энергияси деб аталадиган энергия минимумига эга бўлиши шарт.

Молекула потенциал ва кинетик энергияга эга. Потенциал энергия деганда, молекулаларда 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 илгариланма, 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 ўқиға ҳар бир элементар акт учун зарур энергия катталигини, ордината ўқиға 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 киришувчи натижасида молекулаларнинг энергияси камайди. Энергиянинг камайиши шу заҳотнинг ўзидаёқ содир бўлмай, молекулалар бир-бирига яқинлашганда, дастлаб, уларнинг энергияси ошади, яъни молекулалар яқинлашиши муносабати билан уларнинг бир хил зарядга эга электрон қобиклари итарилишади. Итарилиш кучини енгилш учун молекулаларда ошиқча энергия бўлиши шарт. Реакцияга киришувчи молекулалар электрон қобикларнинг итарилиш кучини енгилш учун зарур энергия активланиш энергияси деб аталади. Айнан мана шу активланиш энергия катталиги реакцияга киришувчи молекулалар учун энергетик

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



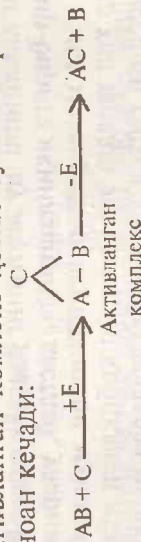
1.1-2-расм. Кимёвий реакция давомида молекулалар потенциал энергиясининг ўзгариш схемаси.
Абцисса — реакция координатаси; ордината молекуланинг потенциал энергияси.
 E_a — тўғри реакциянинг активланиш энергияси; E_0 — тескари реакциянинг активланиш энергияси; E_x — реакция амалга ошганда ажралиб чиқадиган 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 кўришиб 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 оралик ҳолат ҳисобланади. Активланган комплекс парчаланганда реакция маҳсулоти ҳосил бўлади.

Масалан $AB + C \rightarrow AC + B$ кўринишидаги алмашиш реакциясида активланган комплекс ҳосил бўлиш жараёни қуйидаги 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 кирилиши учун улар маълум бир кинетик энергия захирасига эга бўлиши лозим. Кимёвий реакция фақат молекулалар ўз кинетик энергияси ҳисобига электрон булутларининг итарилиш 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. Систепада мувозанат қарор топганда молекулаларнинг нақта боғлиқ бўлмаган, демек, энергия бўйича тақсимланиши қарор топади. Бундай тақсимот Максвелл-Больцман қондасига бўйсунмади, 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 — мутлақ 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* тунучаси киритилган. Стерик омил (p) — бу молекулаларнинг ўзаро актив марказлари жойлашган жойи билан тўқнашишининг

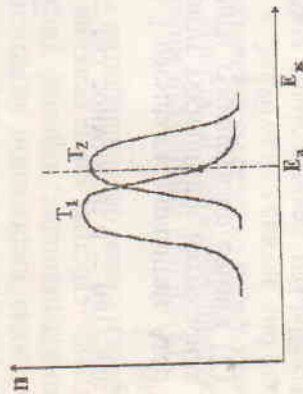
эхтимоллигини ифодалаб, ҳисоблашлар натижасига кўра, йирик оқсил молекуласининг стерик омили унча катта бўлмаган сон (10^{-5}) билан характерланади.

Мазкур р-омилни юқоридаги тенгламага қўйиб, охириги нагижада Аррениус тенгламасига эга бўламиз:

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

9. Реакция тезлигининг ҳароратта боғлиқлиги

Баён этилганлардан ташқари, реакциянинг ҳароратта боғлиқлиги Аррениус тенгламасидан ҳам яққол кўринади. Ҳарорат кўтарилганда реакция тезлиги ошади ва бундай ҳол реакцияга киришувчи молекулалар энרגиясининг ошиши билан изоҳланади. Чунки молекулаларнинг кинетик энргияси мутлақ ҳароратта чизикли боғлиқ. Ҳароратнинг ошиши билан активланиш энргиясига эга молекулаларнинг нисбий сони ошади. Энргия тақсимотини акс эттирувчи эгри чизик графикда энргия ўқи бўйлаб ўнгга сурилади (1.1-3-рasm).



1.1-3-рasm. Молекулаларнинг икки хил ҳарорат шароитида энргия бўйича тақсимланиш графиги.

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

Мазкур қонунят 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 ҳароратта боғлиқлигидан фойдаланиб, жараённинг активланиш энргиясини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунинг учун Аррениус тенгламаси е — асоси бўйича логарифмланиб ҳосил қилинади:

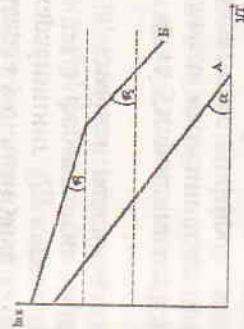
$$\ln k = \ln p - E_a/RT \quad (1.1-17)$$

Мазкур тенгламага мувофиқ, $\ln k$ билан $1/T$ аро мавжуд чизикли боғланиш — Аррениус диаграммаси, 1.1-4-рasmда тасвирланган. Айнан ана шу графикдан, тўғри чизикнинг абсцисса ўқиға ҳосил қилган оғиш бурчак тангенс ёрдамида, текшириляётган жараённинг активланиш энргия катталигини топиш мумкин:

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

Бу ерда φ — графикдаги ($\ln k - 1/T$) тўғри чизикнинг абсцисса ўқиға ҳосил қилган оғиш бурчагидир.

Баъзан ($\ln k - 1/T$) тўғри чизигида синишлар кузатилади. Бундай ҳол текшириляётган жараён, *активланиш энргиялари* 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-рasm).



1.1-4-рasm. Реакциялар активланиш энргиясини Аррениус графиги ёрдамида аниқлаш.

Абсцисса 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 оптимумига* эга. Бундай ҳол кўпчилик биологик жараёнларнинг ферментатив характерга эга эканлиги билан изоҳланади. Бундай вазиятда ҳарорат таъсирини белгилловчи икки омил бирданига намоён бўлади, яъни ҳарорат ошганда реакция тезлиги ошади. Иккинчи томондан, ҳароратнинг ошиши билан ферментларнинг деструкцияланиши авж ола бориб, фаол ферментлар концентратияси

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

Одатда, ҳароратнинг биологик жараёнлар тезлигига кўрсатадиган таъсири жараённинг Вант-Гофф *ҳарорат коэффициентини* аниқлаш йўли билан баҳоланади. Мазкур коэффициент Q_{10} ҳарорат 10°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°C га оширилгандаги тезлиги.

Ҳарорат коэффициенти текширилаётган жараённинг табиига 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 коэффициент 1,7 агрофида; кимёвий реакцияларда эса у 2-4ни ташкил этади.

Тирик системалар ҳароратнинг 10°C га ўзгаришига бардош бера олмайди. Шунинг учун бундай ҳолларда жараённинг ҳарорат коэффициентини аниқлаш учун ҳароратнинг кичикроқ, улар бардош бера оладиган интервали танлаб олиниб, олинган натижалар 10°C шароити учун қайта ҳисобланади.

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

Агар текширилаётган жараённинг ҳарорат коэффициенти 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 тенгламасининг икки хил ҳарорат учун қайта ўзгартрилиши асосида ҳосил қилинган.

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

Текширишлар натижасида маълум бўлдики, кўпчилики биологик жараёнларнинг активланиш энергия даражаси кимёвий жараёнлар активланиш энергиясига яқин бўлиб, улар асосан уч хил катталиқлар, яъни 8, 12 ва $18 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ агрофида гуруҳланади. Билми бир ҳолларда, активланиш энергияси ўта юқори катталиқларга эришадими, бундай ҳол текширилаётган жараённинг барқирорлигидан дарак беради.

Синов саволлари:

1. Биологик жараёнлар кинетикаси, предмети ҳамда кўзлаган миқсади.
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 коэффициенти ва уларнинг аҳамияти.

2-§. ФЕРМЕНТАТИВ ЖАРАЁНЛАР КИНЕТИКАСИ

1. Ферментлар биологик катализатор сифатида

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

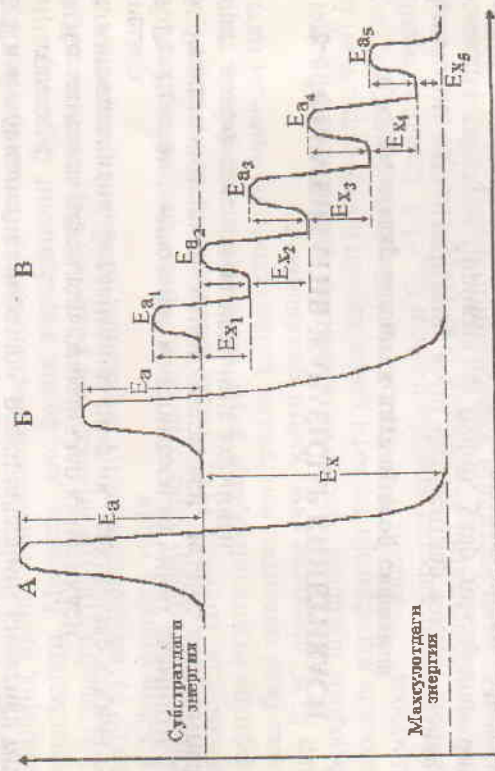
Демак, ферментлар биологик реакцияларнинг энергиявий функцияни пасайтириб, уларнинг одатдаги шароитда амалга ошириш учун имкон яратяди.

Таъкидлаш зарурки, ферментлар термодинамик мумкин бўлган реакцияларни катализлай олмайди; бошқача айтганда, улар эркин энергиянинг (Гиббс эркин энергиясининг) камайиши йўналишида амалга ошадиган реакцияларнигина тезлага 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 — энтальпиялар 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. Абцисса реакциялар координатаси; ордината-молекулаларнинг 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 қириниши оsonлашади.

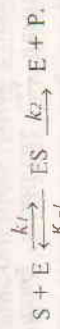
Субстрат молекуласида содир бўладиган ўзгаришлар: парчаниш, атом гуруҳларининг жой алмашиниши ва ҳ.к. натижасида, ҳосил бўлган маҳсулотни тутиб турувчи боғлар узилади, яъни омплекс парчаланиб, маҳсулот ажралади ва фермент қайта ўз ҳолига келади.

Фермент-субстрат комплекси ҳосил бўлиши ҳақидаги гипотеза Браун ва Анри томонидан (1902) илгари сурилган бўлса ҳам, уни тебоб қилиш осон бўлмади. Чунки фермент-субстрат комплекси унча 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 мизкур комплекс концентрациясининг ўзгаришини қайд этишга мумкинлик бўлди. Йигирма йилдан сўнг, япон олимлари Яги ва Огава, анаэроб шароитда, аланиннинг оксидазани бириктирган кристалл ҳолатидаги комплексини олишга эришдилар.

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

$$S + E \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} ES.$$

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 уш аксини топмаган. Кейинчалик бу ҳол инобатга олиниб, юқоридиги схема қуйидагича тасвирланди:



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

$$V = \frac{k_2 E_0 S}{K_m + S}, \quad (1.2-2)$$

Бу ерда E_0 — ферментнинг умумий концентрацияси, $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$;

Михаэлис константаси бўлиб, унинг ўлчови бирлиги моль \cdot л $^{-1}$.

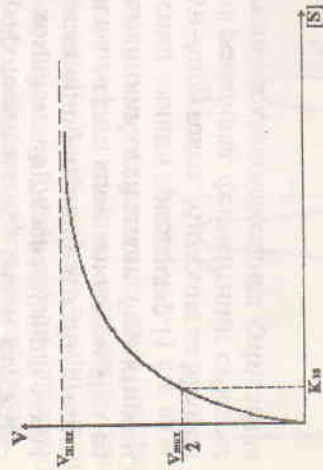
Тенгламадаги $k_2 E_0$ — реакциянинг максимал тезлигини V_{max} ифодалаб у; $V = \frac{V_{max}}{K_m + S}$ дир; K_m — эса ферментнинг оборот сони бўлиб, ферментнинг тўла тўйиши шароитида, вақт бирлигида амалга ошира оладиган катализ актлари сонини, унга тесқари

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

Шундай қилиб, Михаэлис-Ментен тенгламаси

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

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, *ўткинчи 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* бўйсуннади.

2. Фермент активлигининг бошқарилиши

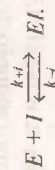
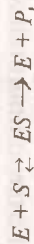
Ферментлар активлиги баъзи бир моддалар таъсиридан ўзгаради. Бундай моддалар *модификаторлар* деб аталиб, улар *активаторлар* ва *ингибиторларга* бўлинади. Активатор молекуласи ферментга бирикиб, унинг каталитик фаоллигини оширса, ингибитор унинг фаоллигини пасайтиради.

Модификатор молекуласи ферментнинг актив маркази ёки

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

Конкурент бошқарилиш ёки ингибирланишнинг асосий ўзига хослиги шундан иборатки, субстрат концентрацияси ошган сари, унинг таъсири камая 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:

$$V = -\frac{dP}{dt} = \frac{K_{+2} E_0 S}{K_m + S + I_0/k_1} \quad (1.2-3)$$

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:

$$V = \frac{dP}{dt} = \frac{K_2 \cdot 2}{(K_m + S)(1 + I/I_0 + k_2)} \quad (1.2.4)$$

Бу ерда k_2 — ингибирланиш константаси.

Келиб чиқадикки, реакция муҳитида аллостерик ингибитор мавжуд шароитда, реакциянинг максимал тезлиги ингибитор концентрациясига боглиқ 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. Айнан 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 кечади. Бунда $K_{+2}^a \gg K_{+2}$ дир, яъни активланган комплекснинг парчаланиш константаси, активланмаган комплекснинг парчаланиш константасидан жуда ҳам катта ва шу асосда, маҳсулот ҳосил бўлиш тезлиги қуйидагича ифодаланади:

$$V = \frac{dP}{dt} = \frac{K_2 \cdot E_0}{K_m + S} \cdot \frac{A}{K_a + A} \quad (1.2.5)$$

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 сезирлигини таъминлаш билан бир қаторда, ҳужайрадаги метаболитлар концентрациясининг барқарорлигини ҳам таъминлайди.

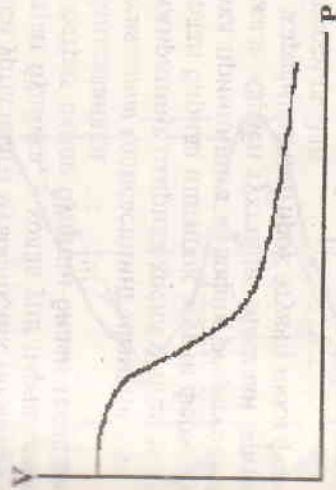
Акс алоқа салбий ёки *ижобий* бўлиши мумкин. Ижобий акс алоқада, реакция маҳсулоти фермент активлигини оширса (+), салбий (−) акс алоқада фермент фаоллиги пасаяди. Биринчи ҳолда реакция маҳсулоти *активатор* бўлиб ишласа, иккинчи ҳолда у *ингибитор* бўлиб ишлайди, яъни



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

$$V_p = \frac{K_2 E_0 S}{K_m (1 + P/K_p) + S} \quad (1.2.6)$$

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



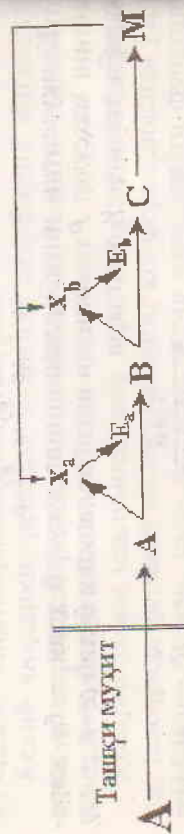
1.2-3-расм. Ферментатив реакция тезлигининг маҳсулот концентрациясига боглиқ равишда ўзгариш графиги.

Шундай қилиб ҳужайрада кечадиган биохимиявий 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-рasm).



1.2-4-рasm. 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 мазмунини шундан иборатки, реакция занжирининг охирида ҳосил бўлган маҳсулот бошланғич стадиялардан бирида иштирок этувчи фермент синтезини салбий акс алоқа принциппи мувофиқ *репрессиялаб* (босиқтириб) қўяди. Натижада жараён тўхтабди. Масалан, аргинин ўзининг синтезланиш жараёнида иштирок этувчи икки ферментни шу йўл билан репрессиялайди.

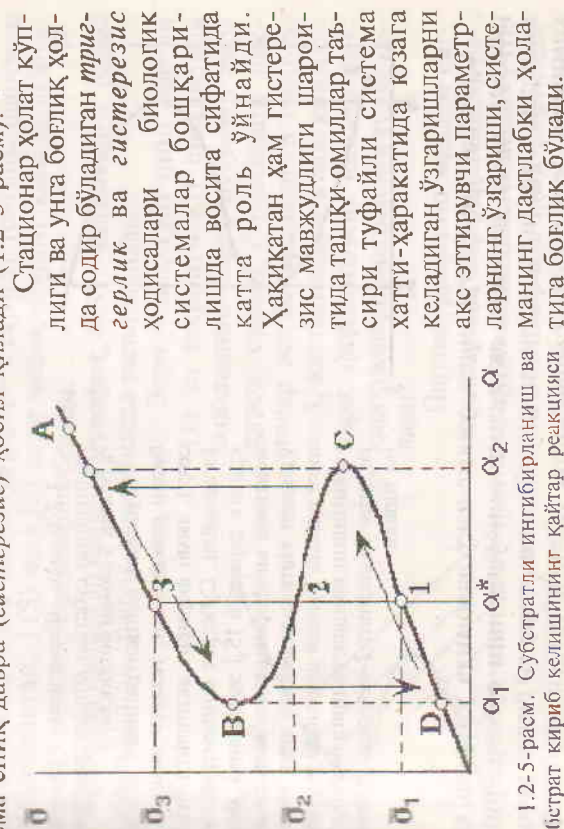
Репрессия механизми хужайрада метаболитларнинг керагидан ортиқ миқдорда тулланишининг олдини олади.

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 қўлиги

Реакция муҳитига субстрат кириб келиш тезлигининг (а) доимий бўлмаслиги ҳолида, системанинг феъл-атвори мураккаблашиб кетади. Масалан, субстратли ингибириланиш билан бир қаторда, қайтар ҳолат $S_0 \xrightleftharpoons[k_1]{k_2} S$ юз берадиган шароитда иккита барқарор стационар ҳолат қарор топиб, система *триггерлик* хоссага эга бўлади.

Фараз этайлик. Системанинг дастлабки ҳолатига s(a) эгри чиқинг тепа шохига А нукта мос келсин (1.2-5-рasm). Агар субстратнинг келиб тушиш тезлигини (а ни) камайтирсак, системани юқорига, стационар ҳолат шохига бўйлаб чапга силжий бошлайди. Бифуркация В нуктасига етиши билан система стационар ҳолатни тарк этиб, В нуктадан D га, яъни барқарор стационар ҳолатнинг пастки шохига ўтиб қолади. Бошқарувчи параметрни а дан а₂ гача ошира бориб, системани барқарор стационар шох бўйлаб навбатдаги бифуркация нуктасигача (с) олиб келиш мумкин. Система ўша нуктага етиши билан ўзлигидан сакраб, дастлабки А нуктага қайтади. Бошқарувчи параметрнинг навбатдаги кинмайрилиши ва сўнг яна оширилиши муносабати билан система ёпиқ давра (*гистерезис*) ҳосил қилади (1.2-5-рasm).



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

Шундай қилиб, ферментатив системаларга

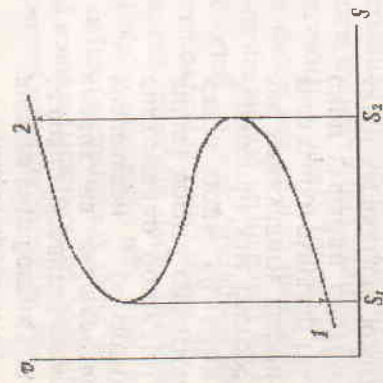
хос гистерезис тирик объектларга ҳам хос *динамик хотири*нинг асосини ташкил этади.

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

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

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

Бундай вазиятда фермент конформацион ҳолати билан биргаликда унинг активлиги, демак, химиявий жараён тезлиги ҳам ўзгаради. Ферментатив реакция тезлигининг субстрат концентрациясига бўлган S симон боғлиқлиги — типик ҳоллардан ҳисобланади (1.2-6-расм).



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

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

Субстрат концентрацияси, унинг вақт давомида ўзгариш хараكتери 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:

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

Бу ерда $E(S)$ — субстрат концентрациясининг функцияси сифатидаги фермент активлиги; k_e — реакциянинг тезлик константаси. Агар субстратнинг ташқаридан мембрана орқали диффузияланиб кириши биринчи тартиб кинетикага мувофиқ амалга ошса, у ҳолда эга бўламиз:

$$I_e = \frac{d[S]}{dt} = k_0 ([S]_e - [S]) \quad (1.2-8)$$

бу ерда $[S]_e = \text{const.}$ — субстратнинг ташқи муҳитдаги концентрацияси; k_0 — диффузия тезлик константаси; k_e катталигининг бир хил, аммо $[S]_e$ -нинг турли катталикларида, $I_e(S)$ — боғлиқлиги графикда параллель чизиқлар оиласини ҳосил қилади.

Субстрат концентрациясининг икки жараён давомидаги умумий ўзгариши, қуйидагича тасвирланади:

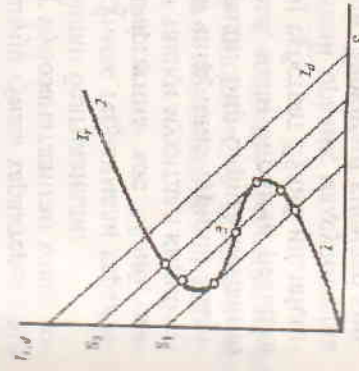
$$\frac{dS}{dt} = f(S) = I_e(S) + I(S) = k_0([S]_e - [S]) - k_e E(S) / S \quad (1.2-9)$$

Стационар режимда кимёвий реакция тезлиги билан субстратнинг мембрана орқали кириб келиш тезлиги ўзаро тенг. Мазкур тенглама $I_e(S) = I(S)$ ёки $k_0([S]_e - [S]) = k_e E(S) / S$ тенглик шартини қонқтирадиган, $I_e(S)$ ва $I(S)$ эгри чизиқларнинг кесилиш нуқталари стационар ечимларни беради.

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

Эгри чизиқ $I_e(S)$ нинг пастки (1) ва юқориги (2) шохларида жойлашган барча нуқталар барқарор, оралиқ (3) шохдаги нуқталар эса беқарордир. S нинг S_1 ва S_2 катталикларида мос қийматлари, ферментнинг иккита барқарор конформациясига тўғри келади.

Параметрларнинг маълум катталикларида юқоридаги тенглама, кўрилатган системанинг учта илдизини беради. $I_e(S)$ графигида стационар ҳолатларни ифодаловчи нуқталар жойлашишига боғлиқ



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

ҳолда, барқарор ёки беқарор бўлиши мумкин.

5. Тебранмали ферментатив жараёёнлар

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

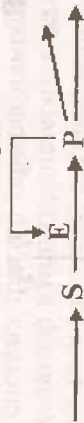
Бир ҳужайралиларда эндоген ритмга эга «*биологик соат*»нинг кашф этилиши, биологик ритмларнинг манбай — ҳужайрада кечадиган *автотебранмали* биокимёвий жараёнлар эканлигини сўзсиз исботлади.

Чизиқсиз жараёнлар термодинамикасининг ривожланиши натижасида маълум бўлдики, кимёвий реакцияларда тебраниш фақат система мувозанатдан узоқла бўлгандагина юзага келади. Шу нарса ҳам маълумки, кимёвий реакцияда мувозанатланмаган 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 мuddати билан фермент концентрациясининг ўзгариш мuddати 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 кечилишининг дастлабки, яъни субстрат концентрацияси фермент концентрациясидан катта бўладиган пайтидагина қайд этилиб, юзага келган тебраниш *сўниш* харақтерига эга бўлади. Бундай ҳол берк системанинг мувозанатланган ҳолат томон тадрижий яқинлашиш хоссаси билан белгиланади.

Реагентлар концентрациясининг сўнмас тебранмали харақтери фақат очик ферментатив жараёнларгагина 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 маҳсулотларга хос вақт ўлчамидан кескин фарқланади. Таркибий қисмлар концентрацияларининг сўнмас тебранишлари айнан мана шундай системаларда катта эҳтимоликка эга.

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

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



Акс алоқа харақтери 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 натижасида, системада, акс алоқа механизми орқали назорат қилиниб, кучли даражада намоён бўладиган, беқарорлик ва шу орқали ингибициянинг келиб чиқишига сабаб бўлади. Юқорида баён қилинганларни, схема тарзида кўйидагича тасвирлаш мумкин:



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

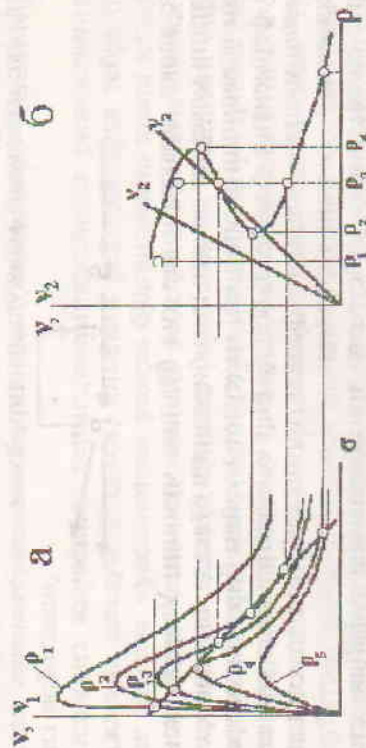
$$\frac{d\sigma}{dt} = v_1 - v_2(\sigma, \rho);$$

(1.2-10)

$$\frac{d\rho}{dt} = v_2(\sigma, \rho) - v_3.$$

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, $u \cdot v(\sigma)=v_2(\sigma)$ 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 чизиқлар мос келади. Реакция муҳитида маҳсулот концентрациясининг ошиши билан эгри чизиқ $v(\sigma)$ лар максимуми пасайиб, ўнгла, яъни субстратнинг катта концентрацияси томонга сийжийди ва бундай ҳол маҳсулотли ингибирланиш юз берганлигидан дарак беради. Маҳсулот концентрациясига (p) боғлиқ ҳолда, $v_1(\sigma)$, $v(\sigma)$ функциялар графиклари ўзаро бирдан учтага нуқталарда кесишиши мумкин. $p < p_2$ ва $p > p_4$ шароитда, битта кесишиш нуқтасининг мавжудлиги маҳсулотнинг бундай концентрацияларига $v(\sigma)$ реакция тезлигининг бирдан-бир катталиги мос келишини билдиради. $p_2 < p < p_4$ оралигида p 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 катталиклари ($p=p_2$ ва $p=p_4$) га эса, реакция тезлигининг $v(p)$ 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). $U \cdot v(p)$ функция билан учтага нуқтада кесишиб, маҳсулотнинг реакция муҳитидан четланишини ифодалайди. Функция $v(\sigma, p)$ нинг юқориги ва

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

Юқорида кўриб ўтганимиздек (1.2-8-расм), бош изоқлиналарнинг $dp/dt=0$, $dv/dt=0$ 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 автотебранишлар ҳамда субстратли ва маҳсулотли ингибирланишларнинг бевосята оқибати бўлиб, улар шу хил реакцияларнинг асосий кинетик хоссаларини ташкил этади. Чунки ферментларнинг субстрат ва маҳсулот томонидан биргаликда ингибирланиш ҳолисаси тирик организмларда кенг тарқалган ҳолиса бўлиб, юқорида кўздан кечирилган модель ҳар хил реал биокимёвий жараёнлардаги даврий тебранишларни изоҳлашда қўл келади.

Синов саволлари

1. Ферментларнинг биологик катализатор сифатида ўзига хосликлари.
2. Полифермент системасининг афзалликлари.
3. Бир босқичли ферментатив реакция тезлиги ҳақидаги Ми-хелис-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 тебраниш ферментатив жараёнлар.

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

Тирик организмни таркибий қисмларга ажратиб, унинг қандай ишлашини тўла тушуниб бўлмайди. Агарда якка ҳужайра фаолиятига ҳатто юзак кўз югуртирилса, ихчам ва келишиб ишлаш асосида амалга ошадиган 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 этилиши — 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 ошадиган 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 ... *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:

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

Бу ерда *C₁*(*t*), ..., *C_n*(*t*) вақтнинг номмаълум функциялари бўлиб, ушбу системадаги ўзгариувчи катталиклар, демек концентрацияларни ифодалайди; $\frac{dc_i}{dt}$ — ўша ўзгариувчи катталиكنинг 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 терзидан исмирланади. Натижада, реакция математик моделининг ўнг томонида *ночизиқ* ҳад пайдо бўлади. Бундай ҳол моделини ечишда математик қийинчиликлар турдиради. 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 ошқорий счимларига эришмасдан туриб, моделининг муҳим хоссаларини билиб олишга имкон беради. Кам сонли тенгламалардан иборат модель билан иш қўрган-да яхши натижаларга эришилади.

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

ланидиган реакциялар ҳам учрайди. Яхлит биологик системада бир вақтнинг ўзида ферментатив (оборот вақти $\tau = 10^{-5}-10^{-6}$ 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 характерланидиган 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 хossalari 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 тула моделини ечишда тўғри нисбатан аниқ тасавурларга олиб келади. Аниқ ечимлар таълаб 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 координат системасига C_1, C_2, \dots, C_n ўзгарувчи қийматлари туширилса, системанинг ҳолатини координаталари $M(C_1, C_2, \dots, C_n)$ тарзиди ифодаланадиган M нуқта орқали тасвирлаш мумкин. Мазкур M нуқта — *ифодаловчи нуқта* деб аталади. Системанинг ҳолати ўзгарганда ифодаловчи нуқта (M) фазода силжийди. M нуқтанинг фазовий силжишини акс эттирувчи чизик *фазовий траектория* деб аталиб, у системанинг динамик хусусиятини акс эттирилади.

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

Шу муносабат билан, биологик системалар моделларининг умумдинамик характеристикалари текширилганда, эътибор билини навбатда уларнинг стационар ҳолатлари ва стационар ҳолатларининг хossalарига қаратилади, яъни қуйидаги масалалар: системада *стационар ҳолат мавжуд* ёки *мавжуд эмаслиги*, *стационар ҳолат* сони, улар *аро ўтишлар* мавжуд ёки мавжуд эмаслиги, *стационар ҳолатнинг барқарор* ёки *беқарорлиги*, барқарорликка эришадиган параметрлар, стационар ҳолат яқинидаги системанинг хатти-ҳаракати ҳақидаги масалалар текшириб чиқилади. Дифференциал тенгламалар сифатий назарияси айнан ана шу саволларга жавоб беради.

Таърифга кўра, стационар ҳолатда ўзгаришлар тезлиги доимий, демак, система (1.3-1)нинг сўл томонидаги концентрациянинг вақт бўйича олинган ҳосиласи ўзгармайди, яъни $\frac{dC_i}{dt}=0$. Шу ҳолда тенгламаларнинг ўнг томонидаги ўзгарувчи қийматларни нольга тенг қилиб олиб, стационар катталикларни топишга имкон берувчи алгебраик тенгламалар ҳосил қилинади, яъни

$$F_1(C_1, C_2, \dots, C_n) = 0;$$

$$F_2(C_1, C_2, \dots, C_n) = 0;$$

$$\dots \dots \dots$$

$$F_n(C_1, C_2, \dots, C_n) = 0.$$

Бу ерда C_1, C_2, \dots, C_n — стационар концентрацияларни ифодалайди. Юқорида айтиб ўтилганидек, фазовий текисликда координатларини C_1, C_2, \dots, C_n билан белгиланадиган M нуқта тенгламалар системасининг *стационар* ёки алоҳида ёки *мувозанат нуқтаси* деб аталади. Мана шу хил оддий дифференциал тенгламалар системаси билан тасвирланадиган динамик системалар — *нуқтавий системалар* деб аталади. Системанинг стационар ҳолати эса вақтнинг ҳар бир берилган моментда модданинг концентрацияси (чиқлиги) унинг исталган нуқтасида бир хил бўлади деганини билдиради. Бундай ҳолат, системадаги модданинг ҳажмда тақсимланиши, унда кечадиган кимёвий реакцияларга нисбатан тезликда ошгандагина ўз кучини сақлайди. Демак, баён этилган ҳол концентрация тақсимолига боғлиқ равишда келиб чиқадиган стационар ҳолатини акс эттирувчи хусусий ҳолдир.

Агар системада кечаётган реакция билан бирга модданинг рўй бериши мумкин бўлган диффузияланиши ҳам инобатга олинса, элементлар ҳажмда кимёвий реакциялар эвазига содир бўладиган концентрация ўзгариши билан бир вақтда ўша модданинг

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

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

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

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

Шу хил системалар *тақсиротли системалар* деб аталиб, уларни текшириш, тирик системалардаги ўзлигидан ташкилланганлик, айниқса қўзғалувчан тўқималарда нерв импульсининг тарқалиши, биологик системаларда тебранмали режимларнинг ўзлтигидан пайдо бўлиши ва биологик морфотенез 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_{kk}) тезликларининг алгебраик йиғиндисига тенг, яъни

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

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

Қуйида баён этилган моделга биноан, системадаги 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

ли c - катталиқка эришсин. Бунда, системанинг дастлабки ҳолатдан четланиши тенг:

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

Бу ерда 0 - 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 қўйиб, қуйидаги ҳосил бўлади:

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

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

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

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

$$\frac{d\xi}{dt} = \left(\frac{df}{dc} \right)_{c=\bar{c}} \xi = a\xi;$$

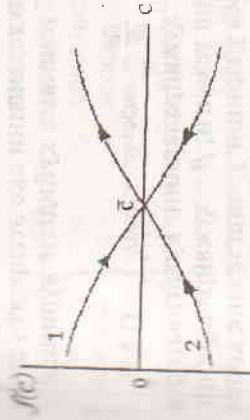
бу ерда $a = f'(c)$ нинг стационар нуктадаги ўзгарувчи c бўйича олган ҳосиласидир, яъни $a = \left(\frac{df}{dc} \right)_{c=\bar{c}}$. Шу тарзда биз чизикли тенгламага (1.3-7) ва унинг қуйидаги ечимига эга бўламиз:

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

бу ерда ξ_0 - дастлабки ($t=0$ даги) четланишдир. Мазкур тенгла-

мага биноан, агар $a < 0$, демак $f'(c) < 0$ бўлса, ташқи таъсиротдан келиб чиққан четланиш ξ , вақт элибори 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 элибори билан ошиб боради (1.3-1-расм.)

Шундай қилиб, стационар нуктада дифференциал



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

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 очик 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 $c = \frac{k_0}{k_1}$ тенгликлари эга бўламиз. Демак, берилган система биргина стационар ҳолатга эга бўлиб, у $KC < 0$ учун ҳамма вақт барқарордир.

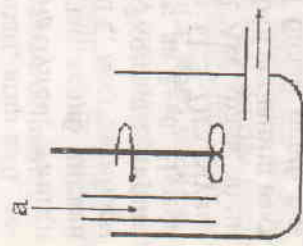
Мураккаб системаларга бир неча стационар ҳолатлар характерли бўлиб, уларга мос тенгламалар бир неча илдизга эга бўлади. Шу хил системаларнинг энг оддийсига мисол қилиб, бактерия хужайралари ўзгармас тезликда кириб, бир вақтнинг ўзида, ўрчиш ва ўтиш жараёнлари юз бериб турадиган оқимли культиватордан иборат системанинг $\frac{dc}{dt} = f(c)$ кўринишига эга, яъни функция $f(c)$ нинг маълум бир параметра α -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:

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

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

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



1.3-2 расм. Соддалаштирилган оқимли культиватор схемаси.

деглаб, ўша ифодадан стационар, яъни $f(c, \alpha) = 0$ ҳолатига мос ($c = c_0$) катталиклрни (концентрацияларни) топамиз. Бунинг учун тенгламани стационар ҳолат учун куйидаги кўринишига келтириламиз:

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

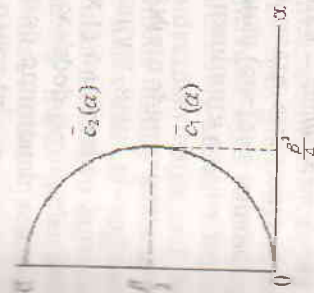
Нопижаала тенглама, $\alpha - \beta c + \gamma c^2 = 0$ кўринишидаги алгебраик тенгламага айланади. Маълумки, мазкур тенглама умуман, иккинчи даражга (c_1, c_2) эга, яъни

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

Аммо, тенгламанинг ечимлари (c_1, c_2), α — 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 олмайд.
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 координаталарнинг α -параметрга боғлиқлик графиги тасвирланган. Графикадаги $\alpha = \frac{\beta^2}{4}$ шартига мос келувчи α -катталиги — *бифуркация нуқтаси* деб аталиб, у стационар ҳолат сонининг ўзгариши бошлангандиган концентрация қийматини ифодалайди.
3. $\alpha < \frac{\beta^2}{4}$ бўлганда эса, тенглама ўзаро фарқланган иккита

шарҳига. Демак, системага икки хил стационар концентрациялар характерли бўлади. Графикада, бу барқарорлик шартлари бўйича фарқланган иккита шох ($c_1(\alpha)$ ва $c_2(\alpha)$) тарзида намоён бўлади. Тенглама ўнг томонининг ҳосиласи, $f(c, \alpha) = 2c - \beta$ га тенг. Шу асосда



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

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

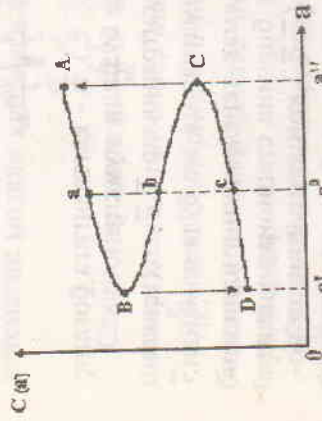
$$\bar{c}_2(\alpha) \text{ шохи учун } f'(\bar{c}_2, \alpha) = -2\sqrt{\frac{\beta^2}{4} - \alpha} < 0.$$

Демак, $\bar{c}_1(\alpha)$ нинг барча қийматлари беқарор, қийматлари эса барқарордир. Бордию системада икки ва ундан кўп реакциялар амалга ошса, тенглама $f(c, \alpha) = 0$ даражаси 2 дан кам бўлмаган

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

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

1.3-4-расмда $a=a_0$ ҳолига мос стационар ҳолатлар эгри чизиги келтирилган бўлиб, мазкур тенгликка учта (a,b,c) стационар режимои тўғри келади. Ҳосила ишорасини топиш орқали уларнинг қайси бири барқарор ва қайси бири беқарор эканлигини аниқлаш мумкин. Бордию $f'_c(C,a)$, $f'_c(C,a)<0$ ва $f'_c(C,a)>0$ бўлса, ҳосилалар ишорасига биноан, а ва с барқарор, b эса беқарор бўлиб чиқади. Шуларга мос ҳолда эгри чизиқнинг АВ ва DC шохлари барқарор, BC шох эса беқарор стационар ҳолатлар чегараларини ифодалайди.



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

рига хос бифуркация нуқталари иккита бўлади. $a=a_0$ шароитда система АВ шохдаги а нуқтадан ўрин олади. Агар қандайдир сабабга кўра, а катталигининг камайиши содир бўлса $(a_0 \leftarrow a')$, система АВ шох и бўйлаб ҳаракат қилиб, бир қатор стационар ҳолатлардан кетма-кет ўтиб, барқарор АВ билан беқарор BC чегарасидаги В нуқтага етганда, куйи барқарор шох D с га сакраб ўтади. Худди шу тарзда, параметр а ошиб борганда, яъни $a_0 \rightarrow a''$ да, система барқарор шох BC чегарасидаги С нуқтага эришганда, сакраш йули билан АВ шохига ўтади.

Шундай қилиб, системанинг ҳаракат йўналишига боғлиқ ҳолда, а нинг ўзаро фарқланадиган қийматларида (система параметрининг ўзгариши туфайли), система бир неча стационар ҳолатлардан ўтиб, ABDC 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 бўлади.

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

Таъкидлаш мумкинки, системанинг гистерезис бўйлаб амалии 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 сод-лаштирилган мисолларни кўриб чиқдик. Амалда, реал системаларда, ўзаро боғланган бир неча аргументларнинг бир вақтининг ўзида ўзгаришларига боғлиқ ҳодисалар рўй беради, яъни

$$\frac{dx_i}{dt} = F_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad (i = 1, 2, \dots, n). \quad (1.3-10)$$

Аммо, бу хил функцияни ечиш қийин ва мумкин ҳам эмас. Чунки, *биринчидан*, метаболизмда иштирак этадиган аргументларнинг барчасини иннобатга олиш мумкин эмас. Улар маълум бўлган тақдирда ҳам, бирон-бир натижага эришиб бўлмайди. *Иккинчидан*, бу хил системанинг математик модели кўпгина ноқилиқ тенгламаларни ўз ичига олганлиги учун, уларни ҳатто ЭХМларда ҳам ечиб бўлмайди. *Учинчидан*, системанинг энг муҳим хос-салари, 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, микдорий ечимлар талаб этмай, фақат ҳодисанинг сифат манзарасини тасвирлаш билан чекланишни тақозо этади. Бунда, албатта (шароит ўзгарганда), система хатти-ҳаракатининг 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, $x(t)$ кўринишдаги функциянинг ошкорий ечимидан воз кечиб, $F_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$ кўринишидаги функция бўйича, система хатти-ҳаракатининг умумий қонуниятларини текшириш билан чегараланади.

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

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

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

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

Берилган тенгламаларни баъзи бир бошланғич шартлар $t=t_0$, $x=x_0$ ва $y=y_0$ учун ечиб, куйидаги 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 $x(t)$ ва $y(t)$ қийматлари мажмуаси, система ҳолатини характерловчи ўзгарувчи катталикларнинг (x, y) нинг) фазо текислигидаги M нуқтасига мос келади. Бошқача айтганда, системанинг маълум бир ҳолати катталиклар (x, y) жуфти билан белгиланади. Фазо текислиги *аргументлар* (x, y) текислиги деб ҳам аталади. Шунга биноан, ифодаловчи нуқтанинг вақт $t=t_0$ даги координатаси $M_0(x_0, y_0)$ бўлади. Вақтнинг навбатдаги (Dt) моментиди ифодаловчи нуқта силжиб, $u(t)$, $x(t)$ га мос, $M_1(x_1, y_1)$ ҳолатини эгаллайди. Ифодаловчи нуқта, яъни M нуқтанинг фазо текислигидаги босиб ўтган йўли — *фазовий траекторияни* ҳосил қилади. Фазовий траекториялардан системанинг фазо текислигидаги хатти-ҳаракатини тасвирловчи *фазовий портрети* шаклланиб, у стационар ҳолатлар барқарорлиги, умумий хоссалари ва уларнинг параметрларга бўлган алоқасини текширишга имкон беради.

Фазо 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 қараганда, 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 ($\text{tg } \alpha$) ҳосиланинг ўша нуқтадаги катталиги билан белгиланади

(1.3-5-расм).

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

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

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 моментидидаги x, y лараро алоқагагина эга бўламиз, холос. Уларнинг алоҳида ҳолатларидаги $x(t)$ ва $y(t)$ қийматлари эса бизга номаълумлигича қолаверади. Айнан шундай ҳолларда сифатий назария, интеграл эгри чизиқлар кўринишига қараб, дастлабки (1.3-11) системанинг ечимини мулоҳазалар юритишга ёрдам беради. Бунинг учун, тенглама (1.3-11)ни ечиш талаб этилмайди ва аксинча, алоҳида нуқтанинг ҳолатини аниқлаш ҳамда системанинг фазовий портретини тахминий туза олишнинг ўзи kifoya.

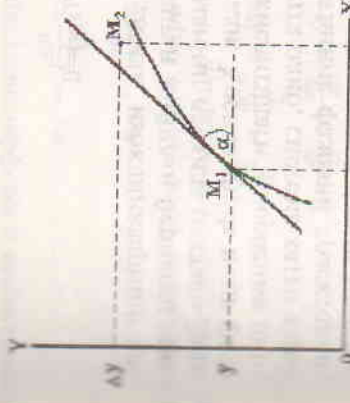
Биздан, системанинг алоҳида нуқта атрофидаги хатти-ҳаракатини тасвирловчи фазовий траекторияни шакллантириш ўта каттин масала бўлиб қолади. Шундай ҳолларда, интеграл эгри чизиқдан иборат, фазовий траекторияни тузиш *изоклиналар методи* ёрдамида амалга оширилади.

Яъни (1.3-12) тенгламага мурожаат қиламиз.

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

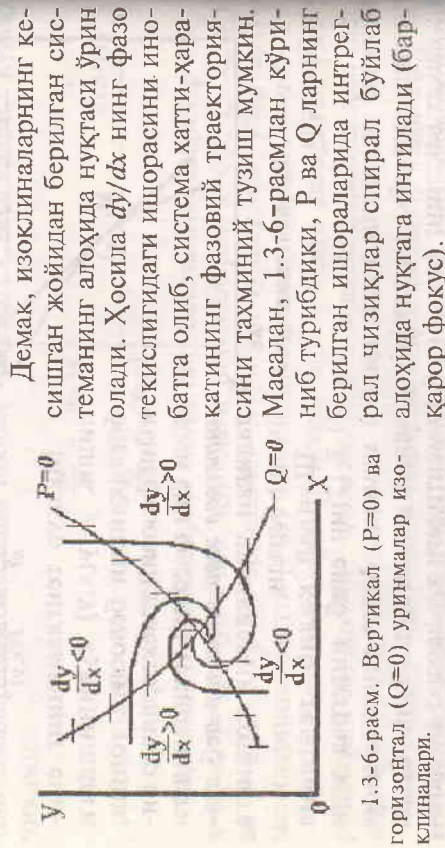
Изоклиналар — бу нуқтавий системанинг фазо текислигидаги фазовий траекториялар (интеграл эгри чизиқлар) билан бир хил бурчак ҳосил қилиб кесинадиган чизиқлардир, яъни $dy/dx = \text{const}$. Изоклиналардан энг муҳими — бу бош изоклинлар, яъни $dy/dx = 0$ ва $dy/dx = \infty$ бўлиб, улар *горизонтал* ва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

1.3-5-расм. Фазовий траекториянинг бир қисми.



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

$$Q(x,y)=0 \text{ ва } P(x,y)=0$$



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

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= P(x,y) = P(\bar{x},\bar{y}) + \left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{\bar{x},\bar{y}}\xi + \left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_{\bar{x},\bar{y}}\eta + \dots \\ \frac{dy}{dt} &= Q(x,y) = Q(\bar{x},\bar{y}) + \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_{\bar{x},\bar{y}}\xi + \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_{\bar{x},\bar{y}}\eta + \dots \end{aligned}$$

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

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

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

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

матрицаликлар (ξ ва η) нинг биринчи даражалари билан чекланиб, қуйидагиларга эга бўлаемиз:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \frac{d\xi}{dt} = P(x,y) = a_{11}\xi + a_{12}\eta, \\ \frac{dy}{dt} &= \frac{d\eta}{dt} = Q(x,y) = a_{21}\xi + a_{22}\eta. \end{aligned} \quad (1.3-14)$$

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

$$\xi = Ae^{wt} \text{ ва } \eta = Be^{wt}; \quad (1.3-15)$$

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

Тенгламаларнинг ечимини топиш учун кейинги тенгламани (1.3-15) олдингисига (1.3-14) қўйиб, уларни e^{wt} га қисқартиб, шундан кейин тенгламалар ҳосил қилаемиз:

$$\begin{aligned} \omega A &= a_{11}A + a_{12}B, \\ \omega B &= a_{21}A + a_{22}B \end{aligned} \quad (1.3-16)$$

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

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

Биз тенгламанинг нолсиз ечимини ($B=0$) қидираётганимиз учун квадратли қавс ичидаги ифода нолга айланиши керак, яъни $\omega^2 - (a_{11} + a_{22})\omega - a_{12}a_{21} = 0$.

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

$$\omega_{1,2} = \frac{a_{11} + a_{22}}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a_{11} + a_{22}}{2}\right)^2 + a_{12}a_{21} - a_{11}a_{22}}. \quad (1.3-16')$$

Чизикли дифференциал тенгламалар назариясидан келиб чи-

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

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

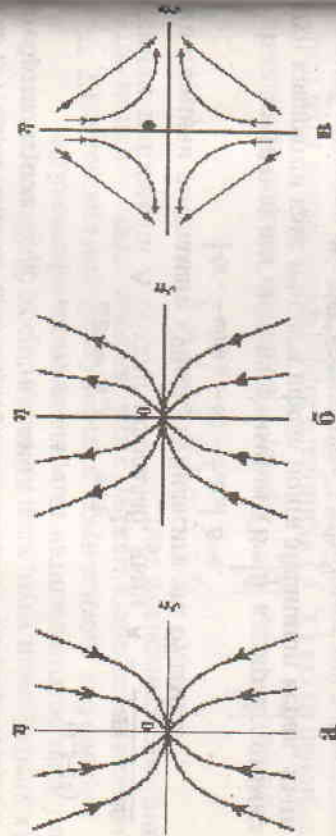
Бу ерда C_{ij} — бошланғич шартларга боғлиқ бўлиб, амплитудаларни ифодалайди. ω_1 ва ω_2 катталиклари системанинг алоҳида нукта яқинидаги ҳаракат характери белгилайди ва шу асосда тенгламалар системаси ҳар хил натижаларга олиб келади.

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

1. Агарда ω_1, ω_2 илдишлар ҳақиқий ва манфий ишорали бўлса, яъни $\omega_1, \omega_2 < 0$, вақт $t \rightarrow \infty$ да тенгламалар узлуксиз камайиб борувчи функцияларни ифодалайди. Алоҳида нукта барқарор бўлиб, интеграл чизиқлар вақт ўтиши билан алоҳида нуктага 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 нуктадан четлашади ва *беқарор тугун* ҳосил қилади (1.3-7-расм, б).

3. $\omega_1 > 0$ ва $\omega_2 < 0$ да алоҳида нукта 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 портети эса эгар деб аталади.



1.3-7-расм. Алоҳида нукталарнинг фазовий портретлари:

а) барқарор тугун; б) беқарор тугун; в) эгар.

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

Тенглама (1.3-16^a)нинг ҳақиқий қисми манфий ишорали бўлган ҳолда, $\frac{a_1 + ia_2}{2} < 0$ бўлиб, ω_1, ω_2 илдишлар комплекс боғланган сонлардан иборат бўлади, яъни:

$$\omega_1 = \omega_r + i\omega_i, \quad \omega_2 = \omega_r - i\omega_i.$$

У ерда ω_r, ω_i — илдишларнинг ҳақиқий ва маъхум қисмларидир. ω_r ва ω_2 — қийматларини тенглама (1.3-17) га қуйиб, $\xi > 0$ ва η ларнинг вақт эътибори билан ўзгаришини характерловчи функцияларни топиш мумкин:

$$\xi(t) = e^{\omega_r t} (C_1 \cos \omega_i t + C_2 \sin \omega_i t),$$

$$\eta(t) = e^{\omega_r t} (C_3 \cos \omega_i t + C_4 \sin \omega_i t).$$

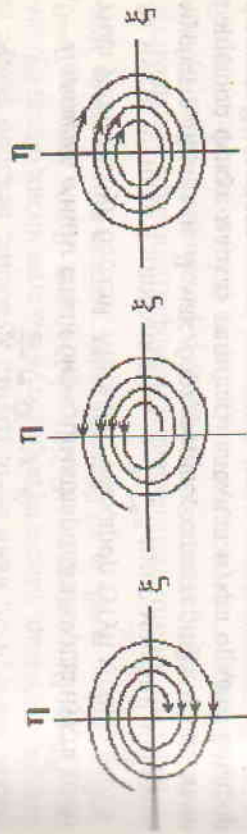
У ерда C_1, C_2, C_3, C_4 — константалардир.

Тенглама ω_r илдишлари комплекс сонлар бўлганда қуйидаги ҳоллар юз бериши мумкин

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

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

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



1.3-8-расм. $\xi - \eta$ текислигидаги алоҳида нукта типлари: а) барқарор фокус; б) беқарор фокус; в) марказ тип алоҳида нукта.

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

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

Хулоса қилиб айтиш мумкинки, барқарор нуқтага кўрсаткичи ω нинг ҳақиқий манфий қисми ω_r мос келиб, унинг мавҳум қисми ω_i нолдан кичик (барқарор тугун), нольдан кагта (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 коэффициентлар, 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 ҳаракаттерлайди. Мазкур ҳол икки номаълумли иккита биринчи даражали тенглама билан ифодаланган моделларда ҳам намоён бўлади. Дастлабки тенгламаларга α параметр киритсак, тенгламалар системаси қуйидаги шаклга киради:

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

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:

$$\begin{array}{lll} \text{Барқарор фокус} & \longrightarrow & \text{марказ} \longrightarrow \text{беқарор фокус} \\ \omega_r < 0 & \omega_r = 0 & \omega_r > 0 \\ \omega_i \neq 0 & \omega_i \neq 0 & \omega_i \neq 0 \end{array}$$

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

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

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 иллизлардан 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 ўзгариувчилар киритилса, яъни $\sigma = -(a_{11} + a_{22})$ ва $\Delta = -(a_{12}a_{21} + a_{11}a_{22})$, характерловчи тенглама қуйидаги кўринишга келади:

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

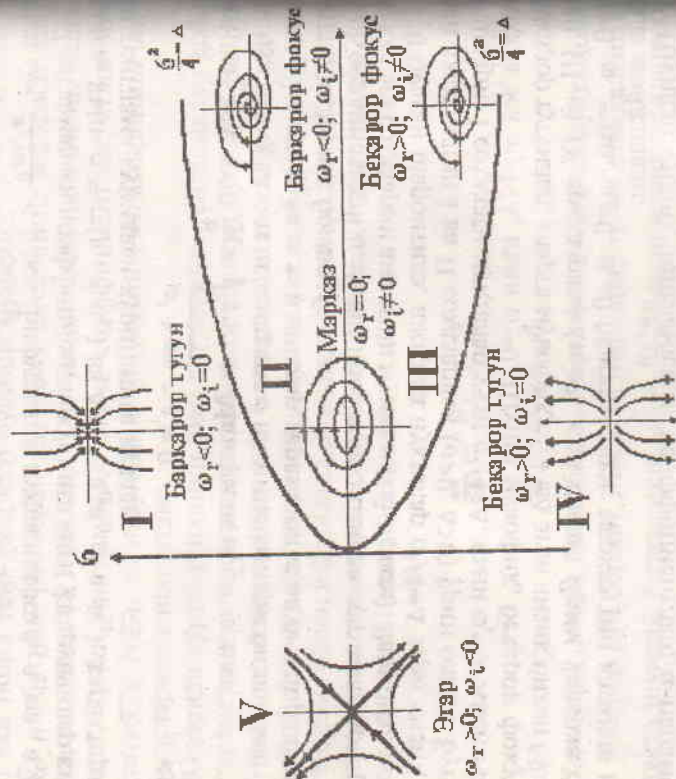
Шундан эса $\omega_{1,2} = \frac{\sigma}{2} \pm \sqrt{\frac{\sigma^2}{4} - \Delta}$. Маълумки $\omega_{1,2} = \omega_r \pm i\omega_i$.

Бу ерда ω_r ва ω_i тенгламадаги σ ва Δ нисбатлари билан белгиланади. Демак, ω_r ва ω_i — иллизлар характери σ ва Δ ишоралари ва алгебрикликларига 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 чизик билан ажратилган I ва II соҳалардан ($\sigma > 0$, $\Delta > 0$) ўрин олади. Бундан ишқари, I соҳадаги нуқталар учун $\sigma^2/4 > \Delta$, яъни $\omega_r = 0$. Аксинча, II соҳада эса $\sigma^2/4 < \Delta$, яъни $\omega_r \neq 0$. Шунга мувофиқ, беқарор фокус ва беқарор тугунлар, уларга мувофиқ $\sigma^2/4 = \Delta$ эгри чизик билан бўлинган III ва IV соҳалардан ($\omega_r > 0$) жой олади. Ярим ўқларда $\sigma = 0$, $\Delta = 0$, $\omega_{1,2} = \pm i\omega_i$, $\omega_r = 0$, $\omega_i \neq 0$ бўлгани учун, марказ тип алоҳида нуқтага жойлашади.

Шундай қилиб, тенгламадаги коэффициентлар, α -параметрнинг боғлиқ бўлиб, унинг ўзгариши σ , Δ ўзгаришига сабаб бўлади ва бундай ҳол σ - Δ текислигида, σ (a) ва Δ (a) координатлари билан белгиланадиган эгри чизикни тасвирлайди. Параметр (a)нинг бифуркация қийматларида эгри чизик 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 иллиз рационал ва манфий

бўлиб, мавхум қисм нолга тенг, яъни $\omega_{1,2} = \omega_i < 0$, $\omega_r = 0$. Соҳа II да эса иллидларда мавхум қисм пайдо бўлади. Барқарор тугун соҳасидан эгар соҳасига ўтганда (I → IV), нуқталарнинг рационал иллидларидан бири мусбат бўла бориб, барқарор тугун соҳалар ўртасидagi чегарада нолга айланади ($\Delta = 0$); иккинчи иллид эса, манфийлигича қолаверади. Худди шу тарзда, II → III ўтишга мос, II соҳадagi иллидларнинг ($\omega_{1,2}$) 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 намойиш этади.

4. Биологик триггерлар ҳақида

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

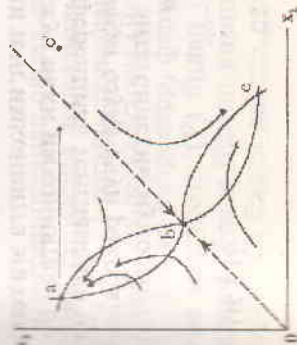
Агар система иккита барқарор алоҳида нуқталарга эга бўлса, унинг фазо текислигидagi хатти-ҳаракати, эгар тип беқарор нуқта орқали ўтадиган, *сепаратрисса* билан ажратилган алоҳида нуқталар таъсир доирасида амалга ошади (1.3-10-расм).

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

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

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

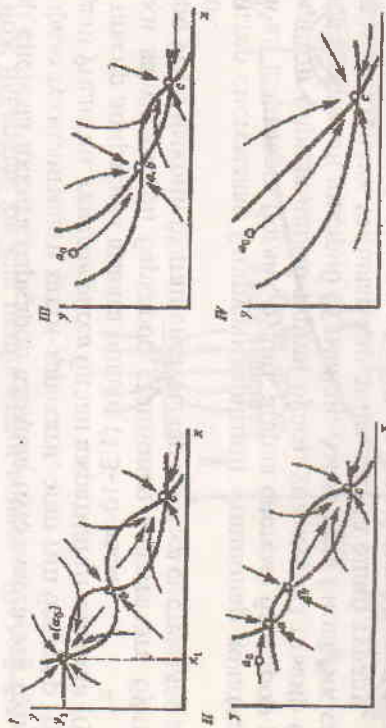
I йўл — *маҳсус ёки куч йўли* бўлиб, унинг моҳияти шундан иборатки, x, y ўзгарувчиларни ташқи кучлар ёрдамида шундай ўзгариш мумкинки, масалан x қиймати кескин ўзгариб, c ҳолатга келиб, сепаратриссанинг ўнг томонида жойлашган, c ҳолат таъсир доирасидagi, қандайдир бир c' ҳолатга келиб қолади. Сўнгра системанинг ўзи фазовий траектория бўлиб c нуқтага келиб, кўтилган режимда ишлаб бошлайди. Кимёвий реакциялар ҳолида бу хил ўтишга эришиш учун реакцияга киришувчи моддалардан бирини қўшимча равишда қўйиш кифоя (1.3-10-расм).



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

2-йўл — номахус ёки параметрик йўл бўлиб, бунда ўзгарувчилар эмас, балки системанинг параметри (Т, рН, субстратнинг кириб келиш тезлиги) ўзгарилади. Демак, параметрик ўтиш система фазовий портретининг системани бошқарувчи параметрга бўлган боғлиқлигини ифодалайди (1.3-10^а-расм).

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



1.3-10^а-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 генетик информация ягона кодининг 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.

$$\frac{dx}{dt} = a_0 \frac{x}{K_1 + x} - \beta x - \gamma xy,$$

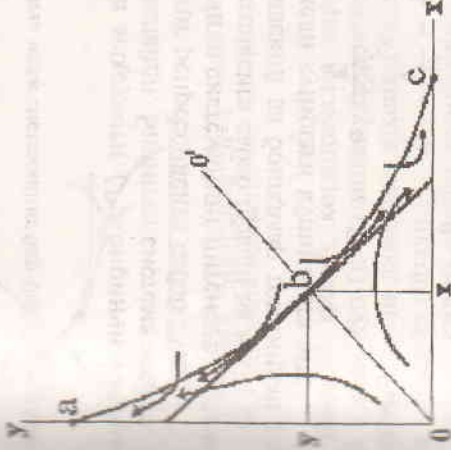
$$\frac{dy}{dt} = a_0 \frac{y}{K_2 + y} - \beta y - \gamma xy. \quad (1.3-21)$$

Бу ерда x — биринчи хил объект сони (концентрацияси); y — иккинчи хил объект сони; S — иккала тип объектлар учун умумий пултин субстрат концентрацияси; K_1, 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) нуқтардан иборат (1.3-14-расм).

Бошлангич шартларга кўра, системанинг траекторияси эгар (b), параметрисанинг (OO') ўнг ва сўл томонларида симметрик жойланган, у (a) ёки бу (c) стационар режим томон интилади.

Кўришиб турибдики, тенг сондаги икки хил (x, y) объектларга эга системада беқарор бўлиб, энг кучсиз таъсиротдан, система x нинг қирилиб кетиши, демак y нинг максимал қиймагга 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 ярағида деган хулосага олиб келди.

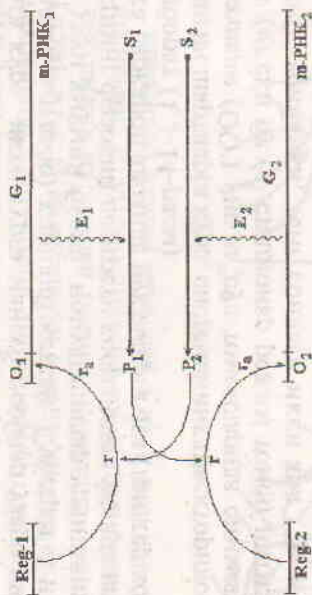


1.3-11-расм. Антагонист турлар системасининг фазовий портрети.

Координацияли триггер модели

Прокариотларда оқсил синтезининг биокимийвий (Жакоб ва Моно) схемасига асосланган генетик триггернинг ишлаш принципи 1.3-12-расмда тавирланган. Схемага биноан, ҳар бир системанинг ген-регулятори (Reg) ноактив репрессор (r) синтезлайди. Мазкур репрессор, фермент синтезловчи қарама-қарши система маҳсулотини (P) билан бирикчи, 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.

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

Процессининг Д.С. Чернявский ва бошқалар томонидан тақлиф этилган математик модели куйидаги кўринишга эга:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= \frac{A_1}{1+x_1^2} - x_1, \\ \frac{dx_2}{dt} &= \frac{A_2}{1+x_1^2} - x_2. \end{aligned} \quad (1.3-22)$$

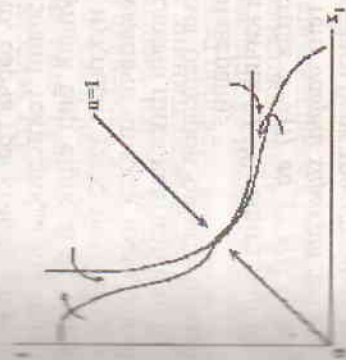
Бу ерда x_1 ва x_2 -маҳсулотлар (P_1) ва (P_2) концентрацияси, n -репрессия реакциясининг тартиби; A_1 ва A_2 - S_1 ва S_2 га боғлиқ система параметрларидир. Субстратлар концентрацияси ўзаро тенг бўлиб, икки система бир хил ишлаганда параметрлар A_1 ва A_2 ҳам ўзаро тенг бўлиб, модель симметриkdir.

Катталиқ $n=1$ бўлганда, система биргина (симметрик) ечимга эга бўлиб, стационар концентрацияни ифодаловчи тенглама ($x_1^2 + x_2 - A = 0$) нинг илдири мусбатдир. Системанинг фазовий портрети 1.3-13-расмда келтирилган бўлиб, унда тугун типидан барқарор алоҳида нуқта мавжуд.

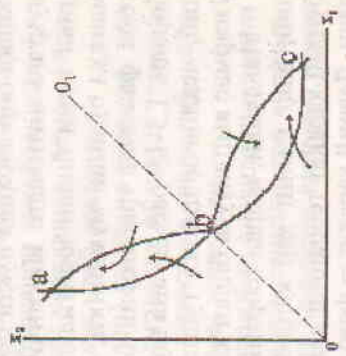
Катталиқ $n=2$ бўлганда эса, стационар ҳолатлар сони, тенглама

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

нинг ҳиқикий мусбат илдиэлари сонига тенг бўлади (1.3-14-расм). $A > 2$ бўлганда тенглама биргина ечимга эга, яъни $x = x < 1$ бўлиб, устунлар 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 нуқтаи деб ҳисоблаш мумкин. Шу туфайли барқарор тугун эгарга айланади.



1.3-13-расм. Моделининг $n=1$ шароитидаги фазовий портрети.



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

Шундай қилиб, корепрессия жараёнида маҳсулотнинг икки ми ундан кўп ($n > 2$) молекулалари иштирок этиб, асосий метаболит эгарли даражада юксак бўлганда, системада триггерлик ҳолати қарор топади.

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

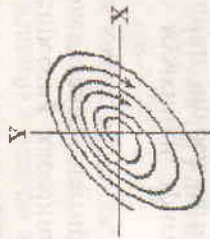
6. Чекловчи цикл. Тебранмали биологик жараёнлар

Юқорида биз системанинг алоҳида нуқта яқинидаги фазовий портрети ва унинг характери ҳақидаги масалани кўриб чиқдик. Мунозабатдан узоқда чиқиқли тенглама (1.3-14-расм) иш бермайди. Чунки тенгламалар системаси ночизиқ аъзоларга эга бўлиб, уларнинг ечимларини фақат изоклиналар методи ёрдамида ифатий ҳосил қилиш мумкин.

Агарда биз ўлчаниши мумкин бўлган ўзгарувчи микдор, яъни кичикроқ қилиб айтганда, хужайрадаги 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. Мъълумки, 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 чизик 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.

Мъълумки, 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 ўлчам 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 автогебранишли жараёнларнинг келиб чиқишига сабаб бўлади. Шу хил режими *автогебранныи режим*, автогебранныи эга системалар эси *автогебранныи системалар* деб аталади. Даврий биокимёвий реакциялар, гликолиз жараёнидаги тебранишлар, фотосинтездаги даврий жараёнлар, тур особлари сонининг ўзгариб туриши — шу хил тебранныи жараёнларга мисол бўла олади.

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

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

Реал биологик жараёнлар (системалар) узлуксиз равишда, кўп сонли ички ва ташқи тасодифий таъсирларга йўлиқиб турсада, система хатти-ҳаракатининг динамик характери сақланиб, уларнинг фаолияти барқарор режимида давом этаверади.

Автогебранныи системаларнинг баъзи бир алоҳидаликларини тушуниш мақсадида, юқорида келтирилган тенгламалар системаси моситасида 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 маънаси куйидагича.

Маълум бир изолирланган территорияда товушқонлар ва силовсинлар яшайди, деб фараз 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 ёзмаз:

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

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 молекулярларининг ўзаро тўқнашиш эҳтимолигига пропорционал, деган қоида 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 ($\gamma_1 N_1 N_2$) 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 топишимиз:

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

Моделдаги константалар $k_1, k_2, \gamma_1, \gamma_2$ 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-

лини чекланиб, уларнинг ўзгариш тезликлари учун ҳосил қила-

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

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

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

$$\begin{aligned} \xi(t) &= N_1(t) - \bar{N}_1 \\ \eta(t) &= N_2(t) - \bar{N}_2 \end{aligned}$$

(Системанинг характерли тенгламаси эса

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

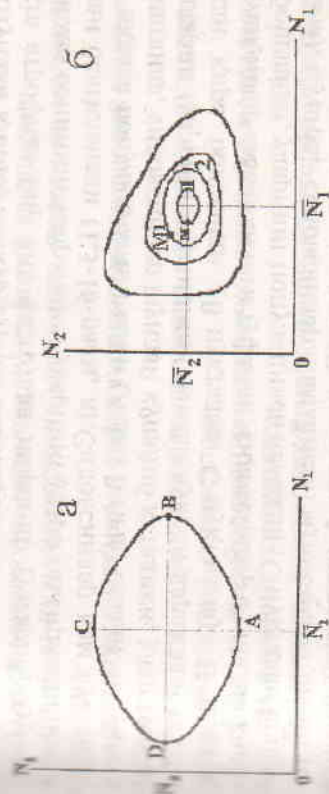
$$\lambda^2 + K_1/K_2 = 0. \quad (1.3-28)$$

Ҳосил қилинган тенгламанинг илдизлари мавҳум, яъни

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

Шундай қилиб, алоҳида нуқта яқинидаги фазовий траектория концентрик эллипслардан иборат бўлиб (1.3-16-расм), алоҳида нуқтанинг ўзи марказдир. Вольтерра модели алоҳида нуқтадан узоқ-дан хитм берк траекторияга эга бўлиб, шаклан эллипсоиддан фазқиланади (1.3-16-расм, б).

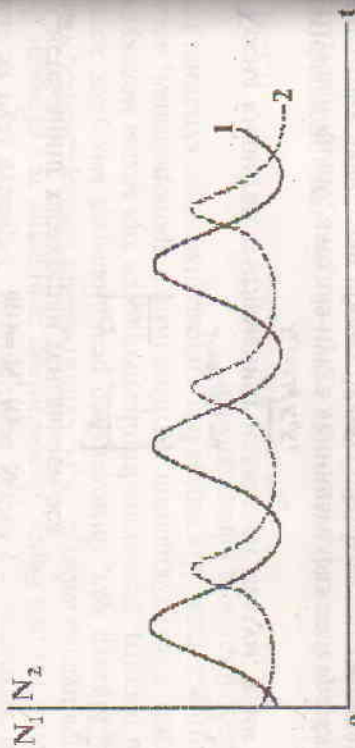
Юқорида баён этилгандек, марказ тип алоҳида нуқта беқарор бўлиши ҳам мумкин. Фараз этамиз $N_1(t)$ ва $N_2(t)$ шундай тебраники, бунда ифодаловчи нуқта (М) расмда (б) кўрсатилган (1) траектория бўйлаб ҳаракат қилсин. Алоҳида нуқта М ҳолатга кел-



1.3-16-расм. Вольтерра моделининг фазовий портретлари.

ганда, системага маълум бир сондаги N_1 особлар кўшилиса, инфодаловчи нукта M нуктадан M_1 нуктага сакраб 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, кўри-лаётган система мутлақ барқарор бўлмай, ташқи таъсиротлар ту-файли ўз барқарорлик характери-ни ўзгартириши ҳам мумкин.

Вольterra тенгламалари вақтнинг функцияси тарзида ечилса, ўзгарувчи катталиклар N_1, N_2 учун қўйидаги график ҳосил қилина-



1.3-17-расм. Товушқон (N_1) ва силовсин (N_2) особлари сонининг вақтга бўлиқ 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 нукта 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 (A дан B гача) ошади. В нуктага эришганда, силовсинлар шундай кўпайиб кетадики, улар товушқонларни (уларнинг урчилини чеклаб кўяри даражада) тезлик билан қира бошлайди (B нуктадан C нуктагача). Натигада, товушқонлар камайганлиги туфайли, силовсинлар очликдан қир-ла бошлайди, уларнинг популяцияси камайиши (C нуктадан D нуктагача). Сўнгра, силовсинлар камайиши муносабати билан товушқонлар кўпая бошлайди (D нуктадан A нуктагача) ва цикл қайта янгидан бошланади. Шу тарзда N_1 ва N_2 особлари сони-

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

11.1. Четвериков ва И.Б. Тимофеев-Ресовский томонидан ил-лари сурилган «Хаёт мавжлари» гипотезасига биноан, тур ўз ста-ционар режимига нисбатан тебранмалар ҳолатда бўлган тақдирда-нинг яхши мослашган особлар билан тез бойийди. Демак, тур-нинг тадрижий тараққиёти тезланади. Тебраниш режимида особлар сонининг камайиши юз берадиган (камайиш) фазада бойийли белгиларга эга особларнинг танланиши учун қулай ша-роит пайдо бўлади ва тур фаза минимумида бебаҳо особлар би-лан яна ҳам бойийди.

Тебранмалар режимнинг ўсиш фазасида эса турли-туман бел-гилар, айниқса фойдали белгиларга эга особлар кўпайиб кетади ва бундай ҳол навбатдаги танлашиш учун яна ҳам кенг имкони-тилар яратади.

Байн этилганлардан келиб чиқадики, биологик системалар-нинг математик моделлари, кўп ҳолларда, биологиянинг амалий масалаларининг эмас, назарий муаммоларини ҳал этиш ва био-логик жараёнларни изоҳлашда ҳам бебаҳо аҳамиятга эгадир.

Вольтеррнинг мазкур илк моделида тур ичида содир бўлиб турадиган рақобатли муносабатлар ўз аксини топмаган. Шундай-лигинга қарамай, модель турлараро муносабатлар характери, ҳатто табиий танланиш жараёнининг механизмининг математик асослаш-ида муҳим роль ўйнади.

Синов саволлари

1. Биологик системалар хатти-ҳаракатини математик тасвир-лашнинг умумий принциплари.
2. Олдий математик моделларни сифатий текшириш.
3. Оқимли культиваторнинг математик модели ва моделнинг шимолари.
4. Динамик системалар сифат назариясининг асосий тушунча-лари.
5. Чизиқли жараёнларни тасвирловчи математик моделлар ва-ларнинг фазовий портретлари.
6. Почизик жараёнларни тасвирловчи математик моделлар ва-ларнинг фазовий портретлари.
7. Триггерлик, триггерлик ўтиш турлари, триггерли ўтишларга-нисолар.
8. Вольтеррнинг «йиртқи-ов» модели, ечимлари, аҳамияти.

4-§. ТАҚСИМОТЛИ СИСТЕМАЛАР ВА АВТОТЎЛҚИНЛИ ЖАРАЁНЛАР

Навбатда биз, системани характерловчи ўзгарувчи катталарнинг замонадагина 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 *пассив* деб, икки гуруҳга ажратилади.

Таркибий элементларида энергия мужассамланган системалар *тақсимотли актив* системалар (муҳитлар) деб юритилиб, уларга фаол мембраналар, урулганган тухум хужайра ёки организмлар популяциясини мисол қилиш мумкин. Нерв, мускул, тўқималари ҳам тақсимотли актив системалар (муҳитлар) жумласига кириб, улар фаолияти пайtida юзага келиб, тарқаладиган қўзғалиш тўлқинлари (ҳаракат потенциалли) 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 тўғрисида содир бўлади. Масалан, морфогенез, урулганган тухум хужайрада мавжуд генетик информацияга мувофиқ ўзлигидан кечадиган 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

шунингдек, мазкур маълумотлар асосида, берилган c модда концентрациясининг вақт эггибери 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 қирқувчи 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 қирқувчи тезлиги ҳамда унинг диффузияланиш тезлиги билан таъинланади, 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 қирқилиш тезлиги, унинг диффузияланиш тезлигидан катта бўлса, у ҳолда жараённинг умумий ўзгариш кимёвий реакция тезлиги билан белгиланиб, система «*нуқтавий*» система тарзида таҳлил этилади. Бордию, тезликлар ўзаро тенг бўлса, у ҳолда система тақсимотли система сифатида қаролирилади, яъни юқоридаги модель кучга киради.

2. Стационар ҳолат барқарорлиги

Тақсимотли системалар стационар режими, мисолимизда стационар концентрация $\bar{c}(r)$, ўзгарувчи катталиклардан вақт билан олинган ҳосиланинг нолга тенглик шarti, яъни $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ ҳолда 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 $\Delta c(r)$ қўрилиб, система хатти-ҳаракатининг вақт давомидаги ҳаракат текширилади. Агар вақт $t \rightarrow \infty$ да системада юз берган галаённинг камаювчи функция тарзида намоён этса, яъни $\Delta c(r) < 0$ бўлса, стационар ҳолат барқарор, бордию галаён ўзгариш қилиб бо-

рувчи функция тарзида намоён этса, яъни $\Delta c_1(r) > 0$ 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 автотегбраниш жараёнларини, ўзаро таъсирлашувчи иккита ўзгарувчи катталиклар: x ва y нинг замон ва макондаги хатти-ҳаракатини асосий модель номи билан юритиладиган тенглималар орқали тасвирлаш ҳамда таҳлил қилиш мумкин.

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

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

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

Тадқиқотлардан маълум бўлдики, бундай системаларда функциянинг кўриниши ва диффузия коэффициентининг характерига боғлиқ ҳолда ўзгарувчи катталикларнинг куйида 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 тўқинлар ҳосил қилиниши; масалан, ўзгарувчи катталиклар қисқа давом этадиган маҳаллий флукуациясининг тўқин манбаларига айланиши;
- 3 — фазанинг икки нуқтасида пайдо бўлган автотўқин фазалариаро фарқнинг тасодифан галаёнга келиши натижасида квантисохостик автотўқинларнинг пайдо бўлиши;

4 — фазанинг бутун ҳажмида элементларнинг синхрон автотегбраниши;

- 5 — галаёнинг югурувчи импульслар тарзида тарқалиши;
- 6 — тургун тўқинлар пайдо бўлиши;
- 7 — диссипатив структуралар шаклланиши.

Ташкиллаш зарурки, тақсимотли системаларда ташкилланиш жараёнининг ўзлигидан пайдо бўлиш шarti — бу ўзгарувчи катталикларда юз берадиган *беқарорликдир*. Масалан, этар типидати беқарорликнинг пайдо бўлиши диссипатив структуралар шаклланишига олиб келса, беқарор тургун типидати беқарорлик амплитудаси чекланган югурувчи ёки тургун тўқинларнинг пайдо бўлишига олиб келади.

4. Автотўқинлар ва уларга хос хусусиятлар

Тақсимотли системаларда беқарорлик туфайли пайдо бўладиган диссипатив структуралар ёки автотўқинлар, 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 автотўқинли жараёнларнинг куйидаги турларига тўхталамиз.

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

2. Юракнинг веноз синусида юзага келиб, тарқаладиган қўзғаланиш тўқинлари.

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

- тўқнашувчи тўқинлар бир-бирини йўққа чиқаради;
- юқори частотали тўқинлар тубан частотали тўқинларни йўқоғади;
- автотўқинлар муҳитлар чегарасидан акс этмайди;
- тўқин фронтда узилиш рўй берганда, узилиш жойи *ревер-бриториялар*, яъни спираль тўқинлар манбаига айланади;
- тўқинлар системаси тадрижий равишда майда доначалар шаклидаги структураларга айланиб йўқолади.

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 фронти 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, кўзгалувчан тўқималар. жумладан, юрак мускул тодалари ҳам тақсимотли актив муҳитлар жумласига киради.

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

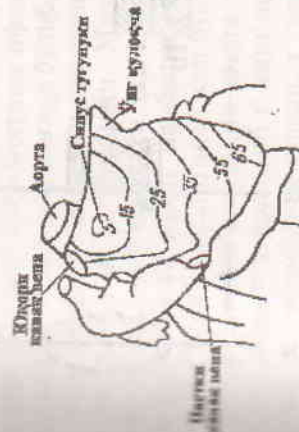
Навбатдаги 1.4-5-расмда юракнинг ўнг бўлмасида юзага келиб, тарқаладиган кўзғалиш тўлқинларининг (ҳаракат потенциалларининг) схемаси келтирилган бўлиб, унда тўлқин фронтининг кетма-кетлиги ва миллисекундларда ифодаланган тўлқин тарқалиш вақти ҳам кўрсатилган. Нормда кўзғалиш тўлқинлари пейсмерда (синус тугунида), 1 Гц частота билан пайдо бўлади ва тарқалади. Жараён синхронланган. Синхронланиш эса, юқори частотали даврий автотўлқинлар томонидан тубан частотали барч 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* асосини юқорида айтиб ўтилган ревербераторларнинг пайдо бўлишии кўтайиши ҳал қилувчи роль ўйнайди.

Аритмия — бу кўзғалиш тўлқинлари синхронлигининг бузи

линидан 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 тўхтади ва организм ҳилок бўлади.



1.4-5-расм. Синус тугунида пайдо бўлган кўзғалиш тўлқинларининг юракнинг ўнг бўлмасига тарқалиш тарқалиш схемаси. Этри чизиклар тўлқин фронти, уларнинг устига қўйилган рақамлар миллисекундларда ифодаланган вақт.

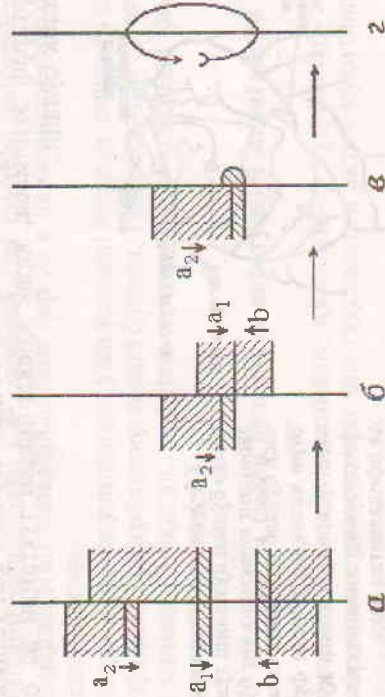
Юқорида айтиб ўтилганидек, ревербератор икки ўлчовли, бир неси муҳитда тарқалаётган автотўлқин, ўз йўлида периметри тўлқин узунлигидан (λ) катта тешик ёки рефрактерлиги жиини ўзаро фарқланадиган муҳитлар чегарасига дуч келганда до бўлади.

Агар ҳалқа шаклидаги бир жинсли актив муҳитнинг бирон-бир соҳасига таъсир берилса, муҳитда пайдо бўлган тўлқин ҳалқа бўлиб айланмайди. Чунки ҳосил бўлган тўлқин ўша нуқтадан юқори томонга, яъни соат миля йўналишида ҳамда унга қарши йўналишида ҳаракатланиб, ўзаро учрашганда бир-бирини йўқотамиса, у ҳолда ритм трансформацияланиши юз бериб, муҳитда йқини айланиб, ҳаракатлана бошлайди.

Ҳодиса қуйидагича изоҳланади. Агар берилган муҳитнинг икки икки рефрактерлик даврлари (τ_{r1} , τ_{r2}) жиҳатидан ўзаро фарқанса, у ҳолда кетма-кет келувчи a_1 ва a_2 тўлқинлар орасида ўтган вақт (Δt) давомида a_2 тўлқин $\tau_{r1} > \tau_{r2}$ соҳани кўзгата олмаса, ўша a_2 тўлқин фронтида 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 фронти тиним даврида турган тўқимага тушиб текканда ҳам пайдо бўлади. Бундай вазият, масалан, кетма-кет келаётган икки (a_1 ва a_2) тўлқиндан бири a_1 унга қарши келган тўлқинга дуч келганда юз бериб, улар (a_1 ва a_2) бир-бирини йўқотади. Иккинчи тўлқин- a_2 эса, ярим доира шаклида ўз

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



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

Ревербератор бир жинсли муҳитда тебраниш даври(τ) бир хил тўлқинлар тарқатиб, улар узок 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 жинслилиги 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 садо*лардир. 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 юзат

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

Электрофизиологиядан маълумки, юрак мускулининг ҳолати *тезлик зона* атамаси билан характерланади. Нозиклик — бу миокарда берилган икки импульсга, унинг иккидан ортиқ реакция кўрсата олиш қобилиятини ифодалайди. Яна, *нозиклик зона* *тезлик зона* 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 оқиб кетиш» тезлигидан кам бўлмаслигини таъминлай олса, τ нинг ҳолда фибрилляция юзага келади. Манбалардан бир тасни ўзаро таъсирлашиб τ' нинг ошиши содир бўлганда, фибрилляция давомийлиги ошади. τ нинг ошиши билан берилган *тезлик зона* эга фибрилляция ҳосил қилувчи манбаларининг миқдори сони ҳам ошади.

Талқинлар натижасига кўра, миокард бўлакчасининг ўлчо-ли қанчалик катта бўлса, фибрилляция ҳам шунчалик узок давом этади. Демак, фибрилляциянинг *критик массаси* мавжуд.

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

Физиологиядан маълум *латент даври* — θ ҳам юрак мускулининг муҳим характеристикаларидандир. Қўзғатувчи импульс амплитудаси (A) қанчалик кичик бўлса, қўзғалиш шунчалик кечиниб юз беради. Латент давр, бу — импульс берилгандан сўнг, θ нинг 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.

Талқинотлардан маълум бўлдики, θ нинг ҳар бир қиймати икки на тезлик катталиклари билан характерланади. Улар барқарорлиги «*тезлик зона*» ни эслатувчи катта тезлик ва «*тезлик зона*» ни эслатувчи катта тезлик бўлиб, давраий импульсларнинг стационар ҳолатида улар беҳарор бўлиб, кўзга ташланмайди. Қитиқлаш ҳолатида ошиши билан, тубан тезлик ошади, катта тезлик эса ошмайди. Частота яна ҳам ошганда, иккала тезлик бир хил бўлиб, θ нинг стационарликдан чиқади; давраийлик бузилиб, баъзи бир импульслар жавобсиз қолади.

Юрак мускулининг нозиклик даражаси, θ/τ_R катталиги билан белгиланади. Унинг ошиши ревербератор пайдо бўлишини оsonлаштиради 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 қоидалардан келиб чиқиб яратилган юрак мускули фибрилляцияси назарияси — соф физикавий муаммолар сифатида шакллантирилиб, амалий таъбиқ даражасига етказилган муҳим биофизикавий тадқиқотларга мисол бўла олади.

Кўриб турганимиздек, физиологик муаммоларга физика маъносида қандайдир 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 автогенераторнинг базавий модели.
5. Автотегранишлар ва автогүлқинлар, автогүлқин хасалари.
6. Актив муҳитларда содир бўладиган автотегранишларнинг намоён бўлиш турлари.
7. Белоусов-Жаботинский реакциялари, моҳияти ва схемалари.
8. Юракда содир бўладиган автогүлқин жараёнларининг механизми.
9. Ревербератор ва автогенератор, уларнинг келиб чиқиш схемалари.

!! 666. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

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

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

Классик термодинамика энергиянинг жисملараро иссиқлик шаклида ташилиши, яъни энергия трансформацияланганининг умумий қонун-қоидаларини кўздан кечирилади.

Классик термодинамика методлари моҳиятига қўра, статистик методлар бўлиб, унинг параметрлари макросистемани ташкил қилган бехад катта сондаги заррачаларнинг (молекуларларнинг) ўрта таъсирлашишини акс эттирилади.

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

Алюҳида эслатиб ўтиш ўринлики, биологик жараёнлар очик 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 бўлимининг инобатта олиншини тақозо этади. Демак, энергия трансформацияланишини баҳолашда энергиянинг статистик балансигина эмас, энергиянинг ўзгариш тезлиги ҳам ҳисобланиши керак. Бундай ёндашув, жараёнлар борланганлигини кўрсатилади.

билан чекланувчи, классик термодинамика ёндашувидан фарqlаниб, борланган жараёнлар кечиш тезлигининг чегарасини аниqlашга 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 эффекттини аниqlаш билан чекланиб, унинг механизмини четда қолдирувчи классик термодинамика ўз ниҳоясига етади. Унинг ўрнига энергия ютиш ва энергия ажратиш орқали боғланган, ҳар хил кинетик жараёнларро алоқани таҳлил қилиш билан шуғулланувчи, чизикли 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 флукутацияси билан кечадиган 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 — *чизикли жараёнлар термодинамикаси* номи билан юритилади.

Жараённи ҳаракатга келтирувчи куч билан жараён тезлиги ўртасидаги алоқа номутаносиб бўладиган, чизиксиз жараён 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 моделлар таянади.

Айнан мана шу ўринда чизикли жараёнлар термодинамикаси ўз ниҳоясига етади.

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

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

1-§. КИМЁВИЙ ТЕРМОДИНАМИКА АСОСЛАРИ

1. Термодинамиканинг асосий атамалари

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

Маъжуд системалар, уларнинг ташқи муҳит билан амалга келадиган алоқасининг характерига қараб, *изолирланган*, *ёпиқ* ва *системаларга* ажратилади.

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

Термодинамик параметрлар. Ҳар қандай системанинг ҳолати параметрлари маъмуаси билан белгиланади ва параметрларнинг бирортасининг ўзгариши, система ҳолатининг ўзгариши билан боғлиқ бўлади.

Системани ташкил этган заррачалар массаси ва сонига боғлиқ параметрлар — *экстенсив параметрлар* деб аталади. Уларга масса, ҳажм, иссиқлик сигими, 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 аталади, 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 шаклда) иккинчи бир шаклга ўтишининг) ўлчови бўлиб, у системанинг иш бажариш қобилиятини акс эттиради.

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

Рисмий равишда, энергияни *интенсив* ва *экстенсив* параметрларга қўпайтмаси 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 ифода
лаш мумкин.

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

Классик термодинамика, система параметрлари, охириги на
тижада, унинг барча нуқталарида бир хил бўлиб қоладиган, яъни
термодинамик мувозанат қарор топадиган ҳолатга интилувчи сис
темалар билан иш кўради.

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

2. Термодинамиканинг биринчи қонуни

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

$$\partial Q = dU \pm \delta A$$

Бу ерда ∂Q — ташқи муҳитдан ютилган иссиқлик; dU — ба
ички энергиянинг ўзгариши; δ — тўлиқсиз дифференциал бел
гиси бўлиб, бу ерда U , иссиқлик ва ишнинг ҳолат функцияси
эмаслигини, d — тўлиқ дифференциал белгиси бўлиб, ички энер
гиянинг ҳолат функцияси эканлигини билдиради; δA — баж
рилган иш.

Мазкур тенгламага биноан, *системанинг ташқи муҳитдан юти
ган энергияси, система ички энергиясининг ўзгарилиши ва сис
теманинг ташқи кучларга қарши ёки ташқи кучларнинг систем
ада бажарадиган ишига сарф бўлади.*

Ички энергия — термодинамик системани ташкил этувчи бар
атом ва молекулаларда мавжуд потенциал ва кинетик ҳамда бош
қа тур энергиялар мажмуасидан иборат бўлиб, унинг ўзгариши
системанинг бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтиш йўлига бо
лиқ эмас. Иш — кимёвий термодинамикага биноан, кимёвий ўзга
ришлар эвазига бажариладиган иш — кимёвий (фойдали) иш ∂W
ва ташқи босимга қарши, ҳажм кенгайиши эвазига бажарилади
ган (бефойда) $p dv$ ишни ўз ичига олади, яъни

$$\partial A = \partial A_0 + p dv. \quad (2.1-2)$$

Кимёвий термодинамикада термодинамиканинг биринчи қону
ни изолирланган система энергиясининг тўлиқ захираси ўзгармас
канчалликка эга бўлиб, у фақат эквивалент миқдорда бир турдан
иккинчи бир турга ўтиши мумкин деб таърифланади, яъни

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

Ҳақ системаларда ички энергиянинг ўзгариши (dU), систе
ма бир ҳолатдан иккинчи бир ҳолатга ўтганда, узатилган иссиқ
лик ва бажарилган иш миқдорига тенг деб таъкидланади,

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

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

Термодинамиканинг биринчи қонуни тирик системаларга
таъбиқ этиш мақсадида ўтказилган тадқиқотлар Лавуазье ва Лап
лас ишларидан бошланган. Шу хил тадқиқотлар натижасига кўра,
оқат моддаларнинг организмда оксидланиши натижасида ҳосил
бўладиган иссиқлик, ўша моддаларнинг оксидланиши нати
жасида ҳосил бўладиган иссиқликка эквивалент бўлиб, организм ўзи
қон қандай биологик энергияга эга эмас.

Оқат моддалари тўғридан-тўғри ёндирилганда ёки улар орга
низмда оксидланганда, 1л O_2 сарф этилиб, 1л CO_2 ҳосил бўлган
да, 21,2 кЖ иссиқлик ажралиб чиқади. Мазкур катталиқ *кисло
роднинг калорик коэффициенти* номи билан юритилиб, организм
иссиқлик балансини аниқлашда қўлланиладиган *воситали кало
риметрия* методининг асосини ташкил этади. Айнан мана шу во
қоатли калориметрия методидан фойдаланиб бажарилган тадқи
қот натижалари ҳам организм томонидан сутка давомида оқат
моддалари сифатида қабул қилинган энергия (агар организмда ўсиш
ва ривожланиш рўй бермаган тақдирда), организмнинг сутка да
вомида ажратадиган иссиқлик энергиясига тенг, деган хулосага
киели.

Физиологиядан маълумки, айна пайтда организмдан ажралиб
чиқадиган иссиқлик, шартли равишда, *бирламчи* (асосий) ва *ик
кинчи* (актив) *иссиқликка* бўлинади. Бирламчи иссиқлик,
қандай алмашилиш давомида амалга ошадиган биокимёвий жара
ёнларнинг қайтмаслик характери билан белгиланиб, у организм
омонидан оқат моддалари ва кислород қабул қилиниши била
ноқ ажралиб чиқади.

Иккинчи иссиқлик эса организм фаол иш бажарганда, ма
нан, мускуллар қисқарганда, энергияга бой бирикмаларнинг
тарқаланиши 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 борида иккиламчи иссиқликни камайтириш 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 маъносиде) киритилган. У термодинамик сифатлар, айниқса кимёвий жараёнларни тасвирлашда қулайлиқ туғдиради.

Маълумки, ўзгармас босим шароитида, ҳажм ўзгариши энанти баҳарилладиган иш $dA = p dv$. Шу асосда, термодинамиканинг биринчи қонунига биноан, $\partial Q = dU + p dv = d(U + p v) = dH$, демак $dH = dU + p dv$ бўлиб, $p = \text{const}$ шароитда $dH = dQ$.

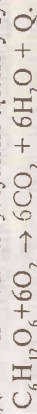
Кимёвий реакциянинг иссиқлик эффекти *реакциянинг қандоқ йўли билан амалга ошиши эмас, балки реакциянинг схири маҳсуллари билан реакцияга киришувчи моддалардаги иссиқлик миқдори боғлиқ бўлади*, деб таъкидловчи Гесс қонуни, аслида термодинамика биринчи қонунининг хусусий ҳоли бўлиб, иссиқлик эффектини баҳоланининг иложиси бўлмайдиган ҳолларда реакцияларнинг иссиқлик эффектини аниқлашга имкон беради.

$$Q = \Delta H = \sum_i H_{\text{м}} - \sum_j H_{\text{р}} \quad (2.1-4)$$

Бу ерда $\sum_i H_{\text{м}}$ — реакция маҳсуллотларида мужассамланган энтальпиялар сўммаси, $\sum_j H_{\text{р}}$ — реакцияга киришувчи моддаларда маълум энтальпиялар сўммаси.

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 оксидланган реакциянинг иссиқлик эффекти:

$$Q = \Delta H = 6(H_{\text{CO}_2} + H_{\text{H}_2\text{O}}) - (H_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6} + 6H_{\text{O}_2}) = -2810 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$$

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 маълум бера олмайди. Шу асосда, термодинамикада жараён йўналишини на энергиянинг самардорлигини баҳолаш зарурияти пайдо бўлди. Бир гуруҳ тадқиқотчиларнинг кузатишлари ва ўтказган тадқиқотлари натижасида, термодинамиканинг иккинчи қонуни аниқ этилиб, унинг ўзаро бир қадар эквивалент таърифлари бери этилди.

Клаузиус (1850) биринчи бўлиб, *иссиқлик совуқ жисмдан иссиқ жисмга ўзлигича ўтолмайди*, деб таъкидласа (бу хитойларнинг совуқ учоқда чой қайнатиб бўлмайди, деган нақлини эслатади). Томсон (1851) ҳамма қисмида *ҳарорат бир хил бўлган иссиқлик энергияларидан олинган иссиқлик эквивалент ману шилловчи қурилма яратиб бўлмайди*, деб таъкидлади.

Текширишлардан маълум бўлдики, системанинг бир ҳолати 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 жараёнинг қандай йўли билан амалга ошишига боғлиқ эмас*. Системанинг ҳолатини акс этирувчи мазкур нисбат, яъни янги функция *энтропия* — S (юнонча ўзгариш маъносиде) номи билан қўйилди.

Изолирланган ёки ёпиқ системада содир бўлган энг кам миқдордаги ўзгариш туфайли юзга келадиган энтропия ўзгариши йўналигича 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 ($dS > 0$) 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 шари интиладиган қайтмас жараёнларда эса мувозанат қарор топ-

ганда, энтропия максимал катталikka эришади, яъни $dS \rightarrow \max$. Бошқача айтганда, агар жараён энтропиянинг ўсиши билан кечса, у қайтмас, энтропиянинг ўзгаришсиз амалга ошса, қайтар бўлиб чиқади. Энтропия $J \cdot K^{-1}$ 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 саваб 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 қонун моҳиятан, системада бетартиблиликнинг ўса боришини таъкидлайди.

Больцман: ҳар бир макроскопик ҳолат, кўп сонли микроҳолатлар тўғрисида руёбга 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 кўйидаги 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 (молекуларнинг) умумий сони; N_i — фаза ҳажмидаги i заррачалар (молекулалар) сонидир.

Термодинамик эҳтимоллик ω — бу, масалан, N та молекулар системадаги i та ячейкага жойлаштириш усуллариининг сони бўлиб, Больцман уни энтропия — S билан қўйидагича боғлади

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

бу ерда k_B — Больцман доимийси.

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

Англиз юқоридаги тенглама ёрдамида, 6,2,1 тарзида тақсимланган эҳтимоллини ω_a ҳисоблаб топамиз (2.1-1-расм, а):

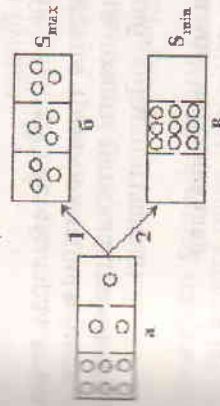
$$\omega_a = \frac{9!}{6!2!1!} = 252$$

Бундан, юз бериши мумкин бўлган 3,3,3 дан иборат, энг катта имот эҳтимоллини (ω_b) ҳисоблаб топамиз: $\omega_b = \frac{9!}{3!3!3!} = 1680$. Ва шунинг эҳтимолли энг кам бўлган 0,9,0 тип тақсимот эҳтимоллини (ω_c) ҳисоблаймиз (2.1-1-расм, б), яъни $\omega_c = \frac{9!}{0!9!0!} = 1$.

Кўриниб турибдики, молекуларнинг тенг тақсимланиш эҳтимолли (ω_c) бошқача тақсимланиш эҳтимоллидан катта. Айнан мана шунинг тақсимланиш эҳтимолли мувозанатланган ҳолатни акс эттириб, максимал энтропияга мос келади. Бошқача айтганда, тенгнинг мувозанатланган ҳолатга ўтиш эҳтимолли катта. Демак, унинг энтропияси максимал бўлиб, жараён ўзлигича амалга ошадиганди. Иккинчи хил ўтишнинг эҳтимолли (ω_d) эса кам, чунки энтропияси минимал бўлиб, жараён ўзлигидан амалга ошаркан. Бундай ҳол юксак тартибланганлик ҳолатига мос келадиган (2.1-1 расм, в).

2.1-1-расм. Молекуларнинг учта бўлмачаларо тақсимланиш схемаси.

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



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

Бир моль сув энтропиясининг мутлақ катталликлари

Агрегат ҳолат	Энтропия	
	кЖ/К ⁻¹	Э.б.
Қаттиқ	41	9,8
Суюқ	70	16,7
Газ(ам)	189	45,1

Э.б. — энтропия бирлиги (ккал/К).

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

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

Д. Бриллион термодинамиканинг иккинчи қонунига асосланган энергия турларини, уларнинг бир турдан иккинчи бир турга ланиши давомида ҳосил бўладиган энтропиясига қараб, ол ўрта ва тубан даражалли энергия гуруҳларига ажратди. Олий ражадаги (А синф) энергия гуруҳига: *гравитация, ядро, ёруғ ва электр энергияларини*; ўрта даражали(В синф) энергияга: *ки-вий энергияни*; тубан даражали (С синф) энергияга эса *иссиқ энергиясини* киритди.

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

Таъкидлаш лозимки, изолирланган системаларда кечадиган энергиявий жараёнларда энергия трансформацияланиши дамида юқори сифатли энергия, охириги натижада тубан сифатли иссиқлик энергиясига айланиб, қўяматсиэланлади.

5. Термодинамик потенциялар

Юқорида кўриб ўтганимиздек, иккинчи қонун — систем амалга ошадиган ўзгаришлар йўналишининг мезонидир. Ам мазкур қонундан фойдаланиб (энтропиянинг ўзгаришига қар система томонидан бажариладиган ишни баҳолаб бўлмайди. туфайли, классик термодинамикада система томонидан баж ладиган ишни баҳолаш зарурияти пайдо бўлди ва шу асосда и янги потенциал тушунчаси киритилди. Улар *термодинамик тенциаллар* (характерловчи потенциаллар) деб аталиб, Гел голъц (F) ва Гиббс (G) потенциалларидан иборат. Уларни ки тишда қуйидаги мулоҳазалар асос бўлган.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, термодинамиканинг иккинчи қонуни $dS = \frac{Q}{T}$ кўринишида ифодаланади. Агар изолирланган системада юз берган ўзгаришлар натижасида иш бажарилган

диги иссиқлик юқоридаги тенгламага мувофиқ бехуда сочила-
ни яъни $dQ = TdS$. Мазкур катталикни термодинамика биринчи
принципнинг тенгласига қўйиб, яъни биринчи ва иккинчи қонун
принципларини бирлаштириб ҳосил қиламиз.

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

Агар ўзгармас босим шароитида системанинг ҳажми ўзгарма-
бундай вазиятда бажарилган иш (юқорида кўриб ўтганимиз-
 $A_p = p dv$ бўлиб) система томонидан бажарилган тўла иш
 $A_p + A_v$. Шулар асосида юқоридаги тенгламани қайта ёзсак,

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

Тенгламага A_p қийматини қўйиб ($A_p = \rho v$), тенгламани A_0 учун шарт қўйидагига эга бўламиз:

$$-A_0 = dU + p dv - T dS, \quad (2.1-10)$$

Ҳосил қилинган тенгламага асосланиб, иккита янги функция яритиш мумкин бўлди. Агар жараён ўзгармас ҳарорат ва ҳажмда ($v=0$) амалга ошса, у ҳолда, максимал иш *Тельмогольц эркин энергияси* (dF) эвазига бажарилади. Мазкур функция *изоҳор-изо-л* *потенциал* деб ҳам юритилади. Бундай шароитда $p dv=0$ ва $T ds = p dv + T ds$.

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

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

$$dF=dU-TdS,$$

CHI
O
R

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

$$-\partial A_0 = dU + p dv - T dS = dH - T dS = -dG. \quad (2.1-12)$$

Милълумки $G=H-TS$. Шу асосда эркин энергиянинг ўзгариши дифференциал шаклда ёзилди:

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

Мазкур термодинамик потенциалларга асосланиб, қуйидаги
шар шакллантирилган.

Қайтмас жараёнлар амалга ошаётганда бажариладиган ишнинг Tds катталигидаги энергиянинг социлиши билан бора-
макур миқдор қанча катта бўлса, жараён шунчалик дажара-
лшмас 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 ўзligидан кечеди ва энергия ажралади. Бундай жараёнлар **экзергоник жараёнлар** деб аталади. Термодинамик потенциалларнинг ошиши билан борадиган жараёнлар ўзligидан кечмайди. Бундай жараёнлар **эндергоник жараёнлар** деб аталиш кечмайди. Бундай жараёнлар мувозанат ҳолати қарор топганда, термодинамик потенциаллар музозанат ҳолати қарор топганда, термодинамик потенциаллар минимумга интилади (G_{\min} ёки $G=0$, F_{\min} ёки $F=0$).

6. Эркин энергиянинг ўзгаришини ҳисоблашга доир мисоллар

Кимёвий реакциялар. Эркин энергияни қуйидагича ифода қилинган: $G = \mu$.

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

Модданинг кимёвий потенциал (μ) деганда, модда миқдорининг 1 мольга оширилишига мос система эркин энергиясининг (Гиббс эркин энергиясининг) ўсиши тушунилади, яъни $\mu = (dG/dm)_{n, p, T}$ ва $\mu = RT \ln c_2 / c_1$. (2.1-14)

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

Маълумки, модданинг электрохимик потенциал

$$\mu = \mu_0 - \mu_{0r} + RT \ln c_2 / c_1 + zF(\varphi_2 - \varphi_1). \quad (2.1-14)$$

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

$$\mu_0 - \mu_{0r} + RT \ln c_2 / c_1 + zF(\varphi_2 - \varphi_1) = G. \quad (2.1-15)$$

Мазкур тенглама ёрдамида мембрана орқали ионлар ақтирилганда, ион электрохимик потенциалнинг ўзгариши ҳисоблаб топиш мумкин.

Масалан, натрий ва калий ионларининг актив ташилиши A гидролизи натижасида ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига амал қилинади. Чунки, натрий ионлари ҳужайрадан ташқарига, натрий электрохимик потенциал градиентига қарши ҳайдалади. Агарда натрий ионларининг ҳужайра ичидаги концентрацияси $c_1 = 0,015$ моль/л ташқаридаги концентрацияси $c_2 = 0,15$ моль/л бўлган тақдир

шароитда 37°C), бир моль ион ташилганда бажариладиган осмоний иш

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

Ҳужайра мембранасининг ички томонидаги электрохимик потенциал -60 мВ , ташқи томонидаги потенциал эса $\varphi_2 = 0 \text{ мВ}$ деб қабул қилинса, бир моль (г.экв.) натрий ионларининг ташилиши учун қилинган электр иши тенг:

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

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

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

Агар, бизга реакциянинг мувозанат константаси маълум бўлса, ҳолда $A \rightleftharpoons B$ реакция давомида юз берадиган эркин энергиянинг оғирлигини 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 қилинган ҳад $-RT \ln B/A = 0$. Демак, бундай вазиятда система эркин энергиясининг ўзгариши унинг стандарт потенциалнинг 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 топилисин.

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 ўзligидан кечеди.

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

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

Масалан, янтарь кислота \rightleftharpoons фумарь кислота реакциясининг ре- оксидланиш потенциалли $\Delta E = 0,437 \text{ В}$. Шунга биноан, система стандарт потенциалнинг ўзгариши тенг:

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

Демак, стандарт шароитда жараён спонтандир.

Синов саволлари

1. Кимёвий термодинамика, асосий термодинамик атамалар, унинг моҳияти.
2. Термодинамиканинг 1-қонуни, мазмуни ва тирик система-нинг татбиқи.
3. Термодинамиканинг 2-қонуни, мазмуни термодинамик эҳти-лолик аҳамияти.
4. Термодинамик потенциаллар. Гельмгольд, 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-ирилган ҳамда ёпиқ системалар учун ишлаб чиқилган бўлиб, мувозанатли, яъни термодинамик мувозанатга интилувчи систе-лар (жараёнлар) билан иш кўради.

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

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

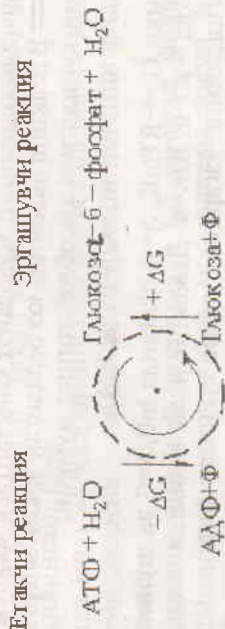
Термодинамик мувозанат ҳолатида эркин энергия (G) мини-мумга ($G \rightarrow \min$), энтропия (S) эса максимумга ($S \rightarrow \max$) инти-ди. Стационар ҳолатда системанинг эркин энергияси доимий ($J = \text{const}$), энтропияси эса маълум бир катталиқ билан характер-либ, максимумга эришмайди. Демак,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

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

Тенглама $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ ёрдамида, ($pH=7.0$, $t=37^\circ\text{C}$) АТФ гид-ролизи энергия катталигини ҳисоблаб топиш мумкин. Агар ажра-либ чиқадиган энергия, жараёнининг $\Delta H=20 \text{ кЖ/моль}$, $\Delta S=0.0396 \text{ кЖ/моль} \cdot \text{град}$ бўлганда, $\Delta G = -20 - 310 \cdot 0.0396 = -32.2 \text{ кЖ/моль}$ нинг 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 — реак-цияси $\Delta G = 17.2 \text{ кЖ/моль}$ билан характерланади. Гликолиз цикли-да глюкозанинг фосфорланиши, яъни глюкоза+АТФ \rightarrow глюкоза-6-фосфат+ H_2O реакцияси эса, $\Delta G = 13.4 \text{ кЖ/моль}$ билан харак-терланади.

Бу хил жараёнлар ўзлигидан кечмай, фақат эркин энергияси-нинг 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 реак-цияси) эркин энергиясининг манфий ўзгариши инobatта оли-ниши 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 форма-га ўтказилиши, асосан, ана шу хил йўллар воситасида амалга оши-рилади. Бошқача айтганда, ҳужайрада бажариладиган кимёвий иш-ўзлигидан кечмайдиган реакцияга, эркин энергиясининг ўзгари-ши катта, ишораси манфий реакцияни бирга қўшиш йўли билан амалга оширилади.

Ҳужайра эволюция давомида жараёнларнинг шу хил боғла-ниб амалга ошишини таъминлаш борасида, мембранага бирик-кан махсус молекуляр фермент-комплекслардан иборат энергия-алмашловчи система яратилган музаффақ бўлган.

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 шаклландиган 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 қоидаси ҳисобланади.

Юқорида кўриб ўтганимиздек, агар изолирланган системалар 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 эътирувчи (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 татбиқ этганимизда, $d_e S=0$ бўлиб, системанинг энтропияси $dS=d_i S$ бўлиб чиқади, яъни системадаги энтропия, унда шаклландиган энтропия билан белгиланади. Системада термодинамик мувозанат қарор топиб, у заволга юз тутади.

$d_e S$ нинг ишораси манфий бўлиб, миқдоран $d_e S$ дан катта бўладиган ҳол диққатга молик. Бундай ҳолда, энтропиянинг умумий ўзгариши манфий бўлиб, энтропиянинг $d_e S$ ташкилловчиси, унинг $d_e S$ ташкилловчисидан устунлик олади. Бордию, $d_e S$ миқдори жиҳатидан $d_e S$ га тенг, аммо ишораси манфий, яъни $dS = -d_e S$ бўлса, бундай ҳол системанинг *стационар ҳолатини* акс эттиради. Демак, стационар ҳолатда очиқ системанинг энтропияси ўзгармас катталиқ $dS = \text{const}$ билан характерланади. Бундай системанинг эркин энергияси ўзгармас катталиқка эга бўлиб, 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, очиқ система энтропия ўзгаришини кинетик теңвирлашга муваффақ бўлди:

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

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

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

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

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

Мазкур тенглама тирик система билан классик термодинамик иккинчи қонунни ўртасидаги номувофиқликнинг бартараф этилишига имкон берди. Ҳақиқатан ҳам, тирик организмнинг ўсиши таракқийети, ташкилланганлик даражасининг мураккаблашиши билан бoғлиқ, бундай ҳол система энтропиясининг ўзлигидан камайишига олиб келади. Бу иккинчи қонунга зид, албатта. Аммо мазкур зидлик зоҳирий бўлиб, фақат изолирланган системаларнинг ўзлигидан кечадиган жараёнлар йўналиши, энтропиянинг камайиши билан белгиланади. Биологик системалар очиқ системалар жумласига кириб, организм таракқийетининг реал шаклида:

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

шаклига биноан, унда умумий энтропиянинг камайиши содир бўлиб, бундай ҳол, ташқи муҳит билан энтропия алмашиш тезлигининг ошиб бoришини тақозо этади.

тирик системалар овқат мақсулотлари ёки Куёш энергиядан 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 тибланганликнинг тўғридан-тўғри тирик тузилмаларга ўтказиши, деб тушунамслик керак. Чунки, овқат моддаларининг парализи натижасида организм учун зарур эркин энергия ажралиб чиқади. Демак, манфий энтропия оқими метаболизм реакцияларида вужудга келадиган мусбат энтропияни, яъни ҳужайрада эркин энергиянинг камайишини компенсациялаб туриш учун зарур.

Шундай қилиб, бу ерда сўз, тирик системалар фаолияти 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 очиқ системанинг энтропияси $dS = d_e S + d_i S$ дан иборат бўлса у ҳолда, энтропия ($d_e S = \partial Q / \partial T$) тушунчасидан фойдаланиб, мазкур тенгликни $d_i S = dS - \partial Q / \partial T$ шаклида ёзиш мумкин. Агар $dG = -TdS + dU + p dV$ 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 камайиш 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 дегаталиб, у

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

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

Маълумки, модданинг кимёвий потенциали $\mu_k = \mu_0 + RT \ln[c]$ кўра

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

$$d_i S / dt = A_1 \nu_1 + A_2 \nu_2 + \dots + A_n \nu_n > 0. \quad (2.2-6)$$

Ҳужайрада амалга ошадиган биокимёвий реакцияларда, юқорида баён этилганидек, муайян бир реакция бошқа бир реакция билан энергия орқали боғланган бўлиши мумкин. Бундай вазиятда, масалан $A_1 \nu_1 < 0$ ва $A_2 \nu_2 > 0$ бўлса, биринчи реакция *боғловчи* (этакчи), 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 ҳужайра метаболизи реакциялар системасининг энергиявий эффективлигини баҳолашга имкон бери.

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

Бундай ёндашиш, энтропия ҳосил бўлиш тезлиги, реакциянинг иссиқлик эффектсига пропорционал, деб таъкидловчи қойдага асослангани, яъни

$$\frac{d_i S}{dt} = \frac{A_v}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{dQ}{dt} \right)_{tp} \quad (2.2-7)$$

Шундай қилиб, жараён тезлиги ва унинг иссиқлик эффекти 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 бориб, кимёвий реакцияга боғлайди. Айнан мана шу хил жараён-термик система амалга ошадиган организмнинг ўсиши ва тараққиёти, тирик система ҳаёт фаолияти билан улар энтропиясининг ўзгариширо алоқа кўздан кечирилганда муҳим аҳамиятга эга бўли.

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 қисmini ташкил этади ва уни юқоридаги тенлама 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, метаболитлар жараёнларда иштирок этувчи, ферментлар молекулаларида юз берадиган ҳар хил конформацион ўзгаришлар мисол бўлиб, қайт қурилишлар давомида уларнинг энтропияси ўзгаради.

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

3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар тезликларидан 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.

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

Онзагер алоқадорлиги

Биологик системаларда, техникавий системалардаги сингари, энергиянинг бир турдан иккинчи бир турга ўтиши содир бўлиб туради. Масалан, кимёвий энергия, нерв толасида электр энергиясига; мускулда эса механикавий энергияга, биоломинесценцияда (ялтироқ қўнғизларда) ёруғлик энергиясига; хлоропластларда макроэрг боғ энергиясига; кўз тўрпардасида эса электр энергиясига айланади.

Энергияни бир турдан бошқа бир турга ўтказувчи ҳар қандай энергия алмаштиригичга хос ўзгачалик шундан иборатки, уларда системанинг кириши (N_k) билан чиқиши (N_r) ўртасида қувватлар фарқи ($N_k - N_r$) мавжуд.

Энергия алмаштиригичда содир бўладиган қувват ўзгариши билан энтропия ҳосил бўлиш тезлиги ўртасидаги алоқани умум тарзида қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$-dS/dt = N_k - N_r = XJ. \quad (2.2-9)$$

Тенламадаги XJ кўпайтма қувватни ифодалайди. Демак, ҳар қандай энергия алмашиниш жараёни, юқорида қайд этиб ўтилганидек, энтропиянинг ошиши билан боради.

Оқимлар билан кучлараро сабаб-оқибат алоқаларининг харақтери қандай? — деган савол туғилади.

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 иқтин жараён учун қуйидаги чизикли тенлама ҳосил қилинган:

$$J = LX. \quad (2.2-10)$$

Демак, мувозанат нуқтаи яқинида, оқим билан куч ўртасидини алоқа чизикли харақтерга эга.

Бир қатор эмпирик қонуниятлар ҳам мувозанатсиз чизикли жараёнлар термодинамиканинг асосий қондаларидан 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 майдони; dc/dx — концентрация градиенти. Модданинг оқими (J) билан уни ҳаракатга келтирувчи куч (X) ўртасидаги

чизикли алоқа феноменологик коэффициент $L_e = -DS$ орқали қўйи-
дагича тасвирланади:

$$J_e = L_e X_e$$

Чизикли муносабатларга *электр занжирдаги ток кучи (I) куч-
ланишга (U) пропорционал*, деб таъкидловчи Ом қонуни ҳам ми-
сол бўлади, яъни

$$I = (1/R)U.$$

Занжирдаги ток кучи I ни оқим J тарзида, токни ҳаракатга кел-
тирувчи куч-кучланишни U ни X тарзида, $1/R$ — нисбат қарши-
ликка (R) тесқари катталиқ электр ўтказувчанликни ифодалаб,
уни пропорционаллик коэффициенти сифатида L -орқали белги-
лаб, мазкур чизикли муносабат учун ҳосил қиламиз:

$$J = LX_e$$

Чизикли жараёнлар термодинамикасида, жараёнларнинг ўзаро
таъсирлашиши рўй берадиган ҳолларда, улардан ҳар бирининг
тезлиги ўз ҳаракатлантирувчи кучидан ташқари, иккинчи бири-
нинг ҳаракатлантирувчи кучига боғлиқ бўлади; бошқача айтганда,
ҳар бир оқим (тезлик) фақат ўз кучига эга, 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 — улар-
га 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
диагональ коэффициентлар тенглиги $L_{12} = L_{21}$ шартини, яъни Онзагер
алоқадорлиги орқали ифодаланади. Эслатиб ўтиш зарурки, бунда
уларнинг ишоралари бир хил бўлиши шарт эмас.

Онзагер алоқадорлиги шартин билан ўзаро боғланган икки жа-
раён энтропиясининг умумий ўзгариши, бошқача айтганда, улар-
нинг 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

мишга ошаётган бўлса, у ҳолда, диссипатив функция учун ибора
қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\sigma = TdS/dt = \sum_k J_k X_k > 0. \quad (2.2-12)$$

Бу ерда $L_{ij} = L_{ji}$ шартига амал қилинадиган жараёнлар учун $J_k = \sum_j L_{kj} X_j$
бўлиб, ундан келиб чиқади:

$$\sigma = TdS/dt = \sum_k \sum_j L_{kj} X_j X_k. \quad (2.2-13)$$

Бунда, ифодадаги кучлар шундай танланиб олинishi лозимки,
тенгламадаги ўнг ва чап томон ибораларининг ўлчов бирликлари
бир хил бўлсин.

Баён этилганларни баъзи бир биологик системалар ҳоссала-
рини таҳлил этишда бевосита қўллаш мумкин. Масалан, мазкур
алоқадорликдан фойдаланиб, L_{kj} катталиклари орқали ҳужайрада
бир вақтда кечадиган бир нечта жараёнлар ўртасидаги алоқани
аниқлаш мумкин.

Қуйида биз бир вақтнинг ўзида сув ҳамда унда эриган модда-
нинг мембрана орқали ўтишига доир ҳодисаларни қўздан кечи-
римиз.

Маълумки, сувнинг мембрана орқали ўтиш тезлигини (J_1)
бўғилувчи куч (X_1) мембрананинг ички ва ташқи томонларида-
ги сув гидростатик босимлариаро фарқ, яъни $X_1 = \Delta p$ дан иборат.
Эриган модданинг мембрана орқали ўтишини (J_2) белгилувчи
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
қилимиз.

$$\begin{aligned} J_1 L_{11} X_1 + L_{12} X_2 &= L_{11} \Delta p + L_{12} \Delta\pi, \\ J_2 L_{21} X_1 + L_{22} X_2 &= L_{21} \Delta p + L_{22} \Delta\pi. \end{aligned}$$

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, гид-
ростатик босимнинг ҳам функциясидир.

Бу хил алоқадорликлар диагональ коэффициентлар тенглиги
($L_{12} = L_{21}$) орқали тасвирланади.

Мазкур тенгламалардан фойдаланиб, мембрананинг танлов-
чанлиги — σ ҳақидаги тушунчани киритишга ҳам муваффақ бўлин-
ди. Бу катталиқ $\sigma = -L_{21}/L_{11}$ тарзида ифодаланиб, мембрананинг
текшириляётган моддага бўлган ўтказувчанлик даражасини баҳо-
лаш ва шу асосда модданинг мембрана орқали ташилиш меха-
низми ҳақида муайян бир хулосага келишга ёрдам беради. Маса-

лан, $\sigma \rightarrow 0$ бўлганда, $L_{11} \neq 0$ бўлиб $L_{21} \rightarrow 0$ дир. Демак, моддани мембрана орқали ташилиши сувга боғлиқ бўлмаган ҳолда амал 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 ўлча орқали топилади.

Тенгламалардаги коэффициентлар моҳияти билан танишичиқайлик. Бунинг учун юқорида келтирилган сув ва унда эриган модда оқимлари ўртасидаги алоқани бошқача қилиб қайта ёзи миз:

$$J_w = L_p \Delta p + L_{pD} \Delta \pi_s, \\ J_D = L_{Dp} \Delta p + L_{DD} \Delta \pi_s,$$

бу ерда J_w — сув оқими; J_D — модда оқими, Δp — гидростатик босимлар фарқи; $\Delta \pi_s$ — осмотик босимлар фарқи.

Агар мембрана эриган моддага тула 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, $\Delta p =$ бўлиб, мембрана орқали фақат сув ўтади. Бошқача айтганда $J_w = L_p \Delta p$. Бунда L_p — мембрананинг *филътраш 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, $\Delta p_s =$ шароитда, гидростатик босим таъсирида, ультрафилътрланиш 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 ($J_w = L_{pD} \Delta \pi_s$) коэффициент L_{pD} 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. Ультрафилътрланиш коэффициенти L_{Dp} эса, диагональ коэффициенлар тенглиги ($L_{Dp} = L_{pD}$) прин-

цинига 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 тоғанда, энтропия максимал катталikka эришади* — деб таъкидлайди.

Пригожин мактабининг мувозанатланмаган, аммо мувозанат-ин яқин очик системалар энтропиясини текшириш бўйича ба-жирган ишлари натижасида шу хил системалар энтропиясига доир мезон топилади.

Эслатиб ўтамиз. Агар очик системада, бир вақтнинг ўзида, ўзаро боғланган икки жараён амалга ошаётган бўлса, системада ҳосил бўладиган умумий энтропия ушбуга тенг:

$$\sigma = TdS/dt = J_1 J_1 X_1 + J_2 X_2,$$

Жараёнларнинг (оқимларнинг) боғланганлик ҳолини тасви-ловчи 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 уму-мий энтропия σ учун ҳосил қиламиз:

$$\sigma = J_1 X_1 + J_2 X_2 = (J_{11} X_1 + J_{12} X_2) X_1 + (J_{21} X_1 + J_{22} X_2) X_2 = \\ = J_{11} X_1^2 + 2J_{12} X_1 X_2 + J_{22} X_2^2 > 0; \text{ бу ерда } L_{11}, L_{12} \text{ ва } L_{22} > 0 \text{ дир.}$$

Стационар ҳолат нуқтаи назаридан, диссипатив функция σ -нинг X га боғлиқлиги диққатга сазовордир. Чунки, фаразга кўра, айнан мана шу X ўзгариб, охириги 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 эриша-миз:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial X_1} = 2(L_{11} X_1 + L_{12} X_2) = 2J_1. \quad (2.2-14)$$

Қўришиб турибдики, чизиқли 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 шарҳларни шакллантириш мумкин:

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial x}\right)_{x_1} = 0$$

Мазкур хулосалар, Онзагер тенгламалари орқали ифодаланган, ўзаро боғланиб, биргаликда кечадиган бир неча жараёнлар учун ҳам тўғри бўлиб чиқади.

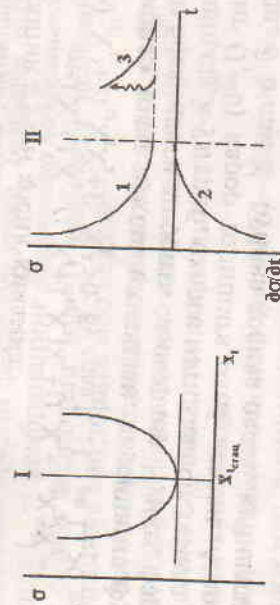
Пригожин оқимларнинг стационарлик шартига асосланиб, мувозанат ҳолатига яқин турувчи, очиқ системаларда кечадиган қайтмас жараёнларга доир қуйидаги қондани шакллантирди.

Таъқи шароитнинг ўзгармаслиги ҳолида, қисман мувозанатланган очиқ система, термодинамик мувозанатга яқин стационар ҳолатда, ички қайтмас жараёнлар эвасига, энтропиясининг ўсиш тезлиги ноль эмас, минимал мусбат қийматга эришади. Мазкур қоида Пригожин теоремаси номи билан маълум.

Ҳақиқатан ҳам мувозанат яқинида s катталиги тадрижий қамая 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 нукта яқинида энтропия ҳосил бўлиш тезлигини тасвирловчи графиклар.

I. Стационар нукта (x_1) яқинида, $\sigma = T dS/dt$ катталигининг ҳаракатлантирувчи кучга боғлиқлиги; II. Мувозанат яқинида стационар ҳолатга яқинлашишда σ ва $d \sigma / d t$ (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 флуктуация туфайли 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 Ис-Шательенинг «Кимёвий мувозанат барқарорлиги» ҳақидаги принципини эсалади. Аёнки, бундай вазиятда стационар ҳолат барқарорлиги шарт қуйидаги кўринишга эга бўлади:

$$\partial \sigma > 0.$$

Мусбат ишорали тенгсизлик белгиси — барқарор стационар ҳолатдан ҳар қандай четлашиш — энтропия ҳосил бўлиш тезлигининг 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: *эриган модда* ҳамда у билан бирга *заряд оқими* амалга оқим: қайтиб ўтиш лозимки, ярим ўтказувчи мембраналар ҳолида, эришнинг ҳаракатлантирувчи кучи сифатида, ташилувчи модданинг кимёвий ва электр потенциаллари йигиндисидан 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 $\mu = \mu_0 + RT \ln \varphi$, n — ташиладиган электронлар сони; F — Фарадей сони; φ — электр потенциаллар фарқи; μ_0 эса — *стандарт кимёвий потенциал* деб аталиб, у реакция натижасида сарф этилган ёки ҳосил бўлган ё бўлмаса, бир фазадан иккинчи бир фазга 1 моль модданинг ўтиши учун сарф этилиши лозим бўлган эркин энергия ҳисобланади. μ_0 — мембрананинг икки томонида жойлашган суверитмадаги берилган модданинг стандарт ҳолатига дахлдор бўлганда ёки стандарт потенциаллар тенглиги $\mu_1 = \mu_2$ ҳолида электр-кимёвий потенциал тенг:

$$\mu_0 + RT \ln(c_2) + n\varphi_1 F = \mu_0 + RT \ln(c_1) + n\varphi_2 F.$$

Бундан эса мембранадаги электр потенциаллари фарқи учун шундай қилинади:

$$\Delta \varphi = \varphi_1 - \varphi_2 = RT \ln(c_2/c_1). \quad (2.2-16)$$

Бу ерга биноан, ҳар бир оқим уни ҳаракатга келтирувчи

куч билан белгиланади. Мазкур оқимларни белгиловчи кучлараро алоқа чизикли характерга эга бўлиб, қуйидагича тасвирланади.

$$\begin{aligned} J_o &= L_{om} \Delta \mu_o + L_{os} \Delta \mu_s + L_{op} \Delta \phi, \\ J_s &= L_{sm} \Delta \mu_o + L_{ss} \Delta \mu_s + L_{sp} \Delta \phi, \\ J_p &= L_{pm} \Delta \mu_o + L_{ps} \Delta \mu_s + L_{pp} \Delta \phi, \\ L_{op} &= L_{po}, L_{os} = L_{so}, \\ \text{ва } L_{sp} &= L_{ps} \text{ дир.} \end{aligned}$$

бу ерда J_o — сув оқими; J_s — модда оқими; J_p — зарядлар оқими; L_{om} — уларга мувофиқ пропорционаллик коэффициентлари, μ_o , 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 $\Delta \mu_o$, $\Delta \mu_s$, $\Delta \phi$ билан белгиланади.

Моддаларнинг мембрана орқали пассив ташилиши туфайли шаклландиган диссипатив функция $\sigma = J_o X_1 + J_s X_2 + J_p X_3$ тенгламага биноан тенг:

$$\sigma = L_o \Delta \mu_o + L_s \Delta \mu_s + L_p \Delta \phi. \quad (2.2-17)$$

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:

$$\begin{aligned} J_1 &= L_{11} X_1 + L_{12} X_2, \\ J_2 &= L_{21} X_1 + L_{22} X_2. \end{aligned}$$

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 $L_{12} = L_{21} = 0$ бўлса, у ҳолда $q = 0$ дир. Бундан, жараёнлар мустақил бўлиб, уларнинг оқимлари ўз ҳаракатлантирувчи кучларига мутаносиб даражада 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 $|J_1 X_1 / J_2 X_2|$ ни

битта 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 кучнинг максимал даражада ошиши билан кечади. Стационар ҳолат қарор топганда эса боғланган оқим $J_{ст} = 0$ бўлиб, $X_1 = X_{1max}$, яъни максимал катталикла 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 нольга айланади ($J_{ст} = 0$).

Митохондрия нафас назорат системаси, субстратнинг оксидланиш тезлиги (J_2)нинг боғланган жараён ҳаракатлантирувчи (X_1) кучи, яъни $\Delta \text{ДФ} / \text{АТФ}$ нисбатининг ўзгаришига боғлиқлигини белгилайди.

Агар модда мембрана орқали унда мавжуд градиентларга қарши йўналишда ташилса, ташилиш, албатта, метаболизм жараёнлари энергияси эвазига амалга ошади. Бунда биз, соддалаштириш мақсадида, натрий ионларининг мембрана орқали битта метаболитик жараён энергияси эвазига амалга ошадиган (муволағалаштирилган) ташилиш жараёнини кўздан кечирамиз. Натрий ионларининг актив ташилиш оқимини J^a , метаболизм жараёни оқимини эса J^e орқали ифодалаб, ҳосил қиламиз:

$$\begin{aligned} J^a &= L^a X_1 + L^a A, \\ J^e &= L^e X_1 + L^e A. \end{aligned} \quad (2.2-19)$$

Бу ерда X_1 — катионнинг электрохимик потенциал, яъни ҳаракатлантирувчи куч; A — транспортни таъминловчи реакциянинг яқинлиги.

Битта метаболитик реакция, масалан АТФ гидролизи реакцияси ҳолида (сарфиёт стехиометрияси бир хил шароитда) нисбатий яқинлик A ни, ҳар моль кислотадан ҳисобига, сарфланган АТФ термодинамик потенциал тарзида ифодалаш мумкин. Масалан, бақа териси орқали амалга ошадиган натрий ионларининг актив ташилишини қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\begin{aligned} J_{Na}^a &= L_{Na} X_{Na} + L_{Na} A, \\ J_{Na}^e &= L_{Na} X_{Na} + L_{Na} A. \end{aligned}$$

Натрий ионларининг оқими ташқаридан (шилимшиқ қаватдан) ичарига (сероз қават томон) йўналган бўлса, J_{Na}^a катталиги мус-

баг деб қабул қилинади; J^* — 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 тенгламалар системаси қуйидагидек кўринишга келади:

$$\begin{aligned} J_{Na}^* &= L_{Na}(-F\Delta\phi) + L_{Na,r} A, \\ J^* &= L_{Na}(-F\Delta\phi) + L_r A. \end{aligned}$$

Бевосита тажрибаларда ϕ — катталиги 0 ± 80 мВ доирасида симметрик ўзгартирилганда, актив ташилиш тезлиги J_{Na} нинг $\Delta\phi$ боғлиқлиги чизиқли бўлиб чиққан. J_r катталиги эса, ютилган кислотад бўйича аниқланиб, потенциал 0 ± 70 мВ диапазонидида симметрик ўзгартирилганда, J_r билан $\Delta\phi$ ўртасидаги алоқа ҳақиқатли характерга эга бўлган.

Онзагер формализми митохондри ва хлоропластларда кечадиган фосфорланиш жараёнларига ҳам таъбиқ этилган.

Маълумки, мембранавий биоэнергетика асосида ётган субстрат оксидланишига боғлиқ электрон транспорти (J_{A_0}), АДФ нинг фосфорланиб, АТФ ҳосил қилиши (J_{A_p}) ва боғловчи мембрана орқали протон ташилишидан (J_{A_d}) иборат бош жараёнлар ўртада зич алоқа мавжуд бўлиб, улардан АТФ синтезини «иш солувчи» протон айланиши ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Мазкур системанинг математик модели учта феноменологик тенгламани ўз ичига олади:

$$J_p = L_{op} A_p + L_{pi} \Delta\mu_p + L_{po} A_o,$$

$$J_n = L_{np} A_p + L_{ni} \Delta\mu_n + L_{no} A_o,$$

$$J_o = L_{op} A_p + L_{oi} \Delta\mu_o + L_{oo} A_o; (2.2-18)$$

бу ерда L_{pi} , L_{po} ва L_{oi} — дир.

Тенгламалар системасини боғловчи мембраналарда A_o ва A_p яқинлик катталикларини кенг доирада ўзгартиш ҳамда $\Delta\mu_n$ катталигини, рН ва электр потенциаллар фарқи ($\Delta\phi$) бўйича аниқлаш имконини мавжуд шароитда қўллаш мумкин. Маълум бўлишича, бунда ҳам кучлар билан оқимлар ўртасидаги алоқа чизилиб 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 $J_n = \text{const}$ яъни унинг стационар ҳолатга эришишига интилинади. $\Delta\mu_n$ ни стационар ҳолатда $\Delta\mu_n = 0$ даражада тутиб туриш мумкин. Икка

рида ҳам тенгламалар соддалашади ва улардан аниқ маълумот олинса 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} коэффициентини нолга тенг бўлиши лозим.

Таъкидлаш лозимки, термодинамик таҳлил — жараёнларнинг энергиявий самарадорлиги ҳамда боғланганлик даражасини баҳолашга имкон беради. Аммо жараёнларнинг молекуляр механизми ҳақида ҳеч нарса айтга олмайд.

6. Чизиқли жараёнлар термодинамикасининг баъзи бир биологик жараёнларга таъбиқи

Чизиқли жараёнлар термодинамикасининг асосий қоидаларининг бири — бу стационар ҳолатдан чиқарилган очик 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 гликолиз жараёнлари билан белгиланади. Ўша мисллардан бирининг тезлигини ўлчаш орқали, система энтропиясининг ўзгариш тезлигини аниқлаш мумкин. Шу асосда, энтропия ҳосил қилиш тезлигини, демак, энтропия ҳосил қилиш тезлигини аниқлаш йўли билан стационар ҳолатга эришадиган система энтропиясининг ўзгаришини аниқлаб, системанинг ҳолати ҳақида муҳим хулосага келиш мумкин.

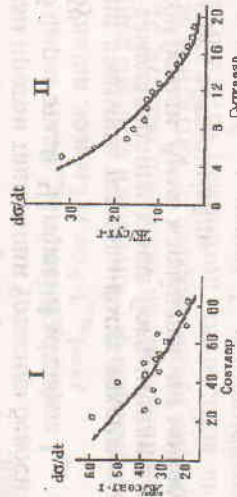
Ўсиш ва ривожланиш

Эмбрионал тараққиёт, организмнинг ўсиши ва қариши ҳамда организмлар кетидан амалга ошадиган регенерация жараёнларини текширишга бағишланган тадқиқотлар натижасида, системанинг ҳосил қилиш тезлигининг вақт эътибори билан камида борилиши тасдиқловчи кўпгина далилий маълумотлар қўлга

киритилган.

Масалан, форель балиғи увилдириқлари, товуқ тухумлари эмбрионал ривожланишининг дастлабки босқичларидан объект қуруқ ваэнига ҳисобланган солиштирма иссиқлик ҳос қилиш тезлигининг камайиши қайд этилган. (2.2-2-расм).

Шу хил натижалар изолирланган тўқималар, органлар, ҳат



2.2-2-расм. Форель балиғи увилдириқлари (I) ва товуқ тухумларида (II) тропия ҳосил қилиш тезлигининг ўзгаришини тасвирловчи графиклар. (Заманотлар, 1973)

яхлит организмлар устида ўтказилган тадқиқотларда ҳам олинган зарарланган тўқиманинг солиштирма иссиқлик ҳосил қилиш тезлиги регенерациянинг дастлабки босқичида унда кечадиган нафас ва бошқа жараёнлар интенсивлигининг юқори даража бўлиб, сўнгра регенерация давомида узлуксиз равишда кам бориши, демак, энтропия ҳосил қилиш тезлигининг камайиши 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 шунни айтиш мумкин, ки, зарарли ишига йўлиққан хужайраларда нафас интенсивлиги демак гликолиз жараёнининг тезлиги жуда юқори бўлади. Бақача айтганда, шу муносабат билан хужайраларнинг энтропия ҳосил қилиш тезлиги юқори бўлиб, вақт эъгибори билан бундай ҳол ўз аксига қайтмайди, яъни энтропия ҳосил қилиш тезлиги камаймайди. Демак, рақ хужайра стационар ҳолатдан кучли ражада четлашган хужайра бўлиб, унинг ҳаёти давомида энтропия ҳосил қилиш тезлиги юқорилигича сақланиб қолади ва бундай хужайра узоқ яшай олмайди ҳам. Ўйлаш мумкинки, рақ хужайра қариш хоссасини йўқотган, ҳамisha бўлиниб-қўлаш турадиган «ёш» хужайрадир.

Баён этилган маълумотларни (жараёнларни) математик қиллаш, ўсишдан ташқари, хужайралар дифференциация

иши ҳам инобатга олинишини тақозо этади, албатта. Шу муносабат билан мазкур жараёнлар қуйидагича феноменологик тасвирланади:

$$J = L_{\text{тг}} X_{\text{тг}} + L_{\text{тл}} X_{\text{тл}};$$

$$J_{\text{д}} = L_{\text{дг}} X_{\text{дг}} + L_{\text{дл}} X_{\text{дл}};$$

бу ерда $J_{\text{т}}$ ва $J_{\text{д}}$ — генерация ва дифференциация интенсивлиги; $X_{\text{т}}$ ва $X_{\text{д}}$ — генерация ва дифференциацияни ҳаракатга келтирувчи кучлар; $L_{\text{тг}}$, $L_{\text{тл}}$, $L_{\text{дг}}$ ва $L_{\text{дл}}$ — тегишли коэффициентлардир.

Оназгерга биноан, $L_{\text{тг}} = L_{\text{дг}}$ шартига амал қилинганда, ўсиш ва дифференциациянинг жараёнлари ўзаро чизиқли боғланган бўлиб, уларни чизиқли жараёнлар термодинамикаси доирасида тасвирлаш 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 тенг-амаллар ўсиш ва ривожланиш жараёнларини термодинамик тавсирлашга яроқли эмас.

Хужайранинг бўлиниши ва энтропия

Хужайранинг бўлиниши билан унинг энтропияси ўртасидаги алоқани акс эттириш мақсадида қуйидаги мулоҳаза тавсия этилган.

Хар қандай очик система сингари, хужайра энтропиясининг яриши 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 иниси.

Масалани соддалаштириш мақсадида, хужайрани сфехр (сферик) 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 энтропия $S_i = a \cdot 4/3\pi r^3$, ундан чиқариладиган энтропияни эса $S_e = b \cdot 4\pi r^2$ қили ифодалаб, хужайранинг энтропия баланси учун ёзамиз:

$$\Delta S = S_i - S_e = a \cdot 4/3\pi r^3 - b \cdot 4\pi r^2;$$

бу ерда α ва β — пропорционаллик коэффициентлари бўлиб, $\alpha, \beta >$

Мулоҳазани давом эттирамиз. Хужайра ўсганда (катталашган да) унинг радиуси ошади, ҳажми эса катталашади. Ўсиш икки параметрлараро тенглик ҳосил бўлмагунча, яъни стационар ҳол ($\Delta S=0$) қарор топмагунча, бошқача айтганда, $g=3\beta/\alpha$ шарти бажарилмагунча давом этади. Мазкур шартнинг $g>3\beta/\alpha$ тарзда бузилиши, яъни хужайрада тўлланган энтропиянинг унинг сирт юз майдони орқали ташқарига чиқариладиган энтропия билан тенлашмаслиги хужайранинг ўлимига сабаб бўлади. Аммо, ўша хужайра бўлинса, ҳажм ўзгармайди, аммо сирт юз майдони катталашади. Натижада, хужайра тирик қолади. Демак, хужайранинг ўсиши унинг бўлинишини тақозо этади. Бундай ҳол, ўз навбатида, хужайранинг ўсишига туртки бўлади.

Мазкур муносабатларни қуйидагича тасвирлаш мумкин. Бас эитлганидек, хужайра иккига бўлинганда, унинг ҳажми ўзгарамайди, шунга биноан, унинг ҳажмида тўлланадиган энтропия ҳам ўзгармайди:

$$S_1 = 2\alpha \cdot 4/3\pi r^3 = \alpha \cdot 4/3\pi r^3.$$

Бўлиниш натижасида, хужайранинг сирт юз майдони икки мароошади, яъни

$$S_e = 2\beta \cdot 4\pi r^2 = 8\pi r^2 / \sqrt{4}.$$

Эслатиб ўтамиз, бу ерда $r = r/\sqrt{2}$ ва $g = 3\beta/\alpha$ дир. Баён этилган асосида, хужайранинг энтропия баланси учун ҳосил қиламиз:

$$\Delta S = S_1 - S_e = 36\pi\beta^2/\alpha^2 (1 - \sqrt{2}) \approx -29,4 \beta^3/\alpha^2.$$

Демак, хужайранинг умум энтропия баланси манфий каттлик билан характерланади ва у ўсишда давом этади.

Синов саволлари

1. Очик системанинг энтропияси; очик система энтропия баланси, энтропиясининг ўзгариш тезлиги ва стационар ҳолат.
2. Очик системанинг энтропиясини ҳисоблаб топиш йўллари
3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар оқим (тезлиги) ўртасидаги алоқа.
4. Пригожиннинг энтропия минимуми ҳақидаги теоремаси.
5. Моддалар транспортининг термодинамик талқини.
6. Чизикли жараёнлар термодинамиксининг баъзи бир билик татбиқи.

3-§. НОЧИЗИК ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

1. Чизикли жараёнларга термодинамик характеристика

Юқорида кўриб ўтганимиздек, изолирланган системалар, яъни ташқи муҳит билан на модда ва на энергия алмашилишда 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 алмашилишда бўлиб, модда алмашилишда бўлмайдиган системалар фаза ўтиш хосасига эга бўлиб, мувозанат қарор топганда, уларда тартибланганлик юзага келади ва бу хил тартибланганлик статик тартибланганлик деб аталади. Тўйинган эритмаларда ҳарорат пайиши билан содир бўладиган кристалланиш ҳодисаси; 0°C да сувада муз кристаллларининг пайдо бўлиши ҳам шу хил статик тартибланишларга мисол бўла олади.

Статик тартибланганлик, система эркин энергиясининг камайиши эмас, эркин энергиядаги ($G = H - TS$) энтропия улушининг камайиши эвазига, фаза ўтиш йўли билан системада термодинамик мувозанат қарор топганда амалга ошади.

Очик системалар, яъни ташқи муҳит билан ҳам модда ҳам энергия алмашилишда 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 конордината 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

$$J_i = \sum_{j=1}^n L_{ij} X_j, \quad i=1,2,\dots,n \quad \text{ва}$$

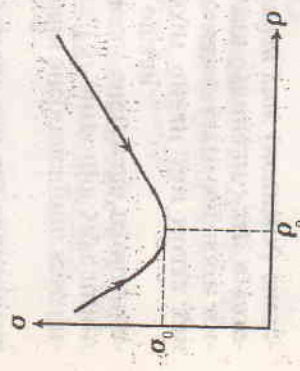
$$\frac{\partial \sigma}{\partial X} = 2(L_{11}X_1 + L_{12}X_2) = 2J_1 = 0$$

дан иборат бўлиб, булардан биринчиси диагональ коэффициентлар (L_{ii}) нольдан фарқланган шароитда, уларнинг ўзаро тенглиги ($L_{ij} = L_{ji}$), жараёнларнинг бир-бирига *боғланганлигини* тасвирловчи Онзагер алоқдорлигининг 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, очик системаларга термодинамик мувозанат эмас, балки стационар ҳолат характерли бўлиб, уларда мувозанат қарор топишига тўқинлик қилувчи омил туфайли, яъни ташқи муҳит билан амалга ошиб турадиган алоқамавжудлиги 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 $\partial \sigma \rightarrow \min$ (2.3-1-расм). Мазкур расмда диссипатив σ функциянинг қандайдир бир ρ параметрга боғлиқлиги $\sigma(\rho)$ график тарзида тасвирланган.

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.



2.3-1-расм. Мувозанат яқинида $\sigma(\rho)$ боғлиқлигини тасвирловчи график.

2. Ночизик жараёнларга термодинамик характеристика

Агар системани характерловчи параметрлар системанинг ҳолатига боғлиқ бўлса, яъни феноменологик коэффициентлар тенглиги шартига амал қилмайдиган ($J_i \neq 0$) системалар ёки жараёнлар *ночизик* ҳисобланади. Бу хил системалар (жараёнлар) ноцизиқ дифференциал тенгламалар воситасида тасвирланади.

Аммо шундай ҳам бўлиши мумкинки, ноцизиқ система ёки жараён стационар ҳолатдан унча катта бўлмаган четланишга душар бўлса, унинг хатти-ҳаракатини чизиклилик қонуниятлари асосида тасвирлаш мумкин. Бундай ҳолларда ноцизиқ дифференциал тенгламалар чизиклантирилади.

Таъкидлаш лозимки, кўпчилик биологик жараёнлар, масалан, нерв импульсининг пайдо бўлиши ва узатилишини, мускул қисқаришини ва ҳ.к. чизикли дифференциал тенгламалар воситасида тасвирлаб бўлмайди. Чунки улар ноцизиқ жараёнлардир.

Пригожин ва ҳодимлари юқорида баён этилган чизикли жараёнлар термодинамикаси, яъни мувозанатга яқин жараёнлар термодинамикасининг қоидаларини ноцизиқ жараёнларга (системаларга) татбиқ этиб, бу хил жараёнларнинг барқарорлик шартларида 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» юзга келадиган *янги тартибланишлардир*.

Диссипатив структуралар, бу — замон ва маконда юзга келадиган тартибланганликлар бўлиб, бундай тартибланганликлар фақат ташқи муҳит билан модда ва энергия алмашилишида бўладиган очик системаларда, яъни *диссипатив системаларда* шаклланиши ва қўллаб-қувватлаб турилади.

Мувозанатланувчи системаларда тартибланиш система эркин энергиясининг камайиши эвазига амалга ошса, диссипатив системаларда тартибланиш флукутациянинг макроскопик даражада бўлиши орқали ташқи муҳитдан узлуксиз олиниб туриладиган энергиянинг ҳисобига қарор топади.

Пригожин ва ҳодимларининг таъкидлашича, мувозанатдан узоқ системалар ёки жараёнларга хос белгилар:

- *биринчидан*, Онзагер алоқдорлиги принципіга 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 ташкилланишнинг юзга 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, *поюнага* 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, *чиқиқли* 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.

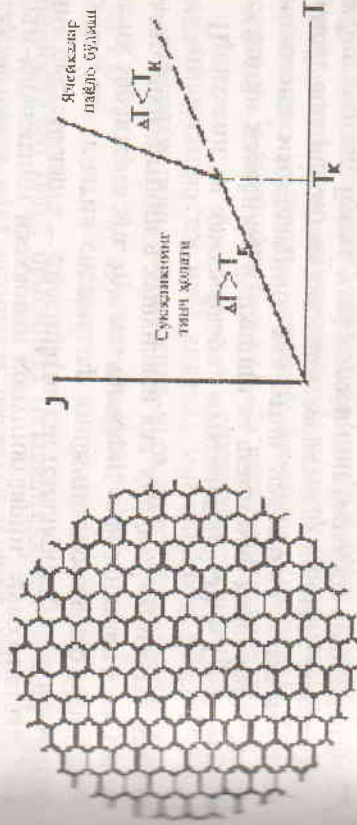
3. Нотирик очик системаларда учрайдиган диссипатив структураларга мисоллар

Бернар ячейкалари. Физикавий диссипатив структураларга Бернар (1900) ячейкалари мисол бўлади.

Агар горизонтал ҳолатдаги суюқлик тагидан бир текис қиздирилса, дастлаб унинг пастки ва юқориги юзларидан 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-рasm). Суюқлик оқими ячейка четларидан пастга тушади, яъни юқоридан эса юқорига кўтарилади.

Набатдаги расмда, пастдан юқорига кўтариладиган иссиқлик оқими (J) билан ҳароратлараро фарқ ўртасидаги алоқа тасвирланган.



2.3-2-рasm. Бернар ячейкалари.

2.3-3-рasm. Конвекцион оқимларнинг ҳароратта боғлиқлигини акс эттирувчи график. J — оқим, T — ҳарорат.

Кўриниб турибдики, $\Delta T > T_k$ шароитда, ҳаракатсиз ҳолат (графикдаги пунктир чизиқ) *беқарор* бўлиб, ҳароратнинг ошishi буюбари, мазкур беқарорлик ўрнига Бернар конвекцион ячейкалари кўринишидаги *барқарор* режим (графикдаги узлуксиз чизиқ) юзага келади. Негаки, система энди ҳароратлараро фарқ ошishi билан ошайтган иссиқликнинг суюқлик қатлами орқали ўтишини таъминлай олмайди. Демак, бошқа бир режимга эҳтиёж пайдо бўлади.

Системада критик нуқтагача бўлган режимдан юқорироқ режимга ўтиш амалга ошганда, термодинамик фаза ўтишидаги сингари системанинг симметрияси ўзлигидан ўзгаради. Мувозанатланмаган системаларда амалга ошадиган шу хил ўтиш — *кинетик фаза ўтиши* деб аталади.

Лазер. Маълумки, лазер «атомлари» оптикавий накачлаш йўли билан қўзғалган ҳолатга келтирилади. Натижада, ҳар бир атом бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда, тўлқин узунлиги тахминан 3 м, турланиши 10^{-8} с давом этувчи ёруғлик импульслари тарқатувчи антенна сифатида ишлай бошлайди. Аммо нақча маълум бир даражага эришганда, нур интенсивлиги кескин ошиб, система тўлқинли (300000 м) когерент нуруланишга ўтади.

Лазер мувозанатдан узоқ очик система бўлиб, унда нур тарқатувчи атомларнинг ўзлигидан тартибланишидан иборат, янги динамик тартибланганлик (диссипатив структура) юзага келади.

4. Ночизик 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 динамика системалар бўлиб, но-чизик 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-чизик жараёнларга татбиқ этидилар. 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 ифодалаш, жараённинг ташқи таъсирдан галаёнга келишини

$$J' = \bar{J} + \partial J \text{ ва } X' = \bar{X} + \partial X$$

кўринишида тасвирлашди.

Юқорида кўрсатиб ўтилгандек, чизикли жараён диссипатив функцияси $\sigma = \frac{dS}{dt} = \sum J_i X_i$ тарзида ифодаланиб, шу асосда стационар ҳолат барқарорлик шarti

$$\sigma = \partial J, X_j \geq 0 \quad (2.3-20)$$

кўринишида 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. Бундай ҳол системани беқарор ҳолатга олиб келади; демек, системада флукутация пайдо бўлади. Флукутация кучайиб, охири натижада система янги стационар ҳолатга ўтиб, тартибланади.

Шу муносабат билан диссипатив функциянинг вақт эътибори билан ўсиш тезлиги, яъни энтропиянинг маҳаллий ҳосил бўли-

шини, оқим ва куч бўйича, икки таркибий қисмларга ажратиб ҳосил қилинади:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_i X_i \frac{\partial J_i}{\partial t} + \sum_i J_i \frac{\partial X_i}{\partial t} \quad (2.3-21)$$

Агар стационар ҳолат учун $\frac{\partial J_i}{\partial t} = 0$ деб қабул қилинса, у ҳолда $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = \sum_i J_i \frac{\partial X_i}{\partial t}$ бўлиб, охириги мутассил четланиш учун келиб чиқади: $\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0$. Бундан эса кўрилатган стационар ҳолат барқарорлиги шarti учун ҳосил қилинган:

$$\partial \sigma = \sum_i J_i \partial X_i \geq 0. \quad (2.3-22)$$

Ифоданинг тенгсизлик ҳоли-очик системанинг мувозанат томон тадрижий тарққийетини, тенглик ҳоли эса, системанинг стационар ҳолатини тасвирлайди.

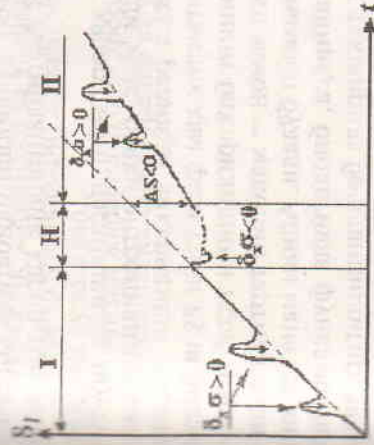
Юқорида айтиб ўтилгандек, $\sigma_x = \partial J \partial X > 0$ шartiнинг $\sigma_x = \partial J \partial X < 0$ тарзида бузилиши, стационар ҳолатдан четланган системанинг дастлабки стационар ҳолатга қайтмаслигини билдиради. Демак, стационар ҳолат *беқарор* бўлиб, системада флукутация пайдо бўлади ва у кучайиб системани янги стационар ҳолатга олиб чиқади. Бундай пайтда диссипатив функция, система умумий энтропиясининг ўсиш фонида, минимал катталик билан характерланади. (2.3-5-рasm).

Кимёвий реакциялар ҳолида барқарорлик шarti қўйидаги кўринишда ифодаланиб, бу ерда

$$\sum_i \partial v_i \partial A_i \geq 0;$$

∂v ва ∂A — реакция тезлиги ҳамда кимёвий яқинликнинг стационар ҳолатдан четланиш катталиклари билдиради.

Таъкидлаш зарурки, бу хил системалар текширилганда, албатта, диссипатив структураларнинг стационар ҳолати, стационар ҳолат характери ҳамда улараё ўтиш имкони кўдан кенйрилиши зарур. Аммо бу масалаларни текшириш учун тер-



2.3-5-рasm. Очик система энтропиясининг ўнаришини тасвирловчи схема.

I ва II — стационар ҳолатлар; $\bar{\sigma}$ — системанинг беқарорлик соҳаси. $\partial \sigma$ — энтропия ҳосил бўлишининг маҳаллий тезлиги.

кейрилиши зарур. Аммо бу масалаларни текшириш учун тер-

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 тартибланувчи системалар хатти-ҳаракатини изоҳлаш учун ночизик дифференциал тенгламалар, баъзан эса, эҳтимоллар назарияси, ҳатто Марков занжирлари аппаратиغا мурожаат қилишга тўғри келади. Демак, математик метод танлаш масаласи, ҳар бир конкрет ҳол учун алоҳида ҳал этилиши лозим, деган ҳулоса келиб чиқади.

Юқорида баён этилганларга яқун ясаб айтиш мумкинки, мувозанатдан узоқ системаларга, яъни диссипатив системаларга ҳам стационар ҳолат характери бўлиб, у системанинг барқарорлигига масъул параметр, ташқи таъсирдан ғалаёнга келиб, беқарор бўлиб қолганда, флукутациянинг кучайиши оқибатида когерент тарзла ҳаракатланиб, динамик тартибланганлик қарор тошганда юзага келади.

Динамик тартибланганлик ҳароратнинг пасайиши ва шу туфайли 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.

Ночизик 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 (флукутациялар) ҳақида «хотирага» эга.

Синов саволлари

1. Чизикли жараёнларга умумий характеристика.
2. Ночизик жараёнлар ва уларга умумий характеристика.
3. Бернар ячейкалари; жараён моҳияти ва ҳодисадан келиб чиқадиган ҳулосалар.
4. Ночизик жараёнлар барқарорлик критерийси.
5. Диссипатив структуралар ва уларга мисоллар.

III боб. МОЛЕКУЛЯР БИОФИЗИКА АСОСЛАРИ

Хужайравий тузилишнинг структура асосини макромолекулалар, биринчи навбатда оқсиллар ва нуклеинин кислоталар ташкил этиб, улар кўп сонли атомлар ва атом гуруҳларини ўз ичига олган. Уларнинг иссиқлик ҳаракати, якка боглар атрофида амалдаги молекулалар ички эркинликка имкон яратлади. Шу асосда, макромолекуланинг ўлчами, шакли ва эгилиши сингари параметрларнинг ўртача қийматлари билан характерланадиган *макромолекул статик система* сифатида тасаввур этиш мумкин.

Аммо макромолекулдаги атомлараро мавжуд кимёвий боглар, ҳамма узоқ ва яқиндан таъсирлашишлар, молекулда 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 ошиши олиб келса, макромолекула ҳолида, бу омилнинг тузилишини ўзгартиш орқали, молекулалар ички таъсирлашишлар механизми 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 молекулалар ички таъсирлашишлар билан белгиланади. Бунга ферментатив катализни мисол қилиш мумкин.

Биомacroмолекулаларнинг физикавий объект сифатидаги ўзига хослиги, бир томондан, уларда катта сондаги атомлар ҳамда катта даражадаги молекулалар ички эркинлик туфайли юзага келиши мумкин бўлган беҳисоб конформациялар имконининг мавжудлиги бўлса, иккинчи томондан, кимёвий фаолият давомида биополимернинг муайян бир конформацион ўзгаришга учраши пайини, статистик ва детерминистик алоҳидаликларнинг ажралмаслиги ҳолда биргаликда намоён бўлишидир.

Биомacroмолекулаларга хос конформацион алоҳидаликлар ва молекулалар ички динамикани белгилловчи атом гуруҳларининг таъсирлашиш табиати ҳамда электрон-конформацион ўтишлар (таъсирлашишлар) механизмларини ошкор этиш асосида тирик системаларга хос биополимерлар фаолият механизмларини тушуниб ўқиш у молекулалар биофизиканинг мазмунини ташкил этади.

Макромолекулаларда, электрон кўзгалиш энергиясининг миграциялашиши ҳамда электрон транспортини ўз ичига олган энергиянинг трансформациялашишдан иборат ўта мураккаб жараёнлар амалга ошади. Мазкур жараёнлар ва содир бўладиган конформацион ўзгаришлар муайянлик характерига эга бўлиб, биополимер динамика ташкилланганлигининг молекулалар ички таъсирлашишларини 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 қўчилиги на симметрия текислиги ва на симметрия марказига эга. 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 ҳолатини ўнг ва сўл кафтлар сингари формалар кўришинида намоён бўлиб, уларни фазода, бир бутунлик сифатида, ўнг ва чап кафтлар сингари, ўзаро бир-бирига мос келтиришнинг ҳеч қандай шўжи бўлмайди.

Молекула, масалан, углеводород молекуласининг хираллиги унда асимметрик углевод атомининг мавжудлиги билан шаръланган. Түйинган углеводород молекуласидаги алифатик углевод атомининг тўрта валент боги фазода тетраэдр шаклида бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Агар ўша тўртта валент бонглардан икkitаси бир хил атом гуруҳлари томонидан ҳосил қилинган, яъни X_2C_2YZ тарзида шакланган бўлса, CYZ атомлари симметрия текислиги ҳосил қилиб, молекула хираллик хоссага эга бўлмайди. Бордино, углевод атомига бириккан атомлар ҳар хил, масалан, XC^*YZV кўринишига эга бўлса, молекула *асимметрик* бўлиб, симметрия текислиги ва симметрия марказига эга бўла олмайдди. Демак, бундай молекула хираль ҳисобланади. Навбатдаги 3.1-1-расмда айланиннинг ўнг ва сўл конфигурациялари (антиподлари) келтирилган. Глициндан ($H_3N^+CH_2COO^-$) 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 — *рацемати* олинади. Эслатиб ўтиш зарурки, модданинг рацемат 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 *аминокислоталар* 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 ўнгга буради.

L қаторга мансуб аминокислоталарнинг шу тарзда аталаш сабаби, уларни ҳосил қилувчи органик бирикмалар таркибида сўлга бурувчи глицерин альдегиди ($HOC-CH(OH)-CH_2OH$) қолдигининг мавжудлигидандир. Чунки, принцип жиҳатидан, мазкур бирикмадан унинг умумий конфигурациясини сақлаган ҳолда, ундаги атомлар ёки атомлар гуруҳини алмаштириш йўли билан, ҳоҳланган L бирикмани ҳосил қилиш мумкин.

Хираллик — ҳужайра таркибига кирган оқсиллар, нуклеин кислоталар, углеводлар ҳамда бир қатор тўбан молекулалар 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 тескариси мавжуд муҳитга тушиб қолганда, у албатта очлиқдан 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 озиқланиб, айнан шу модданинг бошқа формаси билан озиқлана олмаслигини пайқаган. Шу тарзда L. Пастер (1848) моддаларнинг «ойнавий» антиподлик хоссасини кашф этди. У винокислотага икки хил кристалл форма хараakterли эканлигини топган эди. Пастер антиподларни олишга ҳам муваффақ бўлди.

Хираллик тирик табиатда ташкилланганликнинг барчасида қайд қилинади. Мазкур хосса ферментатив жараёнларнинг «хираллик» бошқарилишини ҳам белгилайди.

Хираллиكنинг тирик табиатда пайдо бўлиш ва қарор топиш масаласи катта қизиқишга молик. Эйтен таъкидлашга кўра, бу масалани ҳал қилиш учун, масалани бетартибликдан тартиблан-

галикнинг келиб чекиши, 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 флуктуациялар натижасидир.

Система автокаталитлик хоссага эга бўлганда, яъни ўзини ўзи ҳосил қилиш хоссасига эга бўлган тақдирда, унинг бир текис рацемик 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 парчаланadi. Шуларни инобатга олиб тузилган жараённинг авж олишини тасвирловчи кинетик тенгламалар қуйидаги 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 а 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 эҳтимолидир.

Стационар ҳолатда $\dot{x}_1 = \dot{x}_2 = 0$ 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, рацемик 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 қуйидаги ечимларни берилади.

$$\begin{aligned}x_1 &= x_1(0) \exp[(a/2 - b) \exp(a \omega t)] \\ x_2 &= x_2(0) \exp[(a/2 - b) \exp(-a \omega t)].\end{aligned}$$

Вақт ўтиши билан x_1 молекулалари устунлик олади:

$$\frac{x_1}{x_2} = \frac{x_1(0)}{x_2(0)} \exp(2a \omega t).$$

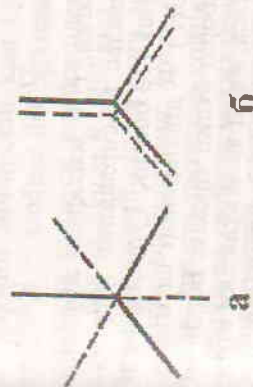
Муаммонинг батафсил таҳлили ҳозирги замон ночизик системалар назариясининг жалб қилинишини талаб этади.

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

қос 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 бурилиш 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).

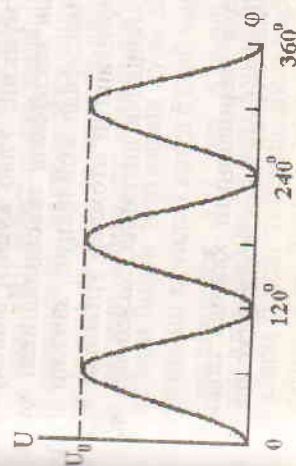


3.1-2-расм. Этан молекуласида C-H боғларининг, транс- (а) ва цис- (б) конфигурация ҳолатларида, бир-бирига нисбатан жойлашшини тасвирловчи схема. Проекциялар (соялар) C-C боғига тик ҳолат ҳосил қилади.

C-C боғ апрофида 120° га бурилиш, яъни транс-конфигурациядан цис-конфигурацияга ўтиш учун $12,2 \text{ кЖ. моль}^{-1}$ энергия талаб этилади. Ўқ симметриясига эга этан ёки бошқа модда молекулалари потенциал энергиясининг молекула бурилиш ϕ бурчига бўлган боғлиқлигини тахминий тарзда,

$$U = 1/2 U_0 (1 - \cos 3\phi) \quad (3.1-2)$$

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 CH_3 -гуруҳидаги Н-атомлари билан бошқа CH_3 -гуруҳидаги Н-атомлари ўртасида келиб чиқадиغان 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 инобатга олинса, у ҳолда, бурилиш бурчак энергияси $U(\varphi)$ ориентацияцион (диполь) эффект билан белгиланиб, шу асосда

$$U(\varphi) = 1/2 U_{\pi} (1 - \cos 3\varphi) + \sum_i U(r_i); \quad (3.1-3)$$

бу ерда $U(r_i)$ — валентли боғланмаган, r_i — масофада жойлашган, i ва j атомларининг ван-дер-ваальс таъсирлашиш энергиясидир. Курииниб турганидек, r бурчак j га боғлиқ. Гуруҳлар нейтрал (кутбсиз) бўлган тақдирда, $U(r_i)$ — дисперсион ва итарилиш энергиялари йигиндисида иборат бўлиб чиқади. Борди-ю, таъсирлашувчи гуруҳлар кутбلى бўлса, яъни молекула ёки атомлар диполь моментига эга бўлса, у ҳолда, барьер энергияси дисперсион таъсирлашиш энергиясидан ташқари, электростатик ҳамда индукцион таъсирлашишлар ҳам кучга киради.

$$U(\varphi) = 1/2 U_{\pi} (1 - \cos 3\varphi) + \sum_i U(r_i) + U_{\pi} \quad (3.1-4)$$

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-биридан узоқ масофада жойлашган, занжир эгилганда тасодифан фазовий яқинлашган атомлар ўртасида юзага келадиган таъсирлашишлар, бошқача айтганда, *ҳажмдаги таъсирлашишлар*дир.

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 жойида зичлик ўзгаришига сабаб бўлади. Демак, занжирда *зичлик корреляцияси* 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 корреляция 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 флукутацияси умумий зичликдан кам бўлиб чиқади. Айнан мана шундай курилма — *глобула* деб аталади. Глобула флукутациясининг корреляция радиуси макромолекула ўлчамидан анча кичик, яъни $\xi \ll R$ бўлиб, бунда $R \sim N^{1/2}$ дир. Глобула чигалдан муайян бир йиничоқ 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 итарилиш кучлари ошса, ҳарорат пасайганда эса улараро тортилиш кучаяди. Аммо шундай бир ҳарорат борки, унда мономерларнинг итарилиш кучлари уларнинг тортилиш 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, итарилиш кучи ошганлиги учун чигал ўлчами ошади, яъни $R > l N^{1/2}$. Бундай ҳол $R^2 = \alpha(R^2)$ орқали ифодаланади; бу ерда $(R)^2$ узоқдан таъсирлашишни инобатга олиб, ҳисоблаб топилади; α эса макромолекуланинг *бўкиш коэффициент*и бўлиб, у $T > \theta$ да $\alpha > 1$ ва $T = \theta$ да эса $\alpha = 1$ дир.

Яхши эритувчиларда занжирдаги атомларнинг эритувчи молекулалари билан тортилиш кучи занжирдаги атомларнинг ўзаро тортилиш кучидан катта бўлиб чиқади. $T > \theta$ шароитда, юқорида қайд этилганидек, $\alpha > 1$ дир. Аксинча, ёмон эритувчиларда занжирдаги атомларнинг ўзаро тортилиши, уларнинг эритувчи молекулалари билан тортилишига 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 флукутуацияланувчи глобулага айланади. Шундай қилиб, глобула — бу мономерлар ўртасидаги тортишиш кучлари билан шартланган, ўзligидан келишлаган сикүвчи майдон томонидан барқарорлаштирилган тузилмадир.

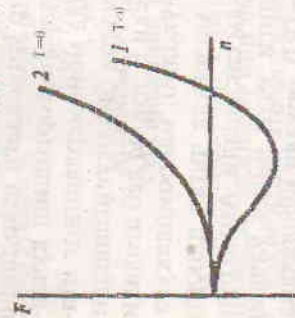
Звеноларнинг таъсирлашиш энергияси

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 учга катта бўлмаганда таъсирлашиш энергияси n даражалари бўйича қаторга ёйилса,

$$F = V k_B T (V n^2 + C n^3 + \dots), \text{ ҳосил бўлади.}$$

Бу ерда V — системанинг ҳажми; V ва C — вериал коэффициентлар номи билан юритиладиган ёйиш коэффициентлари бўлиб, V — 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. (Дивизи ва б., 1979)

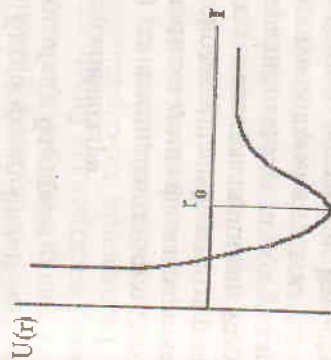
эса $V > 0$ шarti кучга киради. Глобула эркин энергиясининг n га боғлиқлиги расмда тасвирланган.

4. Макромолекулалардаги таъсирлашувчи кучлар

Полимер занжирдаги 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 бирибита тортишишига, кичик масофаларда эса уларнинг итаришишларига сабаб бўлади. Навбатдаги расмда молекуляр табиатга эга иккита заррача таъсирлашиш потенциалининг масофага боғлиқ равишда ўзгариши тасвирланган.

Кичик масофаларда электрон қобилиятининг яқинлашиши натижасида, заррачалараро итаришиш кучлари устунлик олса, яъни $dU_m(r)/dr < 0$ бўлса, катта масофаларда ўзаро тортишиш кучлари устунлик олади, яъни $dU_{\text{торт}}(r)/dr > 0$. Шулар асосида, таъсирлашишларнинг умумий потенциали $U(r)$ итаришиш ва тортишиш потенциалларининг алгебраик йиғиндисидан ташкил топади, яъни

$$U(r) = U_m(r) - U_{\text{торт}}(r). \quad (3.1-5)$$



$U(r)$ 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 иштирок этувчи атомлараро таъсирлашувчи кучлар каби ковалент, яъни кимёвий боғлар бўлиб, улар кучли таъсирлашишлар гуруҳини ташкил этади. Чунки уларни узиш учун талаб этиладиган энергия $-C-N-$ боғи учун эса у 336, кЖ·моль⁻¹ ва H қ.

Кучли таъсирлашишлар аминокислота қолдиқларининг, полисахаридларда гексозаларнинг, нуклеин кислоталарда эса фосфоридэфир боғлари орқали нуклеотидларнинг ковалент

боғланишини 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 куրрасида ҳаёт пайдо бўлмаган бўлур эди. Чунки, кучли таъсирлашлар ўта мустаҳкам ва барқарор бўлганлиги учун тургун структуралар ҳосил қилиб, хужайрани, молекулаларнинг хужайравий компартментланиши, кимёвий реакцияларнинг бошқарилиши, концентрация градиентларининг шакллантирилиши каби ҳар хил функцияларнинг амалга оширилиши учун зарур молекулалар ҳаракатчанлик, яъни структуранинг функцияга мос шаклланиши ва фаолият пайтида талаб этиладиган молекулалар динамикидан маҳрум қилиб қўйган бўлур эди.

Хужайра ва унинг органоидлари гетероген система бўлиб, уларнинг мавжудлиги ва фаолияти новалент таъсирлашлар томонидан белгиланади. Хужайравий жараёнларнинг муттаасил ижроси — оқсиллар, қўп ҳолларда ўз функциясини липидлар, нуклеин кислота ва тубан молекулалар бирикмалар билан амалга ошадиган кучсиз таъсирлашлар ҳисобига бажаради.

Ван-дер-ваальс таъсирлашлари

Бу хил таъсирлашлар (кучлар) конденцирланган суюқликдан қаттиқ агрегат ҳолатнинг шаклланиши ҳамда фазалараро чегара бўлимда амалга ошадиган таъсирлашларда муҳим роль ўйнайди. Ван-дер-ваальс кучлари газ молекулаларининг ўзаро таъсирлашши 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:

$$(P + \frac{a}{v^2})(v - b) = nRT; \quad (3.1-6)$$

бу ерда a ва b — тортишиш ва итарилишни 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 амали ошади.

Биомолекулаларни ҳам ўзига хос конденцирланган система деб қараш мумкин. Чунки уларнинг ҳолати ҳам кучсиз таъсирлашлар томонидан белгиланади. Айнан мана шу хил ноковалент боғлар — кучсиз таъсирлашлар макромолекула конформациясининг шаклланиши, барқарорлиги ва функционал ҳаракатчанлигини белгилашда асосий роль ўйнайди.

Ван-дер-ваальс таъсирлашлар 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 таъсирлашлари *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 таъсирлашлар

Ноковалент таъсирлашлар орасида кенг тарқалган таъсирлаш — *дисперсион* таъсирлашши бўлиб, уни *кутбланувчанлик* деб ҳам аташади. Бундай таъсирлашши диполь моментига эга бўлмаган молекулалар ўртасида юзага келиб, асосан, молекуланинг ташқи электрон қаватида (молекулалар орбитада) кучсиз боғланган электронлар билан шартланган.

Дисперсион таъсирлашши квант-механикавий табиатга эга бўлиб, диполь моментига эга бўлмаган молекулалар электронларининг силжиши натижасида, молекуланинг «оний» диполга айланиши билан белгиланади. Бундай таъсирлашларга азот, кислород, карбонат ангидриди, инерт газлар ва уларнинг ҳаво билан ҳосил қилган аралашмаларида юзага келадиган молекулалараро таъсирлашларини мисол қилиш мумкин. Углеводород молекулалар кристалларининг шаклланиши ҳам дисперсион таъсирлашлар натижасидир. Демак, дисперсион таъсирлашши нейтраль ёки қутбсиз гуруҳлар ўртасида юзага келади. Молекулалараро юзага келадиган дисперсион таъсирлашлар (кучлар) энергияси шундай ифодаланади:

$$U_{\text{дис}} = -\frac{3}{2} \cdot \frac{I_1 \cdot I_2}{r^6} \cdot \frac{a_1 \cdot a_2}{r^2}; \quad (3.1-7)$$

бу ерда I_1 ва I_2 — таъсирлашувчи гуруҳларнинг ионланиш потенциаллари; a_1 ва a_2 — ўша гуруҳларнинг кутбланувчанлик коэффициентлари; r — гуруҳлараро масофа. Дисперсион таъсирлашши

лар энергияси 4-40 кЖ моль⁻¹ оралигидаги катталиклар билан характерланади.

6. 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: $\epsilon_1 \cdot \epsilon_2 / \epsilon r$ дир. Агар молекула суюқликдан иборат муҳитда мавжуд бўлса, у ҳолда мазкур турга мансуб таъсирлашишни таъсирлашда Болыцман омилини инобатга олишга тўғри келади. Шу асосда, диполь-диполь таъсирлашиш энергияси

$$U_{\text{эо}} = -\frac{1}{6\pi\epsilon_0\epsilon T} \cdot \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{r^3}, \quad (3.1-8)$$

бу ерда ϵ_0 — вакуум диэлектр доимийси; ϵ — муҳит диэлектр доимийси; μ_1 ва μ_2 — таъсирлашувчи молекулаларнинг диполь моментлари; κ_B — Болыцман 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

$$U_{\text{ио}} = -\frac{1}{2\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{\mu^2}{r^3}, \quad (3.1-9)$$

бу ерда μ — диполь молекуланing ўзгармас диполь момент; α — нейтраль молекуланing қутбланувчанлиги. Диполь-диполь ва диполь-индукцион таъсирлашишлар энергияси 0,4-4 кЖ · моль⁻¹ оралигидан жой олади.

Юқорида баён этилган Ван-дер-ваальс таъсирлашишлари яқиндан, яъни яқин масофаларда амалга ошадиган *таъсирлашишлар* номи билан ҳам юритилади. Макромолекулаларда, булардан ташқари, нисбатан узокроқ 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:

$$U_{\text{ио}} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \cdot \frac{q_1 \cdot q_2}{r}, \quad (3.1-10)$$

140

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 полилелитид занжирининг С-уч аминокислота қолдиқлари манфий зарядга, ён гуруҳлар таркибидagi лизин, аргинин, гистидиннинг имидазол ҳалқаси ва N-уч қолдиқлари эса мусбат зарядга эга. Гуруҳлараро вужудга келадиган электростатик таъсирлашиш энергияси муҳит ҳамда оқсил глобуласи атрофидаги куршов характериға боғлиқ ҳолда ўзгаради. Масалан, сув муҳитида $\epsilon \approx 80$ бўлса, глобула ичида у ағити 2-5 ни ташкил этади. Умум ҳолда электростатик таъсирлашишлар энергияси 40-400 кЖ · 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.

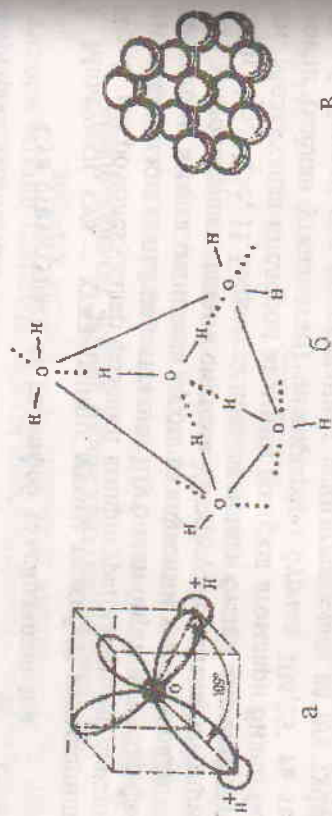
Сув молекуласи даврий система VI гуруҳ элементлари гидридлари H_2S , H_2Se , H_2Te дан, диполь эканлиги билан ажралиб туради. Молекулада кислород атомини водород атомлари билан боғловчи (хаёлан ўтказилган) чизиқлараро бурчак 104,28° га тенг бўлиб, бундай ҳол молекуланing *асимметриклиги* ва шу туфайли, унинг *диполлигини* белгилайди. Диполь момент Дебайларда (D) ўлчаниб, $1D = 3,34 \cdot 10^{-30}$ Кл · м дир. Сувнинг диполь momenti 25 °C да $\mu = 1,82$. $D = 6,08 \cdot 10^{-30}$ Кл · м; диэлектрик доимийси $\epsilon = 78,54$; сирт таранглиги эса $\sigma = 72,75$ дин · см⁻¹ (0,07275 Н · м⁻¹) ни ташкил этади. Сувнинг ўзига хос ноёб хоссаларидан бири, бу — қотганда ҳажмининг кенгайиши, суюқланганда эса ҳажмининг камайиши ҳамдир. Сув 4 °C да максимум зичликка эга бўлиб, $\rho = 1 \cdot 10^3$ кг · м⁻³; 0 °C да эса бу катталики $\rho = 0,9167 \cdot 10^3$ кг · м⁻³ га тенг; иссиқлик сийми катта бўлиб, $c = 75,3$ кЖ · м⁻¹ · К⁻¹ ни ташкил этади.

Сув молекуласидаги кислород атомининг бир жуфт электро-ни водород атомлари билан ковалент боғ ҳосил қилишда ишти-рок этади. Қолган икки жуфт электронлар тақсимланмаган бў-либ, чўзиқ орбиталардан жой олади. Тақсимланмаган электрон-лардан водород атомлари томон ўтказилган хаёлан чизиқлар *тетраэдр* шаклини ҳосил қилади. Тетраэдр марказида жойлаш-ган 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 яратди (3.1-6-расм, а). Ассоциация куйидагича 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 мунозарарада. 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 боғининг узилиши (ёки ҳосил бўлиши), иккинчисининг узилиши (ёки ҳосил бўлиши) ни осонлаштириш тарзида амалга ошади. Немеги маълумотларига кўра, 20°C 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 марказида жой олиб, тетраэдр чўққиларида қўшни молекулаларнинг кислород атомлари жойлашган. Кислород атомлари орасидаги масофа 0,276 нм. Ҳар бир элементар ячейкага тўртта кислород атоми киради. Одатдаги шароитда музнинг молекуляр кристалл панжараси ўта ровак бўлиб, катта бўшлиқларга эга. Чунки унинг координацион сони катта эмас.

Суюқ сувда сувнинг музсимон структураси сақланади. Ҳароратнинг ошиши билан мазкур структурادا катта бузилишлар содир бўлади. Муз кристаллида сув молекулалари тебраниб ва айланаб туради; камдан-кам ҳолларда силжишлар ҳам содир бўлади.

Экспозиция вақти (τ) тебраниш давридан анча кам, оний тезлик билан олинган суратда тебраниш даври $T_{\text{теб}} = 2 \cdot 10^{-13}$ 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, $\tau > \tau_{\text{диф}}$ 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-тебранима (б) ва ўртача диффузион (в) структураси.

Сувнинг 4°C да минимал солиштирма ҳажмга эга бўлишидан иборат хоссаси ўзаро рақобатлашувчи икки жараён билан изоҳланади. Биринчидан, ҳажмнинг камайиши музсимон структура-нинг бузилиш натижаси бўлиб, бундай ҳолатда суюқланиш давом этади. Мавжуд моделлардан бири ҳажм камайиши говак панжара бўшлиқларининг эркин сув молекулалари билан тўдирилиши эвазига амалга ошади деб ҳисобласа, бошқаси, ҳажм камайишини водород боғларининг эгилиши муносабати билан, қўшни молеку- лаларнинг ўзаро яқинлашиши билан боғлайди. $T > 4^{\circ}\text{C}$ да усунлик олувчи иккинчи жараён, суюқликнинг термик кенгайишидан ибо- рат жараён бўлиб, у молекулалараро ангармоник тебранишлар амплитудасининг ошиб кетиш натижасидир.

Термодинамика нуқтаи назаридан, сувда тартибланган струк- туранинг пайдо бўлиши система энтропиясининг камайиши ($\Delta S < 0$) билан кечади. Чунки тартибланиш натижасида тўла тер- модинамик потенциал, яъни эркин энергия ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), эн- ропиянинг камайиши эвазига ошади. Аммо бундай ҳол тўртта водород боғларининг ҳосил бўлиши муносабати билан сув моле- куласи эркин энергиясининг камайирилиши орқали, етарли даражада компенсацияланади ҳам. Натижада $\Delta H = T\Delta S$ бўлади.

Сув молекулалари макромолекулалар конформациясига куч- ли таъсир кўрсатади. Масалан, сув молекулалари оқсил занжи- ридаги тартибланган қутбл аминокислоталар қолдиқлари билан водород боғлари ҳосил қилишга интилади. Аммо оқсил молеку- ласида кўп сонли қутбсиз ён гуруҳлар ҳам мавжуд.

Каузман сувнинг аномал хоссалари ҳамда қутбсиз моддалар- нинг сувда ёмон эришини ҳисобга олиб, илк бор *гидрофоб таъ- сирлашиш* тушунчасини киритган. Эслатиб ўтиш лозимки, гидро- фоб таъсирлашиш деганда, суз қутбсиз молекулалар ўртасида юзага келадиган қандайдир махсус боғлар эмас, балки сувга қутбсиз мод- далар киритилганда, сув молекулалариаро юзага келадиган номах- сус таъсирлашишлар ҳақида боради.

Каузман таъкидлашига кўра, гидрофоб таъсирлашиш, бу – қутбсиз модданинг қутбл сув молекулалари билан бефойда кон- тактни йўқотиб (ёки камайтириб), қутбсиз молекулаларнинг бир- бирига яқинлашиши ҳамда уларнинг ўзаро таъсирлашишини қулайлаштиришдан иборат.

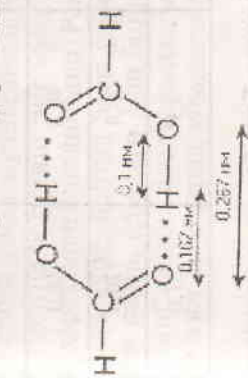
Қутбсиз углеводородларни қутбсиз эритувчидан қутбл эри- тувчига ўтказиш йўли билан қутбсиз углеводородларнинг эрув- чанлиги текширилганда, маълум бўлганки, жараён экзотермик характерга эга, яъни жараён иссиқлик ажратиш билан кечади. Бундай ҳол, углеводород сув билан аралаштирилганда, энталь-

пиянинг камайишидан дарак беради, яъни $\Delta \leq 0$. Аммо бунда эр- кин энергия анча ошади. $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ тенгламага биноан, эн- тальпиянинг ўзгаришисиз энтропиянинг камайиши ($\Delta S < 0$) эр- кин энергиянинг ошиши билан боғлиқ. Демак, эркин энергия- нинг 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 шартлан- ган, яъни қутбл соҳалар яқинида сув молекулалари кластерларга бирикиб, тартибланади ва уларнинг ҳаракатчанлиги камаяди.

5. Водород боғлари

Водород боғи, бу – муайян бир молекулага химиявий боғлан- ган водород атоми билан ўша молекуланинг ўзидаги ёки бошқа бир молекулага химиявий боғланган электроманфий атомлар, масалан, O, N, F, Cl – атомлари ўртасида юзага келадиган боғ- дир. Боғ ҳосил қилишда иштирок этувчи O, H атомлари (улар уч- та) қоллинеар (бир чизиқда) жойлашади. Боғ энергияси, унда иштирок этувчи атомлар табиғига боғлиқ ҳолда, тахминан $4-30$ Ж/моль. Кристалл структура анализи маълумотларига кўра, бундай боғ узунлиги ўша хил атомлар аро юзага келадиган Ван-дер-ва- альс таъсирлашиши радиусидан $0,02-0,05$ нм га калта. 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, қуйи- даги схемадан кўриниб тургани- дек, чумоли кислота димерида O-H...H тидроксил гуруҳидаги O билан H аро масофа $0,1$ нм бўлса, ди- мердаги 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 одадтагисидан катта бўланиш, суюқланиш

ҳамда қайнаш ҳароратиға эға бўлиши билан ажралиб туради. Масалан, ассоциацияланган сув (муз) 273 К ҳароратда суюқланади, 373 К да қайнайди; моляр буғланиш иссиқлиги 40,8 кЖ·моль⁻¹ ни ташкил этади. Ассоциацияланиш хосасиға эға бўлмаган метанда бу кўрсаткичлар қуйдаги катталиклар билан характерланади. Метаннинг суюқланиш ҳарорати 89 К, қайнаш ҳарорати 112 К, моляр буғланиш иссиқлиги 9,3 кЖ·моль⁻¹ (3.1-1-жадвал).

Водород боғлари эвазига ассоциация ҳолатиға ўтган модданинг диэлектр синдирувчанлик коэффициентини ҳам қатта бўлатишқан эғса, диэлектр ўтказувчанлик (ε) сувда, 20°С да, 80 ни эфирда бу катталик 4,3 ни ташкил этади.

Водород боғлари модданинг оптик ҳамда ЯМР спектрларида ёрқин намоён бўлади. Масалан, Н атомиға эға гуруҳ – О-Н ёки қилганда камайиб кетади. Масалан, чумоли кислота (Н-СО-ОН) мономериди 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	Т _{суюқ} , К	Т _{қайн} , К	Буғланиш моляр иссиқ, кЖ/моль	Моляр ҳажм, см ³ ·моль ⁻¹
Плавик кислота HF	181	292	30,2	20,2
Сув H ₂ O	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 х.к.

Водород боғи мураккаб табиатта эға бўлиб, боғ энергиясининг (U_{вод}) шаклланишиға электростатик, дисперсион ҳамда квант механикавий (электрон ва протоннинг делокаланиши билан белгиланадиган) таъсирлашишлар ўз улушини қўшади:

$$U_{\text{вод}} = U_{\text{эл.ст}} + U_{\text{дисп}} + U_{\text{квант}} + U_{\text{мех}} \quad (3.1-1)$$

Масалан, О-Н... О 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 чизик 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 структуранинг шаклланиши ҳамда занжирнинг стабилланишида ҳал қилувчи аҳамиятта эға.

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 характерига эғалигидир. Рентген структура анализи маълумотларига қўра, пептид боғи узунлиги, оддий σ – боғ узунлигидан анча қалта, одатдаги қўш боғларга 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.

C^α, C^β – тегилли аминокислоталарга мансуб α – углерод атомларидир.

боғлар аралашмасини ҳосил қилади. Натижада, карбонил гуруҳидаги π электрон сурилиб, кислотад атомиға ўтади ва шу муно-

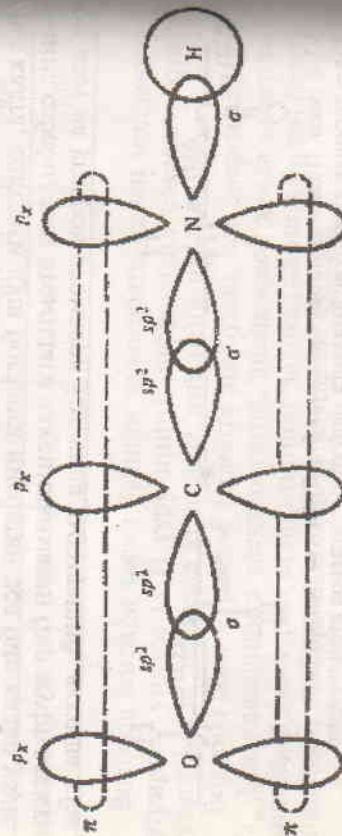
сабат билан $C=O$ даги қўш боғ, қисман, якка бога айланади; кислород эса манфий зарядли бўлиб қолади, яъни



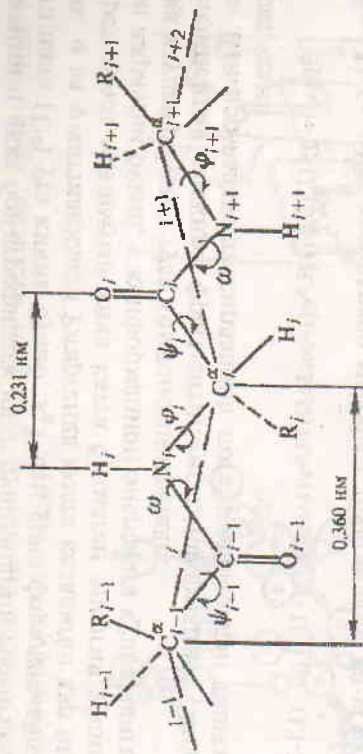
Шундай қилиб, электроннинг N, C, O атомлариаро $N \rightarrow C \rightarrow O$ йўналишида сурилиши туфайли электрон зичлигининг силжиши билан борадиган делокализацияланиш юз беради.

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 sp^2 га, C билан N ўртасидаги боғ эса гибрид боғ sp^2 га айланиб, гибрид σ боғлар шаклланади. Бунда C ва O атомларининг p_x орбиталлари σ боғ текислигига тик ҳолатда жойлашиб, усталанади ва π электронларнинг делокаллашган системасини ҳосил қилади (3.1-9-расм).

Изомерия назариясига биноан, полипептид занжирининг фазовий тузилиши қўшни атомларнинг s боғлар атрофида айлани олиш имкони билан белгиланади. Пептид боғи қўш боғ ($C=N$) хосасига эга бўлганлиги учун қўш боғ атрофида бурилиш қийинлашган. Шу туфайли ҳам бурилиш фақат пептид боғининг икки ён томонидаги якка боғлар, яъни $-C^{\alpha}-C-(\psi$ бурчак) ва $-(N-C^{\alpha}-\phi$ 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 бори 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

қолдирининг якка боғ атрофидаги ички бурилишини тормозлаш потенциалли (U^0) ўта кичик бўлиб, κ_p 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 қўшилидиган бошқа улушлар билан тўла компенсацияланади.

Полипептид занжири фрагментининг конформацион энергияси Ван-дер-ваальс таъсирлашиш потенциалларидан ташкил топади, яъни

$$U(\phi, \psi) = \sum_j U_{ij}(\phi, \psi) + \{U^0_\phi(1 - \cos 3\phi/2) + U^0_\psi(1 - \cos 3\psi/2) + U_{\text{ext}}\}; \quad (1.1-2)$$

бу ерда $U_{ij}(\phi, \psi)$ — атомлараро масофа r бўлганда, ϕ ва ψ бурчакларга боғлиқ Букенгем потенциалли.

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 қуйидагилардир.

1. Барча пептид боғларининг узунлиги ва уларнинг валент бурчаклари бир хилдир.

2. Полипептид занжири водород боғлари билан тўла тўйинган бўлиши лозим.

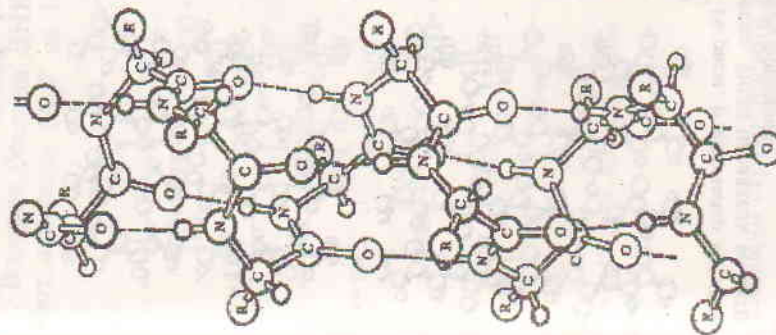
3. Полипептид занжиридаги барча звеноларнинг конформацион ҳолати ўзаро эквивалентдир.

Мазкур принциплар асосида шакллантирилган конформациялар уч хил бўлиб, улардан биринчиси α спираль.

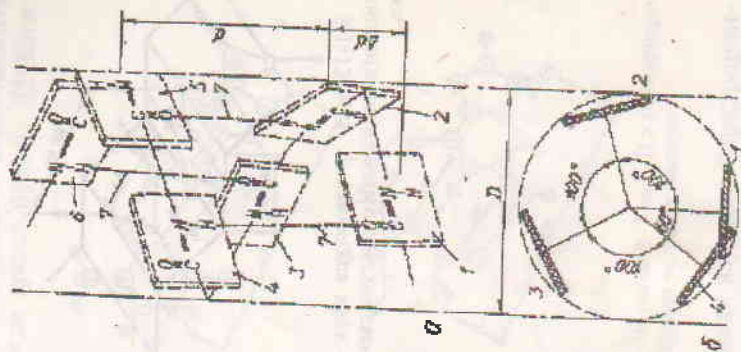
α спираль қуйидаги параметрлар билан характерланади. α -спираль занжир ўқиға 100° бурчак ҳосил қилиб жойлашган. Спиральдаги битта ўрамнинг узунлиги $l = 0,54$ нм; бир ўрамдаги аминокислота қолдиқларининг сони, 3,6 ва ҳар бир қолдиқнинг занжир ўқиға ҳосил қиладиган проекцияси 0,15 нм (3.1-12-расм.) Спиралнинг ҳар бир ўрами спираль ўқи бўлиб, 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 қоладан мустасно, чунки унда N-H гуруҳи йўқ (3-1.13-расм).



3.1-11-расм. Оқсил молекуласининг α -спиралли схемаси. Узуқли чизиқлар ички водород боғлари.

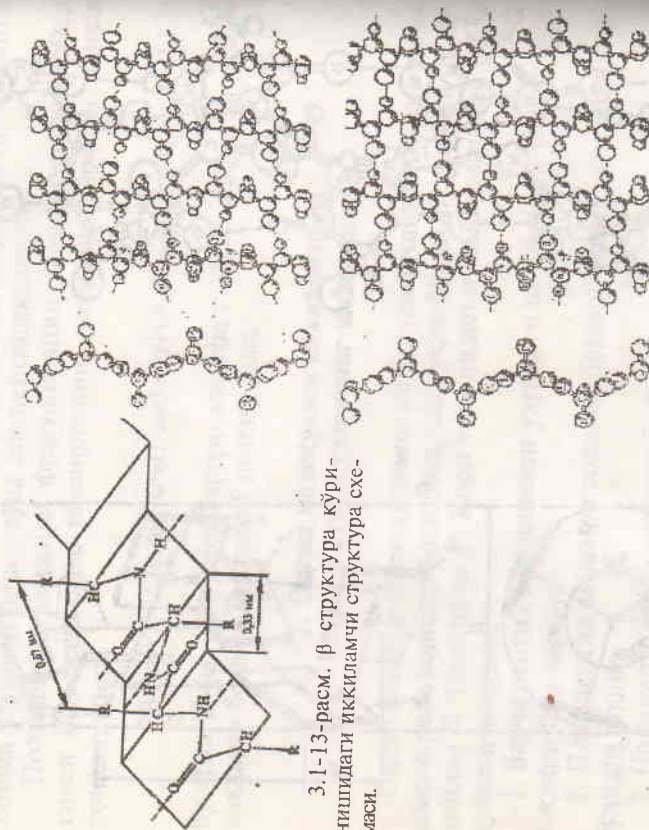


3.1-12-расм. а — α спиралнинг бўйлама схемаси; 1, 2, 3, 4, 5, 6 — пептид гуруҳлари; 7 — водород боғлари; d — спираль қалами; Δd — пептид гуруҳлариаро масофа. б — α спиралнинг кўндаланг кесими; D — спираль диаметри.

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 кўринишидаги иккиламчи структура схемаси.

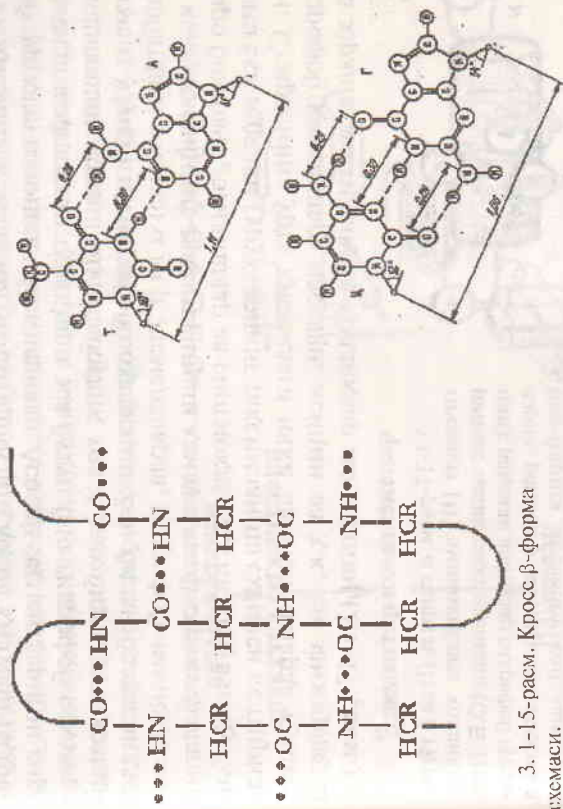
3.1-14-расм. β формалар схемаси: чапда якка, ўнгда параллель ва антипараллель формалар.

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- β -форма* номи билан юритилади (3.1-15-расм).

Водород боғлари ДНК қўшалоқ занжиридаги компонентлар 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 шакллантиради 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.

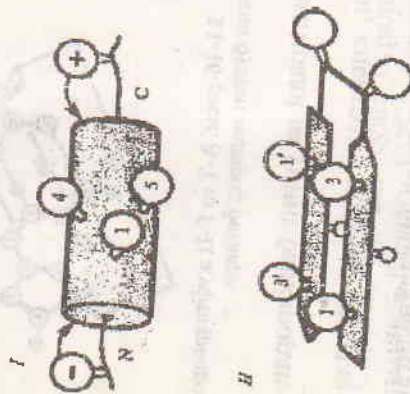
8. Учламчи структура ва оқсил молекуласининг фазовий ташкилланиши

Полипептид занжири иккиламчи структура элементлари ва тартибланмаган соҳаларининг фазовий жойлашиши — *учламчи структура* деб аталади.

Учламчи структуранинг шаклланишида қўп 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 қутбли гуруҳлар ҳамда глобуланинг 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, этилишлар ва сиртмоқлар ҳосил қилувчи қутбли 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.)



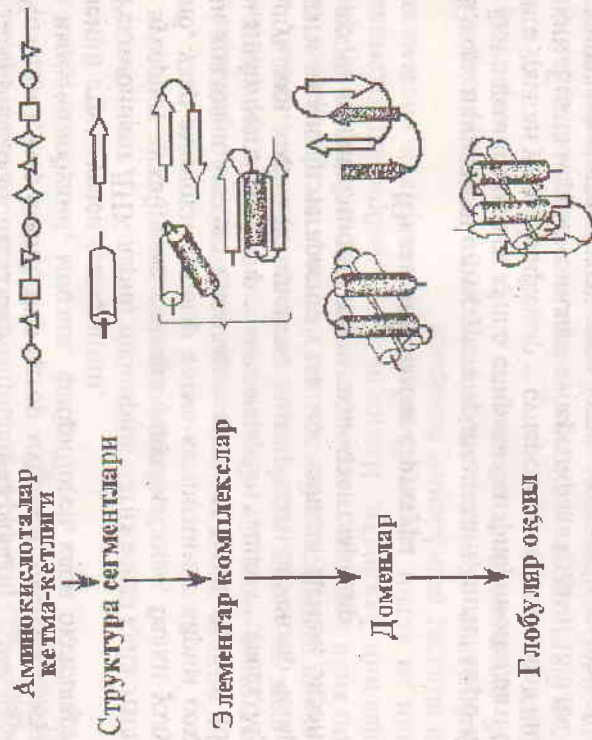
3.1-17-расм. α спираль (I) ва β тўғно-гичларда (II) аминокислота қолдиқларининг типик тақсимланиши (О.Б. Пти-ларин, рақамли доиралар гидрофоб гуруҳларни, рақамлар эса уларнинг занжирда бир-бирига нисбатан жойлашшини ифodalайди. Мусбат ва манфий белги билан белгиланган доиралар — зарядли гуруҳларни ифodalайди. Спираль учларидagi стрелкалар эса ён қутбли 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, ста-филлакокклар нуклеазаси 1 секундда, метмиоглобин эса 10 се-кундда тикланиб улгуради.

Полипептид занжирининг ўралиш (тартибланиш) жараёнини изоҳлаш мақсадида «Нуклеацион модель» номи билан юритиладиган моделдан фойдаланилади. Мазкур модельга 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 наватдаги 3.1-18-расмда тасвирланган. Афтидан, оқсилнинг структуравий иерархияси, ўзида, оқсил молекуласи шаклланиш жараёнининг кетма-кет босқичлари ҳамда блоки механизми акс эттиради. Бошқача айтганда, иерархия, бирламчи кетма-кетлик асосида шаклланадиган, иккиламчи структура сегментларининг шаклланишини олдиндан тахмин қилиш, яъни полипептид занжиринида оқсил глобуласининг шаклланишига доир босқичлар сир-асорини 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 глобулар соҳаларни ўз ичига олади. Соҳалар *доменлар* номи билан юритилади. Уларни оқсилдан фаоллигини сақлаган ҳолда ажратиб олиш мумкин. Демак, домен — оқсил молекуласининг мустақил равишда йиғиладиган ёки тарқаладиган қисми бўлиб, уни нисбатан мухтор *структура элементи*, деб ҳисоблаш мумкин.

П. Л. Привалов сканировачи микрокалориметр ёрдамида, мураккаб оқсилларда, иссиқлик денатурацияси пайтида, сакраш йўли билан структуравий ўзгаришларга учрайдиган, алоҳида *кооператив блоklar* мавжудлигини намойиш этди. Маълум бўлиши-
ментлар ёрдамида ажратиб олинadиган оқсил фрагментларига мос келади. Протеолитик фрагментлар, кооператив блоklarга хос хоссалари, масалан суюқланиш ҳарорати, ўтиш энthalпияси жиҳатидан ўхшайди; ҳатто натив оқсилга хос функционал хара-
теристикаларини ҳам сақлайди. Доменлар, ўзаро чекланган сон-
даги пептид боғлари воситасида боғланиб, протеолитик фермент-
лар таъсирида осson..... Бир-биридан ажралади.

Ҳозирги кунга келиб, бир қатор мураккаб оқсиллар, жумла-
дан иммуноглобулин, миозин, фибриноген каби оқсилларнинг
домений структураси аниқланган.

Рекомбинант ДНК ларни текшириш натижасида қайд этилган-
ки, эукариот ҳужайралар генлари узлуксиз эмас, балки узлукли
рини кодловчи дискрет қисмлар — *экзонлар* ҳамда кодлаш хосса-
сига эга бўлмаган қисмлар — *интронлар*дан ташкил топади. Муҳи-
ми шундаки, оқсил полипептид занжиридagi доменлар чегараси
гендаги экзонлар чегарасига тўла мос келади. Демак, экзонлар
бу—оқсил доменларининг геном эквивалентларидир.

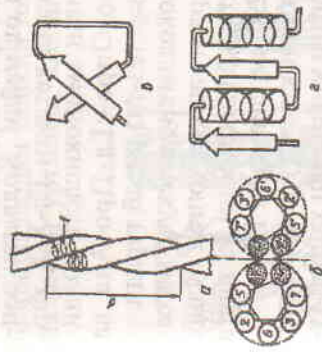
Юксак иккиламчи структура

Юксак иккиламчи структурага тропомиозин, енгил меро-мио-
зин ёки парамиозиндаги қўш α спираль ёки фибриногендаги бир-
бирига ўралган учта α спираллар — суперспиралларни мисол қилиш
мумкин. Енгил меромиозиндаги суперспираль қадами 18,6 нм. Су-
перспираллар α структуралараро юзга келадиган гидрофоб таъ-
сирлашишлар эвазига шаклланади. Суперспираль структурасида
такрорланиб келувчи структура бирлиги — гептапептид бўлиб, у
бир нечта гидрофоб қолдиқларга эга.

Тропомиозин суперспиралида α спираль шаклидаги икки ши-
линдр бир-бирига шундай ўралганки, уларнинг гидрофоб соҳа-
лари ўзаро мос тушади (3.1-19-расм). Гидрофоб соҳалар эса су-
перспираль структурасининг барқарорлиги таъминланади.

Оқсилларда учрайдиган иккиламчи структуранинг яна бир хили
бу — β тахламали варақалар комбинацияси ёки β тахламали вара-
қаларнинг α спираллар билан ҳосил қилган комбинацияларидир.

Булардан ташқари, $\beta\beta$ ва параллель $\beta\beta$ шаклидаги боғланиш-
лар, юксак иккиламчи структура ҳам учрайди.



3.1-19-расм. Юксак иккиламчи структура схемалари. а-суперспираль; d-суперспираль қадами; 1 — α спираль; 6 — 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 $\beta\beta$ 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, пайкемир-
чак, суяк ва боғич, коллаген тўқималар таркибига кириб, асо-
сан, таянч вазифасини бажаришда иштирок этса, уларнинг бош-
қа бир хили керагин — тери, соч, муғуз таркибига кириб, химоя
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 хосаси билан глобуляр
оқсиллардан фарқланади.

Агар бириктирувчи тўқима нейтраль тузларнинг сувли эрит-
масига солиб экстракцияланса (бунда туз эритмасининг ион кучи
физиологик меъёр доирасида бўлиши лозим), ундаги коллаген-
нинг 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 давоми-
да сувда иситилганда, ундаги ён занжирлар узилиб, сувда эрий-
диган желатинга айланади.

Коллагеннинг аминокислота таркиби ҳам ўзига хос. Унинг тар-
кибдаги 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-ҳоҳланган аминокислота қолдини ифодалайди). Одатда, Гл-Про-Опро-Гл-Про-Ала ва Гл-Ала-Опро тарзидаги кетма-кетликлар тез-тез учраб туради.

Эритмада коллаген молекуласи тропоколлаген молекуляр массаси, 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 °C доирасида ўзгариши мумкин. Денатурация энтропияси $3151-6300 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энтропияси эса $10,9-21,0 \text{ Ж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Коллаген сувсизлантирилганда структураси бузилади; сув қўшилганда эса структураси қайта тикланади.

Кератин. Соч ва жун таркибига кирувчи оқсил бўлиб, сувда эримаслиги ва мустақамлиги билан ажралиб туради. Бу хил ўзига хосликлар унинг таркибда полипептид занжирларини бир-бирига боғловчи, кўп сонли кўндаланг дисульфид боғларининг мавжудлиги билан изоҳланади. Одам сочи ва жун таркибида 11-12% цистин, яъни 3% атрофида олтингургорт бор.

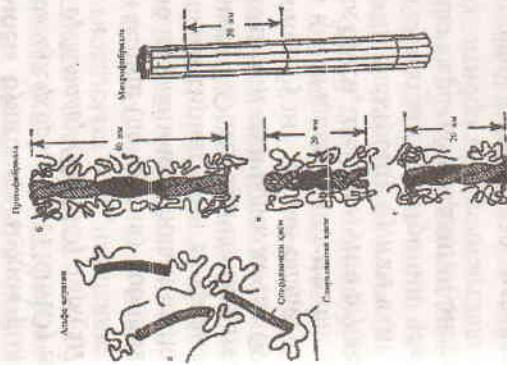
Кератин толасининг узунлиги, кўпроқ ундаги сув миқдорига боғлиқ. Тола эластик ва чўзилувчан. Астбюри маълумотларига кўра, кератиннинг чўзилмаган толасига 0,5 нм даврийликка эга α кератин характерли бўлиб, чўзилганда, у, даврийлиги 0,33 нм га тенг β кератинга айланади. Унинг тахминига кўра, α кератинда мунгазам этилган 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, олтингургортга бой ва олтингургорти кам — икки фракция ажратиб олиш мумкин. Фракциялардан биринчиси фибрилляр, иккинчиси эса глобуляр молекулалардан ташкил топган. Афтидан, глобуляр молекулалар фибрилляр ипчаларни бир-бирита боғлайди. Толанинг структура бирлиги бу кам миқдордаги олтингургортга эга оқсилдан ташкил топган, диаметри тахминан 7,5 нм, цилиндр шаклидаги *микрофибриллар*дир. Унинг мунтазам тахланган соҳалари жуфтли ўралган α спираллардан

ибораг. 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 ҳоҳ ҳисобланади. (3.1-20-расм, д).



3.1-20-расм. α кератин молекуляр тузилишини тасвирловчи типотетик схема.

а — икки асосий таркибий қисм молекулалари (улар қорайтирилган ва штрихланган; штрихлангани — олтингургорти кам оқсил); б, в, г — протофибриллалар; д — микрофибрилла.

Синов 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. Суюқ 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 ҮТИШЛАР

1. Молекуляр орбиталлар

Хар 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 кўш эркин молекуляр орбиталар* (ҚЭМО) дир. (3.2-1-расм)

ТЮМО — молекуланинг электрон бериш (донорлик) қобилитини белгилаб, унинг энергияси молекуланинг ионланиш потенциалли, яъни молекулани ионга айлантириш учун сарфланган энергия миқдorigа тенг. Демак, ТЮМО қанчалик катта бўлса, молекуланинг ионланиш потенциалли шунчалик кичик бўлади ва молекула шунчалик яхши донор бўлиб ишлай олади.

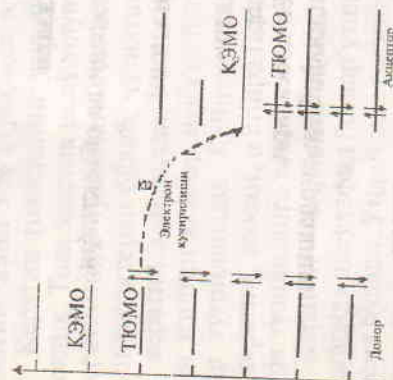
ҚЭМО — молекуланинг электрон қабул қилиш (акцепторлик) хоссасини белгилаб, у қанчалик кичик бўлса, электрон унга шунча осонлик билан бирикади. Акцепторлик электронга бўлган қўшқин билан характерланиб, миқдори жиҳатдан электронни чексизликдан ҚЭМО га киритиш пайтида ажралиб чиқадиган энергия миқдори билан ўлчанади.

Молекулалараро юз берадиган кимёвий реакциялар, масала

оксидланиш-қайтарилиш реакциялари фақат донор ТЮМО, акцепторнинг ҚЭМО дан катга 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.

Электрромагнит 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 фарз қилиш қулай. Электрон энергияси ҳақида сўз борганда эса, уни ядро агрофида маълум бир муқим орбитал бўйлаб ҳаракатланувчи *заррача*, деб фарз қилиш ақлга мувофиқ. Аммо атомлар бири-киби, молекула ҳосил қилганда, яъни электронларнинг молекула тар-шаклланишидаги роли ҳақида гап кетганда, уларни молекула тар-кибига кирган қўшни атомлар агрофидаги 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 орбиталари ҳақидаги концепциянинг тараққий эттирилишидан бошқа нарсас эмас.

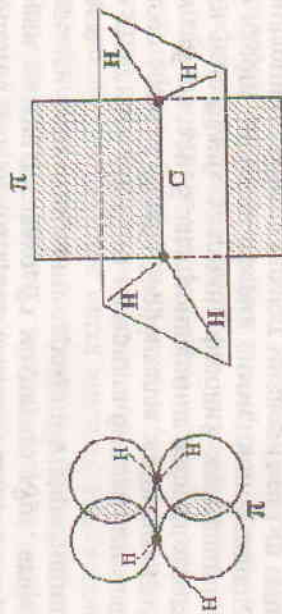
Атом тузилиши ҳақидаги назарияга биноан, атомда s, p, d, \dots орбиталлар мавжуд бўлиб, S орбиталда жойлашган электрон S *электрон* деб аталади. S электронларнинг орбитал ҳаракат миқдори нолга тенг бўлиб, уларнинг фазовий жойлашиш эҳтимоли, дахлдор ядрога нисбатан сферик симметрияни ташкил этади; P электронларнинг орбитал ҳаракат миқдори эса 1 га тенг. Қоидага кўра, молекула камида икки атоми \bar{u} з ичига олади ва баъзи электронлар ана шу атомлар оралиғида ҳаракат қилиши мумкин. Шундайлигига қарамай, бунда ҳам атомлардаги ҳар хил орбиталлар ҳамда уларнинг чизикли комбинацияларидан фойдаланиб, электронларнинг фазовий жойлашишини тасвирлаш мумкин.

Молекуладаги электронларнинг баъзилари муайян бир атом агрофида ҳаракатланса, бошқалари делокалланган (жойсиз қолган), яъни ядролараро «силаб ташланган» ҳолатда ҳаракатланади. Кейинги ҳолда, делокалланган электронлардан иборат молекуляр орбиталларни тасвирлаш учун ҳар хил атом орбиталларнинг 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. Делокаллашган 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 иштираётмайдиган 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 иштираётмайди.

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 ўриналади (3.2-2-расм).



3.2-2-расм. Молекуляр σ ва π боғларнинг фазовий жойлашиши.

2. Ютилиш полосаси ва коэффициент

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 илгариланма ҳаракат энергияси эвазига кенгайиши яна ҳам кичик бўлиб, кўп ҳолларда у тахминан 0,001 эВ ни ташкил этади. Булардан ташқари, молекуладаги электронларнинг тақсимланишига, атрофдаги молекулалар, масалан эритувчи молекулалар ҳам таъсир кўрсатиб, улар айтиб ўтилган энергетик даражачаларнинг ҳолатини ўзгартириб юбориши ҳам мумкин.

Бирон бир электроннинг ўтиш доирасида тебраниш даражачалар ва бошқа хилдаги силжишлар, айниқса айланма ҳамда йл-

рилама ҳаракатлар туфайли келиб чиқадиган силжишлар молекуланинг ютилиш-ютиш полосасини (йўлагини) белгилайди.

Ютилиш йўлаги, бу — электроннинг асосий ҳолатдан кўзгалган 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 йўлакларини олади. Кўпчилик пигмент молекулалари ютиш йўлакларининг силлиқланиб кетиши, электроннинг асосий ҳолатдан кўзгалган ҳолатга ўтишида, ҳар хил энергияга эга кўпсонли квантларнинг ютилиши билан изоҳланади.

Маълум типга мансуб молекулалар томонидан муайян бир тўлқин узунлигига эга ёруғлиkning ютилиши — *ютилиш ёки экстинкция коэффициенти* деб аталиб, ϵ орқали миқдорий баҳорланади. Мисол учун интенсивлиги I_0 га тенг параллель монохроматик нур тугамини 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, қуйидаги ифода ҳосил қилинган;

$$-dI = kI_0 c dx; \quad (3.2-1)$$

бу ерда k — пропорционаллик коэффициенти; манфий ишорат — ютилиш эвазига нур интенсивлигининг камайишини ифодалайди. Тенгламанинг икки томонини I га бўлиб, уни берилган концентрацияга эга эритма қалинлиги бўйича интеграллаб, ҳосил қиламиз:

$$-\ln \frac{I}{I_0} = kcl; \quad (3.2-2)$$

бу ерда I — нурнинг l га тенг масофани (эритма қалинлигини) ўтганидан кейинги интенсивлиги. Тенгламадаги натурал логарифмни ўнли логарифмга ($\ln X = 2,3 \lg X$), $k/2,3$ ни ϵ га алмаشتирсак, ҳосил бўлади:

$$D = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl; \quad (3.2-3)$$

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 (с) одагта, моль. см⁻³ ёки л. моль⁻¹ да ифодаланади ва шунга биноан, ютиш коэффициентини ҳам см²/моль ёки л/(моль.см)ларда ифодаланади. Агарда ϵ -л. (моль.см)⁻¹ орқали ифодаланса, у—ютилишининг моляр коэффициентини ёки экстинкциянинг моляр коэффициентини номи билан юритилади.

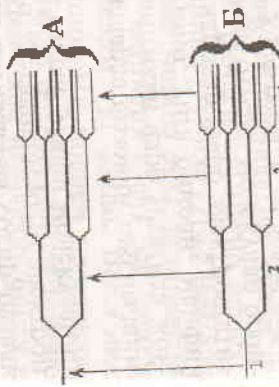
Молекуляр орбиталлар ҳақида сўз юритганимизда, айтиб ўтилгандек, модда томонидан ютилган нур π электронларни кўзга-тиб, уларнинг π^* орбиталларга ўтишига сабаб бўлади. Молекулада кўш боғлар ҳосил қилувчи электронлар, айнан ўша хил π — электронлардир. Молекула таркибидаги навбатлашиб келадиган ($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$) 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 ошар. 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 орбиталар ҳар ҳил 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 айтарили 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 ($\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}$) УБ нурунинг 185 нм соҳасини ютиб, унинг максимал ютиш коэффициенти 10^4 л/(моль. см) ни ташкил этади. Иккита такрорланувчи кўш боғга эга сис-

теманинг 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 кўш боғлар сонининг π ва π^* орбиталлар энергия сатҳларига таъсири.

Вертикал стрелкалар квант ютилиши эвазига содир бўлаган электронли ўтишларни ифодалайди. Кўриниб турибдики, кўш боғлар сонининг ошиши билан кўзгалиш учун талаб этиладиган энергия миқдори камай боради. А — π орбиталлар энергиялари. Б — π^* орбиталлар энергия сатҳлари.

Таъсир спектри

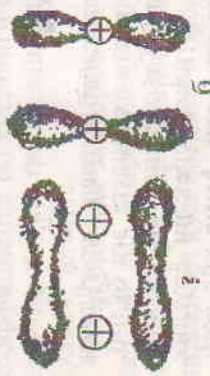
Фотобиологияда специфик реакцияга сабаб бўлувчи нур тўлқин узунлигининг нисбий эффективлиги катта аҳамиятга эга бўлиб, таъсир спектри номи билан юритилади. Таъсир спектри ютилиш спектрига комплементардир. Чунки, ютилиш спектри ёруғлик спектрининг ютилиш эҳтимолини акс эттиради. Аммо кўп сон-даги, ҳар хил типга мансуб пигментларни ўз ичига олган биологик системаларда муайян бир реакциянинг таъсир спектри унинг ютиш спектрдан фарқланиши ҳам мумкин. Шундай бўлишига қарамай, *фақатгина ютилган нур фотохимиявий реакцияга олиб келади*, деб таъкидловчи Гроттс-Драйер 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 сон-даги фотонлар билан нурлантирилиб, ундан вақт бирлигида, юза майдони бирлигида келиб чиқадиган эффект ёки жавоб реакциянинг натижалар тўлқин узунликлари-нинг функцияси тарзида координата системасига туширилиб, улардан, эффективли бўлиб чиққани фарқлантирилади. Сўнгра, кузатишган эффектга дахлдор, деб фараз этилган пигментнинг таъсир спектри ўша пигментнинг ютиш спектри билан таққосланади ва шу орқали, маъкур 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 қўзғалиши, яъни электроннинг юксак энергетик π^* орбиталга сакраб ўтиши молекуланинг қўзғалган 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 жойлашши эҳтимоли қатъи, 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 мультисплетлиги

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 катталики 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, $-1/2$ га тенг, деб қабул қилинган. Демак, атом ёки молекула электронларининг тўла спини, вектор катталики бўлгани учун, якка электрон $\pm 1/2$ ёки $-1/2$ спинга эга бўлади. Тўла спин катталиги S ҳарфи билан белгиланиб, у спектроскопияда ишлатиладиган энг муҳим катталиклардан ҳисобланади.

Электрон ҳолатининг спин мультисплетлиги 2. $S+1$ 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 мультисплетлиги юқоридаги формулага биноан 1 га ($2.0+1$) тенг бўлиб чиқади. Молекуланинг бундай ҳолати синглет ҳолат номи билан юритилади. Бордию, $S=1$ бўлса, спин мультисплетлиги 3 га ($2.1+1=3$) тенг бўлиб, триплет ҳолат деб аталади.

Синглет ва триплет ҳолатлар биологик системаларда учрайдиган энг муҳим спин мультисплетликларидандир. Спин мультисплетлиги, одатда, ютувчи молдаларга нисбатан S (синглет) ва T (триплет) символлари билан ифодаланаяди.

Электронлар орбиталлар деб аталадиган фазонинг муайян бир ижозат берилган соҳаларидан ўрин олади. В. Паули принципига кўра, берилган атомнинг муайян бир орбиталида, бир вақнинг ўзига, 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 орбиталда жуфтлар ҳосил қилиб жойлашади. Агар электронлардан бири қўзғалса ва бўш орбиталга ўтса, у ҳолда, молекуланинг спин ҳолати учун иккита имконият пайдо бўлади.

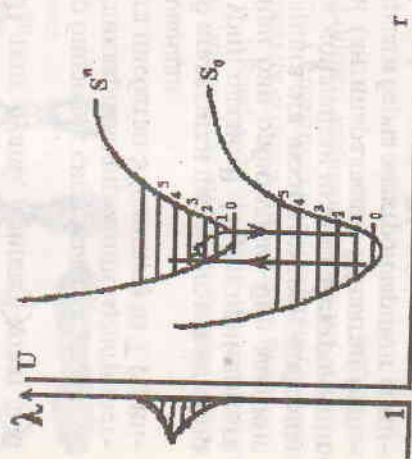
1. Қўзғалиш муносабати билан асосий ва қўзғалган орбитал-

ларда жойлашган икки электроннинг спинлари, асосий ҳолатда гидек, қарама-қарши ($\uparrow\downarrow$) йўналганликларини сақлаб қолади. Демак, синглет кўзалган 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 қоида). Демак, кўзалган триплет ҳолат, кўзалган синглет ҳолатга қараганда, кам энергия билан характерланади.

4. Тебранма сатҳлар ва Франк-Кондон принципи

Икки атомли молекула электронларининг асосий ва кўзалган ҳолатлари учун типик бўлган тебранма даражалар схематик тарзда 3.2-5-расмда келтирилган. Абцисса ўқига ўзаро яқинлашиб ёки узоқлашиб 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 кўзалган (S_1) 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 ифода қилади.

ўлчаб топилади. Ордината ўқига шартли белгиларда ифодаланган молекула энергиясининг умумий қиймати (U) туширилган.

Схемадан кўриниб турибдики, кўзалган ҳолат энергияси асосий ҳолат энергиясидан катта бўлиб, уларнинг ҳар бири ўз ичидан, кўпсонли тебраниш энергияси сатҳчаларига парчаланadi.

Модомики, ядролараро итарилиш кучи умумлашган электронлар, электростатик тортилиш кучлари туфайли ўзаро тенглашар экан, бундай ҳолда ядролар орасидаги масофа тор доирадаги катталиклар билан характерланади; чунончи, ядролараро ма-

юфанинг камайиши билан, уларнинг ўзаро итарилиш 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 ошиши кетишига йўл қўймайди. Ядролараро масофанинг катталаниши эса, маълумки, кимёвий боғнинг чўзилишига олиб келади. Шундай қилиб, расмда тасвирланган эгри чизиқ, ядролараро масофанинг ошиши билан яна талага кўтарилади (стрелканинг ўнг томони). Айнан ўша икки қарама-қарши тенденциянинг ўзаро таъсирлашиши шунга олиб келадики, 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 кўзалган ҳолатга мос келади ва айнан ўша ўралар ядролар тебранилишини тасвирлайди.

Схемадаги горизонтал чизиқлар, ядролараро масофа доирасига мос тебранилишнинг берилган сатҳига тўғри келиб, ядроларнинг ана шу горизонтал чизиқлар билан белгиланадиган доирасидаги на тебраниб туришини билдиради. Кўриниб турибдики, асосий ва кўзалган ҳолатлар энергия катталиклари билан ўзаро фарқладиган, кўпсонли тебраниш сатҳчаларни ўз ичига олади.

Берилган электроний ҳолатнинг энг юксак тебраниш сатҳида жойлашган ядролар четланишга мойил бўлиб, уларга тебраниш энергиясининг каттароқ миқдори мос келади.

Кўзалган ҳолатда, электрон, бўшатирувчи 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 ўтказиши. Молекуланинг квант ютилиши, 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 тебраниш

ниш сатҳининг энг тубан ва охириг нуктасидан бошланади.

Ёруғлик ютилиши муносабати билан келиб чиқадиған, электроний ўтишидан иборат, қўзғалған ҳолат тебраниш сатҳларини Франк-Кондон принципи асосида, олдиндан айтиб бериш мумкин.

Мазкур принципга кўра, квант ютилиш эҳтимоли катта бўладиған ўтиш жараёнида, ядролар ўз ҳолати ёки тезликларини ўзгартирмайди. Шунинг учун схемадаги вертикал стрелка, ядролараро масофанинг ўзгармас ҳолатига мос келувчи, тубан энергияли сатҳнинг энг четигади нуктадан бошланған. Стрелканинг учи эса қўзғалған ҳолат тебраниш сатҳларидан бирига йўналған.

Франк-Кондон принципининг яна бир шарти шундан иборатки, квант ютилиши, ядролар тебраниш тезлик векторларининг ўзгармаслиги шартида энг катта эҳтимолликка 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 охириг нуктасида турган пайтда унча катта масофани босиб ўтгурмайди.

Молекуланинг асосий ёки қўзғалған ҳолатга бўлишидан қатъи назар, тебраниш сатҳчалари бир-биридан 0,1 эВ ва фарқланади. Ўзаро 0,1 эВ ва 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 этадиган, эҳтимоллиги катта ўтишларга сабаб бўлади. Асосий ҳолатнинг бошқа тебраниш сатҳчаларидан қўзғалған ҳолатнинг бошқа тебраниш сатҳчаларига ўтиш ҳоли кам учрайди ва бундай ҳол берилган молекулага хос ютилиш спектрининг пайдо бўлишига олиб келади.

5. Қўзғалған ҳолатлар активсизланиши

Ёруғлик нурининг ютилиши ва қўзғалған молекуланинг навбатдаги активсизланиши (дезактивацияси) — бирламчи фотофи-

зикавий жараёнлар мазмунини ташкил этади. Мазкур жараёнларни 3.2-6-расмда келтирилған схема тарзида тасаввур этиш мумкин. Қўзғалиш ва унинг дезактивациясидан иборат жараёнларни бир-биридан ажратувчи муҳим омил, бу — вақт бўлиб, вақт деганда, у ёки бу жараённинг юзага келиши учун зарур бўлған 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.

Қўзғалған ҳолатнинг активсизланиши учун зарур вақт *яшаш даври* тарзида ифодаланади. Яшаш даври — *бу шундай бир муддатки, унинг давомида қўзғалған молекуланинг нисбий улуши 63% га камаяди*. Мазкур катталиқ бир қарашда шартли бўлиб кўринади. Аслида бу ундай эмас. Чунки, қолған 37% дастлабки қўзғалған молекулалар умум сонининг $1/e$ улушини ташкил этади. Шунинг учун ҳам яшаш даврини, олинған катталиқнинг вақт эътибори билан, биринчи тартиб кинетика қондасига биноан, экспоненциал камайиб боришини акс эттирувчи катталиқ тарзида тасвирлаш қулай.

Дезактивация жараёнини кинетик тасвирлашда, баъзан, *яриш емирилиш даври*, яъни берилған ҳолатдаги молекулалар сонининг 50% га камайиши учун кетған вақт тушунчаси ҳам ишлагилади. Экстоненциал емирилишда ярим емирилиш даври яшаш даврининг $\ln 2$ ёки 0,693 га кўпайтмасидан иборат катталиқ бўлиб чиқади.

Флуоресценция, фосфоресценция ва нурланишсиз амалга ошадиган ўтишлар

Қўзланған ҳолатнинг ошиқча эркин энергияси ўзаро рақобатлашувчи бир қатор жараёнлар орқали диссипацияланади (сочилиб кетади). Шу хил жараёнларнинг бири, бу — ёруғлик нурининг эмиссиясидан иборат *флуоресценция*дир. Флуоресценция — молекуланинг қўзғалған синглет ҳолатдан асосий синглет ҳолатга ўтиши давомида ажраладиган электромагнит тўлқинидан иборат нурланишдир. Кўпчилик органик молекулалар флуоресценциясининг яшаш даври 10^{-9} - 10^{-6} с доирасида ётади.

$$S(^1\sigma^2) \xrightarrow{k_1} S(^1\sigma^2)_{\text{фл}} \quad (3.2-4)$$

Қўзғалған ҳолат дезактивацияси, асосан, нурланишсиз амал-

га ошади. Расмидаги (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, исенқликка айланади.

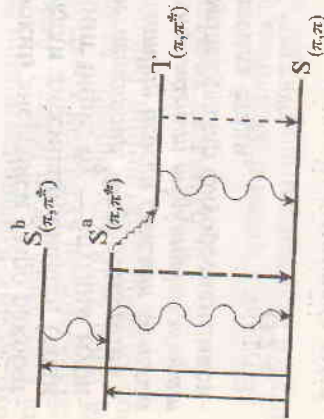
Молекула доирасида, юксак энергияли қўзғалган ҳолатдан, тубан энергияли қўзғалган ҳолатга нурланишсиз ўтиш жуда тез амалга ошади. Масалан, хлорофиллнинг $S^0_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолатдан $S^a_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолатига нурланишсиз ўтиши, атига 10^{-12} с да амалга ошиб бўлади. Шунинг учун ҳам флуоресценцияга 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 $10^{-3}-10^{-6}$ с атрофида бўлиб, фосфоресценция яшаш даврининг бу даражада узоққа чўзилиши шу билан шартланганки, ўтиш давомида электрон спинининг параллель ҳолатдан антипараллель ҳолатга ўтиши тақиқланган.



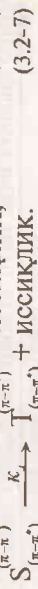
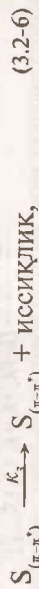
3.2-6-расм. Энергия сатҳлари диаграммаси. S – синглет сатҳлар; T – триплет сатҳ. Юқорига йўналган тугаш стрелкалар квант ютилишнинг, узлуқли стрелкалар нурланишнинг, тўлқинсимон стрелкалар эса нурланишсиз ўтишларини ифода-лайди (хлорофилл моделида).

Бундан ташқари $T^1_{(\pi,\pi^*)} \rightarrow S_{(\pi,\pi^*)}$ ўтиш ва электрон спинининг ўзгаришидан иборат икки жараённинг бир вақтда амалга ошиши (устланиши) кам эҳтимолликка эга ҳодисадир. Ҳақиқатан ҳам, ёруғлик ютилиши эвазига, $S_{(\pi,\pi^*)}$ дан $T^1_{(\pi,\pi^*)}$ ҳолатга ўтиш ҳамда қўзғалган триплет ҳолатдан асосий ҳолатга дезактивацияланишнинг кам эҳтимоллиги бир хил физикавий асосга эга.

Қўзғалган ҳолатларнинг активсизланиш йўллари

Қўзғалган молекулаларнинг асосий ҳолатга флуоресценция, фосфоресценция ва нурланишсиз ўтишларидан ташқари, қўзғалиш энергиясининг бошқа молекулаларга берилиши ва шу орқали уларни қўзғатиб, асосий ҳолатга ўтишининг бошқа йўллари ҳам мавжуд.

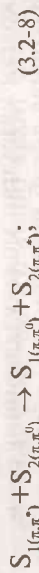
Нурланишсиз амалга ошадиган дезактивацияга, қўзғалган молекулаларнинг бошқа молекулалар билан тўқнашиши натижасида содир бўладиган қўзғалиш энергиясининг иссиқликка айланиши мисол бўлади, яъни



Мазкур жараёнлар ҳам, баён этиб ўтилган жараёнлар сингари, биринчи тартиб кинетика қондасига бўйсунadi.

Тубан энергияли триплет ҳолат синглет ҳолатга қараганда 10^4-10^8 марта узоқ яшайди. Бундай ҳол, ўз навбатида, молекулалараро амалга ошадиган реакциялар учун етарли вақт заҳирасини вужудга келтиради. Шу боисдан, $T_{(\pi,\pi^*)}$ катта фотобиологик аҳамиятга эга.

Электроннинг қўзғалган молекуладан қўзғалмаган молекулага ўтказилиши қўзғалган молекуланинг дезактивациясига, қўзғалмаган молекуланинг эса қўзғалишига сабаб бўлади.



Бу ерда $S_{2(\pi,\pi^*)}$ асосий ҳолатдаги молекула. Электроний қўзғалишнинг бу хил узатилиши, фотосинтезда иштирок этувчи пигментлараро энергиянинг миграциялашида асосий роль ўйнайди.

Фотокимёвий реакцияларда қўзғалган молекуланинг бевосита иштирок этиши – дезактивациянинг навбатдаги йўли бўлиб, у электрон ошиқча энергиясидан фойдаланишнинг биологик муҳим йўли ҳисобланади. Масалан, қўзғалган электрон муайян бир акцепторга берилиши мумкин, яъни



e^- — қўзғалган электронни ифодалайди. $S_{(e, \pi)}$ дан ажралган электроннинг ўрни бошқа бир электрон донори берадиган электрон билан тўдирилади. $S_{(e, \pi^*)}$ ўша электронни бирлаштириб, $S_{(e, \pi^*)}$ 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 инобатта олиш зарур. Агар энергия диссипациясининг ўша йўлларида хар бири биринчи тартиб кинетикага бўйсунадди, деб ҳисобласак, у ҳолда биз синглет қўзғалган ҳолат дезактивациясининг тезлигини ифодалаш учун имкон берадиган қуйидаги тенгламага эга бўламиз:

$$- \frac{dS_{(e, \pi^*)}}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5) S_{(e, \pi^*)}; \quad (3.2-10)$$

ёки

Мазкур тенгламани интеграллаб, қўзғалган синглет ҳолатидаги молекулалар сонининг вақтга бўлган алоқасини акс эттирувчи ифодага эга бўламиз:

$$S_{(e, \pi^*)} = S_{(e, \pi^*)_0} e^{-(k_1 + k_2 + k_3 + k_4 + k_5)t} \quad (3.2-11)$$

ёки

бу ерда $S_{(e, \pi^*)_0}$ — нурлантириш тўхтатилган ($t=0$) пайтдаги, синглет қўзғалган молекулалар сони; $S_{(e, \pi^*)_t}$ — t — вақт ўтгандан кейин қолган қўзғалган молекулаларнинг сони.

Юқорида айтиб ўтилганидек, қўзғалган ҳолат яшаш даври *дегда, қўзғалган ҳолатдаги молекулалар сонининг дастлабкисидан, 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 хар 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;

$$\Phi = \frac{(i\text{-та реакциялар орқали активизланган молекулалар сони})}{(j\text{-та реакциялар квантлар сони})}$$

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 хarakterловчи тезлик константаси сифатида, қўзғалган молекулаларнинг ўша йўл билан активизланадиган улушини билдириш орқали, қўзғалган ҳолат йўқолиш йўлининг квант чиқишини акс эттиради. Мазкур тенгламага биноан, берилган дезактивация йўлининг яшаш даври τ қанчалик қисқа бўлса, ўша йўл орқали активизланадиган молекулаларнинг улуши ҳам шунча катта бўлади; демек кўрилатган жараённинг квант чиқиши шунчалик катта бўлади.

Тенгламадан фойдаланишга мисол қилиб, хлорофилл флуоресценциясининг квант чиқишини кўриб чиқамиз. Эфирли муҳитдаги хлорофиллнинг энг тубан қўзғалган синглет ҳолатига хarakterли флуоресценциянинг яшаш даври $\tau_{fk} = 1,5 \cdot 10^{-8}$ 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, флуоресценциянинг кутилган квант чиқиши $\Phi = 0,5 \cdot 10^{-4}$, яъни $1/3$ га тенг бўлиб чиқади.

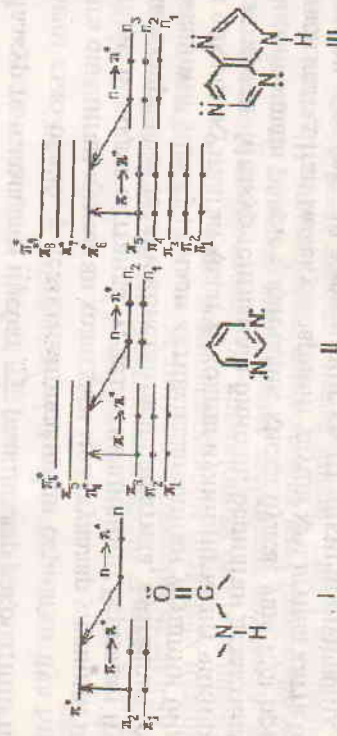
6. Биополимерларнинг электрон спектрлари

Хромофор гуруҳлар.

Биополимерлар таркибида шундай қисмлар — хромофорлар мавжудки, улар ўзига хос структуравий ҳамда спектрал хосларга эга. Пептид гуруҳи-полипептид занжиридаги асосий (характерловчи) хромофорлардан бўлиб, унинг 190 нм даги ютиш йўлига $\pi \rightarrow \pi^*$ 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 қўнади. Кейинги тип ($n \rightarrow \pi^*$) ўтиш, шу билан шартланганки, кислоталарнинг р орбиталида (n даражада), унинг уелерод билан боғ ҳосил қилинишида иштирок этмайдиган, тақсимланмаган электронлар мавжуд бўлиб, улар 225 нм соҳада ютиб, $n \rightarrow \pi^*$ ўтишга сабаб бўлади, яъни бунда кислоталарнинг тақсимланмаган электрон жуфти бўшатирувчи орбиталга ўтиб қолади (3.2-7-расм).



3.2-7-расм. Пептид боғи (I), пиримидин (II) ва пурин (III) асосларидаги электрон сатҳлари ҳамда $\pi \rightarrow \pi^*$ ва $n \rightarrow \pi^*$ тип ўтишлар схемаси. Тақсимланмаган электронлар тегишли атом символли устига қўйилган нуқталар тарзида ифода-ланган.

Таъкидлаш зарурки, $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш айтарлидай кучли эмас. Чунки π^* орбитал текислиги, n электронлар жойлашган p_y орбитал текислигига нисбатан перпендикуляр жойлашганлиги учун, ас-лида, 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. Суви эритмада триптофан максимуми 330-350 нм, оқсилларда эса у тахминан 330-350 нм тўлқин узунликларида эга бўлиб, ёрқин флуоресцент нур тарқатади. Флуоресценциясининг квант чиқиши суви 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 ошади-ган, активсизланишига тўқнилик қилувчи тубан ҳароратлар ша-роитида, 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.

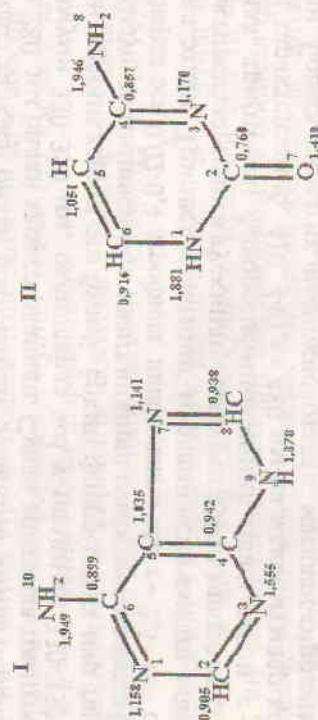
Нуклеин кислоталардаги асосий хромофорлар: нуклеотидлар-даги пурин (аденин ва гуанин) ҳамда пиримидин (ДНК да цито-зин, тимин, РНК да эса цитозин ва урацил) асосларидир.

Нуклеин кислоталарнинг умумий ютиш спектрига $\pi \rightarrow \pi^*$ (асо-сий йўлак 260 нм да) ўтиш билан бир қаторда, азот ва кислотад атомлардаги жуфтлашмаган электронлар иштирокида амалга ошадиган $n \rightarrow \pi^*$ ўтиш (280-320 нм соҳадаги «елка») ҳам ўз ҳис-сасини қўшади.

Қайд этилганки, адениннинг электрон акцепторлик хоссаси, асосан, C_6 билан электрон донорлик хоссаси эса, C_8 углерод атом-лари билан шартланган. Пиримидин асосларидаги электрон-дон-орлик хосса, π электронларнинг катта зичлигига эга 5-ҳолатда-ги углерод атоми билан шартланган (3.2-8-расм).

ДНК молекуласидаги азот асос жуфтлири ўзаро таъсирлаш-ганда, уларнинг π электрон орбиталлари устланади. Натижада, алоҳида азот асосигина эмас, π^* электронлар системасининг зан-жир бўйлаб делокалланиши ҳам юз беради. Шунинг учун бутун бир ДНК молекуласининг ютиш максимуми алоҳида азот асос-ларининг ўртача йиғиндисидан иборат максимал ютиш спектри-

га мос келади. Аммо, ДНК нинг 260 нм даги биринчи ютиш йўлаги азот асосларининг ўртача ютиш эгри 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* типидagi 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 – аденин, II – гуанозин.

Электростатистика қонунларига биноан, параллель жойлашган ўткинчи диполларга эга занжир энергияси, уларнинг ҳар қандай бошқача ориентацияланиш ҳолатлар энергиясига қараганда катта бўлади. Бу эса, параллель, аммо қарама-қарши (боши думига) ёки қолинеар (боши бошига) йўналган диполларга эга занжир, бир хил йўналган параллель диполларга эга занжирга қараганда кам энергияга эга бўлади деганни билдиради.

Ютиш йўлагининг парчаланishi, ҳар бири ўткинчи диполь моментларининг мумкин бўлган иккита қарама-қарши ориентацияга, 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 интенсивлиги (пунктирли калта стрелка) камайди ва қисқа тўлқинли йўлак интенсивлиги ошиши (туташ узун стрелка) натижада узун тўлқинли йўлак гипохромизми юзага келади. Ақсинча, 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.



3.2-9-расм. Турлича ориентацияланган диполь моментлари системасининг энергия (E_0, E_1) сатҳлари.
I – Диполь моментларининг параллель ва II – қолинеар жойлашишлари.

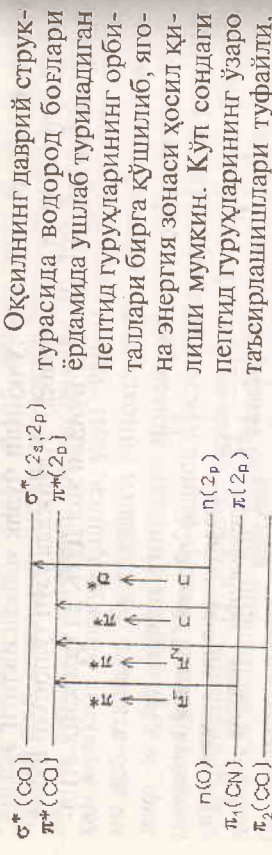
ДНК да қайд этиладиган гипохром эффекти, яъни 260 нм ли ютиш йўлаги, $\pi \rightarrow \pi^*$ диполь ўтиш билан белгиланиб, уларнинг векторлари азот асослари текислигига ориентацияланган. Азот асослари ДНК занжирда спираль ўқига тик ҳолатда жойлашган, яъни $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш диполь моментлари ўзаро параллель. Ақсинча, 282 нм даги ютилиш спектрида, «елка» *гиперхром* эффекти намоён этади. Елка, асос текислигига тик ҳолатда қўлланган, $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтиш билан шартланган. Чунки ДНК қўш занжири $\pi \rightarrow \pi^*$ ўтишнинг диполь моментлари қолинеар йўналган. Бундай ҳол, албатта, гипохромизмга 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 → чигал ўтишларда гипохром эффектининг йўқолиши эса оқсил спиралланиш даражасининг миқдорий ўлчови сифатида иш беради.

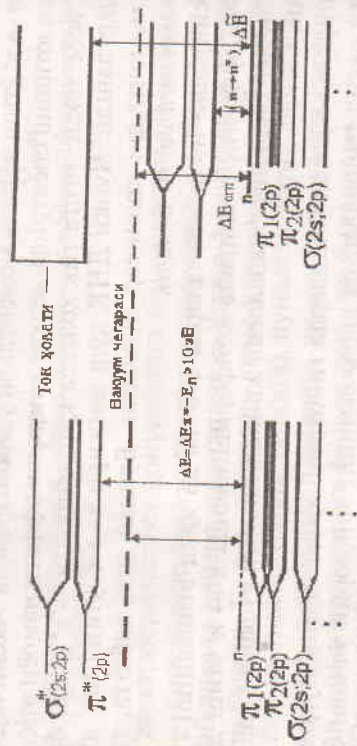
Полипептид занжирининг энергетик тузилиши

Пептид гуруҳи, унинг таркибига кирган атомларнинг фазода текис конфигурация ҳосил қилиб ўрин олиши билан характерланиб, π бөллар системасини ҳосил қилувчи, p орбиталларнинг устланиши эвазига *резонанс таъсирлашишнинг* энг юксак даражасига эришади. Пептид гуруҳидаги электрон саҳлар ва бөллар барқарорлигини таъминловчи, орбиталларнинг 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.

даражалари энергия фарқи камая боради ва бундай ҳолда, улар орасидаги масофа инобатга олинмаса ҳам бўлади. Сатҳлар қўшилиши натижасида ҳосил бўлган соҳа — энергия зонаси деб аталади. (3.2-11-расм).



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 жуфтнинг 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 хўсусий ўтказувчанликка эга эмас, деганни билдиради.

Расмдаги схема, C, N, O атомларининг $1s$, $2s$, $2p$ ҳамда H атомининг $1s$ орбиталларнинг тўлқин функциялари инобатга олиниб, ҳисоблаб топишган маълумотлар асосида тузилган. Амид гуруҳидаги электрон ва «тешик» таъсирлашиши, π^* ва σ^* зона энергиясини оптик қўзғалиш энергияси (E_{opt} 5,7 эВ) даражасигача камайтиради. Тўлдирилмаган юксак зона билан тўлдирилган қуйи зоналар орасида ўтиш тақиқланган. Чунки тақиқланган зона кенглиги (DE) 10 эВ дан ҳам катта.

Синов саволлари

1. Молекуляр орбиталлар ва уларнинг тавсифи.
2. π орбитал ва молекуланинг қўзғалган ҳолати, хоссалари.
3. Бутер-Ламберт-Бэр — қонуни, оптик зичлик.
4. Ютилиш коэффициенти, ютилишнинг моляр коэффициенти.
5. Электрон спино 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 таъсирлашуларга асосланиб, таъсирлашулар натижасида молекулаларнинг конформацион ҳолати ўзгаради. Содир бўладиган ўзгаришлар бевосита ёки воситади тарзда, энергиянинг узатилиши ва миграцияланиши билан қўллаб-қувватланиб туради.

1. Энергиянинг ташилиши

Энергия ташилишининг диффузион йўли

Маълумки, мускул қисқариши, ионларнинг мембрана орқали актив ташилиши ва биоэлектрогенез каби жараёнлар, макроэрг бирикмалар, биринчи навбатда АТФ гидролиз натижасида ажралиб чиқадиган энергия ҳисобига амалга ошади. АТФ эса митохондриялар ички мембранасида синтезланиб, у жойдан энергия талаб қурилмаларга, масалан, мускул толаларидаги актин ва миозин ипчаларига, ҳужайранинг сув муҳити орқали, диффузия йўли билан етказилади.

Биологик оксидланиш жараёнида, нафас коферментларининг пиридин ва флавин дегидрогенезаларо ташилиши ҳам диффузия йўли билан амалга ошади.

Умуман, энергиянинг диффузион йўли 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 қуйидагича тасвирланади;

$$D = \frac{\bar{L}^2}{2t} \quad (3.3-1)$$

бу ерда \bar{L}^2 — диффузия коэффициенти D га тенг заррачанинг t -вақтдаги, ўртача силжиш масофасининг квадрати.

Диффузия коэффициентининг одатдаги катталиклари, масалан $10^{-7}-10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ -да, заррача $30-100 \text{ Å}$ масофани, айти 10^{-3} с -да босиб ўтади. Агар овқат моддалардаги энергиянинг $50-60\%$ макроэргларда мужассамланлиги инобатга олинса, макроэрглар

диффузияланиш йўлининг энергия узатилишидаги аҳамияти ўзидан ойдин бўлиб қолади.

Митохондриаларда амалга ошадиган оксидланишли фосфорланиш жараёнида, нафас занжири бўйлаб, протонлар ташилиши билан компенсацияланган 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 $0,5-1,0 \text{ нм}$ 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. Чунинчи, электроннинг цитохром с дан цитохромоксидаза ҳамда цитохром b га узатилиши амалга ошганда, таъсирлашувчи оқсиллараро масофа $2,5 \text{ нм}$ 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 A10 ва GN1 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 $3,0 \text{ нм}$ дан кам эмас. Миоглобиннинг Cu томонидан каталитик оксидланишида ҳам GN1 ва A10 гис иштирок этиб, жараён делокалланган электроннинг пептид гуруҳлар бўйлаб ҳаракати эвазига амалга ошади. Муҳит рН даражасининг ўзгариши, гис -A10 ва гис -GN1 лар ҳолатини модификациялаш 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

туннеллашишти акти амалга ошади. Бошқача айтганда, электрон транс-
порти, электроннинг оқсил молекулаларидан ташилиши (моле-
кула ичида мавжуд аниқ йуллар орқали ҳаракати), макромолеку-
лалар сирт юзасида контакт комплекслар ҳосил бўлишига боғлиқ.

Куйида биз, электроннинг оқсилдаги ҳаракатчанлигини тас-
вирловчи баъзи бир экспериментал далилларни қисқача кўриб
чиқамиз. Массаси — m , заряди — q га тенг заррача, қўлланганли-
ги $E(t) = E_0 \exp(i\omega t)$ га тенг, ўзгарувчан электр майдонида ҳаракат-
ланаётган бўлсин; бу ерда ω — майдон (амплитудасининг) ўзга-
риш частотаси. Ишқаланиш бўлмаган шароитда заррачанинг ҳа-
ракат тезлиги $mv = qE$ бўлиб, бундаги $v = x$ — заррачанинг майдон
йўналишидаги ҳаракат тезлигидир. Агар заррачага, унинг тезли-
гига пропорционал, ишқаланиш кучи — γ v таъсир этса, у ҳолда

$$\dot{v} + \gamma v = E / m; \quad (3.3-2)$$

бу ерда $\tau = (\gamma / m)^{-1}$ бўлиб, заррача тезлигининг релаксацияланиш
вақти, яъни ташқи майдон кучи (qE) бўлмаган муҳитда ишқала-
ниш кучи (γv) эвазига содир бўладиган тормозланиш вақти. Зар-
рачанинг электр майдонидаги ҳаракатчанлиги — u , муҳитнинг
якка заряд ташқи қобилиятини характерлаб, ифодаланади:

$$u = v / E.$$

Демак, u электроннинг ҳаракат тезлиги билан электр майдон куч-
ланганлиги (E) ўртасидаги мутонасиблик коэффициентидир;
шунга кўра тезлик

$$v = u / E.$$

Аниқламага кўра, ток (I) — бу вақт давомида юза бирлигидан
ўтадиган зарядлар сонидир:

$$I = qNv;$$

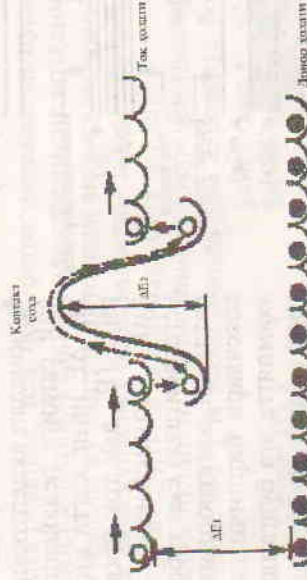
бу ерда N — ўтказувчанлик ҳолатидаги заряд зичлиги. Кейинги
тенгламаларни ўзаро солиштириб, ташиладиган заряд, яъни
электр ўтказувчанлик σ (бунда $\sigma = I/E$) билан ҳаракатчанлик ўр-
тасидаги алоқани топиш мумкин;

$$\sigma = qNv / E = qNu.$$

Оқсилларнинг электр ўтказувчанлигига доир олинган маълу-
мотларга кўра, σ миқдори 10^{-20} – 10^{-10} Ом $^{-1}$ ни ташкил этиб, у
намлик ва ҳарорат кўтарилганда ошади. Электрон ўтказувчанлик-
нинг активланиш энергияси 1 эВ атрофида бўлиб, бу миқдор та-
қиқланган зона кенглиги ΔE дан анча кичик. Демак, оқсиллар-
нинг электр ўтказувчанлиги аралашмалик характерига эга. Нав-

батдаги расмда аралашмали ўтказувчанлиқнинг энергетик схема-
си тасвирланган.

Донор гуруҳдаги электрон энергияси, унинг ток ҳолатидаги-
сига қараганда ΔE миқдорга кам бўлиб, ΔE_1 ўз навбатида, ΔE дан
анча кичик. Шунинг учун охириги ҳароратларда электроннинг ак-
тивланиши уни ток ҳолатига олиб келади ва у энди электр май-
дони таъсиридан ҳаракатланади. Электрон макромолекулалараро
контакт соҳага етиб келганда, активланиш энергияси — ΔE_2 етар-
ли бўлса, электрон бу соҳадан ўтиб кетиши мумкин.



3.3-1-расм. Активланган электроннинг оқсил молекуласи ток ҳолати бўйлаб
ҳаракатланиши энэзига амалга ошадиган аралашмали ўтказувчанлик ҳамда унинг
макромолекулалараро контакт соҳа орқали сакраб ўтиш схемаси (Петров, 1984).

Полипелтид занжирига тушиб қолган электрон, оқсил бўй-
лаб, баён этилган тарзда ҳаракатланади. Ток ҳолатига ўтган элек-
трон юқори частотали электр майдонида ўз ҳаракат йўналишини
ўзгартириб турганлиги учун макромолекула чегарасига етиб бора
олмайди. Натигада, электронларнинг макромолекулалараро амал-
га ошадиган сакрашларининг улуши камаяди, ўтказувчанлик эса
ортади. Бундай шароитда аралашмали ўтказувчанлиқнинг актив-
ланиш энергиясини бевосита ўлчаб олса бўлади;

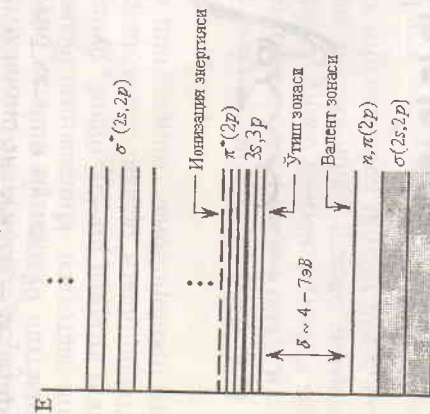
$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp[\Delta E_1 / (k_B T)]. \quad (3.3-3)$$

Трухин маълумотларига кўра, электроннинг ўзгарувчан электр
майдонидаги ҳаракатчанлик катталиги $u = [m^2 / (B \cdot c)]$, цитохром
с мисолида тахминан $1 \cdot 10^{-4}$ ни, гемоглобин учун эса $u = 2 \cdot 10^{-4}$ ни
ташкил этади.

Умуман, кўпчилик оқсилларда ўтказувчанлик, электронлар-
нинг локалланган ва ўзаро ўнлаб нанометр масофалар билан

ажралган, донорлик ва акцепторлик ҳолатлараро сақрашлари 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 таъсирланиш механизмини эслатувчи, икки механизм мавжуд (3.3-2-расм).



3.3-2-расм. Полипептид занжирининг энергетик схемаси (Petrov, 1978).

Электрон ташилишининг туннель механизми

Ҳозирги вақтда, ўзаро энергетик барьер билан ажралган, оқсил 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 шaroитда 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 шарoитида ҳам амалга ошишидир.

Барьер ости механизмига биноан амалга ошадиган электрон транспортининг яна бир ўзига хослиги шундан иборатки, эф-

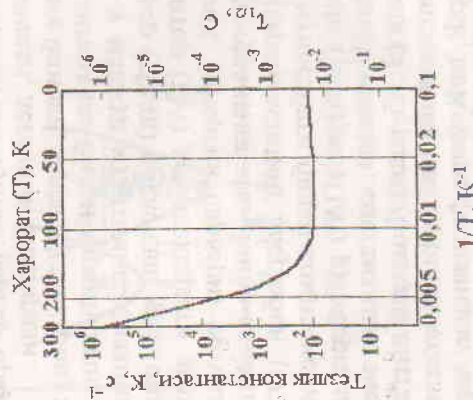
фект тубан ҳароратлар шарoитида (суяқ азот ҳарорати ва ундан ҳам тубанда) амалга ошади. Маълумки, бундай шарoитда оқсил молекуласининг илгариларо ҳаракати секинлашади. Демак, бунда, эритмада ошиқча кинетик энергияга эга заррачаларнинг тўқнашлари асосида содир бўладиган реакцияларни изоҳловчи, физик-кимёвий назария иш бермайди. Аммо, туннелланиш одадаги шарoитида 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 бактериохлорофил молекуласига берилишидан иборат бўлиб, у суяқ азот ҳарорати шарoитида ҳам амалга оша олади.

Маълум бўдики, *Cryptotium* бактерияси цитохромининг оксидланиши 100-4 К диапазонида ҳам ҳароратга боғлиқ бўлмай, ўзига хос $\tau_{1/2} \sim 2,3 \cdot 10^{-5}$ с вақт билан кечади (3.3-3-расм). Жараённинг ҳароратга боғлиқлиги эгри чизиги икки фазали характерга эга бўлиб, $T < 100$ К да соф туннелланиш устунлиги олади. Юқорироқ ҳароратларда эса, активланиш характерли жараён авж олиб, туннелланиш билан рақобатлаша бошлайди.

Электроннинг туннель орқали ташилиши, яхлит молекуланинг катта миқёсли силжиланиш 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 боғлиқ.



3.3-3-расм. Фотосинтезловчи бактерия цитохроми оксидланиш тезлигининг ҳароратга боғлиқлиги. Ҳарорат хона ҳароратидан 140 К гача пасайганда, тезлик константаси уч тартибга камайди ва суяқ гелий ҳароратида эса у ўзгармасдан қолади (Don Devault, 1986).

Фотосинтез реакция марказида (PM) бундай ҳол, ташилиш харақтерининг PM оқсил компонентлари конформацион ҳолатига боғлиқлигида ўз аксини топади.

Митохондриларда электрон ташилишининг тубан ҳароратда кечадиган реакциялари учрамайди. Аммо нафас занжирининг айрим соҳаларида қайд этилган ташилишининг катта тезликлари ($\tau_{1/2} \sim 10^{-3} - 10^{-6}$ с), ўша жойларда, туннелли ташилиш мавжудлигидан дарак беради. Бу хил ташилиш, митохондриларда 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 c билан цитохром b₂ аро масофа 0,8 нм).

Шу хил маълумотлар оқсилларнинг анорганик реагентлар билан амалга ошадиган реакцияларида, электроннинг оқсил молекуласининг юза қисмидан унинг ичкарисига кириб бориш масофаси баҳоланганда ҳам қўлга киритилган.

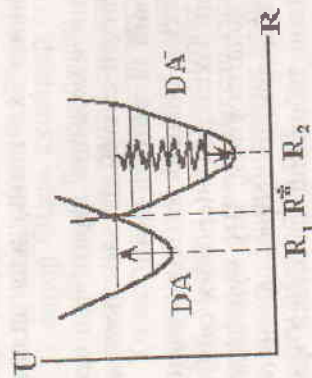
Электрон ташилиши амалда ҳароратта боғлиқ бўлмайдиган тубан ҳароратлар соҳасида, эслатиб ўтилгандек, ядро системасида юз берадиган қайта қурилиш ҳам, активлинишсиз амалга ошиши шарт. Бу эса, ядро конфигурациясининг ўзгариши ҳам, потенциал сиртлар кесишиши натижасида ҳосил бўлган барьер орқали туннелланиш ҳисобига амалга ошади, деганини билдиради.

Квант механикавий тасаввурга биноан, заррача (электрон) ҳолати, муайян бир «силаб ташланганлик» билан харақтерланади. Бошқача айтганда, заррачани, у мавжуд муҳитининг (фазанин) турли нукталаридан, ҳатто барьер (тўсиқ) орқасидан ҳам топиш эҳтимоли мавжуд. Донор-акцептор (DA) комплексидида электрон, донордан акцепторга тўсиқ, (энергия баръери) остидан, яъни туннель орқали ўтиш эҳтимолигига эга. Донор-акцептор комплексидида ядролар конфигурациясининг дастлабки (D-A) ҳолати, электрон қўчирилиши муносабати билан комплекснинг электрон ҳолати ўзгарганда, яъни $(D-A) \rightarrow (DA^-)$ рўй берганда, ядроларнинг ҳолати ҳам ўзгаради. Натижада, системанин энергияси дастлабкисидан фарқланади (3.3-5-расм). Бошқача айтганда, бундай вазиятда системанин дастлабки ва кейинги ҳолатларини акс эттирувчи координатлар R_1 ва R_2 ўзаро фарқланади. Аммо уларнинг потенциал энергия эгри чизиқлари маълум R^* нуктада кесишиши шарт. Агар комплекс D-A қайта қурилганда, унинг координатаси R^* нукта таъсир доирасига тушиб қолгудай бўлса, у ҳолда, мазкур нуктага яқин жойда, системанин дастлабки ва кейинги ҳолатларини ажратиб турувчи тўсиқ кенглиги нисбатан катта бўлмайди, албатта. Шунинг учун ҳам мазкур нуктада даст-

лабки ва кейинги ҳолатлар энергияси ўзаро деярли фарқланмайди ва айнан маъна 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 системанин қайта қурилиб, R_2 координатига мос DA-конфигурацияга ўтиши учун электрон энергиясининг бир қисми иссиқликка айланиш улуғириши лозим. Электрон A га ўтиши билан ядровий конфигурация шундай ўзгарадики, натижада система R_2 нуктага «қулаб» тушади.



3.3-4-расм. Электроннинг тўсиқ орқали туннелланиш схемаси.



3.3-5-расм. Электрон туннелланганда юз берадиган электроний тебранишлар таъсирлашиш схемаси. D-A 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^* нукта таъсир доирасига тушиб қолиши мумкин. Бундай ҳолатга, электрон ташилиши икки фазали эгри чизиғининг 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 ҳароратта боғлиқ бўлмайди.

Шундай қилиб, ядровий системанин қайта қурилиши, маъ-

лум микдордаги электрон энергиясининг диссипацияланиш эҳтимоти билан электроннинг туннелланиш эҳтимолидан иборат икки эҳтимолликлардан ташкил топади, яъни

$$\omega = \omega_0 + \omega_1 e^{-h\nu/k_B T} \quad (3.3-4)$$

Бу ерда ω_0 — электроннинг куйи тебранма сатҳдан ҳароратга боғлиқ бўлмаган ҳолда, тўсиқ остидан ўтиш эҳтимоли; ω_1 — электроннинг фаолланиб, тўсиқ устидан ўтиш эҳтимоли; $\omega_0 \ll \omega_1$ дийр; $h\nu$ — 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 тўқнашилари билан, нурланиш ёки иссиқликка айланмасдан узатилиши тушунилади.

Энергиянинг миграцияланишини изоҳлашга қаратилган ҳозирги замон тасаввурлари, икки сатҳли системада электрон таълили ҳақидаги квант механикавий тасаввурга яқин.

Мазкур тасаввурга биноан, молекула энергия югганда, унинг электронни 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 ҳолатга бўлса, энергия донордан акцепторга узатилади, яъни $D^+A \rightarrow DA^0$. Шу муносабат билан кўзғалган молекула, асосий селгет ҳолатнинг куйи тебраниш даражасига релаксацияланади. Кўзғалмаган молекула эса, узати-

ган энергия эвазига, кўзғалиш ҳолати юксак энергетик даражаларининг бирига ўтади. Шундай қилиб, донор, яшаш 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 молекула билан таъсирлашиши ҳисобига, маълум микдордаги энергиянинг релаксацион йўқотилиши билан кечадди. 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 куйидаги 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*, *алмашишли резонанс* ва *экситон орқали узатилиш* йўллари бўлиб, улар фото-биологик, радиобиологик ва бир қатор биокимёвий жараёнларда муҳим аҳамиятга эга.

Энергия миграцияланишининг индуктив-резонанс йўли ва энергиянинг молекула ичида миграцияланиши

Оқсилда электрон кўзғалиш энергиясининг молекула ичида миграцияланишига доир илк маълумотлардан бири, бу — ис газидан (СО) билан миоглобин комплексида иборат, карбомиоглобиннинг фотодиссоциациясини намойиш этган тажриба натижалари бўлди.

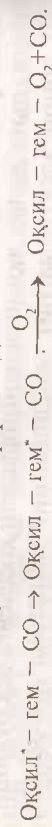
А. Касперес ва М. Бюхнер (1947) ксилород мавжуд шароитда, карбомиоглобиндан ёруғлик таъсирида ис газининг ажралиб, оксимииоглобин ҳосил бўлишига намойиш этдилар, яъни



Гем билан СО аро борнинг узилиши, қўзғалган ҳолатга келган бирикманинг фотодиссоцияланиши натижасида содир бўлади. Демак, ютилган квант энергияси молекулани қўзғатибгина қолмай, унинг тебраниш энергия захирасини, қўзғалган 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 қўзғалишига 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.



Қўзғалиш 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 (қўзғалиш энергияси) бўёқ молекуласига ўтказилиб, унинг зарарланиши эмас, балки акридиннинг флуоресценцияланиши орқали сочилади.

Энергия миграцияси фотосинтезда ҳам катта аҳамиятга эга. Масалан, ютилган ёруғлик энергияси, *фиксэирин* ва *фиксация* ниндан, фотосинтезнинг бирламчи актлари амалга ошадиган *реакция маркази* томон (хлорофиллга) узатилади.

Қўзғалиш энергияси индуктив-резонанс механизмга биноан узатилганда, электрон спин ҳолатининг сақланиши *спин тана* нини қондасига биноан ижозатланган бўлиб:



бу ерда S — спиннинг тўлқин функциясидир. Жараён схема тарзида қуйидагича ҳисоблаб тасвирланади:



Энергиянинг молекулалараро, диполь-диполь таъсирлашишлар

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 коэффициент; φ (τ , θ) — донор ва акцептор ўткинчи диполларининг эффектив; τ_0 — донор нурлашнинг фактори; $\tau_0^* = \frac{1}{R^6}$ бўлиб, S^* — ҳолатдаги донор нурланишининг яшаш даври; ρ флуоресценцияланиш эҳтимоли; R — таъсирлашувчи молекулалараро масофа; ε (V), φ (V) — уларга мувофиқ, донорнинг нурланиш, акцепторнинг ютиш майдон бирлигига тўғри келадиган спектрлари (см⁻¹).

Кўриниб турибдики, таъсирлаш эҳтимоли $1/R^6$ га мутаносиб бўлиб, бундай ҳол, диполь-диполь таъсирлашишларда акцепторнинг 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 механизмга биноан узатилиш тезлиги эса 10^6-10^{11} с⁻¹ доирасида бўлади.

Мазкур механизмга биноан, энергиянинг узатилиш эҳтимоли ҳарорат пасайганда спектр йўлагининг торайиши ҳамда устланиш интегралининг кичрайиши билан камай боради.

Ферстер моделига биноан, энергиянинг бир хил молекулалараро узатилиш эҳтимолининг ҳароратга боғлиқ равишда камайиб бориши қуйидагича ифодаланади;

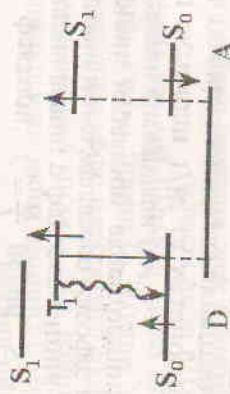
$$\omega = \omega_0 e^{-\frac{E_a}{kT}}; \quad (3.3-6)$$

бу ерда, $\omega_0 = \alpha(R) \chi_0 \sqrt{2\omega_0^2}$ бўлиб — молекулалараро масофа омилга ($\Phi(R)$) га боғлиқ ютилиш интенсивлиги (χ_0) ва ютилиш спектри максимумига (ω_0 га) боғлиқ константа; E_a — жараённинг активланиш энергияси.

Индуктив-резонанс миграция фақат донор ва акцепторнинг синглет сатҳлари билан чекланмайди. Систепада спин сақланиш қондаси бузилганда, энергия узатилишининг триплет-синглет ва синглет-триплет типидagi ман этилган *интеркомбинацион* жараёнлари ҳам амалга ошади.

Навбатдаги расмда донор ва акцептор молекулалари электрон сатҳлариаро энергиянинг триплет-синглет тип узатилишини тасвирловчи схема келтирилган. Жараёнда, спин бўйича тақиқланган 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 миграцияла-ниши оқсиллар, пигментлар, коферментлар ҳамда хромопро-тейдларда қайд этилади.



3.3-6 расм. Энергиянинг триплет-синглет ўтишига алоқадор сатҳлар.

ланган тирозин; ароматик аминокислоталар → оқсил-бўёқ (компл-лексидати бўёқ); НАД таркибидати аленил ҳалқаси → никоти-намид ҳалқаси; тиамин (витамин В₁)даги тиазон ҳалқаси → пи-римидин ҳалқаси шулар жумласидандир.

Биологик системаларда, молекулалараро энергия миграцияси шунчалик кенг тарқалганки, бунга фотосинтетик мембрана пиг-ментлари ўртасида амалга ошадиган энергия миграцияси ёрқин мисол бўлади.

Алмашма-резонанс механизми

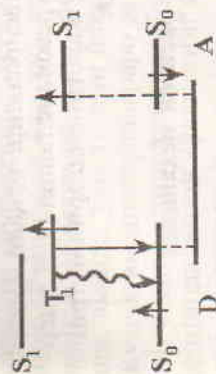
Энергиянинг нурга айланмасдан узатилиши, молекуланинг фақат синглет ҳолатидангина эмас, триплет ҳолатидан ҳам амал-га ошади. Мазкур ҳодисани тасдиқловчи далиллар илк бор А.Н.Теренин ва Ермолаевлар томонидан бўёқ моддаларнинг қаттиқ эритмаларида қўлга киритилган. Энергиянинг бу хил уза-тилиш жараёнини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



3.3-7-расмдан кўриниб турганидек, ташилиш D ва A молеку-лалари спинларининг ўзгариши билан боради. Ман қойдасига биноан, органик молекуланинг ҳар хил мультитиплетликка эга сатҳ-лариаро ($S_1 \rightarrow T_1$) ўтиш эҳтимоли, яқка мультитиплетликка эга сатҳ-лараро ($S_1 \rightarrow S_0$, $T_1 \rightarrow T_0$, $T_1 \rightarrow T_A$) ўтиш эҳтимолидан 10^6-10^9 марта кам.

Шунинг учун бундай ҳолларда, V_{if} нинг кулон қисми асли кичик бўлиб, унда ҳолатлараро ўтишни белгилловчи, алмашма интеграл асосий улушга эга бўлади.

Шундай қилиб, D ва A аро-электрон алмашуш, охириги наги-жада, улар спин ҳолатларининг алмашинишига олиб келади. Бун-дай ҳол энергия ташилиши жара-ёнида, бир вақтнинг ўзида, донор ва акцептор мультитиплетлиги ҳамда система йиғинди спинининг сақ-ланиши ҳақидаги қойдага мос ке-лади. Мана шу хил таъсирлашиш алмашма-резонанс номи билан юритилади (3.3-7-расм).



3.3-7-расм. Энергиянинг триплет-триплет ўтиш схемаси.

Алмашма-резонанс таъсирла-шишлар юзга келишининг физикавий сабаби, бу — донор би-лан акцептор электрон функцияларининг устлашиши бўлиб, маз-кур механизмга биноан амалга ошадиган ташилиш, кимёвий боғ узунлигига тенг масофада, яъни 0,1-0,3 нм да руёбга чиқади.

Энергиянинг алмашма-резонанс механизми ёрдамида таши-лиш эҳтимоли қуйидаги ифода билан тасвирланади.

$$\omega(R) = \frac{2\pi e^2}{\hbar} \int f_D(E) f_A(E) dE; \quad (3.3-7)$$

бу ерда L — Бор эффективлигининг ўртача радиуси (ароматик молекулалар учун, у 0,11-0,19); $E_D(E)$ — акцепторнинг нормата келтирилган ютиш спектри ($\int e_A(E) dE = 1$); $f_D(E)$ — донорнинг белгиланб қўйилган люминесценция спектри; $\omega(R)$ — экспонент-циал боғлиқлик бўлиб, у электрон тўлқин функциясининг масо-фага боғлиқ ҳолда камайиши билан белгиланади.

Молекулалар алмашинувчи ком-плекс ҳосил қилганда юз берадиган синглет-синглет ўтишлар ҳам ал-машма-резонанс механизмига бино-ан амалга ошиши мумкин.

Триплет-синглет ва синглет-триплет ташилиш амалга ошадиган системаларда, спин сақланиш қой-дасининг бузилиши билан борадиган алмашма-резонанс мигра-ция 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

ташилишининг тезлик константаси, молекулалараро энергия ташилишида иштирок эгувчи 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 ташилишга, энергиянинг S_1 ҳолатдаги хлорофилдан, каротиноидларнинг триплет сатҳига ўтказилиши мисол бўлади.

Энергия миграциялашишининг 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 кўриб 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 алоқадорликка 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 муддати (τ_m) қараганда айтарлиқ катта бўлиб чиқади. Натижада, қўзғалиш, таъсирлашувчи молекулаларнинг ҳар бири билан таъсирлашиб улгурмай, уларнинг юксак тебраниш даражалари бўйича «чопиб» 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.

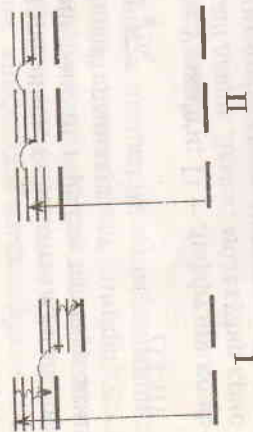
Экситон, молекуляр кристалл тўлқин узунлиги λ га тенг ёруғ-

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. Кўшни молекулаларнинг кучли таъсирлашиши улардаги зарядларнинг силжишини корреляциялайди, яъни қўзғалиш тўлқинлари ёки кўп сонли молекулаларни қамраб олган **тўлқинлар пакети**ни ҳосил қилади. Демак, экситоннинг тарқалиши, амалда, ўша тўлқин пакетининг тарқалишига маънодошдир. Қўзғалган молекулалараро резонанс таъсирлашишлар мавжудлиги, ўтқинчи диполларнинг бутун бир соҳаси бир фазада ҳаракатланганда, ютиш йўлагининг силжиши ва парчаланishiда ўзифодасини топади.

Шу пайтгача, биз молеку-

лалар 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 даражалари бўйлаб, энергия тақсимланиш релаксацияси жараёнининг қўзғалишининг ўзатишига 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 ($\tau_{\text{диф}} \sim h/E$) 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 узюқлигининг камайиши ҳамда экситон ҳолат спектрининг ўзгаришига олиб келади. Кучли таъсир-



3.3-9-расм. Энергиянинг индуктив-резонанс (I) ва экситон (II) йўли билан ташилиш схемаси.

лашлар шароитида, когерент экситоннинг миграциялашиш константаси (K_w) таъсирлашиш энергиясига боғлиқ, яъни

$$K_{w(ког)} = 4E/h, (E > 100 \text{ см}^{-1}). \quad (3.3-9)$$

Нокогерент экситон учун эса

$$K_{w(ноког)} = (4E/h) F_{nv}^s, (E \sim 10 \div 100 \text{ см}^{-1}) \quad (3.3-10)$$

Бунда, F_{nv}^s — асосий ва қўзғалган ҳолат тебраниш даражалари-ро 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 устлашиш интегралига боғлиқ бўлади. Нокогерент экситон миграциялашиш вақти эса ($10^{-12} - 10^{-13}$ с гача) камаяди.

Когерент экситонларнинг тарқалишини экситон қўзғалишининг кристалл бўйлаб диффузиялашиш тарзида тасаввур этиш мумкин бўлиб, у қуйидагича характерланади.

$$L = \sqrt{D\tau}, \quad (3.3-11)$$

бу ерда L — диффузион силжиш узқлиги; D — диффузия коэффиценти; τ_0 — экситоннинг яшаш даври. Демак, молекуляр кристалларда синглет экситонларнинг диффузион силжиш узқлиги, $\tau_0 \sim 10^{-8}$ с ва $D \sim 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ бўлганда, $L \sim 50$ нм бўлиб чиқади.

Нокогерент экситон ташилиши активлашиш характерига эга. Чунки бунда, резонанс таъсирлашишлар матрица элементи нисбатан кичик бўлгани учун, ташилиш жараёни, асосан, деформацион ($D_{деф}$) силжишларга боғлиқ бўлиб қолади.

$$D_{деф} \sim e^{-E_a/k_B T}, \quad (3.3-12)$$

бу ерда E_a — нокогерент экситоннинг сакраши учун зарур активлашиш энергияси.

Когерент экситонларда эса бунинг аксича, ҳарорат ошиши, билан, фонларда сочилиш эҳтимолининг ошиши эвазига диффузия коэффиценти камайиб кетади:

$$D \sim 1/\sqrt{T}$$

Шундай қилиб, қўзғалишнинг когерент ва нокогерент экситонлар воситасида ташилиш механизмлари ўртасидаги фарқ, улар диффузия коэффицентларининг ҳароратга бўлган боғлиқлигида намоён бўлади. Ҳароратнинг пасайиши, нокогерент экситоннинг секинлашиши билан биргаликда, молекулалардаги дефор-

мацион ўзгаришларни кучли даражада секинлатиш орқали $D_{деф}$ катталигини оширади, демак $\tau_{деф} > \tau_m$. 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. Қойдага кўра, биологик объектларда амалга ошадиган энергия миграциясига ҳароратнинг кўрсатадиган таъсири, асосан ташувчи оксил конформацион ҳолатнинг ҳароратга бўлган алоқасининг характерли билан белгиланади. Оксилдаги қўзғалиш энергиясини бевосита узатувчи хромофор гуруҳлар (фотосинтетик мембранадаги хлорофилл молекулалари, оксилдаги ароматик аминокислоталар) аро масофалар ва уларнинг ўзаро ориентациялашиш ҳароратга боғлиқ ҳолда ўзгаради. Бунда, хромофор гуруҳларнинг таъсирлашиш характери, демак, электрон қўзғалишининг миграциялашиш 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 оксил занжири бўйлаб ташилиши.
4. Электрон ташилишининг туннель механизми ва бу йўлнинг ўзига хослиги.
5. Энергиянинг миграциялашиш тушунчаси ва миграциялашиш шартлари, миграциялашиш йўллари.
6. Энергиянинг бир молекула ичида миграциялашишига мисол.
7. Энергия миграциялашишнинг индуктив-резонанс механизми.
8. Энергия миграциялашишнинг алмашма-резонанс механизми.
9. Энергия миграциялашишнинг экситон механизми.

4-§. МАКРОМОЛЕКУЛЯР ДИНАМИКА

ёки

макромолекула фаолияти пайтида унинг
конформациясида содир бўладиган ўзгаришлар

Макромолекуланинг натив учламчи структураси бир қатор энергетик ва энтропиявий омиллар томонидан белгиланади. Оксил молекуласи конформациясининг ташқи омиллар (харорат, муҳитнинг рН ва ион таркиби) таъсиридан ўзгариши, оксил функционал фаолиятининг ўзгаришида ўз аксини топади. Демак, оксил молекуласи функционал ҳаракатчанлик хоссасига эга. Шунинг учун ҳам оксил фаоллиги молекуляр механизмининг ошқор этилиши катта биологик аҳамиятга эга. Бу ерда сўз, тирикликнинг молекуляр даражасида амалга ошадиган структура билан функция ўртасидаги бирлик принципи ҳақида боради.

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 бирданига 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 кўлга киритилди.

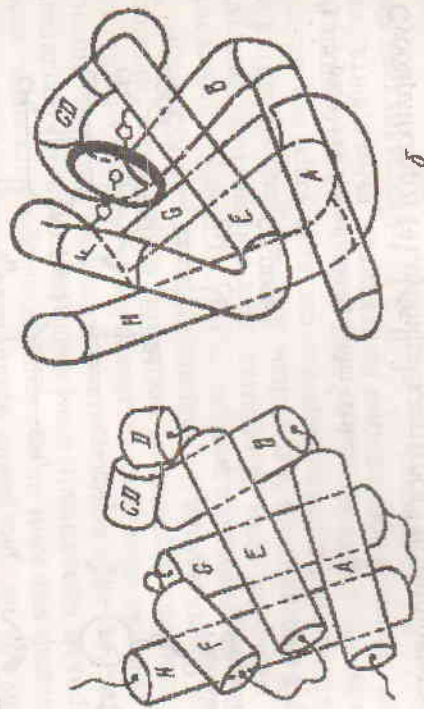
1. Миоглобин ва гемоглобин

Макромолекулалар фаолияти пайтида содир бўладиган қайта қурилишларга мисол сифатида, организмда кислоталар сақловчи миоглобин ҳамда кислоталар ташувчи оксил гемоглобин структурасида берадиган конформацион ўзгаришларга тўхталамиз. Бу оксиллар молекуласининг тузилиши, уларнинг кристалл формаларида, рентген структура анализи методи ёрдамида, батафсил текшириб чиқилган (Кендрю, Перутц).

Миоглобин. Миоглобин молекуласи учламчи структурага эга полипептид занжиридан иборат глобуляр макромолекула бўлиб,

одам миоглобулини 153 аминокислота қолдиқлари ҳамда битта гемни ўз ичига олган мураккаб оксиддир. Одам миоглобулинининг молекуляр массаси 17450. Қизиги шундаки, аминокислота қолдиқлари орасида олтингутуртли аминокислота қолдиқлари учрамайди.

Миоглобиннинг оксил қисмини шакллантирувчи полипептид занжирининг 75%и α спираль шаклида структураланган бўлиб, қолган қисми структураланмаган. Занжир, айнан мана шу структураланмаган қисмлар орқали саккизта, яъни А, В, С, D, E, F, G, ва Н соҳаларга ажратилади. Гем гуруҳ эса занжирнинг F соҳасига бириккиб, 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-рasm.)

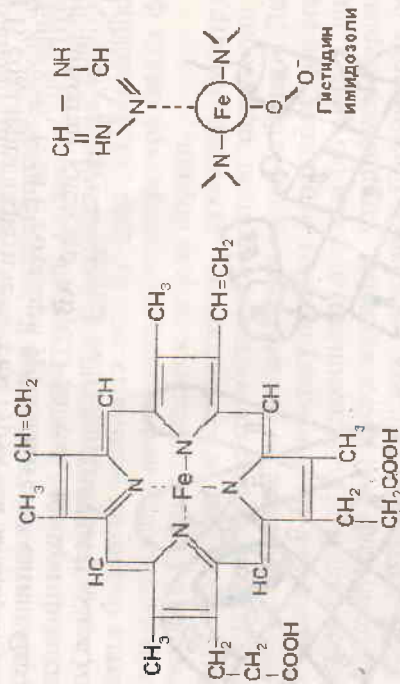


3.4-1-рasm. Миоглобин молекуласининг назарий модели (a) ва ҳақиқий (б) тузилиш схемалари.

Гем — ферропротопорфирин бўлиб, унинг марказида порфирин ҳалқаси таркибидаги тўртта пирол гуруҳларининг азот атомлари билан тўртта координатсион боғ ҳамда полипептид занжиридидаги гистидин қолдиғининг имидазоли азоти билан бешинчи координатсион боғ орқали боғланган, олтинчи координатсион боғ эса ё бўш (дезоксиммиоглобин) ёки кислоталар молекуласини бириктирувчи (оксиммиоглобин), икки валентли Fe^{2+} иони жойлашган текис структурадир (3.4-2-рasm.).

Гемоглобин. Гемоглобин глобуляр оксил. Молекуласи ҳар бири учламчи структурага эга тўртта (иккита α ва иккита β) суббирликлардан ташкил топган тетрамер — тўртламчи структурага эга молекуляр уст, яъни мураккаб оксил 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 эслагати. Бу суббирликлар ўзаро олтига туз кўприклари орқали боғланиб, тетрамернинг барқарорлигини таъминлайди. Уларнинг таъсирлашиш энергияси 50 кЖ. моль⁻¹ атропоида. Юқорида айтиб ўтилгандек, гемоглобин ва миоглобин металл туғувчи оқсиллар бўлиб, улар простетик 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 шуғулланган 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, маъмур фикрнинг жиддий далили бўла олади.

Координацион бирикмалар кимёсидан маълумки, d орбиталда банд этилмаган сатҳлари бор металллар, аслида ўзгарувчан валентли металллар бўлиб, айнан шу хил металллар комплекс бирикмалар ҳосил қилиш хосасига эгадир.

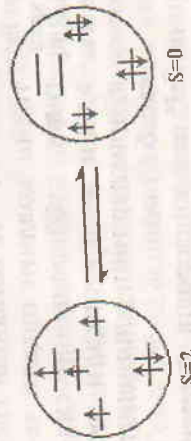
Умуман биоанорганик кимёнинг комплекс бирикмаларга доир ҳозирги замон тасаввурлари *лигандлар майдони* назариясига асосланган бўлиб, назария квант механикавий моҳиятга эга.

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 координациялиниши — молекуланинг симметрияси ҳамда марказий атом d орбитал электронларининг энергетик сатҳларга ажралишини белгилайди. Лиганд бўлмаган пайда 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 сонини $l \div 2 + 1$ доирасида, $-2, -1, 0, +1, +2$ катталиклари билан характерланиши шарт.

Паули принципига кўра, ҳар бир сатҳда фақат спинлари ан-

типараллел 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 квадрат- (масалан, гем текислиги-



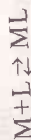
3.4-3-расм. Оксигенация муносабати билан, Fe²⁺-иони d орбиталларида, электронлар тақсими ва спин мултиплетининг ўзгаришини тасвирловчи схема.

Шундай қилиб, айтиш мумкинки, оксигенация жараёнида те-
мир қайтарилган d^6 ҳолатдан, оксидланган d^5 ҳолатга, кислород
эса оксидланган O_2 ҳолатдан рамзий қайтарилган 00^- ҳолатга ўтади.

3. Лиганднинг макромолекулага бирикиши ва ассоциация константаси

Кўпчилик биомакромолекулалар фаолияти асосида, уларнинг
лигандлар (ионлар, гормонлар, метаболит ва ҳ.к.) билан ҳосил
қилинган комплекслари ётади.

Комплекс ҳосил бўлиш жараёни, одатдагидек тарзида тасвир-
ланади.



Бу ерда M — макромолекула; L — лиганд; ML эса — комплекс.

Реакция комплексе ҳосил қилиш, яъни ассоциация констан-
таси K билан характерланиб, массалар таъсири қонунига бино-
ан, K тенг:

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (3.4-1)$$

Маъкур тенгламاداتи $[ML]$ ни γ , яъни $[ML] = \gamma$; 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 $M = N - \gamma$
орқали ифодалаб, реакциянинг ассоциация константасини стан-
дарт шаклда, қуйидагича ифодалаймиз:

$$K = \frac{\gamma}{c(N-\gamma)} \quad (3.4-2)$$

Макромолекулалар билан иш кўрганда, одатда, макромоле-
куланинг лиганд билан тўла тўйиниши эмас, балки унинг ярим
(50%) тўйиниш ҳоли, яъни $\gamma = N/2$ га мос константа аниқланади:

$$K = \frac{N/2}{c_0(N-N/2)} = \frac{1}{c_0}$$

Демак, тенгламага биноан, боғловчи марказларнинг ярим тўйи-
нишини акс эттирувчи ассоциация константаси эркин лиганд
концентрациясига тескари пропорционал.

Гемоглобин ёки миоглобиннинг кислород билан бирикиш жа-
раёнини баён этилган лигандлар назарияси асосида талқин этиш
мумкин.

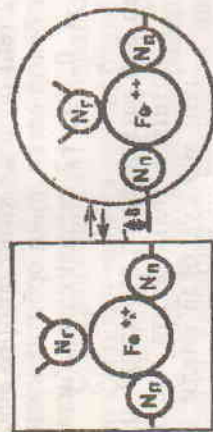
Физиологиядан маълумки, миоглобиннинг кислород билан
тўйиниш эгри чизиги *гипербола* кўринишига эга бўлса, гемогло-
биннинг кислородга тўйиниш эгри чизиги *сигма* шаклига эга (3.4-
6-расм).

да) d орбитал тўртга сатҳга ажралади (3.3-3-расм); октаэдр ва
тетраэдрда эса d орбитал иккитадан сатҳларга ажралади; икосо-
эдрда эса сатҳларга ажралиш умуман юз бермайди.

Полинг ва Корнелл, магнитга мойилликни ўлчаш методидан
фойдаланиб, дезоксигемоглобиндаги Fe^{2+} катионининг *парамаг-
нитлик* хоссага, оксигемоглобиндаги эса, маъкур катионнинг *диа-
магнит* хоссага эга эканлигини *намоиш* этдилар. Маълум бўли-
шича, парамагнит хоссага эга темир катиони *юксак спинли* ҳолатда
бўлиб, бундай ҳол унда тўртга жуфтлашмаган электроннинг мав-
жудлиги билан шартланган. Диамагнит хоссага эга темир катио-
ни эса *тубан спинли* ҳолатда бўлиб, бундай ҳол, катионда жуфт-
лашмаган 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, спин-
ларини параллель жойлаштириш орқали, яъни юксак спинли
ҳолатга ўтиш йўли билан эришади. Аммо лиганд майдони кучли,
сатҳларга ажралиш эса сезиларли бўлганда, барқарорликка эри-
шиш, 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 ўтил-
гандек, юксак спинли ҳолат-
дан тубан спинли ҳолатга
ўтади. Шу муносабат билан
ионнинг 76 пм га тенг ради-
уси 17% га камаяди. Натижа-
да Fe^{2+} пирол ҳалқа марка-
зига келиб қолади (3.4-4-
расм). Бундай ҳол, ўз навба-
тида, Fe^{2+} га боғланган гис-
тидин қолдиғи орқали те-
тишли суббирликнинг сил-
жиши ва шу орқали туз
кўприкларнинг узилишига
сабаб бўлади.

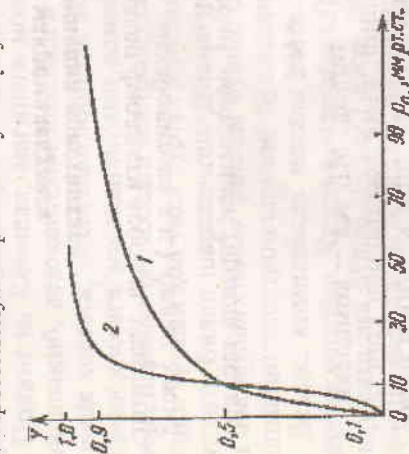


3.4-4-расм. Оксигенация туфайли Fe^{2+}
ионининг тем ҳалқа марказига келиб қоли-
ши; S — спин; N_p , N_n — уларга мувофиқ, Fe
билан координацион боғланган гистидин ва
пирол гуруҳларига мансуб азот атомлари.

Оксигенацияни электроннинг Fe^{2+} дан кислородга қисман
ўтиши, демак темирнинг қисман оксидланиши ва кислороднинг
қисман электрон қабул қилиб, қайтарилишидан иборат деб қарал-
са, жараёни умум тарзда қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Графикда абцисса ўқига, кислороднинг муҳитдаги концентрациясига мутаносиб парциал босими — pO_2 ; ордината ўқига эса макромолекулаларнинг мулқак тўйиниш даражаси туширилган.



3.4-5-расм. Миоглобин (1) ва гемоглобиннинг (2) кислородга тўйиниш эгри чиқиқла-
ри.

Миоглобиннинг (гемоглобиннинг) 50% га тўйиниш даражасига мос pO_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 тўдрилиши (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 аравалашмасида, етарли миқдорда, боғловчи марказлари банд этилмаган макромолекулалар ёки барча марказлари банд этилган мак-

ромолекулаларнинг лиганд билан ҳосил қилган комплекслари мавжуд бўлади — деб таъкидлаш билан маънолонибдир.

Макромолекулага, бир вақтнинг ўзида, n та лиганднинг бир-лашиши орқали амалга ошадиган реакциянинг ассоциация константаси K :

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

$$\bar{K} = \frac{|ML_n|}{c^n \cdot |M|} \quad (3.4-3)$$

га биноан:

Бу ерда, $|ML_n|$, c , $|M|$ — уларга мувофиқ, комплекс, лиганд ҳамда эркин марказларга эга макромолекулалар концентрациялари.

Миоглобиннинг молекуляр кислород билан тўйиниш эгри чизиги, яъни $\bar{Y}(p)$ боғлиқлиги (бу ерда p — кислороднинг парциал босими) Лентмюр изотерминини эслатиб, қуйидаги қўринишга 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:

$$Y = \frac{p^n}{K' + p^n} \quad (3.4-4')$$

$$M + nL \rightleftharpoons ML_n$$

Шу ассоода мазкур тенгламани, юқорида келтирилган комплекс ҳосил қилиш реакциясига мослаштириб, гемоглобиннинг тўйинишини тасвирловчи тенгламани қуйидаги қўринишда ёзиш мумкин:

$$Y = \frac{|ML_n|}{|M| + |ML_n|} \quad (3.4-5)$$

Юқоридаги тенгламага биноан, ҳосил бўлган комплекс ML_n кон-центрациясининг, яъни $|ML_n| = K[M] [L^n]$ эканлигидан фойдаланиб, уни мазкур тенгламага қўйиб,

$$Y = \frac{K[M] \cdot [L^n]}{|M| + K[M] \cdot [L^n]} \quad \text{ва} \quad Y = \frac{|M| \cdot K [L^n]}{|M| + K [L^n]} \quad \text{орқали ҳосил қиламиз:}$$

$$Y = \frac{K [L^n]}{1 + K [L^n]} \quad (3.4-6)$$

Сўнгра, тўйинмаганлик даражаси, яъни банд этилмаган марказ

лар учун $1-y = 1 - \frac{K[L^*]}{1+K[L^*]}$ ёки $1-y = 1 - \frac{1}{1+K[L^*]}$ ва ниҳоят, марказ-

ларнинг нисбий тўйиниш ҳоли учун келтириб чиқарамиз:

$$\frac{y}{1-y} = K[L^*] \quad (3.4-7)$$

Тенгламани логарифмлаб, охириги натижада Хилл тенгламасига эга бўламиз:

$$\lg \left(\frac{y}{1-y} \right) = \lg K + n \lg L^* \quad (3.4-8)$$

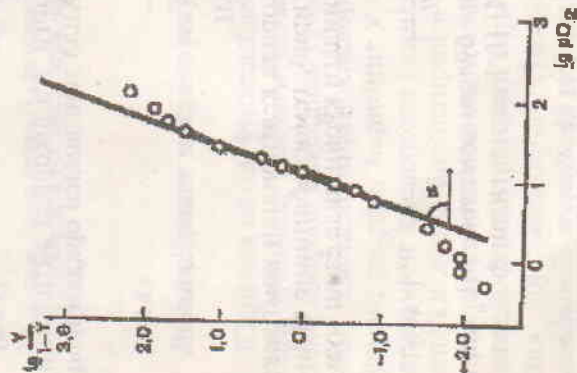
Координата системасида $\lg(Y/(1-Y))$ нинг $\lg p$ га боғлиқлигини акс эттирувчи эгри чизиқ — *Хилл графиги* деб аталиб, у абцисса ўқига маълум бир оғиш h бурчаги ҳосил қилиб жойлашади (3.4-6-расм).

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 гемоглобиннинг Хилл коэффициенти $h=2,9$ га, гемоглобин аналоги эритрокуриннинг (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 қониқарли 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. $h=h_{50}=2,9$. Абцисса ўқи — нисбий бирликларда ифодаланган, кислород концентрацияга мутаносиб, парциал босим pO_2 ордината ўқи — нисбий тўйиниш даражасининг логарифми.

шидан, салбий кооперативлик эса, макромолекуланинг лигандга яқинлик даражасининг камай боришидан дарак беради.

Баён этилганлардан ташқари, кооперативлик биомембрана-ларда юз бериб турадиган фаза ўтишлар, ферментатив системалар 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 молекуласида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар, умуман, глобуляр оқсиллар фаолияти пайтида юз берадиган ўзгаришларга мисол бўлади.

Оксигемоглобиндан кислород ажралиши баробари, унинг кислородга яқинлиги камай боради. Бундай ҳол гемоглобин тўйиниш эгри чизиғининг ўнгга силжишида ўз аксини топади.

Юқорида айтиб ўтилганидек, агар гемоглобиннинг тўйиниш эгри чизиғи миоглобиннинг тўйиниш эгри чизиғига ўхшаб, тўқиб-пербола шаклига эга бўлганда эди, тоза атмосфера шароитида ҳам оксигемоглобиндан кам миқдорда кислород ажралиб, тўқиб-малар аноксия туфайли ҳалок бўлган бўлур эди. Чунки бундай вазиятда кислород парциал босимининг ўзгариши унча катта бўлмайди.

Кислород транспортининг самардорлиги дезоксигемоглобин таркибига кирувчи кофактор, гемоглобиннинг кислородга яқинлигини камайтирувчи 2,3-дифосфоглицират (ДФГ) ҳамда Бор

Юқорида айтиб ўтилгандек, гемоглобиннинг S симон шаклига эга тўйиниш эгри чизиғи — гемоглобин таркибидати тўртта суббирликлараро функционал алоқа мавжудлигини, яъни уларга кислород бириктирилишининг кооперативлик характерини акс эттиради.

Куй гемоглобини устида ўтказилган тадқиқотлар натижасида маълум бўлдики, гемоглобиннинг кислород бириктириши давомида, жараён энтальпиясининг ўзгариши камайиб борувчи катталиқлар билан характерланади. Бошқача айтганда, гемоглобиннинг биринчи кислород бирикканда энтальпия ўзгариши $\Delta H = -65,9 \pm 3,3$, иккинчи кислород бирикканда $\Delta H = -32,7 \pm 13,8$, ва ниҳоят тўртинчи кислород бирикканда эса, у, $\Delta H = -36,5 \pm 13,8$ кЖ/моль.

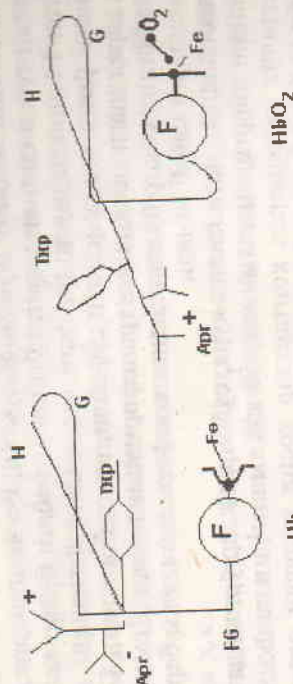
кил этади. Демак, оксигенация давомиди бириктирувчанлик ку-
чая боради.

Оксигенация давомиди гемоглобин молекуласида юз беради-
ган ҳодисалар Перутц томонидан рентгенография методи ёрда-
мида кашф этилган.

Оксигенация пайтида кислород молекуласи, гем гуруҳ текис-
лигининг ўртасида жойлашган Fe-ионига бирикади. Дезоксиге-
моглобинда гемдаги темир иони юқори спин ҳолатида бўлганли-
ги учун, ҳалқа текислигидан тахминан 0,05 нм масофада туради.
Бундай вазиятда, Fe нинг координация сони F8 сегментдаги ги-
стидин имидазоли азоти ҳисобига 5 га тенг бўлади. Оксигенация
натijasида Fe тубан спин ҳолатига ўтиб, унинг координация
сони кислород бириктириш ҳисобига 6 га етади. Бундай ҳолатда-
ги темир энди гем текислиги томон сурилиб, ўзи билан бирга,
гистидин қолдиғи орқали, суббирликни ташкил этган полипеп-
тид занжирини тортади.

Оксигемоглобинда барча суббирликларнинг C — уч аминокис-
лота қолдиқлари тўла эркин ҳолатда, фақат, C — учнинг охирги-
сидан олдидида жойлашган Тир (140) қолдиғи эса қисман, эркин
ҳолатда бўлади. Дезоксигемоглобинда барча суббирликларнинг C
— уч қолдиқлари иккита туз кўприклари ёрдамида, икки марта-
дан 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 суб-
бирликларнинг охириги учларидан олдин жойлашган F ва H спи-
раллар оралигидаги бўшлиқда, водород боғлари ҳамда Вандер-
ваальс кучлари ёрдамида боғланган. Оксигенация туфайли, F
спираль силжийди, натижада туз кўприклар узилиб, Тир (140)
мазкур бўшлиқ — «халтачадан» ташқарига чиқиб қолади. Шу би-
лан бир вақтда, «халтача» 0,13 нм га тораяди. Бу катталик β да 0,2
нм ташкил этади (3.4-7 расм).

Шундай қилиб, субглобуларлардаги 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 сил-
жиш эса 0,7 нм ни ташкил этади. Гемоглобин конформацияси-
нинг ўзгаришини белгилловчи триггер — Fe нинг порфирин ҳалқа
текислиги томон силжиши, проксимал Гиснинг 0,75-0,095 нм
доирасидаги силжишига сабаб бўлади. F спираль эса молекула-
нинг маркази томон силжиб, Тир (140) ни халтачадан суриб
чиқаради. Силжиб чиқарилган Тир, ўз навбатида, Арг (141)ни ўзи
томон тортиб, ёнма-ён жойлашган α суббирлик билан ҳосил
қилинган туз кўприкни узади.

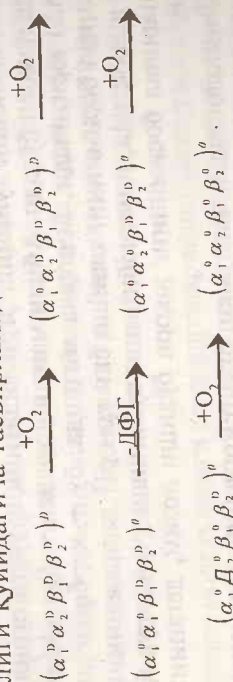


3.4-7-расм. Оксигенация пайтида α суббирликдаги HГ спиралларда жойлаш-
ган проксимал Тир (146) қолдиғининг силжиш схемаси (Перутц).

Суббирликлар β да вазият бошқача бўлади. Кислороднинг те-
мирга 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 сил-
жиб, Тир (145) ни халтачадан сиқиб чиқаради ва ўз навбатида,
Гис (146) қолдиғини тортиб, унинг Асп (94) билан ҳосил қил-
ган туз кўпригини узади.

Дезоксигемоглобин структураси, β суббирликлар ўртасида
кўшимча туз кўприклар ҳосил қилувчи ДФГ томонидан таъмин-
ланади. Оксигенация пайтида туз кўприклар узилиб, ДФГ моле-
куладан 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 би-
риктирилмагунча сақланади. Тахминга кўра, оксигенация α суб-
бирликларнинг биридан бошланади. Чунки, улардаги халтачаларга
кислороднинг кириб бориши учун етарли йўл мавжуд. Жараён
кетма-кетлиги қуйидагича тасвирланади:

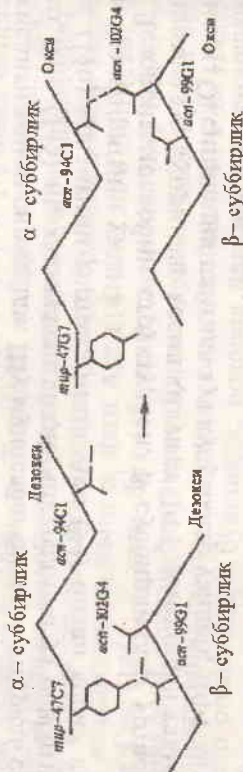


Бу ерда D — дезокси-; O — окси- формани ифodalайди.

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 силжишга трансформацияланади. Демак, электрон боғлиқ содир бўлган ҳодиса конформацияда юз берадиган ўзгаришларга сабаб бўлади.

Ҳисоблашлар натижасига кўра, суббирликлар ўртасидаги таъсирлашши энергияси тахминан, $50 \text{ кЖ} \cdot \text{моль}^{-1}$ ни ташкил этиб, бу катталиқ тетрамерда контактлар ҳосил қилувчи олтига 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 аж-ралади (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 кислотрода 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 I_2 парциал босимининг юқори бўлиши лозим, деганини билди-ради.

Физиологиядан маълумки, оксигемоглобин тўқимага етиб келганда, у жойда кислотро парциал босимининг тубанлиги туфайли, ўзидан кислотро ажратади ва худди шу муносабат туфайли,

тўқимада йиғилган карбонат ангидриди қонга ўтиб, унинг рН даражасини пасайтиради. Бундай ҳол, ўз навбатида, гемоглобин-нинг кислотрода яқинлигини камайтириб, унинг оксигемогло-биндан ажралишини яна ҳам тезлатади. Қон ўпкага етиб келган-да, карбонат ангидрийдан халос бўлади. Шу муносабат билан қоннинг рН даражаси ошади ва гемоглобиннинг кислотрода яқин-лиги кучайиб, гемоглобиннинг оксигенациясини рағбатланти-ради ва ҳ.к.

Шундай қилиб, Бор эффекти, моҳиятан, кислотро бирикти-рилиши билан протон ажратилиши ўртасидаги мувозанатни акс-эттиради.

Бор эффектининг ўлчов бирлиги сифатида 1 моль гемдан аж-ралиб чиқадиган протонлар сони қабул қилинган бўлиб, у бир рН бирлигига тўғри келадиган P_{50} ўзгариши орқали ифодаланади:

$$\frac{\Delta P_{50}}{\Delta pH} \quad (3.4-9)$$

Одам гемоглобини учун, рН 6,5-9,5 диапазонида, 1 рН бир-лигига тўғри келадиган P_{50} катталиги 1,1 ни ташкил этади. Кис-лороднинг гемоглобинга яқинлиги рН 6,5 да минимал, 9,5 да эса максимал катталиқка эришади.

Жараёнда ажралиб чиқадиган протонлар, β занжирларининг C — уч гистидинлари имидозол ҳалқаси ҳамда α аминокислоталар амин гуруҳларига мансуб протонлардир.

Миоглобин фаолияти пайтида унинг конформациясида содир бўладиган ўзгаришлар ҳам батафсил текширилган. Миоглобин мо-лекуласи уч қисмга, яъни ўртадаги F га нисбатан силжий олади-ган A, B, C, D, E ва F ҳамда GH блокларга ажратилади. Миогло-бинга O_2 ёки CO бирикканда, энтропия кучли даражада (250-270 Ж · моль⁻¹) камаяди. Гемга яқин ва ундан узокда жойлашган про-тонлар ҳолати ҳам ўзгаради.

5. Электрон конформацион таъсирлашшилар концепцияси

Электрон-конформацион таъсирлашшилар (ЭКТ) концеп-циясининг моҳиятини тушуниш учун, электрон билан атом яд-росининг ўзаро таъсирлашши модели, яъни чексиз баланд ҳамда ҳаракатчан деворли потенциал ўра (яшик)даги электрон хатти-ҳаракатини тасвирловчи моделдан фойдаланиш мақсадга муво-фик.

Моделда молекуладаги атом ядроларининг мажмуаси ёки улар-нинг 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 *туғунага эга, турғун тўқинлар ҳақидаги* де Бройл тасавурлари асосида ҳисоблаб топилади.

Агар яшиқ кенлиги L га тенг бўлса, у ҳолда турғун тўқин узунлиги

$$\lambda = \frac{2L}{n}; \quad n = 1, 2, 3, \dots \text{дир} \quad (3.4-10)$$

Яшиқдаги электронларнинг ҳаракат теълиги — V , де Бройл алоқадорлигига биноан 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

$$E = \frac{m_e v^2}{2} = \frac{n^2 h^2}{8 m_e L^2}. \quad (3.4-12)$$

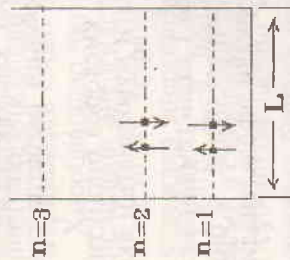
Электроннинг яшиқ деворига босим кўрсатиб, унинг кучи f ушбуга тенг бўлади:

$$f = \frac{dE}{dL} = \frac{n^2 h^2}{4 m_e L^3}. \quad (3.4-13)$$

Мувозанат ҳолида, бу куч яшиқка ташқаридан кўрсатадиган куч билан тенгланади. Мувозанат ҳолати, электроннинг қўзғалган 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 ΔL иш бажарилади.

Бордию, ёндашувда тўғри бурчакли потенциал яшиқ эмас, парабола шаклидаги яшиқ (ўра) модели, яъни *электрон-гармоник осцилятор модели*дан фойдаланилса, электрон-конформацион таъсирлашишларнинг активланиш тўғриси камайтиришдаги ролини тушуниш яна ҳам осонлашади (3.4-10-расм).

Параболанинг қўшимча босим кучидан кенгайиши осцилятор зичлик коэффициентининг камайишини билдиради. Масалан, фермент-субстрат комплексининг ҳосил бўлиши билан уларга мансуб икки параболанинг кесишиш нүқтаси силжийди ва



3.4-9-расм. Потенциал ўрадаги электронлар.

бундай ҳол, активланиш энергиясини ифодаловчи ординатанинг пасайиши тарзида намоён бўлади.

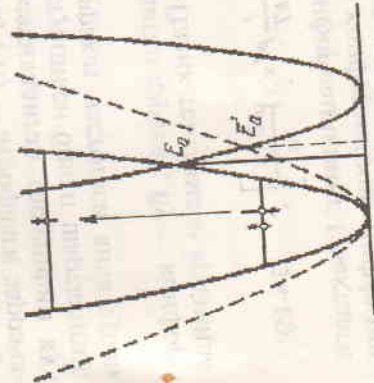
Юқорида баён этилганлар рамзий аҳамиятга эга бўлсада, муҳими шундаки, улар электрон қўзғалиш энергиясининг ядроларнинг силжиш энергиясига, яъни *конформацион энергияга* айланиш ва шу туфайли реакция тезлигининг ошишини изоҳлай олади.

Шундай қилиб, электрон-конформацион таъсирлашиш конформацион — система зарди 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 нуктаи назаридан, турлича вақт интервали билан характерланган, конформацион ҳаракатлар мажмусини ўз ичига олган структуралашган системалар.

Макромолекулада электрон ёки унга бириккан лиганднинг силжиши занжирдаги электронлар зичлигининг ўзгариши ва шу қали система конформацион ҳолатининг ўзгаришига сабаб бўлади. Макромолекула конформациясининг қайта қурилишини, кучли даражада қўзғалган ва сўтиш хоссасига эга узун тўлқинли *фотонлар* тарзида тасаввур этиш мумкин. «Лиганд электрон зичлиги + конформацион деформация» системасини қаттиқ жисмлар физикасида ишлатилган *поляронларга* ўхшатиш ҳам мумкин. Айнан мана шу хил система Волькенштейн томонидан «конформон» деб аталган. Конформон полярондан ўзининг кучли даражадаги нозичлиги билан фарқланиб, энергиянинг диссипацияланишига сабаб бўлади. Энергиянинг тезлик билан диссипацияланиши.



3.4-10-расм. Электрон-конформацион таъсирлашишлар туфайли активланиш.

циаланиши эса, глобуланинг кўп жинслиги ҳамда нодарийлиги билан шартланган. Шу асосда айтиш мумкинки, ферментатив жараёнинг амалга ошиши учун бир неча боғлар доирасида рўйга чиқадиган конформацион қайта қурилишларнинг ўзи кифоя.

Фермент актив маркази томон йўналган ҳаракат, айнан, конформон ҳаракатдир. Бундай ҳаракат, глобуладаги тиркичларнинг, муайян бир ёпишқоқлик билан характерланадиган муҳитда, конформацияга боғлиқ ҳолда очилиши тарзида амалга ошади.

Фермент билан субстрат ўртасидаги структуравий мослик динамик характерга эга бўлиб, ферментдаги тиркич деформацияланишнинг критик энергияси, субстратга катталиги ва шаклига мос келишининг миқдорий ўлчови бўла олади. Масалан, Юнг модули $\epsilon \sim 10^{10}$ эрг.см⁻³ бўлиб, тиркич қирраларининг узунлиги 1 нм ни ташкил этганда, тиркич кенлиги иссиқлик флуктуациясининг ўртача амплитудаси тахминан 0,07 нм бўлиб чиқади. Шунга биноан, субстратнинг фермент домига кириб бориш ва фермент-субстрат комплексининг ҳосил бўлиш тезлиги $10^8 \cdot 10^5$ 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 мурожаат 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 коэффициент; ω_0 — осцилляторнинг доиравий частотаси; $F(t)$ — атрофдаги заррачалар томонидан осцилляторга кўрсатиладиган тасодифий куч бўлиб, у муҳитнинг иссиқлик флуктуацияси 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 $\epsilon(x)$ бўлган боғлиқлиги тарзида аниқланади:

$$D(x) = D_0 e^{-\epsilon(x)/kT}. \quad (3.4-16)$$

Аслида, электрон-конформацион таъсирлашишлар ҳамда ферментатив катализ назарияларининг кенг таъбиқ этилиши учун квант механикаси ва квант кимёси методларининг жалб қилиниши талаб этилади. Ҳозирча, системаларнинг беқийс 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 топтоқда.

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

1-§. Кимёвий кинетика асослари

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

1. Ферментлар биологик катализатор сифатида	29
2. Фермент активлигининг бошқарилиши	32
3. Фермент синтезининг индукция ва репрессияланиш механизмлари	36
4. Ферментатив системаларда стационар ҳолатлар кўпчилиги	37
5. Тебранмали ферментатив жараёнлар	40

3-§. Биологик системалар ҳатти-ҳаракатини математик тасвирлашнинг умумий принциплари

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 тасвирловчи модель	64
6. Чекловчи цикл. Тебранма биологик жараёнлар	67

4-§. Тақсимотли системалар ва автотўқинли жараёнлар

1. Тақсимотли системалар математик модели ҳақида умумий тушунчалар	74
2. Стационар ҳолат барқарорлиги	75
3. Асосий модель	76
4. Автотўқинлар ва уларга хос хусусиятлар	77
5. Белоусов-Жаботинский реакциялари	78
6. Юракда содир бўладиган автотўқин жараёнлари	80

II боб. БИОЛОГИК ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ.....

КИРИШ

1-§. Кимёвий термодинамика асослари

1. Термодинамиканинг асосий атамалари	87
2. Термодинамиканинг биринчи қонуни	88
3. Гесс қонуни ва энтальпия	90
4. Термодинамиканинг иккинчи қонуни	91
5. Термодинамик потенциаллар	94
6. Эркин энергиянинг ўзгаришини ҳисоблашга доир мисоллар	96

2-§. Мувозанатга яқин жараёнлар термодинамикаси

1. Очиқ система энтропиясининг ўзгариши	99
2. ds/dt катталигини ҳисоблаб топish йўллари	100
3. Жараёнларни ҳаракатга келтирувчи кучлар билан жараёнлар тезликларини алоқа	102
4. Моддаларнинг пассив таъшилиши ва энтропия	104
5. Актив таъшилиш ва энтропия	111
6. Чизикли жараёнлар термодинамикасининг баъзи бир биологик жараёнларга таъбиқи	112

3-§. Ночизик жараёнлар термодинамикаси

1. Чизикли жараёнларга термодинамик характеристика	119
2. Ночизик жараёнларга термодинамик характеристика	120
3. Нотирик очиқ 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. Ўтилиш полосаси ва коэффиенти 162
3. Электрон спини ва ҳолат мультиплетлиги 166
4. Тебранма сатҳлар ва Франк-Кондон принципи 168
5. Қўзғалган ҳолатлар активизланиши 170
6. Биополимерларнинг электрон спектрлари 176

3-§. Биологик тузилмаларда энергиянинг ташкилиши 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 бирикishi ва ассоциация константаси 205
4. Макромолекула фаолияти давомида содир бўладиган конформацион ўзгаришлар 209
5. Электрон-конформацион таъсирлашишлар концепцияси 213