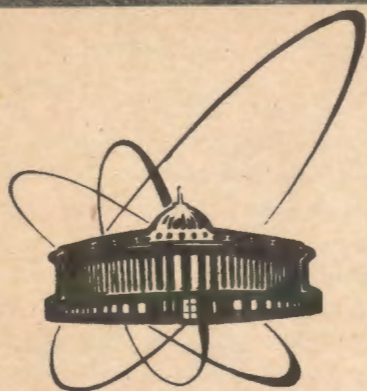


91-491



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

P17-91-491

В. И. Горделий, А. Е. Савельев*

ДИНАМИКА ИЗОТОПИЧЕСКОГО ЗАМЕЩЕНИЯ
МОЛЕКУЛ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ СОРБЦИИ
ВОДЯНОГО ПАРА ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ

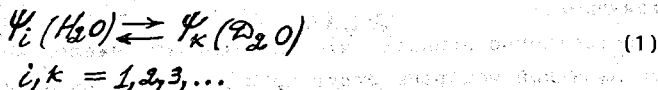
*Казахский химико-технологический институт,
Чимкент

1991

Введение

Согласно работам ^{/1-3/}, посвященным экспериментальному исследованию процессов сорбции водяного пара липидными мембранами, в качестве изотопов молекул выберем H_2O и D_2O , в которых водород H заменен на дейтерий D (так что H_2O - обычная вода, а D_2O - "тяжелая" вода). В работе ^{/4/} была рассмотрена динамика сорбции воды при условиях, когда насыщенность водяного пара, в который погружен образец липидной мембраны, поддерживается постоянной в течение всего процесса сорбции вплоть до насыщения (сорбционного равновесия). Та или иная насыщенность водяного пара, при которой проводятся измерения, в работах ^{/1-3/} обозначается через ψ_c (при этом подразумевается, что состоянию ψ_c соответствуют фиксированные температура T и давление P).

Аналитические выражения для концентраций адсорбированной воды, найденные в работе ^{/4/}, оказались в достаточно корректном соответствии с экспериментальными результатами работ ^{/1-3/}. Это обстоятельство позволяет надеяться, что обобщение рассмотрения процессов сорбции с помощью уравнений макрокинетики, проведенного в работе ^{/4/}, даст возможность теоретически описать процессы изотопического замещения молекул H_2O на D_2O при изменении условий протекания процессов сорбции:

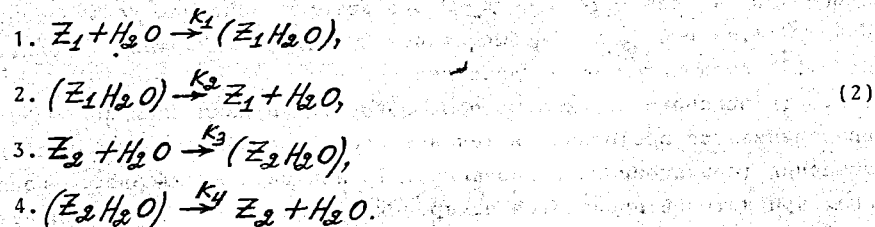


Каждому состоянию водяного пара ψ_i соответствует концентрация насыщенного пара $N_{oi} = \text{const}$ для обычной воды и $N'_{oi} = \text{const}$ для "тяжелой" воды.

В основном именно рассмотрению процессов (1) и посвящена данная работа. Некоторое внимание уделено проникновению молекул воды через слою головок липидных молекул мембраны. По ходу изложения отмечается также возможность учета зависимостей макроскоростей сорбции от времени. В том, что макроскорости, вообще говоря, являются функциями времени, нет сомнения, поскольку состояние липидной мембраны изменяется в процессе сорбции. Однако, принимая во внимание, что процессы сорбции экспериментально исследуются в изотермических условиях, естественно надеяться на слабую зависимость макроскоростей сорбции от времени.

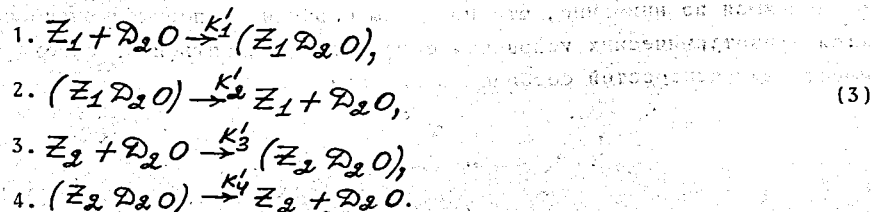
1. Механизм сорбционного замещения изотопов воды и соответствующая система уравнений макрокинетики

В работе ¹⁴¹ было принято, что на поверхности липидной мембраны проявляются два вида сорбирующих центров Z_1 и Z_2 , существенно отличающиеся своей активностью. Именно это обстоятельство и позволило записать простой механизм сорбции воды:



Здесь обозначено: K_i - макроскорости процессов сорбции ($i=1,2,3,4$); $(Z_e H_2O)$ - комплексы активных центров и молекул воды, возникающие на поверхности липидной мембраны ($e=1,2$). Для дальнейшего, избегая путаницы, нелишне отметить: концентрации свободных (не занятых) активных центров будут обозначаться через Z_1 и Z_2 ; соответственно Z_{01} и Z_{02} будут обозначать полные концентрации активных центров двух видов; при этом, если трансформации фазы липидной мембраны не происходит, то величины Z_{01} и Z_{02} не зависят от времени, т.е. являются постоянными.

Естественно принять, что для молекул тяжелой воды D_2O на поверхности липидной мембраны будут проявляться те же активные центры, которые сорбируют молекулы H_2O . Конечно, макроскорости сорбции обычной воды K_i должны быть заменены величинами K'_i для D_2O , поскольку активность так называемых водородных связей для H_2O и D_2O может существенно измениться. Действительно, мобильность атома водорода в молекуле H_2O при ее взаимодействии с теми или иными активными центрами существенно превосходит мобильность дейтерия в молекуле D_2O в процессе тех же взаимодействий, поскольку масса дейтерия практически вдвое превосходит массу водорода. Учитывая сказанное, можно записать столь же простой механизм для процессов сорбции тяжелой воды:



В механизме (3) подчеркнута, что свободные активные центры Z_e те же, которые проявляются в механизме (2).

Для записи макрокинетических уравнений, описывающих процессы сорбции, введем следующие обозначения: $n(t) = [H_2O]$, $n'(t) = [D_2O]$ - концентрации паров обычной и тяжелой воды вне образца липидной мембраны; $\sigma_e(t) = [Z_e H_2O]$, $\sigma'_e(t) = [Z_e D_2O]$ - концентрации адсорбированных молекул обычной и тяжелой воды ($e=1,2$). С помощью механизмов (2)-(3) и только что введенных обозначений запишем уравнения макрокинетики:

1. $\frac{dn}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1 - K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2 - \chi_f n + \rho_n(t),$
2. $\frac{dn'}{dt} = -K'_1 n' Z_1 + K'_2 \sigma'_1 - K'_3 n' Z_2 + K'_4 \sigma'_2 - \chi'_f n' + \rho'_n(t),$
3. $\frac{d\sigma_1}{dt} = K_1 n Z_1 - K_2 \sigma_1,$
4. $\frac{d\sigma'_1}{dt} = K'_1 n' Z_1 - K'_2 \sigma'_1,$
5. $\frac{d\sigma_2}{dt} = K_3 n Z_2 - K_4 \sigma_2,$
6. $\frac{d\sigma'_2}{dt} = K'_3 n' Z_2 - K'_4 \sigma'_2,$
7. $\frac{dZ_1}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 \sigma_1 - K'_1 n' Z_1 + K'_2 \sigma'_1,$
8. $\frac{dZ_2}{dt} = -K_3 n Z_2 + K_4 \sigma_2 - K'_3 n' Z_2 + K'_4 \sigma'_2,$
9. $\frac{dn_f}{dt} = \chi_f n,$
10. $\frac{dn'_f}{dt} = \chi'_f n'.$

Кроме величин, обозначения которых отмечены ранее, здесь введены эффективные макроскорости флукуационного проникновения обычной воды χ_f и тяжелой воды χ'_f через слой головок липидных молекул, непосредственно соприкасающийся с парами воды, в которые погружен образец (подробнее о смысле этих величин см. ниже). В соответствии с этим введены концентрации молекул обычной воды n_f и молекул тяжелой воды n'_f , проникших в полость, где расположены хвосты липидных молекул. Функции $\rho_n(t)$ и $\rho'_n(t)$ отражают воздействие внешних источников H_2O и D_2O на концентрации этих молекул в парах воды, но вне образца липидной мембраны. Все концентрации компонент, входящие в систему уравнений (4), являются усредненными по пространственным переменным и по тем областям, в которых локализованы те или иные компоненты ¹⁴¹; таким образом,

концентрации всех компонент в уравнениях (4) являются функциями только времени.

Уделим некоторое внимание смыслу эффективных макроскоростей X_f и X'_f . В работе [15] было уделено немало внимания процессам массопереноса в липидных мембранах. Автор этой работы М. Накагаки пришел к выводу, что теория диффузионных процессов не может претендовать на исчерпывающее описание массопереноса в липидных мембранах. Это связано со спецификой структуры слоев ее мембраны - взаимодействием головок молекул липидов и их хвостов. Строго говоря, как отмечает автор работы [15], можно говорить лишь о процессах проникновения тех или иных молекул, атомов или ионов через слои мембраны. Не случайно поэтому им введено понятие физико-химического потенциала, позволяющего классифицировать разнообразие видов проникновения частиц, включая проявления и диффузного переноса в некоторых областях структуры слоя мембраны. Один из видов проникновения частиц связывается с существованием пор или микропор в липидных структурах, через которые и могут проникать частицы. Микропоры автор связывает с пространственным расположением головок и хвостов липидных молекул. Однако уместно здесь подчеркнуть, что все рассмотрение автор провел только на основе понятий термодинамики, хотя с его основными - качественными - выводами нельзя не согласиться. Именно поэтому имеет смысл привлечь понятие микропор, но перенести его на уровень макрокинетики.

В данном случае речь идет о проникновении молекул H_2O или D_2O через слои головок липидных молекул. Реально можно говорить не о стационарном сечении микропор, а о его эффективном значении $S_{эфф}$, которое соответствует усреднению по флуктуационным отклонениям головок липидных молекул от положения равновесия. Естественно, что такие отклонения связаны с температурой образца липидной мембраны и окружающей среды, определяющей среднюю кинетическую энергию головок липидных молекул. Скорее всего, именно флуктуационные отклонения головок липидных молекул и являются основным фактором, определяющим макроскорости проникновения H_2O и D_2O . Их можно записать в форме:

$$X_f(t) = Z_f(t) S_{эфф} \omega_f, \quad X'_f(t) = Z'_f(t) S_{эфф} \omega'_f. \quad (5)$$

Величины ω_f и ω'_f - вероятности проникновения молекул H_2O и D_2O через одну "дырку" (пору) в единицу времени; $S_{эфф}$ - эффективное сечение флуктуационно возникающей дырки; Z_f - концентрация дырок на поверхности мембраны, являющаяся в общем случае функцией времени. Ясно, что величина Z_f будет изменяться по мере заселенности активных сорбирующих центров. Теоретически значения величин, входящих в соотношения (5),

можно найти на основе физической микрокинетики, учитывающей многие корреляции в движениях макромолекул. Здесь же ограничимся тем, что макроскорости X_f и X'_f будем считать заданными функциями времени.

2. Первые интегралы движения уравнений макрокинетики

Для проверки корректности записи системы уравнений (4) следует найти первые интегралы движения. Они покажут не только однозначность соответствия этих уравнений с принятыми выше механизмами процессов сорбции и проникновения, но и фиксируют балансовые соотношения между концентрациями различных компонент, которые и выявят реальность уравнений (4). Производя суммирование уравнений (4)-1, (4)-3, (4)-5, и (4)-9, найдем интеграл движения, фиксирующий баланс молекул H_2O :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (n + \sigma_1 + \sigma_2 + n_f) = \\ = -k_1 n z_1 + k_2 \sigma_1 - k_3 n z_2 + k_4 \sigma_2 - X_f n + q_n(t) + \\ + k_1 n z_1 - k_2 \sigma_1 + k_3 n z_2 - k_4 \sigma_2 + X_f n = q_n(t). \end{aligned} \quad (6)$$

Интегрируя полученное соотношение, запишем:

$$n + \sigma_1 + \sigma_2 + n_f = \int_0^t q_n(t') dt' + n_0 + \sigma_{01} + \sigma_{02} + n_{0f}. \quad (7)$$

Здесь учтены начальные условия при $t = 0$:

$$n(0) = n_0, \quad \sigma_1(0) = \sigma_{01}, \quad \sigma_2(0) = \sigma_{02}, \quad n_f(0) = n_{0f}.$$

Таким образом, число молекул H_2O сохраняется, как и должно быть.

Совершенно аналогично, складывая уравнения (4)-2, (4)-4, (4)-6 и (4)-10, найдем баланс молекул D_2O :

$$\frac{d}{dt} (n' + \sigma'_1 + \sigma'_2 + n'_f) = q'_n(t), \quad (8)$$

или в интегральной форме

$$n' + \sigma'_1 + \sigma'_2 + n'_f = \int_0^t q'_n(t') dt' + n'_0 + \sigma'_{01} + \sigma'_{02} + n'_{0f}, \quad (9)$$

$$n'(0) = n'_0, \quad \sigma'_1(0) = \sigma'_{01}, \quad \sigma'_2(0) = \sigma'_{02}, \quad n'_f(0) = n'_{0f}.$$

Интегралы движения (7) и (9), как видно, характеризуются полным подобием и представляются совершенно независимыми. Однако эта независимость является кажущейся. Действительно, сложение уравнений (4)-3, (4)-4

и (4)-7 приводит к соотношению

$$\frac{d}{dt}(\sigma_1 + \sigma_1' + Z_1) = 0, \quad (10)$$

т.е. интеграл движения, соответствующий сохранению числа активных центров вида Z_1 в процессе сорбции, есть

$$\sigma_1 + \sigma_1' + Z_1 = Z_{01}. \quad (11)$$

Соотношение (11) выполняется в любой момент времени, в частности, и при $t = 0$:

$$\sigma_1(0) + \sigma_1'(0) + Z_1(0) = Z_{01}. \quad (12)$$

Если в момент $t = 0$ $\sigma_1(0) = \sigma_{01} > 0$, $\sigma_1'(0) = \sigma_{01}' > 0$, то число свободных активных центров $Z_1(0) \neq Z_{01}$, что существенно для дальнейшего. Интеграл движения (11) в явном виде отображает "конкуренцию" молекул H_2O и D_2O в процессе заселения свободных сорбирующих центров вида Z_1 . Кроме того, он показывает, что интегралы движения (7) и (9) на самом деле существенно связаны.

В полной аналогии с интегралом (11) можно найти интеграл движения, суммируя уравнения (4)-5, (4)-6 и (4)-8:

$$\frac{d}{dt}(\sigma_2 + \sigma_2' + Z_2) = 0, \quad (13)$$

или

$$\sigma_2 + \sigma_2' + Z_2 = Z_{02}. \quad (14)$$

Аналогично в (12) в начальный момент времени $t = 0$ активные центры вида Z_2 могут быть частично заселенными. Интеграл движения (14) снова фиксирует существенную связь интегралов движения (7) и (9), а также отображает конкуренцию H_2O и D_2O при заселении активных центров вида Z_2 .

Таким образом, учитывая наличие и смысл интегралов движения, можно заключить, что система уравнений (4) вполне корректно соответствует механизмам процессов (2)-(3), а также учету флуктуационного проникновения молекул воды через слои головок липидных молекул мембраны. При этом корректности ради следует отметить, что система уравнений (4) не учитывает поведение молекул воды, проникших в полость, где расположены хвосты липидных молекул. Такой тематике, если в этом возникнет необходимость, следует уделить особое внимание. Здесь же существенно отметить, что в тех условиях, в которых проводились эксперименты [1-3], "утечка" молекул воды через слой головок липидных молекул, несомненно, компенсируется действием внешнего источника паров воды, поскольку в процессе

экспериментов сохраняются состояния ψ . Как было отмечено выше, именно рассмотрению процессов вида (1) и будет посвящено в основном дальнейшее изложение.

3. Возможные варианты решений уравнений макрокинетики

Решения уравнений (4) могут существенно и даже качественно изменяться при изменении физических условий, в которых протекают процессы сорбции. Поэтому прежде всего необходимо достаточно четко фиксировать физические условия (в том числе и начальные), в которых следует рассмотреть процессы сорбции. Только в этом случае можно надеяться, что найденные решения будут достаточно корректно соответствовать экспериментальным данным.

Рассмотрим процессы изотопического замещения H_2O на D_2O в процессе сорбции в "идеальных" условиях. Эта "идеальность" состоит в следующем: источник паров D_2O не поставляет примесей H_2O и наоборот - источник паров H_2O не вносит примесей D_2O ; время замещения паров H_2O на пары D_2O и наоборот в контейнере Δt пренебрежимо мало по сравнению с характерным временем достижения сорбционного равновесия τ_0 , т.е. $\Delta t \ll \tau_0$ (здесь τ_0 следует считать характерным временем проводимых измерений); источник паров D_2O , например, является столь мощным, что концентрацией паров H_2O , возникающей в процессе десорбции с поверхности липидной мембраны, можно пренебречь по сравнению с концентрацией паров D_2O , т.е. $n(t) \ll n'(t) = n'_0$, где n'_0 - концентрация насыщенных паров D_2O , что соответствует состоянию $\psi(D_2O)$.

Пусть теперь имеет место ситуация, когда процессы сорбции H_2O липидной мембраной в состоянии $\psi(H_2O)$ завершились, а внешняя среда паров H_2O "мгновенно" замещается насыщенным паром D_2O , концентрация которого удовлетворяет условию

$$\frac{dn'}{dt} = 0, \quad n' = \text{const} = n'_0, \quad (15)$$

выполняющемуся на протяжении всего процесса сорбционного замещения H_2O на D_2O . Тогда для процесса сорбционного замещения H_2O на D_2O в качестве начальных условий можно принять:

$$\sigma_e(0) = \sigma_{0e}, \quad \sigma_{0e}' = \sigma_e'(0) = 0, \quad e = 1, 2, \quad (16)$$

где σ_{0e} - концентрация адсорбированной воды H_2O , достигшая предельной величины в условиях $\psi(H_2O)$. Учитывая "идеальность" условий, можно

принять, что на протяжении всего процесса замещения выполняется равенство

$$n(t) = 0 \text{ (или } n(t) \approx \text{const} \approx 0), \quad (17)$$

$$0 \leq t \leq \tau_0.$$

В только что фиксированных условиях уравнение (4)-3 принимает простейший вид

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = -k_2 \sigma_1. \quad (18)$$

Оно имеет решение

$$\sigma(t) = \sigma_{01} e^{-k_2 t}, \quad (18')$$

удовлетворяющее условиям (16). Конечно, если макроскорость k_2 является функцией времени, то решение уравнения (18) запишется в форме:

$$\sigma_1(t) = \sigma_{01} \exp\left[-\int_0^t k_2(t') dt'\right]. \quad (19)$$

Таким образом, в условиях перехода $\Psi(H_2O) \rightarrow \Psi(D_2O)$ практически осуществляется только десорбция H_2O с поверхности образца липидной мембраны. Нелишне подчеркнуть здесь, что макроскорость k_2 проявляется в явном виде, а это облегчает экспериментальное определение ее значения. Очевидно, решение уравнения (4)-5, которое в данных условиях принимает вид

$$\frac{d\sigma_2}{dt} = -k_4 \sigma_2, \quad (20)$$

совершенно аналогично (19):

$$\sigma_2(t) = \sigma_{02} \exp\left[-\int_0^t k_4(t') dt'\right]. \quad (21)$$

Решение (21) также удовлетворяет начальным условиям (16).

Проанализируем теперь уравнение (4)-4. Согласно (15), оно записывается в форме:

$$\frac{d\sigma_1'}{dt} = k_1' n_0' Z_1 - k_2' \sigma_1'. \quad (22)$$

Подставляя в правую часть уравнения (22) значение концентрации

$$Z_1 = Z_{01} - \sigma_1 - \sigma_1',$$

согласно интегралу движения (11), запишем:

$$\frac{d\sigma_1'}{dt} = k_1' n_0' (Z_{01} - \sigma_1 - \sigma_1') - k_2' \sigma_1'. \quad (23)$$

Поскольку концентрация σ_1 уже определена формулами (18') и (19), то предоставляется возможность найти аналитическое решение уравнения (23), записывая его в виде:

$$\frac{d\sigma_1'}{dt} = -\varkappa_1 \sigma_1' + \varkappa_{01}. \quad (24)$$

Здесь введены обозначения

$$\varkappa_1 = n_0' k_1' + k_2', \quad \varkappa_{01} = k_1' n_0' (Z_{01} - \sigma_1). \quad (25)$$

Если макроскорости k_2' являются функциями времени, то таковой является и величина $\varkappa_1(t)$. Тогда однородное уравнение

$$\frac{d\sigma_1'}{dt} = -\varkappa_1(t) \sigma_1' \quad (26)$$

имеет решение

$$\sigma_1'(t) = C_1 \exp\left[-\int_0^t \varkappa_1(t') dt'\right], \quad (27)$$

в котором C_1 - произвольная постоянная. Методом вариации постоянной Лагранжа, вычисляя производную

$$\frac{d\sigma_1'}{dt} = \frac{dC_1}{dt} \exp\left[-\int_0^t \varkappa_1(t') dt'\right] - \sigma_1' \varkappa_1(t) \quad (28)$$

и подставляя ее в уравнение (24), найдем

$$\frac{dC_1}{dt} = \varkappa_{01} \exp\left[\int_0^t \varkappa_1(t') dt'\right]. \quad (29)$$

Отсюда определяется функция

$$C_1(t) = \int_0^t \varkappa_{01}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau \varkappa_1(t') dt'\right] d\tau + C_{01}, \quad (30)$$

$$C_{01} = \text{const.}$$

Общее выражение уравнения (24) записывается в форме:

$$\sigma_1'(t) = \exp\left[-\int_0^t \varkappa_1(t') dt'\right] \left\{ \int_0^t \varkappa_{01}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau \varkappa_1(t') dt'\right] d\tau + C_{01} \right\}. \quad (31)$$

Согласно условиям (16), должно быть $C_{01} = 0$.

Решение уравнения (24) в виде (31) учитывает произвольную зависимость макроскоростей от времени. Однако конкретный вид таких зависимостей пока не установлен. Следовательно, если будет обнаружена экспериментально зависимость макроскоростей сорбции k_i и k'_i от времени, то для аппроксимации соответствующих экспериментальных данных с помощью выражений типа (31) можно макроскорости разложить, например, в ряды Тейлора, ограничиваясь минимально необходимым числом членов. Тогда аналитически можно вычислить все интегралы, входящие в (31). При этом производные по времени от макроскоростей, входящие в ряды Тейлора и определенные в момент $t=0$, очевидно, окажутся параметрами, которые фиксирует сравнение с экспериментом.

В работе ^{14/} было принято, что макроскорости сорбции молекул воды (H_2O) являются постоянными величинами. Несмотря на это, решения соответствующих уравнений макрокинетики оказались в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными. Именно потому, считая k_i и k'_i константами макроскоростей, имеет смысл вычислить функцию (31). В этом случае выражение (31) существенно упрощается:

$$\sigma'_i(t) = e^{-\alpha_i t} \int_0^t \alpha_{o1}(t') e^{\alpha_i t'} dt'. \quad (32)$$

Учитывая (25), а также формулу (18'), вычислим интеграл:

$$\int_0^t \alpha_{o1}(t') e^{\alpha_i t'} dt' = \frac{k'_1 n'_0 Z_{o1}}{\alpha_1} (e^{\alpha_i t} - 1) - \frac{k'_1 n'_0 \sigma_{o1}}{\alpha_1 - k_2} (e^{(\alpha_1 - k_2)t} - 1). \quad (33)$$

Подставляя выражение (33) в формулу (32), найдем:

$$\sigma'_i(t) = \frac{k'_1 n'_0 Z_{o1}}{\alpha_1} (1 - e^{-\alpha_i t}) - \frac{k'_1 n'_0 \sigma_{o1}}{\alpha_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-\alpha_i t}). \quad (34)$$

Как видно, при $t=0$ $\sigma'_i(0)=0$, что и соответствует (16). Вклад второго члена в правой части (34) определяется исходной заселенностью активных сорбирующих центров молекулами H_2O σ_{o1} , т.е. той определенной величиной, которая достигнута в состоянии $\Psi(H_2O)$.

Если теперь ситуация такова, что концентрация насыщенного пара n_0 в состояниях $\Psi(H_2O)$ уменьшается или в пределе становится равной нулю, то исходная концентрация σ_{o1} станет малой или равной нулю. Формально, устремляя σ_{o1} к нулю в (34), получим формулу, которая по форме совпадает с приведенными в работе ^{14/} для процессов сорбции H_2O : При этом, конечно, следует учесть начальные условия (16) (второе равенство),

т.е. считать и в процессах сорбции H_2O начальные концентрации адсорбированной воды равными нулю. Отсюда видно, что именно второй член в (34) отображает процессы замещения H_2O на D_2O , а первый член в (34) соответствует процессам обычной сорбции, уже рассмотренным в работе ^{14/}. Найденные концентрации $\sigma_1(t)$ и $\sigma'_1(t)$ определяют и концентрацию $Z_1(t)$, поскольку имеет место интеграл движения (11). Однако нет смысла выписывать ее в явном виде, ибо прямое измерение таких концентраций представляется весьма трудным. Имеет смысл подчеркнуть здесь, что все первые интегралы движения, найденные выше (см. п. 2), не изменят своего вида, если макроскорости сорбции k_i, k'_i и проникновения X_f и X'_f окажутся функциями времени.

В процессе замещения H_2O на D_2O , поскольку нейтроны "различают" эти молекулы, изменение концентраций адсорбированной воды

$$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 = \sigma_{o1} e^{-k_2 t} + \sigma_{o2} e^{-k_4 t} \quad (35)$$

со временем на поверхности мембраны даст прямую информацию о значениях макроскоростей десорбции H_2O k_2 и k_4 . Это существенно отличается от ситуации, рассмотренной в работе ^{14/}, где в качестве непосредственно наблюдаемых величин оказались

$$\alpha_1 = k_1 n_0 + k_2, \quad \alpha_2 = k_3 n_0 + k_4.$$

Таким образом, можно еще раз выверить значения макроскоростей.

Решение уравнения (4)-6 можно найти в полной аналогии с уравнением (4)-4. Согласно (15), оно записывается в форме:

$$\frac{d\sigma'_2}{dt} = k'_3 n'_0 Z_2 - k'_4 \sigma'_2. \quad (36)$$

Интеграл движения (14) позволяет записать уравнение (36) в виде

$$\frac{d\sigma'_2}{dt} = k'_3 n'_0 (Z_{o2} - \sigma_2 - \sigma'_2) - k'_4 \sigma'_2. \quad (37)$$

Простая перегруппировка членов в (37) дает

$$\frac{d\sigma'_2}{dt} = -\alpha_2 \sigma'_2 + \alpha_{o2}. \quad (38)$$

В уравнении (38) обозначено

$$\alpha_2 = k'_3 n'_0 + k'_4, \quad \alpha_{o2} = k'_3 n'_0 (Z_{o2} - \sigma_2). \quad (39)$$

Сходство уравнений (38) и (24) сразу позволяет записать общее решение уравнения (38):

$$\sigma_2'(t) = \exp\left[-\int_0^t \alpha_2(t') dt'\right] \int_0^t \alpha_{02}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau \alpha_2(t') dt'\right] d\tau. \quad (40)$$

Решение (40) удовлетворяет начальным условиям (16).

Как и ранее, принимая, что макроскорости - постоянные величины, запишем выражение (40) в упрощенной форме:

$$\sigma_2'(t) = e^{-\alpha_2 t} \int_0^t \alpha_{02}(\tau) e^{\alpha_2 \tau} d\tau. \quad (41)$$

С помощью соотношений (39) и (21) интеграл, входящий в (41), вычисляется:

$$\sigma_2'(t) = \frac{k_3' n_0' Z_{02}}{\alpha_2} (1 - e^{-\alpha_2 t}) - \frac{k_3' n_0' \sigma_{02}}{\alpha_2 - k_4} (e^{-k_4 t} - e^{-\alpha_2 t}). \quad (42)$$

Полная концентрация молекул D_2O представляет собой сумму

$$\sigma'(t) = \sigma_1'(t) + \sigma_2'(t), \quad (43)$$

в которой концентрации адсорбированной тяжелой воды σ_1' и σ_2' заданы формулами (34) и (42). Смысл второго члена в (42) совершенно тот же, что и в (34), но относится к сорбирующим центрам вида Z_2 . Концентрацию активных сорбирующих центров Z_2 , согласно интегралу движения (14), можно считать определенной, поскольку функции $\sigma_2(t)$ и $\sigma_2'(t)$ заданы формулами (21) и (42).

Концентрацию молекул H_2O , проникших в полость, где расположены хвосты липидных молекул, можно считать неизменяющейся. Действительно, с учетом (17) уравнение (4)-9 обращается в равенства

$$\frac{dn_f}{dt} = 0, \quad n_f = \text{const} = n_{0f}. \quad (44)$$

Соответственно уравнение (4)-10 с учетом (15) принимает вид

$$\frac{dn_f'}{dt} = x_f' n_0'. \quad (45)$$

Стало быть, концентрация молекул D_2O , проникших в полость хвостов липидных молекул, имеет простой вид

$$n_f'(t) = n_0' \int_0^t x_f'(t') dt'. \quad (46)$$

Поскольку величина x_f' является положительно определенной, то замена ее средним значением x_{0f}' позволяет записать:

$$n_f'(t) \approx n_0' x_{0f}' t. \quad (47)$$

Простое соотношение (47) показывает, что в процессе изотопического замещения молекул H_2O на D_2O концентрация D_2O в полости хвостов липидных молекул (и в дальнейших полостях) будет нарастать со временем.

Наконец, можно констатировать, что решения системы уравнений (4) в фиксированных здесь физических условиях исчерпаны, хотя формально не рассматривались уравнения (4)-1 и (4)-2. Последнее не удивительно, если принять во внимание условия (15) и (17). Согласно этим условиям, уравнения (4)-1 и (4)-2 превращаются в алгебраические соотношения. Нетрудно видеть, что по своему смыслу они эквивалентны интегралам движения (7) и (9), которые весьма удобны для применений. В частности, интегралы движения (7) и (9) позволяют решить "обратную" задачу, т.е. вычислить "мощности" источников $q_n(t)$ и $q_n'(t)$, выражая их через уже найденные концентрации. Имеет смысл отметить еще, что рассмотрение обратного процесса замещения $\psi(D_2O) \rightarrow \psi(H_2O)$ не может принести никакой принципиально новой информации, ибо такое рассмотрение формально сведется к простой переиндексации соответствующих величин, а вид уже найденных решений останется прежним. При этом, конечно, физические условия, соблюдаемые в работах [1-3], должны сохраниться.

Что касается экспериментального наблюдения концентраций $\sigma_1'(t)$ и $\sigma_2'(t)$ для молекул D_2O , скорее всего, с помощью нейтронов можно увидеть в мембране сумму:

$$\sigma_f'(t) = \sigma_1'(t) + \sigma_2'(t) + n_f'(t). \quad (48)$$

Здесь σ_f' обозначает "эффективную" концентрацию адсорбированных молекул D_2O с учетом их флуктуационного проникновения. Вполне может возникнуть такая ситуация, когда концентрация n_f' , вошедшая в (48), существенно завуалирует проявление вторых членов в правых частях (34) и (42). Действительно, естественно ожидать, что флуктуационное проникновение D_2O будет тем существеннее, чем меньше заселенность активных центров Z_2 ; но на первом этапе обмена H_2O на D_2O свободные сорбирующие центры будут появляться по мере десорбции H_2O ; это и может обусловить синхронность и взаимную компенсируемость (вообще говоря, частичную) вкладов n_f' и вторых членов в (34) и (42).

Заключение

Все проведенное выше рассмотрение, а также информация работы /5/ показывают, что для дальнейшего реального исследования свойств мембран необходимы экспериментальные измерения распределений воды по слоям липидной мембраны. При этом принципиально важно на первом этапе экспериментально исследовать именно ортогональное проникновение воды через слои мембран. Только в этом случае наиболее четко проявится "ступенчатость" распределений молекул H_2O (или D_2O) по слоям. Если такие измерения будут проведены, то будет иметь смысл детализировать микрокинетику поведения проникших молекул в различных полостях мембран. Кроме того, такая детализация выявит области внутри липидной мембраны, в которых непосредственно применена теория диффузионных процессов. Наконец, такие эксперименты выявят области, в которых может реализоваться капиллярное движение воды или даже ее гидродинамическое течение.

После проведения экспериментов в только что упомянутых условиях и достаточно детального теоретического описания соответствующих экспериментальных результатов будет иметь смысл экспериментально исследовать процесс набухания липидной мембраны в том случае, когда молекулы воды будут проникать в мембрану параллельно ее слоям. Имея результаты предыдущих экспериментов и их теоретическое воспроизведение, можно получить дополнительную полноценную информацию и в этом случае. Не избежать здесь замечания о том, что измерение распределения концентраций воды по слоям липидной мембраны будет связано с преодолением существенной трудности. Скорее всего, она будет связана с необходимостью реализации параллельности потока нейтронов и слоев липидной мембраны. Малое отклонение от такой параллельности, в частности, за счет искривления самой мембраны, приведет к кажущемуся "сглаживанию" распределения воды по слоям мембраны, а стало быть, завуалирует наиболее существенное. Тем не менее, учитывая достижения экспериментаторов, применяющих малоугловое рассеяние нейтронов, можно надеяться, что упомянутые трудности будут преодолены.

Авторы выражают благодарность Ю.М.Останевичу за поддержку данной работы и полезные обсуждения.

1. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р14-84-862, Дубна, 1984.
2. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р19-85-350, Дубна, 1985.
3. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. Биофизика, 1986, т.31, с. 1004.
4. Горделий В.И., Савельев А.Е. ОИЯИ, Р17-91-270, Дубна, 1991.
5. Накагаки М. Физическая химия мембран. М.: Мир, 1991.

Рукопись поступила в издательский отдел
12 ноября 1991 года.