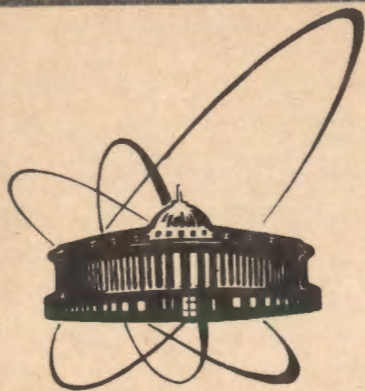


91-492



сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

P17-91-492

В. И. Горделий, А. Е. Савельев*

ДИНАМИКА СОРБЦИИ ВОДЯНОГО ПАРА
ЛИПИДНЫМИ МЕМБРАНАМИ

*Казахский химико-технологический институт,
Чимкент

1991

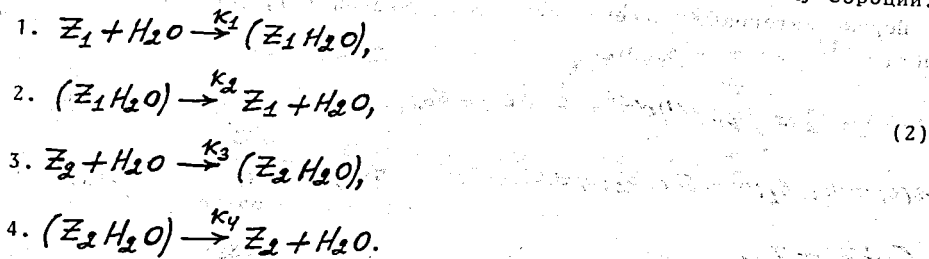
Введение

В работе /1/ было констатировано, что экспериментальным данным о процессах сорбции водяного пара липидными мембранами, приведенным в работах /2-3/, вполне соответствует система уравнений:

$$\begin{aligned} 1. \quad \frac{dn}{dt} &= -k_1 n z_1 + k_2 \sigma_1 - k_3 n z_2 + k_4 \sigma_2 + q_n(t), \\ 2. \quad \frac{d\sigma_1}{dt} &= k_1 n z_1 - k_2 \sigma_1, \\ 3. \quad \frac{d\sigma_2}{dt} &= k_3 n z_2 - k_4 \sigma_2, \\ 4. \quad \frac{dz_1}{dt} &= -k_1 n z_1 + k_2 \sigma_1, \\ 5. \quad \frac{dz_2}{dt} &= -k_3 n z_2 + k_4 \sigma_2. \end{aligned} \quad (1)$$

Здесь введены следующие обозначения: $n(t) = [H_2O]$ - концентрация молекул водяного пара; $\sigma_e = [Z_e H_2O]$ - концентрации адсорбированных молекул воды ($e=1,2$); $z_e = [Z_e]$ - концентрации свободных (не занятых) сорбирующих центров ($e=1,2$); функция $q_n(t)$ отображает воздействие внешнего источника молекул воды на изменение их концентрации в единице объема и в единицу времени. Система уравнений (1) учитывает процессы диффузии в усредненном виде /1/, а потому концентрации всех компонент являются функциями только времени.

Система уравнений (1) соответствует простому механизму сорбции:



Величины k_i ($i=1,2,3,4$) - макроскорости процессов сорбции. Механизм (2), содержащий два вида сорбирующих центров (Z_1, Z_2), существенно отличающихся своей активностью, и обеспечил соответствие уравнений (1) с экспериментальными данными работ /2-3/. При этом существенно для даль-

нейшего отметить, что эксперименты ^{12-3/} проведены в таких условиях, что внешний источник молекул воды $q_n(t)$ обеспечивает равенство

$$\frac{dn}{dt} = 0, \quad (3)$$

реализующееся в интервале времени проводимых измерений.

В связи с соотношением (3) естественно возникает вопрос: будет ли система уравнений (1) соответствовать экспериментальным данным, если в некоторый момент времени $t = s$ источник молекул воды будет перекрыт, т.е. будет реализовываться равенство

$$q_n(t) \equiv 0, \quad t \geq s? \quad (4)$$

Надеясь, что соответствующие эксперименты будут проведены, проанализируем систему уравнений (1) при условии (4) и попытаемся найти ее решения. По мере возможности в дальнейшем будет уделено внимание решению системы уравнений (1) для произвольной, но заданной функции $q_n(t)$. Кроме того, учитывая, что в процессе сорбции водяного пара активность сорбирующих центров, вообще говоря, может изменяться, будем считать макроскорости K_i функциями времени. Наконец, также естественно возникает вопрос: возможно ли проникновение молекул воды через слои мембраны, скажем, в условиях экспериментов ^{12-3/}; каковы механизмы такого проникновения и как оно повлияет на наблюдаемые процессы сорбции? Всей совокупности вопросов и проблем посильно будет уделено внимание в этой работе.

1. Приведение системы уравнений (1) к решению одного интегрального трансцендентного уравнения

Первые интегралы движения системы уравнений (1), фиксированные в работе ^{1/}, имеют вид

$$1. \quad n + \sigma_1 + \sigma_2 = \int_0^t q_n(t') dt' + n_0 + \sigma_{01} + \sigma_{02},$$

$$n(0) = n_0, \quad \sigma_1(0) = \sigma_{01}, \quad \sigma_2(0) = \sigma_{02} \quad (t = s = 0); \quad (5)$$

$$2. \quad \sigma_1 + Z_1 = Z_{01};$$

$$3. \quad \sigma_2 + Z_2 = Z_{02}.$$

В соотношениях (5)-2 и (5)-3 величины Z_{01}, Z_{02} - полные концентрации активных центров вида Z_1 и Z_2 . Для дальнейшего существенно отме-

тить, что вид интегралов движения (5) не изменится, если макроскорости K_i окажутся функциями времени. В процессе анализа системы уравнений (1) примем, что трансформации фазы липидного слоя мембраны не происходит и полное число активных сорбирующих центров Z_{01} и Z_{02} не изменяется. Последнее означает, что вид уравнений (1)-2, 5 не изменяется.

С помощью интегралов движения (5) попытаемся представить концентрации всех компонент в виде функционалов от концентрации паров воды $n(t)$. Для этого, согласно (5)-2, уравнение (1)-2 запишем в виде

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = K_1 n (Z_{01} - \sigma_1) - K_2 \sigma_1 =$$

$$= K_1 n Z_{01} - (K_1 n + K_2) \sigma_1.$$

Вводя обозначения

$$\alpha_1(t) = K_1(t)n(t) + K_2(t), \quad \alpha_{01}(t) = K_1(t)n(t)Z_{01}, \quad (7)$$

в которых отмечена зависимость макроскоростей сорбции от времени, уравнение (6) запишем в форме

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = \alpha_{01}(t) - \alpha_1(t)\sigma_1. \quad (8)$$

Однородное уравнение

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = -\alpha_1(t)\sigma_1$$

имеет решение

$$\sigma_1(t) = C_1 \exp\left[-\int_0^t \alpha_1(t') dt'\right]. \quad (9)$$

Согласно методу Лагранжа, заменяя постоянную C_1 функцией времени $C_1(t)$, общее решение уравнения (8) будем искать в виде

$$\sigma_1(t) = C_1(t) \exp\left[-\int_0^t \alpha_1(t') dt'\right]. \quad (10)$$

Вычисляя производную

$$\frac{d\sigma_1}{dt} = \frac{dC_1}{dt} \exp\left[-\int_0^t \alpha_1(t') dt'\right] - \alpha_1 \sigma_1$$

и подставляя ее в уравнение (8), найдем

$$\frac{dC_1}{dt} = \alpha_{01}(t) \exp\left[\int_0^t \alpha_1(t') dt'\right]. \quad (11)$$

Таким образом,

$$C_1(t) = \int_0^t x_{o1}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau x_{e1}(t') dt'\right] d\tau + C_{o1}, \quad (12)$$

$$C_{o1} = \text{const.}$$

Отсюда, согласно (10) и (12), общее решение уравнения (8) запишем в форме

$$b_1(t) = \exp\left[-\int_0^t x_{e1}(t') dt'\right] \cdot \left\{ \int_0^t x_{o1}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau x_{e1}(t') dt'\right] d\tau + \sigma_{o1} \right\}. \quad (13)$$

Здесь учтено начальное условие и положено

$$b_1(0) = \sigma_{o1} = C_{o1}. \quad (14)$$

Если реализуется условие (3), т.е. насыщенность водяного пара поддерживается постоянной $n = n_0$, то, полагая $K_i = \text{const}$, из решения (13) снова получим соответствующее решение, найденное в работе [1].

В этом случае, например, когда выполняется условие (4), а макроскорости K_i - функции времени, решение (13) является функционалом концентрации паров воды $n(t)$. Следовательно, для окончательного определения функции (13) необходимо найти решение уравнения (1)-1. Чтобы это осуществить, следует найти решение уравнения (1)-3.

Сам вид уравнения (1)-3 и интеграл движения (5)-3 говорят о том, что решение уравнения (1)-3 совершенно аналогично (13). Действительно, с помощью (5)-3 это уравнение принимает вид

$$\frac{d\sigma_2}{dt} = x_{o2}(t) - x_{e2}(t)\sigma_2. \quad (1)-3$$

Здесь введены обозначения:

$$x_{e2}(t) = K_3(t)n(t) + K_4(t), \quad x_{o2}(t) = K_3(t)n(t)Z_{o2}. \quad (7')$$

Снова применяя метод вариации постоянной Лагранжа, найдем

$$b_2(t) = \exp\left[-\int_0^t x_{e2}(t') dt'\right] \cdot \left\{ \int_0^t x_{o2}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau x_{e2}(t') dt'\right] d\tau + \sigma_{o2} \right\}. \quad (15)$$

Функция (15) удовлетворяет начальному условию:

$$b_2(0) = \sigma_{o2}. \quad (16)$$

Эта функция также является функционалом концентрации паров воды $n(t)$. Считая в этом смысле концентрации σ_1 и σ_2 определенными и учитывая первые интегралы движения (5)-2 и (5)-3, видим, что определены и концентрации свободных активных центров Z_1 и Z_2 .

Попытаемся найти формальное решение уравнения (1)-1 в том случае, когда действие внешнего источника определено заданной функцией $q_n(t)$, вообще говоря, не соответствующей требованиям (3) и (4). Поскольку концентрации σ_1 и σ_2 определены, если задана концентрация $n(t)$, то естественно применить интеграл движения (5)-1. С помощью функций (13) и (15) его можно записать в виде

$$\begin{aligned} n(t) &= n_0 + \sigma_{o1} + \sigma_{o2} + \int_0^t q_n(t') dt' - \sigma_1 - \sigma_2 = \\ &= n_0 + \sigma_{o1} + \sigma_{o2} + \int_0^t q_n(t') dt' - \\ &- \exp\left[-\int_0^t x_{e1}(t') dt'\right] \cdot \left\{ \int_0^t x_{o1}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau x_{e1}(t') dt'\right] d\tau + \sigma_{o1} \right\} - \\ &- \exp\left[-\int_0^t x_{e2}(t') dt'\right] \cdot \left\{ \int_0^t x_{o2}(\tau) \exp\left[\int_0^\tau x_{e2}(t') dt'\right] d\tau + \sigma_{o2} \right\}. \end{aligned} \quad (17)$$

Учитывая формулы (7) и (7') и считая макроскорости $K_i(t)$ заданными функциями времени, видим, что соотношение (17) представляет собой интегральное трансцендентное уравнение для функции $n(t)$. Нелишне отметить, что интегральное уравнение (17) автоматически учитывает начальные условия:

$$n(t)|_{t=0} = n_0 + \sigma_{o1} + \sigma_{o2} - \sigma_{o1} - \sigma_{o2} = n_0 = n(0). \quad (18)$$

Как видно, решение системы уравнений (1) сводится к решению одного уравнения (17).

2. Варианты решений уравнения (17)

Найти точное аналитическое решение трансцендентного интегрального уравнения (17) пока не представляется возможным. А потому для нахождения приближенного решения этого уравнения применим метод итераций Пикара. В данном случае применение этого метода вполне правомерно, поскольку функции $x_{e\ell}(t)$ и $x_{o\ell}(t)$ ($\ell = 1, 2$) можно считать непрерывными и положительно определенными. В любой момент времени t интегралы, входящие в правую часть (17), являются сходящимися, т.е. ограниченными величинами. Отмеченные факты и обеспечивают сходимость метода итераций Пикара.

В качестве "нулевого" приближения к методу итераций Пикара прием среднее значение концентрации $n(t)$:

$$\bar{n} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} n(t) dt. \quad (19)$$

Интервал времени τ_0 - характерное время процессов сорбции, соответствующее временам проводимых измерений. Нулевому приближению (19) может соответствовать два варианта рассмотрения. В простейшем из них, макроскорости

$$k_i = k_i^0 = \text{const}; \quad i = 1, 2, 3, 4. \quad (20)$$

В общем же случае

$$k_i = k_i(t) \quad (21)$$

макроскорости являются заданными функциями времени. Найдем "первое" приближение решения уравнения (17) в простейшем случае, учитывая (19)-(20).

Для этого с помощью (19)-(20) вычислим концентрации σ_1 и σ_2 . Прежде всего, согласно (19)-(20),

$$\chi_{e1} = \chi_{e1}^0 = k_1^0 \bar{n} + k_2^0, \quad \chi_{o1} = \chi_{o1}^0 = k_1^0 \bar{n} Z_{o1}; \quad (22)$$

$$\chi_{e2} = \chi_{e2}^0 = k_3^0 \bar{n} + k_4^0, \quad \chi_{o2} = \chi_{o2}^0 = k_3^0 \bar{n} Z_{o2}.$$

Подставляя в правую часть выражений (13) и (15) значения величин (22) и вычисля соответствующие интегралы, найдем

$$\sigma_1(t) = \frac{\chi_{o1}^0}{\chi_{e1}^0} (1 - e^{-\chi_{e1}^0 t}) + \sigma_{o1} e^{-\chi_{e1}^0 t}, \quad (23)$$

$$\sigma_2(t) = \frac{\chi_{o2}^0}{\chi_{e2}^0} (1 - e^{-\chi_{e2}^0 t}) + \sigma_{o2} e^{-\chi_{e2}^0 t}. \quad (24)$$

Формулы (23)-(24) совпадают с теми, которые найдены в работе [1] при выполнении условий (3) и (20). Последнее неудивительно, поскольку условие (3) означает, что $n(t) = n_0$, а "нулевое" приближение (19) тогда дает

$$\bar{n} = \frac{1}{\tau_0} \int_0^{\tau_0} n_0 dt = n_0. \quad (25)$$

Этот факт подчеркивает корректность выбора "нулевого" приближения в виде (19) для нахождения общего решения уравнения (17) в первом приближении,

а также показывает, что применение метода итераций Пикара в данном случае вполне правомерно.

Теперь можно записать решение уравнения (17) в первом приближении, согласно (19)-(20):

$$n(t) = n_0 + \int_0^t q_n(t') dt' + \left(\sigma_{o1} - \frac{\chi_{o1}^0}{\chi_{e1}^0} \right) (1 - e^{-\chi_{e1}^0 t}) + \left(\sigma_{o2} - \frac{\chi_{o2}^0}{\chi_{e2}^0} \right) (1 - e^{-\chi_{e2}^0 t}). \quad (26)$$

Здесь для концентраций σ_1 и σ_2 применены формулы (23)-(24). Если в начальный момент времени концентрация паров воды $n(0) = n_0$, а внешний источник паров перекрывается и $q_n(t) \equiv 0$ при $t > 0$, согласно (4), то интеграл, входящий в правую часть (26), исчезает. В начальный момент времени концентрации адсорбированной воды $\sigma_e(0) = \sigma_{oe}$ чаще всего много меньше величин χ_{oe}^0 / χ_{e}^0 ($e = 1, 2$). Поэтому величины

$$\sigma_{oe} - \frac{\chi_{oe}^0}{\chi_{e}^0} < 0, \quad e = 1, 2, \quad (27)$$

т.е. отрицательны. В этих условиях естественно ожидать, что концентрация водяного пара будет характеризоваться "двухступенчатым" убыванием во времени от исходной величины n_0 , поскольку величины χ_{e1}^0 и χ_{e2}^0 существенно отличаются.

Имеет смысл рассмотреть случай, когда реализуется условие (3). В этом случае источник паров воды регулируется так, что осуществляется соотношение

$$n(t) = n_0, \quad 0 \leq t \leq \tau_0. \quad (28)$$

Но тогда формула (26) или непосредственно интеграл движения (5)-1 позволяют решить "обратную" задачу - найти вид функции $q_n(t)$, т.е. определить "мощность" источника паров воды, реализующего условие (3). Учитывая (28) и дифференцируя по времени интеграл (5)-1, находим

$$\frac{d}{dt} (\sigma_1 + \sigma_2) = q_n(t). \quad (29)$$

Здесь концентрации адсорбированной воды σ_1 и σ_2 можно считать заданными формулами (23)-(24), поскольку при выполнении условий (20) и (28) их следует считать точными решениями соответствующих уравнений. Домножая (29) на объем V_n , который занимает водяной пар, найдем число молей водяного пара, выделяемого источником в единицу времени ("мощность"):

$$Q_n(t) = V_n q_n(t) = V_n \frac{d}{dt} (\sigma_1 + \sigma_2). \quad (30)$$

Если теперь каким-либо способом измерить значения функции $Q_n(t)$, то подстановка в правую часть (30) формул (23)-(24) позволит проверить

достоверность условия (20), т.е. предположения о независимости макроскоростей сорбции от времени. При этом, конечно, следует учесть, что стенки контейнера, содержащего в себе пары воды, и погруженный в них образец липидной мембраны, могут адсорбировать (или конденсировать) молекулы воды, что может внести погрешность в значения Q_n .

Представляет интерес обратить внимание и на следующее обстоятельство. Если проведена серия измерений при выполнении (3) и (25) для набора значений $n_0 = n_{0i}$ и все они осуществлены за промежуток времени $0 \leq t \leq \tau_0$ (одинаковый для всех n_{0i} , $i=1,2,\dots$), а результаты измерений дали величины σ_{1i} , σ_{2i} в момент $t = \tau_0$, то формулы (23)-(24) определяют зависимость концентраций адсорбированной воды от величин n_{0i} . Величины n_{0i} могут принимать любые значения от нулевого до предельно возможного при фиксированной температуре насыщения. Поэтому условно можно опустить индекс i у этих величин и считать их непрерывно изменяющимися. Тогда соотношения (22) удобнее записать в виде (условие (3) и соотношение (25)):

$$\sigma_1^0 = k_1^0 n_0 + k_2^0, \quad \sigma_{01}^0 = k_1^0 n_0 Z_{01}, \quad (31)$$

$$\sigma_2^0 = k_3^0 n_0 + k_4^0, \quad \sigma_{02}^0 = k_3^0 n_0 Z_{02}.$$

Ясно, что в (31) соблюдено условие (20). Соответственно сумма концентраций (23)-(24) в этих условиях примет вид

$$\begin{aligned} \sigma(n_0) = \sigma_1(n_0) + \sigma_2(n_0) = & \frac{k_1^0 n_0 Z_{01}}{k_1^0 n_0 + k_2^0} \left\{ 1 - \exp[-(k_1^0 n_0 + k_2^0) \tau_0] \right\} + \\ & + \sigma_{01} \exp[-(k_1^0 n_0 + k_2^0) \tau_0] + \\ & + \frac{k_3^0 n_0 Z_{02}}{k_3^0 n_0 + k_4^0} \left\{ 1 - \exp[-(k_3^0 n_0 + k_4^0) \tau_0] \right\} + \sigma_{02} \exp[-(k_3^0 n_0 + k_4^0) \tau_0], \end{aligned} \quad (32)$$

$$\tau_0 = \text{const}, \quad 0 < n_0 < n_{0\text{max}}.$$

Как видно, зависимость $\sigma(n_0)$ при фиксированном значении τ_0 имеет своеобразный характер и, грубо говоря, имеет "двуступенчатый" вид, что качественно (по крайней мере) соответствует эксперименту (наблюдаемым адсорбционным изотермам). Корректное сравнение формулы (32) с экспериментом можно провести, если учесть экспериментальные сведения о величинах k_i^0 , следующие из работ [2-3]. При этом следует учесть, что второй и четвертый члены в правой части (32), скорее всего, пренебрежимо малы при любом возможном значении n_0 . Конечно, когда в начальный момент времени $t = 0$ образец "идеально" чист, т.е. $\sigma_2(0) = \sigma_{02} = 0$, то второй и четвертый члены в (32) вообще исчезают.

Уделим теперь некоторое внимание уравнению (17) в том случае, когда $K_i(t)$ - заданные функции времени (см. (21)). В нулевом приближении вместо (22) следует записать:

$$\sigma_1(t) = K_1(t) \bar{n} + K_2(t), \quad \sigma_{01}(t) = K_1(t) \bar{n} Z_{01}, \quad (33)$$

$$\sigma_2(t) = K_3(t) \bar{n} + K_4(t), \quad \sigma_{02}(t) = K_3(t) \bar{n} Z_{02}.$$

Если в соотношениях (33) функции $K_i(t)$ заменить на их средние значения \bar{K}_i , то все полученные ранее результаты воспроизведутся в форме с той лишь разницей, что произойдет замена $K_i^0 \rightarrow \bar{K}_i$. Результаты работ [2-3], а также их описание, предложенное в работе [1], показывают, что если имеет место зависимость макроскоростей K_i от времени, то в тех условиях, в которых производились эксперименты [2-3], эта зависимость проявилась весьма слабо - в пределах ошибок эксперимента. Поскольку конкретный вид функций $K_i(t)$ пока не известен, то имеет смысл кратко остановиться на способе описания экспериментальных данных с помощью (33). Предполагая, что зависимость макроскоростей от времени будет все-таки обнаружена и учитывая только что приведенные факты, для описания экспериментальных данных можно произвести разложение функций $K_i(t)$ в ряд Тейлора

$$K_i(t) = K_i(0) + \frac{dK_i(0)}{dt} t + \frac{1}{2} \frac{d^2 K_i(0)}{dt^2} t^2 + \dots \quad (34)$$

и ограничиться двумя или тремя выписанными членами. С помощью (33)-(34) можно вычислить все интегралы, входящие в выражения (13), (15) и (17). При этом можно положить $K_i(0) = K_i^0$, согласно (22); производные же от функций $K_i(t)$ при $t = 0$, конечно, следует рассматривать в качестве параметров. Нелишне подчеркнуть, что разложение (34) рационально лишь в изотермических условиях. Действительно, если процессы сорбции протекают при температуре $T(t)$, которая является заданной функцией времени, то основной вклад во временную зависимость макроскоростей

$K_i(t)$ внесет формула Аррениуса; "довески" же, связанные с деформациями липидной мембраны или ее фазовыми переходами в процессе сорбции, скорее всего, невелики в данных условиях.

3. Флуктуационное проникновение паров воды через слой липидных головок мембраны

Далее следует учесть и другой фактор, который может обусловить появление кажущейся зависимости макроскоростей сорбции от времени, хотя таковая в общем случае, несомненно, существует и сама по себе. Состояние

слоя, в котором расположены головки липидных молекул, существенно зависит от температуры и степени заполнения активных центров молекулами воды. При нулевой температуре по шкале Кельвина головки молекул липидов можно считать практически неподвижными (исключая, конечно, квантовые эффекты), т.е. можно говорить об узлах решетки, от которых головки молекул практически не отклоняются. Когда повышается температура, то нарастает и средняя кинетическая энергия головок молекул липидов. Ясно, что при достаточно высокой температуре флуктуационно будут возникать довольно большие отклонения головок молекул от узлов решетки. Таким образом, естественно принять, что между головками липидных молекул будут возникать "дырки", через которые могут проникнуть молекулы воды.

Число флуктуационно возникающих "дырок" Z_f на единицу поверхности слоя, в котором расположены головки липидных молекул, найти весьма непросто. Для этого необходимо было бы привлечь кинетическую теорию на микроуровне с учетом многих корреляций. Стало быть, если в этом возникнет необходимость, такой тематике следует уделить особое внимание. Здесь же ограничимся тем, что введем эффективную макроскорость $X_f(t)$ проникновения молекул воды через возникающие дырки:

$$X_f(t) = Z_f(t) S_{эфф} w_f. \quad (35)$$

Величина w_f - вероятность проникновения молекулы воды через одну дырку в единицу времени; $S_{эфф}$ - эффективное сечение флуктуационно возникающей дырки; Z_f - концентрация дырок на поверхности мембраны, являющаяся в общем случае функцией времени. Величина Z_f , конечно, может существенно зависеть от заполнения активных сорбирующих центров молекулами воды.

Учитывая (35), уравнение (1)-1 следует записать в виде

$$\frac{dn}{dt} = -K_1 n Z_1 + K_2 b_1 - K_3 n Z_2 + K_4 b_2 - X_f n + q_n(t). \quad (36)$$

Все другие уравнения системы (1) будем считать пока не изменяющимися. Но в дополнение системы (1) неизбежно возникает уравнение

$$\frac{dn_f}{dt} = X_f n, \quad (37)$$

в котором n_f - концентрация молекул воды, проникших в полость, где расположены "хвосты" молекул липидов.

Простое уравнение (37) стимулирует вопрос: каким образом реализуется гидрофобность хвостов липидных молекул, иными словами, как ведут себя молекулы воды, двигаясь между хвостами молекул липидов? Исходя из уже имеющейся информации - как экспериментальной, так и теоретической (см., например, /4-5/ и приведенные там ссылки), - пока не представля-

ется возможным дать однозначный ответ на этот вопрос. Ограничимся здесь лишь некоторыми предположениями, которые могут быть проверены, если представится возможность экспериментально измерять распределения воды в набухающих липидных структурах, конечно, по слоям. Прежде всего, информация, приведенная в работах /4-5/, позволяет предположить, что хвосты липидных молекул состоят из поляризованных элементов цепочки, обладающих весьма малыми, но "ощутимыми" электрическими дипольными моментами.

Если принять это предположение, то можно ожидать, что при температурах $T < T_{кр}$ хвосты молекул, головки которых принадлежат соседним слоям, расположатся так, что дипольные моменты элементов цепочки в какой-то степени компенсируют друг друга, т.е. цепочки расположатся практически параллельно друг к другу по правилу:



Здесь Γ - головки молекул липидов, а знаки "+", "-" означают положительный или отрицательный электрический заряд. Учитывая взаимодействие хвостов липидных молекул по схеме (38), а также дипольное взаимодействие головок липидных молекул и соответствующие проявления сил Ван-дер-Ваальса, можно заключить, что при $T < T_{кр}$ липидная мембрана находится в кристаллической фазе. Когда $T \geq T_{кр}$, средняя кинетическая энергия элементов цепочки хвостов липидных молекул превышает энергию их дипольных связей. Таким образом, произойдет переход сначала в жидко-кристаллическое состояние хвостов липидных молекул, а при дальнейшем повышении температуры - в жидкое. Очевидные выводы, сделанные из принятого предположения, согласуются с уже наблюдаемыми фазовыми переходами в липидных структурах (L_β , L_α и др. фазы). Следовательно, предположение о существовании дипольных моментов у элементов цепочки хвостов липидных молекул можно считать приемлемым. Трудно себе представить, что если между цепочками хвостов липидных молекул будут действовать только силы Ван-дер-Ваальса, то возникнет структура вида (38).

Расстояние между парами объединенных цепочек (хвостов) по порядку величины близко к среднему расстоянию между центрами инерции соседних головок липидных молекул. Такое расстояние существенно превосходит характерный размер молекул воды. Несмотря на существование водородных связей, которыми характеризуется молекула воды при взаимодействии с другими молекулами, ее движение между спаренными хвостами липидных молекул можно считать достаточно свободным, поскольку дипольная поляризованность элементов цепочек существенно скомпенсирована. Этот факт и соответствует одному из проявлений гидрофобности хвостов молекул липидов. Однако,

конечно, гидрофобность полостей слоев мембран, содержащих в себе хвосты липидных молекул, этим не исчерпывается. Действительно, учитывая существенную поляризованность головок липидных молекул, естественно считать, что "время жизни" достаточно свободно движущихся молекул воды в полости, содержащей хвосты липидных молекул, невелико; такие молекулы воды за малый промежуток времени будут адсорбированы одним из двух слоев, содержащих в себе головки липидных молекул; таким образом и осуществится очистка полости хвостов липидных молекул, т.е. проявится гидрофобность полости. Детально кинетику водяного пара и адсорбированной воды с учетом особенностей структуры слоя липидной мембраны будет иметь смысл рассмотреть, если будет измерено распределение адсорбированной воды по слоям мембраны. При этом существенно, чтобы были соблюдены условия экспериментов /2-3/ (проникновение молекул воды только ортогонально слоям мембраны). Такие эксперименты, по меньшей мере, ответят на вопрос: реально ли говорить о флуктуационном проникновении молекул воды через слой головок липидных молекул?

Тем не менее, принимая пока, что флуктуационное проникновение молекул воды имеет место, рассмотрим влияние уравнений (36)-(37) на описание процессов сорбции. Корректность введения уравнений (36)-(37) подтвердится, если измененная и дополненная ими система уравнений (1) сохранит интегралы движения, аналогичные (5). Для проверки этого произведем суммирование уравнений (36)-(37), (1)-2 и (1)-3:

$$\frac{d}{dt}(n+n_f+\sigma_1+\sigma_2) = -k_1 n z_1 + k_2 \sigma_1 - k_3 n z_2 + k_4 \sigma_2 - \chi_f n + q_n(t) + \chi_f n + k_1 n z_1 - k_2 \sigma_1 + k_3 n z_2 - k_4 \sigma_2 = q_n(t),$$

или в интегральной форме

$$n+n_f+\sigma_1+\sigma_2 = \int_0^t q_n(t') dt' + n_0 + n_{of} + \sigma_{01} + \sigma_{02}. \quad (39)$$

Как и ранее, индекс "0" у концентраций отмечает их значение в момент $t=0$. Соотношение (39) представляет собой интеграл движения, полностью аналогичный (5)-1. Нетрудно видеть, что интегралы движения (5)-2 и (5)-3 сохраняются, поскольку вид соответствующих уравнений не изменился. Концентрация n_f , вошедшая в (39), может быть выражена через $n(t)$ с помощью (37):

$$n_f(t) = \int_0^t \chi_f(t') n(t') dt' + n_{of}. \quad (40)$$

Подставляя (40) в (39), запишем

$$n(t) = \int_0^t q_n(t') dt' + n_0 + \sigma_{01} + \sigma_{02} - \sigma_1(t) - \sigma_2(t) - \int_0^t \chi_f(t') n(t') dt'. \quad (41)$$

Таким образом, вместо интегрального трансцендентного уравнения (17) возникает таковое в виде (41). Поскольку уравнения (1)-2 и (1)-3 не изменили свой вид при учете флуктуационного проникновения молекул воды через слой головок мембраны, то решения этих уравнений, выраженные через концентрацию $n(t)$, сохраняют вид (13) и (15), т.е. $\sigma_{e,t}$ ($e=1,2$) в уравнении (41) выражаются с помощью этих формул.

Решение уравнения (41) по-прежнему следует искать методом итераций Пикара. В первом приближении для $n(t)$ в правую часть (41) следует подставить формулы (23)-(24), если $k_1 = \text{const}$, или формулы (13) и (15) с учетом (33). Если источник паров воды перекрыт и $q_n(t) \equiv 0, n(0) = n_0 > 0$, то $n(t)$ будет убывать не только за счет нарастания концентраций $\sigma_{e,t}$, но и за счет флуктуационного проникновения паров воды через слой липидных головок мембраны, что и учитывает последний член в правой части (41). Только эксперимент, конечно, и может проверить достоверность этого факта.

Заключение

Корректности ради, необходимо отметить, что система уравнений (1), в силу нелинейности второго порядка, имеет два набора решений /6/. В данной работе рассмотрен и применен лишь один из этих наборов. Это связано с тем, что именно этот набор решений оказался в достаточно хорошем соответствии с данными экспериментов /2-3/. Если же дальнейшие эксперименты покажут недостаточность этого набора решений, то возникнет необходимость найти и второй набор решений. При этом заведомо ясно, что в комбинацию двух наборов решений, согласно /6/, основной вклад внесет уже рассмотренный здесь набор решений. И физический смысл, и существенность вклада второго набора решений может выясниться только количественное сравнение с экспериментальными данными.

Поскольку стимулирующих экспериментальных данных пока нет, имеет смысл лишь отметить способ нахождения второго набора решений, учитывающий специфику системы уравнений в исходном виде (1) и в ее измененном и дополненном виде с помощью уравнений (36)-(37). Интегральные уравнения (17) и (41) найдены с помощью первого интеграла движения (5)-1 и такового в виде (39). Второй набор решений можно получить, если иные интегральные уравнения вывести непосредственно из уравнений (1)-1

и (36). Остановимся именно на уравнении (36), так как уравнение (1)-1 является частным случаем уравнения (36) ($X_f \equiv 0$).

Снова применим метод вариации постоянной Лагранжа. Однородное уравнение, соответствующее (36), имеет вид:

$$\frac{dn}{dt} = -k_1 n z_1 - k_3 n z_2 - X_f n = -n \varphi(t), \quad (42)$$

$$\varphi(t) = k_1 z_1 + k_3 z_2 + X_f.$$

Здесь и далее учитывается, что макроскорости k_i и X_f - функции времени. Формальное решение уравнения (42) очевидно:

$$n(t) = C e^{-\int_0^t \varphi(t') dt'} \quad (43)$$

Считая теперь постоянную C функцией времени, запишем производную:

$$\frac{dn}{dt} = \frac{dC}{dt} e^{-\int_0^t \varphi(t') dt'} - n \varphi(t). \quad (44)$$

Подставляя (44) в уравнение (36), найдем

$$C(t) = \int_0^t [k_2(\tau) \sigma_1(\tau) + k_4(\tau) \sigma_2(\tau) + q_n(\tau)] e^{\int_0^\tau \varphi(t') dt'} d\tau + C_0. \quad (45)$$

С помощью (43) и (45) запишем формальное решение уравнения (36):

$$n(t) = \exp\left[-\int_0^t \varphi(t') dt'\right] \cdot \left\{ \int_0^t \varphi_n(\tau) e^{\int_0^\tau \varphi(t') dt'} d\tau + n_0 \right\}, \quad (46)$$

где обозначено

$$\varphi_n(\tau) = k_2(\tau) \sigma_1(\tau) + k_4(\tau) \sigma_2(\tau) + q_n(\tau) \quad (47)$$

и учтено начальное условие

$$n|_{t=0} = n(0) = n_0 = C_0. \quad (48)$$

Решения σ_e и z_e уже найдены и в общем виде, как функционалы концентрации паров воды $n(t)$, представлены формулами (13), (15), (5)-2 и (5)-3. Таким образом, соотношение (46) представляет собой трансцендентное интегральное уравнение для функции $n(t)$. При этом, в отличие от уравнений (17) и (41), уравнение (46) имеет "двухэтажный" трансцендентный характер. Это обстоятельство позволяет надеяться, что метод итераций Пикара при решении уравнения (46) дает достаточно точное решение уже в первом приближении. Как уже отмечалось ранее, вклад второго

набора решений, определяемого уравнением (46), может быть проверен лишь экспериментально.

Отметим еще, что для детализации рассмотрения динамики процессов сорбции с учетом флуктуационного проникновения молекул воды через слои головок липидных молекул, необходимо выяснить виды и характер проявления активных сорбирующих центров, когда молекулы воды сорбируются из полости хвостов липидных молекул. Наконец, существенно отметить, что применение диффузионных уравнений для описания возникающих распределений адсорбированной воды по слоям мембраны представляется сугубо феноменологическим. Как видно из предыдущего, распределением молекул воды управляет конкретная структура мембраны и свойства липидных молекул. Так что представляется рациональным применить уравнения диффузии после необходимого накопления экспериментальных данных "параллельно" с описанием процессов сорбции с помощью уравнений макрокинетики. Это необходимо для того, чтобы расшифровать смысл феноменологических коэффициентов диффузии.

Авторы выражают благодарность Ю.М.Останевичу за полезные обсуждения, в частности, касающиеся процессов флуктуационного проникновения молекул воды через слои головок липидных молекул.

Литература

1. Горделий В.И., Савельев А.Е. ОИЯИ, Р17-91-270, Дубна, 1991.
2. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р14-84-862, Дубна, 1984.
3. Балагуров А.М., Горделий В.И., Ягужинский Л.С. ОИЯИ, Р19-85-350, Дубна, 1985.
4. Тугов И.И., Костыркина Г.И. Химия и физика полимеров. М., "Химия", 1989.
5. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Физика в мире полимеров. М.: "Наука", 1989. (Библиотечка "Квант", вып. 74).
6. Горделий В.И., Савельев А.Е. ОИЯИ, Р17-91-268, Дубна, 1991.

Рукопись поступила в издательский отдел

12 ноября 1991 года.