

Член-корреспондент АН СССР В. Г. ЛЕВИЧ, Н. Г. МАЗУР,  
В. С. МАРКИН

**РАСПРОСТРАНЕНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ПО ОДНОРОДНОМУ  
ВОЛОКНУ В МОДЕЛИ ЛИЛЛИ — БОНХЕФФЕРА**

Исследование распространения возбуждения по аксону представляет большой интерес. Для решения этой проблемы оказывается полезным рассмотрение различных моделей нервного волокна. Одной из них служит железная проволока, погруженная в трубку с крепкой азотной кислотой (1-3). Если разрушить пассивирующую пленку окисла на одном конце проволоки, то вскоре формируется импульс активации, т. е. разрушения пассивирующей пленки, распространяющийся по проволоке с постоянной скоростью. Механизм этого явления состоит в том (4, 5),

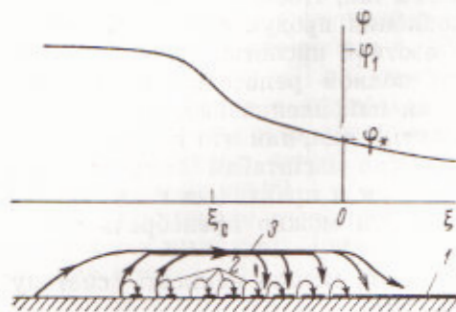


Рис. 1

Рис. 1. Распределение локальных токов и потенциала в волне активации. 1 — пассивирующая пленка, 2 — микролокальные токи, 3 — макролокальный ток

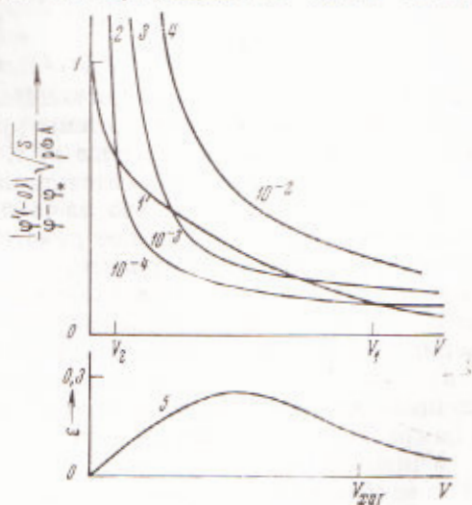


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость тока, генерируемого зоной активации (1) и потребляемого подпороговой зоной (2-4) от скорости. На 2-4 указаны соответствующие значения  $c_0$  в  $M$ . 5 — доля макролокального тока в разрушении пленки. Характерная скорость

$$v_{\text{хар}} = \frac{(\Phi_1 - \Phi_*)}{Q} \sqrt{\frac{AS}{\rho\sigma}}$$

что ток из активной области течет в пассивную и поднимает там вблизи границы с активной областью потенциал электролита  $\phi$  выше порога  $\phi_*$ . При этом начинается разрушение пленки. Кроме того, в промежуточной области, где имеется как бы мозаика из активных и пассивных микроучастков, в разрушении пленки участвуют так называемые (6) микролокальные токи, текущие с активных микроучастков на пассивные (рис. 1).

Ниже предлагается теория этого процесса в упрощенной математической модели, причем вычисляется скорость импульса и исследуется распределение в нем локальных токов.

Состояние системы характеризуется потенциалом электролита  $\phi(x, t)$ , отсчитываемым от равновесного значения в пассивном состоянии, и долей

активной (свободной от пленки) поверхности  $\alpha(x, t)$ . Изменение этих величин определяется системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\rho \sigma}{S} (j_{\text{ж}} + j_{\text{пл}} + j_{\text{к}}) = 0, \\ \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{1}{Q} j_{\text{пл}} = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где  $\rho$  — удельное сопротивление электролита,  $S$  — площадь сечения электролита,  $\sigma$  — периметр сечения проволоки,  $Q$  — заряд, эквивалентный единице поверхности пленки. Для плотностей токов электродных процессов, протекающих в системе ( $j_{\text{ж}}$  — активное растворение железа  $\text{Fe} \xrightarrow{-2e} \text{Fe}^{2+}$ ,  $j_{\text{пл}}$  — распад или образование пассивирующей пленки,  $j_{\text{к}}$  — восстановление азотной кислоты до азотистой), здесь приняты упрощенные линейризованные выражения\*

$$\begin{aligned} j_{\text{ж}} &= -A\alpha(\varphi - \varphi_*), \\ j_{\text{пл}} &= \begin{cases} -A\alpha(\varphi - \varphi_*) & \text{при } \varphi < \varphi_* \text{ (образование),} \\ -A(1 - \alpha)(\varphi - \varphi_*) & \text{при } \varphi > \varphi_* \text{ (распад),} \end{cases} \\ j_{\text{к}} &= \begin{cases} 0 & \text{при } \varphi = 0, \\ -Jc(x, t) & \text{при } \varphi > 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

где  $c(x, t)$  — приповерхностная концентрация азотистой кислоты.

Будем искать решение системы уравнений (1) в виде волны, бегущей вправо с постоянной скоростью  $v$ , т. е. положим  $\xi = x - vt$  и  $\varphi = \varphi(\xi)$ ,  $\alpha = \alpha(\xi)$  и  $c = c(\xi)$ ; начало отсчета выберем так, чтобы  $\varphi(0) = \varphi_*$ .

Необходимо отметить, что из-за накопления продукта реакции  $\text{HNO}_2$ , усиливающего пассивирующее действие азотной кислоты, волна активации сопровождается следующей за ней волной репассивации. Однако оценки показывают, что характерное время накопления азотистой кислоты много больше характерного времени активации, так что волна возвращения к пассивному состоянию находится (по масштабам зоны активации) далеко позади волны разрушения пленки и практически не влияет на последнюю. Кроме того, в зоне активации можно пренебречь током  $j_{\text{к}}$  по сравнению с токами  $j_{\text{пл}}$  и  $j_{\text{ж}}$ .

Учитывая все эти упрощающие замечания, можно написать систему (1) для области  $\xi < 0$  (зона активации) в виде

$$\begin{cases} \varphi'' - \frac{\rho \sigma A}{S} (\varphi - \varphi_* - \alpha \varphi_1 + \alpha \varphi_*) = 0, \\ \alpha' = -\frac{A}{Qv} (1 - \alpha) (\varphi - \varphi_*), \end{cases} \quad (3)$$

а в области  $\xi > 0$  (предпороговая зона) уравнение для  $\alpha$  выпадает, поскольку пленка не разрушается, а для  $\varphi$  получается уравнение

$$\varphi'' = \begin{cases} 0 & \text{при } \varphi = 0, \\ RJc(\xi) & \text{при } \varphi > 0, \end{cases} \quad (3')$$

где, как показывает рассмотрение диффузии азотистой кислоты,

$$c(\xi) = \begin{cases} c_0 & \text{при } \xi \geq a, \\ c_0 \exp \left\{ \frac{J^2}{4F^2 D v} (a - \xi) \right\} \left[ 1 + \operatorname{erf} \sqrt{\frac{J^2}{4F^2 D v} (a - \xi)} \right] & \text{при } \xi < a. \end{cases}$$

Здесь  $c_0$  обозначает концентрацию азотистой кислоты в отсутствие импульса,  $D$  — коэффициент диффузии азотистой кислоты. Длина  $a$  подпороговой зоны определяется в процессе решения задачи. То обстоятельство, что потенциал обращается в 0 в конечной точке  $a$ , связано со скачкообразной формой принятой аппроксимации для  $j_{\text{к}}$ .

\* В соответствии с экспериментальными данными<sup>(1, 2)</sup> приняты значения параметров  $A = 20 \text{ а} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{в}^{-1}$ ,  $J = 6 \cdot 10^3 \text{ а} \cdot \text{см} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Граничные условия для системы уравнений (3), (3') таковы: ограниченность на  $\pm\infty$  и условие непрерывности на границе зон  $\varphi(+0) = \varphi(-0) = \varphi_*$ . Эти условия однозначно определяют решение; дополнительное условие непрерывности  $\varphi'$  при  $\xi = 0$  позволяет найти возможные значения параметра  $v$  — скорости импульса.

Зависимости величин  $\varphi'(+0)$  и  $\varphi(-0)$  (т. е., по сути дела, тока, потребляемого в подпороговой зоне, и тока, генерируемого зоной активации) от  $v$  изображены на рис. 2. Абсциссы точек пересечения графиков и есть искомые возможные значения скорости импульса. Исследование их на устойчивость позволяет установить, с какой скоростью в действительности движется импульс.

Из рис. 2 видно, что кривая 1 пересекает кривую 2, соответствующую обычным условиям эксперимента, в двух точках. Таким образом, существуют два режима равномерного распространения импульса: один с большей скоростью  $v_1$ , другой — с меньшей  $v_2$ . Покажем, что режим, соответствующий большей скорости  $v_1$ , устойчив. Пусть произошло небольшое случайное уменьшение скорости импульса. На графике рис. 2 видно, что при  $v < v_1$  кривая 1 идет выше кривой 2. Это означает, что ток, притекающий в пороговую точку  $\xi = 0$ , превосходит ток, оттекающий отсюда в подпороговую зону. Вследствие этого в точке  $\xi = 0$  потенциал поднимается выше порога, а точка, в которой  $\varphi = \varphi_*$ , начинает двигаться вправо, т. е. скорость опять возрастает. Подобным же образом скорость возвращается к значению  $v_1$  и при небольшом случайном увеличении. Рассуждая аналогично, можно убедиться, что режим, отвечающий скорости  $v_2$ , наоборот, неустойчив.

На рис. 2 изображено несколько кривых для подпороговой зоны (2—4) при различных значениях  $c_0$ . Величина  $c_0$  служит мерой рефрактивности модели (1). С ростом  $c_0$  скорость устойчивого импульса уменьшается. Когда  $c_0$  превосходит некоторое значение (несколько большее  $10^{-3} M$ ), распространение импульса активации становится невозможным. Этому случаю отвечает кривая 4. Такое поведение согласуется с опытными данными (2).

Развитая теория позволяет выяснить картину распределения локальных токов в импульсе. Причиной активации является ток активного растворения железа

$$i_{ж} = \int_{-\infty}^0 j_{ж} d\xi. \quad (4)$$

Он расходуется как на разрушение пленки, так и на подъем потенциала в подпороговой зоне (рис. 1). Возникает вопрос о количественном соотношении этих двух потребителей. Вычисляя интеграл (4) с помощью уравнений (3), получим

$$i_{ж} = -\frac{S}{\rho} \varphi'(0) + Q\mathcal{J}v.$$

Первое слагаемое — это часть активирующего тока, идущая в подпороговую зону, а второе слагаемое — часть этого тока, расходуемая на разрушение пленки. Отношение первого слагаемого ко второму как раз равно отношению ординаты к абсциссе точки пересечения графиков на рис. 2. Отсюда можно заключить, что режимы со скоростями  $v_1$  и  $v_2$  характеризуются различным распределением активирующего тока, причем это различие тем более резкое, чем меньше  $c_0$ . При малой скорости  $v_2$  в подпороговой зоне успевает накопиться много азотистой кислоты и, согласно формуле (2), сильно возрастает по модулю плотность тока, так что подпороговая зона в этом режиме является основным потребителем активирующего тока. Наоборот, в режиме с большой скоростью  $v_1$  ток  $i_{ж}$  расходуется главным образом на разрушение пленки. Промежуточные значения

скорости невозможны из-за отсутствия баланса между источником тока и потребителями.

Для выяснения механизма изучаемого процесса интересно сравнить роли, которые играют в разрушении пленки макро- и микролокальные токи. Макролокальный ток участвует в разрушении пленки на участке  $(\xi_0, 0)$  ( $\xi_0$  — точка перегиба графика  $\varphi(\xi)$  (рис. 1)), так как левее  $\xi_0$  для этой цели с избытком хватает микролокальных токов. Поэтому доля макролокального тока в процессе активации поверхности определяется выражением

$$\epsilon = \frac{S}{\rho} [\varphi'(0) - \varphi'(\xi_0)] / Q\gamma v.$$

Величина  $\epsilon$  в зависимости от скорости импульса изображается кривой 5 на рис. 2. Эта кривая показывает что макролокальный ток играет меньшую, чем микролокальные токи, но вполне ощутимую роль в разрушении пассивирующей пленки ( $\sim 15\%$  для обычных условий опыта).

В табл. 1 приводятся сопоставление расчетных значений скорости импульса с экспериментальными данными (5). Оно осложняется тем обстоятельством, что опыты по определению величины  $Q$  отличаются плохой воспроизводимостью и разные авторы приводят значения  $Q$

Таблица 1

Сопоставление расчетных значений скорости импульса с экспериментальными данными

Радиус трубки, мм	Скорость импульса, см·сек <sup>-1</sup>		
	1	2	3
0,98	45,2	48,3	50,3
	42,4	52,4	—
1,55	85,0	90,4	93,5
	78,9	90,4	106,3
2,30	133	141	146
	126	146	164,6
3,25	195	203	212
	182	205	—
4,8	281	301	314
	275	—	—
22	1320	1400	1460
	1350	1	—

Примечание. Над чертой — данные теории, под чертой — эксперимента. 1 —  $\text{HNO}_3$ , уд. в. 1,375,  $\rho$  1,82 ом·см; 2 —  $\text{HNO}_3$ , уд. в. 1,345,  $\rho$  1,72 ом·см; 3 —  $\text{HNO}_3$ , уд. в. 1,315,  $\rho$  1,59 ом·см. Радиус проволоки 0,62 мм.

в пределах от  $4 \cdot 10^{-3}$  до  $2 \cdot 10^{-2}$  кул·см<sup>-2</sup> (6). Причина здесь, вероятно, в том, что толщина пассивирующей пленки зависит от большого числа факторов (таких, например, как время пребывания железа в кислоте, сорт железа и т. п.) и поэтому варьируется от случая к случаю. При расчетах для табл. 1 принято значение  $Q = 9 \cdot 10^{-3}$  к·см<sup>-2</sup>, лежащее в пределах указанного интервала.

Авторы выражают благодарность Ю. А. Чизмаджеву и В. Ф. Пастушенко за полезное обсуждение работы.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
4 II 1971

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. S. Lillie, Science, 48, 51 (1918). <sup>2</sup> R. S. Lillie, Biol. Rev., 11, 181 (1936).  
<sup>3</sup> К. Бонхеффер, Тр. IV совещ. по электрохимии, Изд. АН СССР, 1959, стр. 579.  
<sup>4</sup> K. F. Bonhoeffer, K. J. Vetter, Zs. phys. Chem., 196, 127 (1950). <sup>5</sup> K. F. Bonhoeffer, W. Renneberg, Zs. Phys., 118, 389 (1941). <sup>6</sup> U. F. Franck, Zs. Elektrochem., 55, 154 (1951). <sup>7</sup> K. F. Bonhoeffer, Corrosion, 11, 304 (1955).  
<sup>8</sup> К. Феттер, Электрохимическая кинетика, М., 1967. <sup>9</sup> K. J. Vetter, Zs. Elektrochem., 55, 675 (1951).