

BIOPLAZMA. Materiały II Konferencji nt. bioplazmy  
Katolicki Uniwersytet Lubelski, 18 XII 1985 r.  
W. Sedlak, J. Zon, M. Wnuk (red.)  
Redakcja Wydawnictw KUL, Lublin 1988

**Marian Wnuk**

## MOŻLIWOŚĆ UDZIAŁU PLAZMY FIZYCZNEJ W KATALIZIE ENZYMATYCZNEJ

### 1. UWAGI WSTĘPNE

Koncepcja bioplazmy /99-100, 101 s.: 53, 188, 206, 224, 252, 279, 296, 504; 102 s. 92/ zakłada istnienie nowego, znamiennego tylko dla organizmów żywych, stanu materii, którego istotną cechą jest sprzężenie plazmy fizycznej z metabolizmem. Zgodnie z tą koncepcją opis plazmowy byłby najbardziej adekwatnym opisem procesów życiowych, zwłaszcza bioenergetycznych. Wydaje się zatem celowe, ażeby w tym właśnie aspekcie plazmowym rozpatrzyć katalizę enzymatyczną. Problematyka ta jest bardzo ważką poznawczo. Jak dotąd, brakuje bowiem gruntownego wyjaśnienia i jednolitego opisu mechanizmów katalizy enzymatycznej, pomimo iż całe niemal dzieje biochemii są w gruncie rzeczy związane z badaniem enzymów.

Zagadnienie możliwego udziału plazmy fizycznej w procesach enzymatycznych powstało przy okazji obliczeń warunków ilościowych istnienia stanu plazmowego w układzie porfirynowym i biomakromolekułach, w związku z czym postulowany był plazmowy mechanizm działania enzymów hemowych /116 s. 271; 117, 119/. Sugestia ta wydaje się być dość intrygująca, należałoby więc przeanalizować jej zasadność. Możliwość zaangażowania plazmy ciała stałego w procesy katalityczne nie była bowiem brana pod uwagę nie tylko w przypadku katalizy enzymatycznej, ale nawet i nieenzymatycznej. Istnieje zatem potrzeba szerszego rozeznania sytuacji problemowej w tym względzie.

Rozważania niniejsze będą miały dwie linie argumentacji. Pierwsza wychodzić będzie z bioelektroniki, druga linia zaś z fizyki i chemii plazmy oraz fizykochemii powierzchni międzyfazowych. Celem natomiast będzie przedyskutowanie możliwości udziału plazmy fizycznej w katalizie enzymatycznej.

## 2. BIOELEKTRONICZNY ASPEKT KATALIZY ENZYMATYCZNEJ

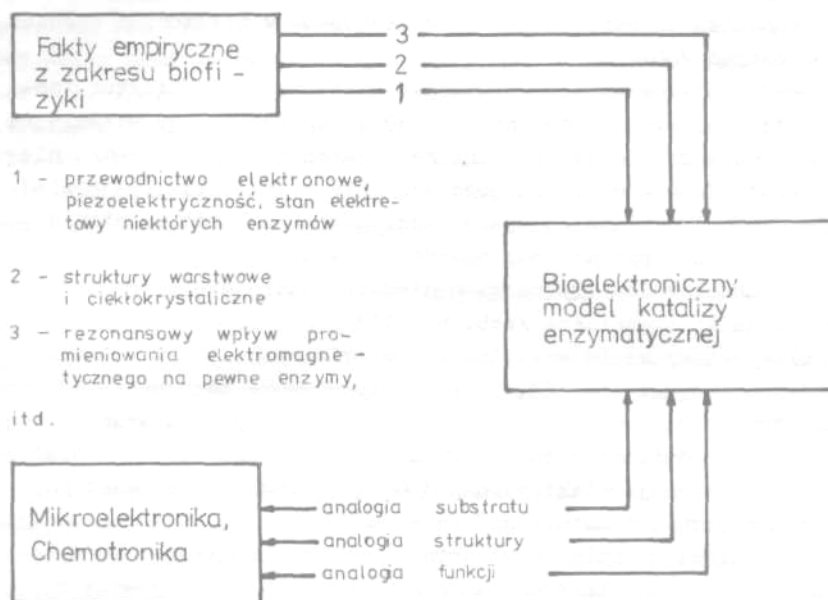
Na tle całokształtu enzymologii elektroniczne aspekty procesów enzymatycznych są przedmiotem stosunkowo nielicznych badań /np. 39, 91/. Wykorzystuje się w nich przede wszystkim kwantowo-mechaniczne obliczenia struktury elektronowej pewnych biomolekuł i podkreśla znaczenie oddziaływań kulombowskich w reakcjach z udziałem enzymów. Tutaj jednakże zajmiemy się aspektami elektronicznymi, ale w nieco szerszym znaczeniu.

Z elektronicznego modelu układu biologicznego i koncepcji bioplazmy nie wynika wprost bioelektroniczny model katalizy z plazmowym mechanizmem funkcjonowania enzymów. Niemniej jednak można tam znaleźć kilka interesujących w tym względzie sugestii:

- a/ "Bioplazma spełnia różnorakie zadania. Umożliwia reakcje chemiczne i pracę enzymów, utrzymuje ustawiczny stan wzbudzenia. Metabolizm znajduje więc optymalne warunki przebiegu" /102 s. 102/,
- b/ "...zarysowały się możliwości plazmowego ujęcia »kwantowego szwu życia«. Polega on na sprzężeniu reakcji chemicznych z elektronicznymi procesami w półprzewodzącym ośrodku stworzonym właśnie przez te reakcje. Biorąc "pionowy" przekrój przez kwantowy szew życia, można w nim zobaczyć podwójny układ plazmy metabolicznej i strukturalnej. Metaboliczna byłaby zbiorczym określeniem wszystkich ładunków uruchomionych w reakcjach biochemicznych, strukturalną zaś stanowiłyby uwspólnione /zdelokalizowane/ elektrony struktur molekularnych" /102, s. 95/,
- c/ "Kwantowy szew życia stanowi rozrusznik nie tylko w sytuacji odwracającej stan anabiozy, ale również w trakcie normalnego trwania życia. Jest mechanizmem włączającym nieustannie reakcje chemiczne w rytm procesów elektronicznych, steruje ponadto rytmiką anaboliczno-kataboliczną. W tym rozumieniu można go określić jako kwantowy rozrusznik życia. Używając języka chemicznego, stanowiłby on uniwersalny katalizator procesu życiowego. Nie jest to przesadą wobec przyznawania katalizatorom półprzewodnikowego tła funkcjonalnego z chemicznymi skutkami" /102 s. 85/.

Z koncepcji bioplazmy można więc poniekąd wyprowadzić wniosek, iż elementarnym "złączem" chemiczno-elektronicznym lub rodzajem tzw. kwantowego szwu życia może być układ enzymatyczny. Z elektronicznego modelu układu biologicznego /który, jak się uważa, powstał w oparciu o dane z zakresu badań nad elektronicznymi własnościami materiału biologicznego i na podstawie analogii substratowo-strukturalno-funkcjonalnych wziętych z fizyki ciała stałego i techniki elektronicznej /zob. np. 101 s. 169// można natomiast zaczerpnąć kryterium doboru danych, które mogłyby stanowić podstawę do sformułowania bioelektro-

nicznego modelu katalizy. W niniejszym więc przypadku należałoby stwierdzić, czy istnieją odpowiednie analogie pomiędzy układami enzymatycznymi a urządzeniami mikroelektronicznymi, chemotronicznymi, itp. /zob. rys. 1/.



Rys. 1. Schemat możliwego sposobu stworzenia bioelektronicznego modelu katalizy enzymatycznej. U podstaw tego modelu powinny stać heurystyczne analogie substratowo-strukturalno-funkcjonalne pomiędzy układami enzymatycznymi a urządzeniami mikroelektronicznymi i chemotronicznymi

Te analogie heurystyczne mogą mieć istotne znaczenie poznawcze ze względu na możliwość wykorzystania w badaniach katalizy szeregu prac poświęconych zjawiskom plazmowym w ultracienkich warstewkach metalowych i półprzewodnikowych. Zjawiska te są szeroko badane dla potrzeb mikroelektroniki. Poniżej przedstawiony zostanie krótki przegląd danych świadczących o istnieniu w/w analogii.

Jeżeli chodzi o analogię substratu, to wymienić należy przede wszystkim:

- a/ półprzewodnictwo elektronowe biopolimerów /zob. np. 80, 104/ i daleko-zasięgowe przenoszenie elektronów w strukturach białkowych /np. 36, 54, 74, 82, 96, 127/; istotny w tym względzie jest na przykład fakt, że oksydaza cytochromowa ma bardzo niską energię aktywacji półprzewodnictwa /0,26 eV/, dla tego enzymu proponowa-

- no nawet półprzewodnikowy mechanizm działania /21-25, 30/,
- b/ piezoelektryczność wielu struktur biologicznych, w tym i białkowych /np. 43-45/; interesujące w tym względzie są propozycje teoretyczne dotyczące również katalizy: piezoelektryczny model fotofosforylacji /18/, teoria opisująca katalizę enzymatyczną na podstawie piezoelektryczności w półprzewodnikach /19/ i piezoelektryczny mechanizm transportu aktywnego ładunków w niektórych błonach biologicznych /60/,
- c/ nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe niektórych biostruktur /postulowane co prawda/ /zob. np. 29, 4-7/; sugerowano, że właśnie ta własność może być odpowiedzialna za działanie enzymów /1-4/, niestety próba doświadczalnego jego wykrycia w lizozymie nie powiodła się /20/, tym niemniej spekulowano nawet na temat istnienia relatywistycznej plazmy nadprzewodzącej w układach biologicznych /26-28/, chociaż dopiero całkiem niedawno udało się zsyntetyzować nadprzewodniki organiczne /zob. np. 123/,
- d/ stan elektretowy wielu materiałów biologicznych, w tym również niektórych enzymów /np. 63, 75/; bioelektretowe zachowanie wykazano dla trypsyny, ureazy i rybonukleazy /75/ zaproponowano też model, w którym działanie enzymu wyjaśnia się w oparciu o jego właściwości polaryzacji elektrycznej /40-42/, funkcjonuje nawet pojęcie "elektrycznej denaturacji" enzymów /75/.

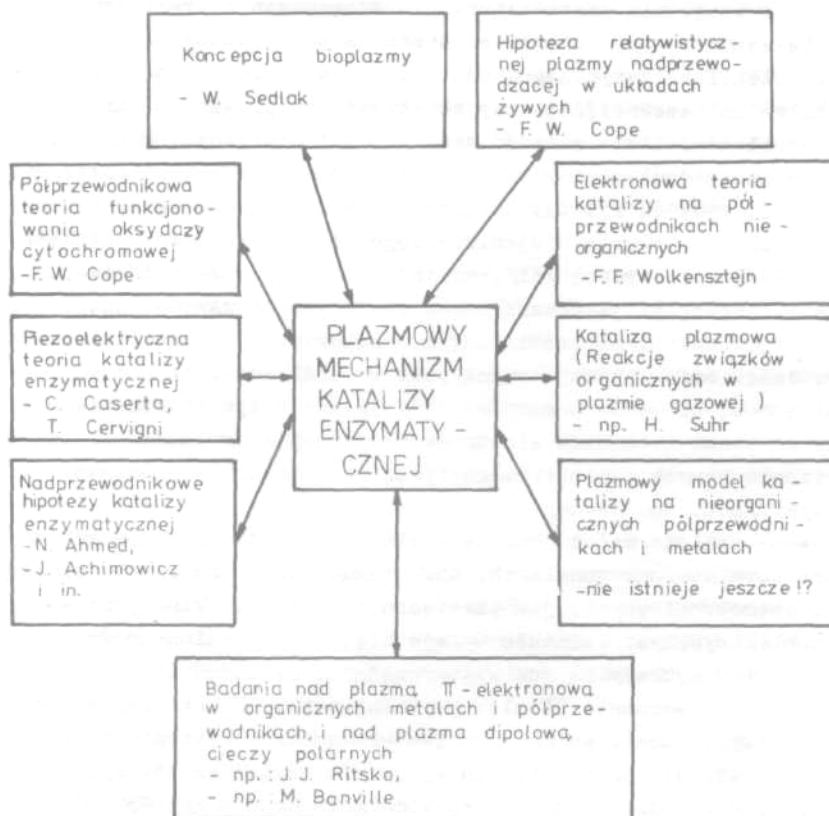
Jeżeli chodzi o analogię struktur pomiędzy bioukładem a "molekularnym" urządzeniem elektronicznym /zob. np. 16/, to ujawnia się ona przede wszystkim w budowie sandwiczowej, wielowarstwowej. Warstwy te charakteryzują się różnymi koncentracjami elektronów swobodnych i tworzą złącza typu p-n. Białka na powierzchni błon biologicznych lub przewodzące warstwy powierzchniowe zespołów grup polarnych należących do amfoterycznych cząsteczek formujących błonę tworzyłyby jakąś warstwę sandwiczową typu przewodnik/bariera izolująca/przewodnik, podobną do technicznych struktur typu metal/półprzewodnik, jak na przykład MOS i MIM /52/. Nie bez znaczenia jest fakt, że jedno z pierwszych "molekularnych" urządzeń elektronicznych, jakie zrealizowano w mikroelektronice, wykorzystywało fragmenty enzymowe w hybrydowym detektorze półprzewodnikowym opartym na tzw. tranzystorze polowym /17/.

Znacznie różnić się może mikrośrodowisko elektroniczne danego enzymu w zależności od jego usytuowania w błonie lub na jej powierzchni, albo w fazie wodnej. Nie wykluczone, że domenom hydrofilowym /mikrośrodowisko o wysokiej stałej dielektrycznej/ mogą towarzyszyć stany nadprzewodzące, a hydrofobowym /mikrośrodowisko o niskiej stałej dielektrycznej/ stany półprzewodzące.

Znacznie trudniejsze wydaje się być znalezienie analogii funkcji. Należałoby bowiem wskazać jakieś funkcje, które mogłyby być peł-

nione przede wszystkim przez złącza p-n w układach enzymatycznych. W aspekcie energetycznym biologiczne złącza p-n powinny pełnić rolę detektora elektromagnetycznego, bądź spełniać funkcje diody na przykład elektroluminescencyjnej, czy nawet emitera promieniowania spójnego. Sformułowanie tego rodzaju analogii z technicznymi złączami typu p-n można jednak usprawiedliwić wskazując na niektóre fakty mające, jak się wydaje, istotny związek z w/w funkcjami, np. rezonansowy wpływ promieniowania niejonizującego na pewne enzymy, jak katalazę /31, 97/, peroksydazę /31/, enzymy allosteryczne /131/ lub ultrasłabą luminescencję towarzyszącą fosforylacji oksydacyjnej; twierdzi się również, że promieniowanie koherentne, szczególnie w zakresie podczerwieni, wykorzystywane jest w bioukładach za pośrednictwem feromonów, hormonów i enzymów /15/. Ważne w tym kontekście są hipotezy na temat istnienia elektromagnetycznej akumulacji energii w organizmach żywych i elektromagnetycznego sterowania procesami komórkowymi /zob. np. 84-86/.

Zapewne znaleźć można jeszcze wiele przykładów analogii substratowo-strukturalno-funkcjonalnych, np. szukać ich można byłoby z urządzeniami chemotronicznymi, jak przetwornikiem elektrokinetycznym i mechanoelektrycznym. Jednakże wydaje się, że wymienione powyżej ich rodzaje i przykłady są już wystarczające, by usprawiedliwić podjęcie próby stworzenia bioelektronicznego modelu katalizy enzymatycznej. Niewykluczone, że te rozmaite własności elektroniczne enzymów, które stały się pretekstem do wysuwania takich cząstkowych poniekąd hipotez i teorii jak: półprzewodnikowa Cope'a /21-25, 30/, piezoelektryczna Caserta i Cervigni'ego /19/, nadprzewodnikowa /1-4/ mają prawdopodobnie wspólną podstawę w istnieniu stanu plazmowego w określonych biostrukturach. Poniżej spróbujemy wskazać, że plazma elektronowa czy elektronowo-dziurowa w enzymach i plazma dipolowa lub jonowa w elektrolicie przy ich powierzchniach mogą być odpowiedzialne za aktywność katalityczną. Poszczególne elementy powyższej hipotezy dadzą się już częściowo uzasadnić na podstawie dostępnych obecnie danych doświadczalnych. Rysunek 2 przedstawia tło problemowe tzw. plazmowego mechanizmu katalizy enzymatycznej.



Rys. 2. Schemat tła problemowego dla zagadnienia plazmowego mechanizmu katalizy enzymatycznej.

### 3. MOŻLIWOŚĆ WYSTĘPOWANIA PLAZMY FIZYCZNEJ W UKŁADACH ENZYMATYCZNYCH

Przede wszystkim należy wykazać, czy może istnieć i czy faktycznie istnieje plazma fizyczna w biomakromolekułach i strukturach supramolekularnych.

Faktem jest, że duża liczba ważnych biomolekuł, przeważnie heterocyklicznych, spełniających istotne funkcje życiowe jest układami wiązań sprzężonych bogatymi w wysoce zdelokalizowane elektrony  $\pi$ , np. puryny, pirymidyny, porfiryny, pterydyny, flawiny, chinony, karoteny, retinale, tzw. wysoko-energetyczne fosforany, praktycznie wszystkie koenzymy, itd. /88-89/. Wprawdzie enzymów jest kilka tysięcy, ale większość ich /wyłączając enzymy hydrolityczne/ wykazuje ak-

tywność katalityczną w sprzężeniu z koenzymami, których liczba jest bardzo ograniczona. Praktycznie wszystkie koenzymy posiadają wiązania sprzężone. Na przykład takie koenzymy oksydoredukcyjne jak: dwu-nukleotyd nikotynamidoadeninowy /NAD/, fosforan dwunukleotydu nikotynamidoadeninowego /NADP/, dwunukleotyd flawinowy /FAD/, mononukleotyd flawinowy /FMN/, chinony, hemy i syrohemy. Również tego typu wiązania są w takich koenzymach reakcji przenoszenia grup chemicznych, jak: fosforan pirydoksalu, koenzym korynowe, pirofosforan tianiny, kwas czterohydrofoliowy, itd.

Oprócz delokalizacji elektronowej, która wpływa na wzrost trwałości danej molekuly, wspomniane wyżej związki heterocykliczne dysponują atomami posiadającymi samotne pary elektronowe, jak azot lub tlen. Fakty te wskazują na dość dużą liczbę względnie swobodnych zdelokalizowanych elektronów  $\pi$  w enzymach, co przy permanentnym wzbudzeniu materii żywej /gdyż metastabilny stan wzbudzony jest cechą charakterystyczną struktur żywych/ umożliwia utworzenie się swoistego gazu elektronowego w sieci zrębów atomowych biomolekuł enzymów. Tak więc swobodne nośniki ładunku istnieją tam z dość dużym prawdopodobieństwem, konsekwentnie zatem plazmowe ich zachowanie nie powinno być czymś nadzwyczajnym.

Badania plazmy półprzewodników nieorganicznych stanowią już dość obszerną dziedzinę wiedzy /8-9, 87, 113/. Oczywiście nie ma jak dotąd bezpośrednich danych empirycznych na temat plazmy w biomakromolekułach i innych biostrukturach. Tym niemniej, bada się już plazmowe wzbudzenia elektronowe w niektórych związkach organicznych /głównie tzw. metalach organicznych/, np. czterotiofulwaleno-czterocyjanochi-nodwumetan /TTF//TCNQ/ /12-14, 43, 55, 58, 95, 107, 110-112, 130/, sześciometyleno-czteroselenofulwalino-czterocyjanochinodwumetan /HMTSF-TCNQ /56, 130/,  $\text{Cs}_2\text{/TCNQ/}$  /114/, nadprzewodnik organiczny czterosetyloczteroselenafulwaleno-sześciofluorofosforan [ $\text{TMTSF/}_2\text{PF}_6$ ] /57/, poliacetylen /34-35, 73, 76, 92-94, 129/, polimetaloftalocyjaniny /z np. Ni, Ge, Si/ /32/. Dwa ostatnie typy związków chemicznych są bardzo interesujące z punktu widzenia rozważanego tu modelu bioelektronicznego, ponieważ układy wiązań sprzężonych /jak w poliacetylenie/ występują również w układach biologicznych, a pierścienie cykloczteropirolole /jak we ftalocyjaninach/ są bardzo podobne elektronicznie i strukturalnie do biochemicznych związków czteropiroloowych /układów porfirynowych typu hemy, chlorofile/.

Znacznie trudniejsze wydaje się być uzasadnienie tezy o plazmowym zachowaniu się elektrolitu w otoczeniu cząsteczek enzymów. Istnieją już, nieliczne co prawda, badania dotyczące plazmy elektrolitów, np. roztworu wodnego NaCl /33/, a nawet samej wody /6, 68/, niewykluczone więc, że i elektrolit biologiczny może wykazywać zachowanie plazmowe. Właśnie jako układ plazmowy modelowano przewodnictwo

jonowe błony komórki nerwowej /108/. Co więcej, wysuwano przypuszczenie o istotnej roli oscylacji plazmowych dipoli w regulacji konformacji białek i w funkcjach nerwowych /49/. Jednakże usiłowano też wykazać niemożność wzbudzania się w fizjologicznym roztworze wodnym magneto hydrodynamicznych fal plazmopodobnych /58/. Niemniej jednak donoszono również o rezonansie cyklotronowym jonów w komórce żywej /64-65/ a więc o efekcie typowym dla plazmy fizycznej.

Wydaje się, że istotny wpływ na zjawiska katalityczne może mieć przede wszystkim tzw. podwójna warstwa elektryczna przy powierzchni danego enzymu. Ponieważ traktujemy tu enzym jako półprzewodnik, to w gruncie rzeczy na granicy rozdziału faz powstają dwie rozmyte warstwy podwójne: jedna w elektrolicie, druga zaś w półprzewodniku. Te podwójne warstwy, będące obszarem, w którym występuje ładunek nadmiarowy mogą być prawdopodobnie uważane za plazmę fizyczną naładowaną elektrycznie. Nie tylko jony wchodziłyby w skład tej plazmy, ale również i uwodnione elektrony, które właśnie mogą mieć jakieś znaczenie w katalizie. Nie wykluczano bowiem możliwości, że podczas chemisorpcji wody na polimerach z niesparowanymi elektronami mogłyby powstawać elektrony uwodnione, które w istotny sposób przyczyniałyby się do zmiany własności i mechanizmu transportu ładunków w tego typu układach /62 s. 350/. Warto przy tej okazji zauważyć, że w cieczach polarnych, takich jak woda, mogą tworzyć się plazmy dwubiegunowe /5-6, 68/. Mówi się w tym wypadku o plazmie dipolowej.

Wprawdzie klasycznie badane zjawiska bioelektrochemiczne na granicy rozdziału faz są rozpatrywane na modelu izolator/elektrolit /zob. np. 10/, pomimo że bardziej adekwatny byłby model półprzewodnik/elektrolit, to jednak nie przeszkadza to potraktować je tutaj nawet w kategoriach plazmowych, mówi się już bowiem o plazmonach nawet w izolatorach /37-38/.

Reasumując powyższe stwierdzić należy, że istnieje dość duże prawdopodobieństwo występowania różnych obszarów mikroplazmowych w obrębie makromolekuł enzymów i ich przypowierzchniowych warstw elektrolitów. Stwierdzenie takie jest jednak zbyt ogólne i należałoby teraz oszacować ilościowe warunki występowania stanu plazmowego w konkretnych układach enzymatycznych, bądź przynajmniej w jakimś modelowym układzie. Następnie trzeba byłoby scharakteryzować własności tych mikroplazm i znaleźć korelacje i związki z termodynamicznymi i kinetycznymi parametrami opisującymi poszczególne procesy katalityczne. Zadanie powyższe jest bardzo złożone, obszerne i niezmiernie trudne do wykonania. Dlatego w niniejszym opracowaniu wskazane tylko zostaną możliwe kierunki rozważań i rozwiązań w tym względzie.



#### 4. PRAWDOPODOBNE WARUNKI ILOŚCIOWE WYSTĘPOWANIA STANU PLAZMOWEGO W BIOSTRUKTURACH

Jak wiadomo, plazma fizyczna jest to zbiór różnego rodzaju cząstek o ładunkach dodatnich i ujemnych, z których przynajmniej jeden rodzaj to cząstki poruszające się swobodnie, których ruch podlega prawom statystycznym. Plazma różni się od zwykłego zbioru cząstek istnieniem w niej silnych oddziaływań wzajemnych pomiędzy cząstkami, sprawiających, że między położeniami cząstek w danej objętości zachodzi korelacja. Podstawową więc właściwością plazmy jest zarówno swobodne przemieszczanie się naładowanych cząstek, jak i ich wzajemne oddziaływanie zgodnie z prawem Coulomba, w następstwie czego istnieje kolektywny charakter oddziaływania naładowanych cząstek z cząstką zadaną w zakresach kuli o promieniu Debye'a  $\lambda_D$  / albo promienia Thomasa-Fermiego  $\lambda_{TF}$  / w przypadku plazmy zdegenerowanej. Aby w/w kolektywny charakter oddziaływań mógł się przejawiać, konieczne jest spełnienie poniższego warunku /103 s. 10/:

$$N_D = 4/3 \pi n_0 \lambda_D^3 \gg 1,$$

gdzie:  $N_D$  - liczba nośników ładunku w kuli o promieniu Debye'a, inaczej tzw. liczba Debye'a;  $n_0$  - gęstość cząstek wyrażona liczbą cząstek w jednostce objętości  $/m^{-3}/$ ,  $\lambda_D$  - długość /promień/ Debye'a, tj. charakterystyczna odległość, na której potencjał ładunku ekranowany jest sąsiednimi cząstkami naładowanymi. Z powyższego warunku wynika następująca nierówność:

$$\lambda_D \gg n_0^{-1/3}$$

która jest warunkiem koniecznym istnienia stanu plazmowego /gdzie  $n_0^{-1/3}$  - średnia odległość pomiędzy cząstkami/.

Warto tu podkreślić, że wiele rezultatów uzyskanych z badań plazmy gazowej jest przydatnych i dla badań innych rodzajów plazmy, np. dla swobodnych elektronów i "dziur" w ciałach stałych i swobodnych jonów w cieczach /roztwory soli/ /103 s. 10/.

Plazmę charakteryzuje wiele relacji ilościowych, z których najważniejszą wydaje się być następujący szereg nierówności /103 s. 9/, będących jakby pełnym warunkiem istnienia stanu plazmowego

$$L_c \ll n_0^{-1/3} \ll \lambda_D \ll \lambda_c, \quad L \text{ [m]},$$

gdzie:  $L_c$  - odległość krytyczna /odległość, na której energia potencjalna okazuje się równa energii kinetycznej przy zbliżeniu dwóch

cząstek z jednakowym ładunkiem  $q$ ,  $\lambda_c$  - średnia długość swobodnego przebiegu cząstki, która to cząstka po zderzeniu z inną cząstką rozprasza się pod kątem  $90^\circ$ ,  $L$  - rozmiar liniowy plazmy.

Dla scharakteryzowania plazmy zdegenerowanej używa się nieco innych, analogicznych parametrów, np. promień Thomasa-Fermiego  $/\lambda_{FT}/$  zamiast promienia Debye'a, liczbę Thomasa-Fermiego  $/N_{FT}/$  zamiast liczby Debye'a, itd. /83 s. 27/. Tak więc warunek istnienia plazmy zdegenerowanej będzie następujący:

$$L_F \ll n_0^{-1/3} \ll \lambda_{FT} \ll \lambda_F, L \text{ [m]},$$

gdzie:  $L_F$ , - odległość krytyczna i  $\lambda_F$  - średnia długość swobodna /dla plazmy zdegenerowanej/.

Wymienione powyżej główne parametry plazmowe są funkcjami takich wielkości jak: względna przenikalność dielektryczna, temperatura, gęstość swobodnych nośników ładunku, ładunek cząstki, itd. Ażeby stwierdzić, czy warunek istnienia stanu plazmowego jest spełniony, należałoby dysponować wartościami odpowiednich wielkości odnoszących się do danego układu enzymatycznego. W przypadku, gdyby niektóre wielkości nie były znane można też obliczyć, jakie to powinny być, aby ten warunek był spełniony.

Jak wiadomo, badania plazmowego zachowania się swobodnych nośników ładunku w metalach i półprzewodnikach mają główne zastosowania w mikroelektronice. Technologia układów mikroelektronicznych zmierza przy tym w kierunku tworzenia coraz bardziej złożonych struktur i to o coraz mniejszych rozmiarach. Przykładem może być mikroprocesor zawierający kilkaset tysięcy tranzystorów, w nich zaś każde złącze p-n jest już obszarem mikroplazmowym. Wprawdzie najnowsze techniczne układy mikroelektroniczne są jeszcze nadal większe od układów enzymatycznych, to jednak rozważania na temat występowania plazmy w tych ostatnich nie są niedozwoloną ekstrapolacją. Warunek bowiem istnienia stanu plazmowego nie narzuca ograniczeń na wielkość rozmiaru liniowego plazmy fizycznej. Wynikająca przecie z tego warunku nierówność  $n_0^{-1/3} \ll L$  wymaga tylko, aby gęstość nośników ładunku w plazmie była coraz większa w miarę zmniejszania się jej rozmiarów liniowych, gdyż  $n$  powinno być dużo większe od  $L^{-3}$ . Enzymy lub kompleksy enzymów mają rozmiary rzędu kilkudziesięciu do stukilkudziesięciu angstromów, a takie centrum aktywne u niektórych enzymów jak hem ma średnicę ok. 15 Å. Domniemane więc istnienie w tych strukturach plazmy wiązałoby się z dość wysoką koncentracją nośników ładunku, np. jeśli

$$L = 10^{-8} \text{ m, to } n_0 \gg 10^{24} \text{ m}^{-3}, \text{ jeżeli zaś } L = 10^{-9} \text{ m, to } n_0 \gg 10^{27} \text{ m}^{-3}.$$

Pierwsze próby oszacowywania warunków istnienia stanu plazmowego w niektórych biostrukturach podjęto dopiero całkiem niedawno, np. dla: mitochondriów i elektrolitu cytoplazmatycznego /125-126/, błon biologicznych /115, 118, 128/, a nawet dla pojedynczego układu porfirynowego /116 s. 256-271; 119/ i dla biomolekuł zawierających ten układ /116 s. 271-285; 119/.

Wydaje się prawdopodobne, że kierunek reakcji biochemicznych może wiązać się z odpowiednimi wartościami niektórych parametrów plazmowych /jak:  $n_0$ ,  $L$ ,  $\omega_p$ ,  $\epsilon_r$ , itd./. Nie wykluczone, że określony zbiór wartości tych parametrów jest odpowiedzialny za selektywność i specyficzność owych reakcji, np. na kierunek i charakter reakcji biochemicznej może mieć istotny wpływ wartość potencjału chemicznego zdegenerowanego gazu elektronowego.

Znalezienie konkretnych relacji pomiędzy parametrami plazmowymi a klasycznymi parametrami opisującymi reakcje biochemiczne jest obecnie niezwykle trudnym zadaniem, ponieważ brakuje wielu danych o wartościach: masy efektywnej swobodnych nośników ładunku, energii Fermiego elektronów, itd., w warunkach *in vivo*.

## 5. PLAZMOWE ASPEKTY KATALIZY

Niestety brak jest jak dotąd plazmowego modelu katalizy na metalach i półprzewodnikach nieorganicznych. Nie wykluczone, że właśnie do jego opracowania trzeba będzie odpowiednio poszerzyć elektronową teorię katalizy na półprzewodnikach zapoczątkowaną przez F.F. Wolkenstejna /zob. np. 7, 61, 72 s. 59; 120-122/. Zasadniczą tezą tej teorii jest, że reakcje chemiczne w katalizie heterogenicznej są reakcjami albo donorowymi, albo akceptorowymi. Te ostatnie są katalizowane przez elektrony swobodne, stąd aktywność katalizatora półprzewodnikowego wzrasta, gdy podwyższa się poziom Fermiego. A więc, aktywność katalityczną półprzewodnika odzwierciedla koncentracja elektronów w nim w przypadku reakcji akceptorowej i koncentracja dziur w przypadku reakcji donorowej. Warto tu zwrócić uwagę, że spośród organicznych półprzewodników wielocząsteczkowych własności katalityczne mają zwłaszcza te, które charakteryzują się stosunkowo dużym przewodnictwem właściwym w temperaturze pokojowej /62 s. 200/.

Niestety w najnowszych pracach na temat elektronowej teorii katalizy na półprzewodnikach nie wspomina się jeszcze o udziale plazmonów, jako możliwym czynnikiem procesów katalitycznych. Niemniej jednak bierze się już pod uwagę plazmę elektronowo-dziurową przy rozważaniu mechanizmów adsorpcji i desorpcji /zob. np. 98, 109/. Interesujące w tym kontekście wydaje się być wykorzystanie techniki rezonansu plaz-

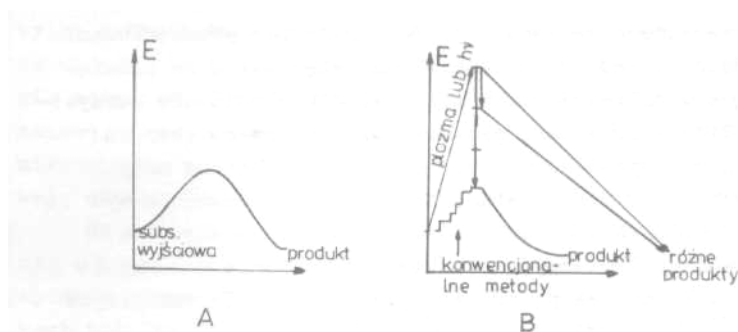
monów powierzchniowych do detekcji gazów /np. trójchloroetanu/ /79/. Sugeruje się nawet, że technika ta może być rozszerzona na pomiary niektórych istotnych parametrów biologicznych, takich jak oddziaływanie hormon-receptor, czy aktywność enzymatyczna /66/. Rezonansu plazmonów powierzchniowych użyto również do badania procesów adsorpcyjnych /106/.

Spójrzmy teraz na problem katalizy od strony chemii plazmy. Najbardziej adekwatna w tym względzie byłaby jednakże nie plazmochemia procesów heterofazowych w plazmie niskotemperaturowej, rozwijana od dawna głównie dla potrzeb przemysłu, lecz chemia plazmy ciała stałego lub cieczy. Interesujące bowiem dla rozpatrywanego tu problemu byłyby relacje pomiędzy plazmą w ciele stałym a reakcjami zachodzącymi na powierzchni tego ciała lub w jego fazie objętościowej, np. adsorpcja, chemisorpcja, kataliza, itd. Niestety w/w chemia plazmy ciała stałego w gruncie rzeczy nie istnieje jeszcze. Dotyczy to zwłaszcza procesów nierównowagowych i dyssypatywnych, mających jak wiadomo duże znaczenie w bioenergetyce. Niemniej jednak bada się na przykład wpływ plazmonów powierzchniowych metalu lub kryształu molekularnego na procesy rozpadu wzbudzonych cząsteczek /również organicznych/ osadzonych na powierzchni tych ciał stałych /77-78, 81/. Nie wykluczone, że może to okazać się interesującym kierunkiem badawczym z punktu widzenia bioelektroniki.

Być może pewne światło na mechanizmy tak zwanej katalizy plazmowej mogą rzucić szeroko już prowadzone badania reakcji związków organicznych w nierównowagowej plazmie gazowej /zob. np. 105/. Wymienić tu należy reakcje: polimeryzacji, kondensacji, eliminacji, izomeryzacji, generacji reaktywnych cząstek, jak również złożone reakcje wielostopniowe i modyfikacje powierzchni. Zresztą od dawna wykorzystuje się plazmę gazową do symulacji syntez prebiotycznych i badań ewolucji chemicznej /np. 51, 53/.

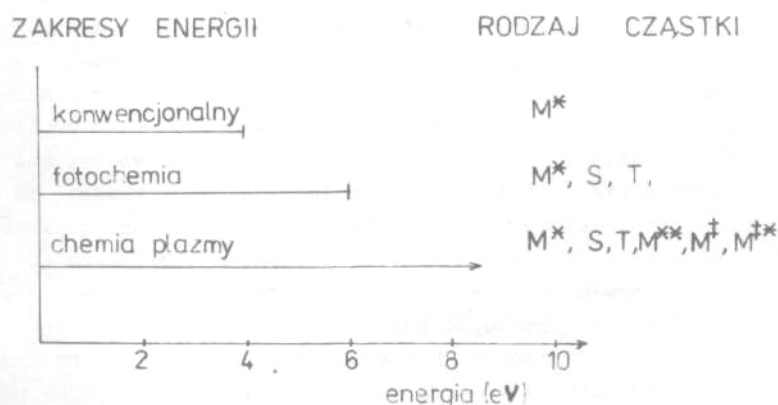
Jak wiadomo, niemal wszystkie reakcje chemiczne potrzebują energii do zainicjowania. Fakt ten można opisać w postaci wykresów energetycznych /rys. 3/. Pierwszy z nich /rys. 3a/ pokazuje tylko uproszczone modele procesów elementarnych nie dając żadnej informacji o naturze wzbudzenia. Drugi z nich /rys. 3b/ ujawnia nieco więcej informacji w tym względzie.

Konwencjonalne źródła ciepła dostarczają energii małymi porcjami i ogrzewają molekuly stopniowo aż do osiągnięcia przez nie energii równoważnej energii aktywacji. Takie stopniowe wzbudzenie może tylko doprowadzić do najniższego poziomu reakcyjnego. Wyższe poziomy energetyczne są natomiast dostępne dopiero wtedy, gdy większe kwanty energii doprowadzane są do jakiegoś pojedynczego procesu wzbudzenia, jak to jest w fotochemii lub chemii plazmy. Te wyższe stany wzbudzone albo przechodzą kaskadowo do niższych stanów energetycznych, albo



Rys. 3. Diagramy energetyczne reakcji chemicznej /105/.

mogą prowadzić do nowych reakcji i rozmaitych produktów. Zakres energii potrzebnej do generowania stanów wzbudzonych osiąga w klasycznej chemii do ok. 4 eV, w fotochemii do ok. 6 eV. Natomiast plazma może także generować te stany znacznie powyżej tych wartości /rys. 4/ /105/.



Rys. 4. Zakresy energii i rodzaje reaktywnych reagentów w chemii konwencjonalnej, fotochemii i chemii plazmy /105/.

Wydaje się więc, że plazmowy opis reakcji chemicznych, a w tym i biochemicznych, może być ogólniejszy od klasycznego. Z jednej strony bowiem, w układzie żywym występować mogą cząstki plazmy o wysokiej energii. Na przykład: gorące elektrony nierównowagowe w procesach fotosyntetycznych /zob. np. 118/, cząstki wysokoenergetyczne będące rezultatem ultrasłabego biologicznego promieniowania ultrafioletowego,

tz. promieniowanie autogenne /zob. np. 90, 124/, lub promieniowania jonizującego z otaczającego środowiska. Uważa się nawet, że promieniowanie jonizujące w małych dawkach może być fizjologicznie korzystne /69-70/. Z drugiej strony zaś, plazmowe wzbudzenia kolektywne w półprzewodnikach mogą powstawać nawet pod wpływem bardzo małych energii, mniejszych nawet niż cieplne, np. energia plazmonu w tym wypadku wynosi ok. 0,001 eV /87 s. 75/. Nie wykluczone więc, że i w półprzewodnikach biologicznych istnieją odpowiednie warunki do generacji plazmonów i cząstek plazmy w szerokim zakresie energetycznym.

Większość organicznych reakcji plazmowych, o których wspomniano powyżej, opisać można w postaci sekwencji o trzech stopniach /105/:



gdzie:  $M^*$  jest wzbudzoną cząstką obojętną lub jonową,  $I$  jest pośrednikiem obojętnym lub jonowym. Reakcja może być selektywna jedynie wtedy, gdy każdy z tych trzech stopni jest wystarczająco selektywny. Wzbudzenie selektywne wymagałoby elektronów monoenergetycznych i istnieć powinny wydajne sposoby transferu energii w obrębie molekuly lub pomiędzy nimi. Z kolei, aby zapewnić selektywne rozrywanie wiązań, konieczne są odpowiednie różnice energii wiązań. W przypadku reakcji w plazmie gazowej różnice te powinny wynosić  $\geq 10$  kcal/mol  $\geq 0,43$  eV/, w stanie podstawowym /105/. Niestety dla większości układów reakcyjnych nie jest znana zależność wydajności reakcji od rozmaitych parametrów plazmowych. Nie wykluczone, że podobna sekwencja trójstopniowa może występować również dla reakcji w bioplazmie.

Jak już wskazywano powyżej, rozmaite parametry plazmowe /jak  $\omega_p$ ,  $n_0$ ,  $T$ , itd./ mogą prawdopodobnie być odpowiedzialne za zjawiska selektywności i specyficzności. Nie wykluczone więc, że mechanizmy wielkiej liczby rozmaitych reakcji enzymatycznych mają wspólne podłoże energetyczne wyrażające się w różnych stanach plazmowych. Aczkolwiek istnieje ogromna liczba enzymów, to w gruncie rzeczy można je pogrupować w niewielką ilość klas odpowiedzialnych za katalizowanie reakcji przebiegających z udziałem takich wiązań chemicznych, jak: C-H, C-N, C=O, O-H, C-C, S-N, C-P, C=C, S-S, itd.

Chociaż energetyczne aspekty katalizy nie są jak dotąd wystarczająco uwzględniane w badaniach, to niemniej jednak sugerowano przecież, że enzymy są swego rodzaju "lejkami" energetycznymi zdolnymi do magazynowania, porządkowania i koncentrowania chaotycznej energii termicznej mikrośrodowiska w ściśle określonym miejscu, np. w centrum aktywnym, gdzie energia ta służy do tzw. aktywacji związku /50, 59/. Nie

tylko energię termiczną należałoby tu uwzględnić. Układy enzymatyczne wydają się być systemami złożonymi z kilku rodzajów plazm wzajemnie oddziaływujących, np. elektronowej, dziurowej, dipolowej, ekscy-tonowej; bądź w zależności od własności elektronicznych odpowiednich mikroobszarów, na przykład plazmy: nadprzewodnikowej, półprzewodnikowej, elektrolitu; wreszcie plazmy jednowymiarowej, dwuwymiarowej, itd.

Na zakończenie warto zaakcentować istnienie, bardzo interesującej w kontekście rozpatrywanej tutaj problematyki, publikacji. Otóż spośród licznych prac na temat oscylacji plazmowych w półprzewodnikach bodajże tylko jedna /46/ zawiera sugestie dotyczącą katalizy. Praca ta poświęcona jest kolektywnym wzbudzeniom elektronowym dysków plazmowych o skończonym promieniu, usytuowanych na powierzchni ciała stałego, a w szczególności ZnO. Te szczególne struktury geometryczne - dyski elektronowe - stanowiłyby rezerwuuar, w którym mogłaby się odkładać energia pochodząca z reakcji egzotermicznej mającej miejsce na powierzchni danego ciała stałego lub blisko niej. Ponieważ rozmiar dysku /np. dla dysku o rozmiarze 100 Å oszacowano energię plazmonu 1,88 eV/ jak również inne parametry fizyczne determinują ściśle określoną ilość energii jaka mogłaby być pochłonięta, to częstość plazmonu dyskowego może być "dostrojona" do jakiejś określonej reakcji chemicznej /46/.

Warto zauważyć, że z tego rodzaju możliwościami wiąże się pewne zjawisko kooperatywne polegające na przekształcaniu energii nagromadzonej w pojedynczej warstwie wzbudzonych molekuł, ulokowanej na metalu lub półprzewodniku domieszkowanym, w rezonansowy powierzchniowy mod plazmonowy, np. plazmon powierzchniowy warstewki srebra na energię  $\hbar \omega_p = 3,6$  eV, a molekuly organiczne, jak benzen, mają swój najniższy stan trypletowy w tym samym zakresie energii /li/. Być może istnieje wiele innych podobnych zjawisk, znanych z fizyki plazmy ciała stałego, które mogłyby znacząco wpływać na przemiany energetyczne i chemiczne.

Wydaje się zatem celowe, by poszukiwać podobnych do wyżej wspomnianych struktur dyskowych i w makromolekułach enzymów. Nie wykluczone, że na przykład w pierścieniu porfirynowym, będącym centrum aktywnym wielu enzymów, mogą powstawać właśnie takie dyskowe oscylacje plazmowe. Możliwość ta wydaje się dość obiecująca i należałoby podjąć konkretne oszacowania.

## 6. UWAGI KOŃCOWE

Dostępne obecnie dane empiryczne zdają się wskazywać na dość duże prawdopodobieństwo występowania różnych obszarów mikroplazmowych w obrębie makromolekuł enzymów i ich przypowierzchniowych warstwach elektrolitów oraz w supramolekularnych kompleksach enzymatycznych. Mogłyby to być mikroplazmy: elektronowe, elektronowo-dziurowe, jonowe, dipolowe, ekscytonowe, itd. Zadaniem pierwszorzędnej wagi będzie obliczenie warunków ilościowych istnienia tych mikroplazm w konkretnych biostrukturach, co umożliwi znalezienie relacji między parametrami plazmowymi a selektywnością i wydajnością enzymów.

Reasumując stwierdzić należy, że istnieje dość duża możliwość zaangażowania plazmy fizycznej w procesy enzymatyczne. Nie wykluczone, że właśnie plazmowy aspekt opisu procesów katalitycznych okaże się bardziej fundamentalny od dotychczas istniejących i że rozmaite rodzaje katalizy, jak heterogeniczna, homogeniczna, fotokataliza, autokataliza, itd. znajdą wspólny mianownik w procesach plazmowych. W związku z tym postulować należy podjęcie jednolitego sposobu opisu procesów katalitycznych, mianowicie opisu plazmowego.

## LITERATURA

1. Achimowicz J., Quantum solid state mechanisms of biological effects of electromagnetic radiation with emphasis on local superconductivity, *Radio Sci.* 17/5S/, 23S-27S, 1982.
2. Achimowicz J., Cader A., Pannert L., Wójcik E., Quantum cooperative mechanism of enzymatic activity, *Phys. Lett. A*, 60A/V» 383-384, 1977.
3. Achimowicz J., Cader A., Wójcik K., Lokalne nadprzewodnictwo jako kooperatywny mechanizm katalizy enzymatycznej a efekty bioelektromagnetyczne, Referat wygłoszony na I Ogólnopolskim Sympozjum nt. Efekty biomagnetyczne i bioelektryczne, Łódź, 8-9 września 1977 r.
4. Ahmed N.A.G., Calderwood J.H., Fröhlich H., Smith C.W., Evidence for collective magnetic effects in an enzyme. Likelihood of room temperature superconductive regions, *Phys. Lett. A*, 53A/2/, 129-130, 1975.
5. Ascarelli G., Experimental detection of collective modes in a polar liquid: application to the case of the solvated electrons in H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub>, *Can. J. Chem.* 55/11/, 1916-1919, 1977 /PA 80:89720/.
6. Banville M., Caillé A., Zuckermann M.J., Surface dipolar plasmons in a polar liquid, *J. Chem. Phys.* 67/5/, 2143-2145, 1977.



7. Baru W.G., Wolkenzštejn F.F., Wlijanije obłuczenija na powierzchnostnyje swojstwa połuprowodnikow, izd. "Nauka", Moskwa 1978.
8. Bass F.G., Guriewicz Ju.G., Goriaczyje elektrony i silnyje elektromagnitnyje wołny w płazmie połuprowodnikow i gazowowo razriada, izd. "Nauka", Moskwa 1975.
9. Bieleckij N.N., Bułgakow A.A., Chankina B.I., Jakowienko W.M., Płazmiennyje nieustojczywosti i nieliniejnyje jawienia w połuprowodnikach, izd. "Naukowa Dumka", Kijew 1984.
10. Bogusławski Ł.I., Bioelektrochimizjeskije jawlenija i granica razdieła faz, izd. "Nauka", Moskwa 1978.
11. Bonifacio R., Morawitz H., Cooperative emission of an excited molecular monolayer in surface plasmons, Phys. Rev. Lett.. 36/26/, 1559-1562, 1976.
12. Bright A.A., Garito S.F., Heeger A.J., Optical properties of /TTF//TCNQ/ in the visible and infrared, Solid State Commun, 13/7/, 943-948, 1973.
13. Bright A.A., Garito A.F., Heeger A.J., Optical conductivity studies in a one-dimensional organic metal: Tetrathiofulvalene tetracyanoquinodimethan /TTF//TCNQ/, Phys. Rev. B, 10/4/, 1328-1342, 1974.
14. Brosens F., Devreese J.T., Exchange effects in the plasma dispersion of one-dimensional systems, Solid State Commun. 27/4/, 445-446, 1978.
15. Callahan P.S., Nonlinear maserlike radiation in biological systems, /W/: Insect Neurochemistry and Neurophysiology, Eds.: B. Borkovec, T.J. Kelly; Plenum Publ. Corp., New York 1984, 337-339.
16. Carter F.L. /ed./, Molecular Electronic Devices, M. Dekker, Inc., New York 1982.
17. Carter F.L., Molecular electronics: an opportunity for a biotechnical synergism, /W/: Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems, Eds.: W.R. Adey, A.F. Lawrence; Plenum Press, New York 1984, 243-273.
18. Caserta G., Cervigni T., A piezoelectric transducer model for phosphorylation in photosynthetic membranes, J. Theor. Biol. 41, 127-142, 1973 /za 19/.
19. Caserta G., Cervigni T., Piezoelectric theory of enzymic catalysis as inferred from the electromechanochemical principles of bioenergetics, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 71/11/, 4421-4424, 1974.
20. Clark A.D., Dunne L.J., Search for superconducting regions in lyzozyme, Physiol. Chem. Physics 11/6/, 535-536, 1979.

21. Cope F.W., A theory of enzyme kinetics based on electron conduction through the enzymatic particles, with applications to cytochrome oxidases and to free radical decay in melanin, Arch. Biochem. Biophys. 103, 352-365, 1963.
22. Cope F.W., A generalized theory of particulate electron conduction enzymes applied to cytochrome oxidase. A theory of coupled electron and/or ion transport applied to pyruvate carboxylase, Bull. Math. Biophys. 27, 237-252, 1965 /za 23/.
23. Cope F.W., The solid state physical theory of cytochrome oxidase kinetics. Inhibition of second order rate constant, and second to first order kinetics shift with increasing oxygen, predicted from electron injection and trapping, Bull. Math. Biophys. 33, 579-588, 1971.
24. Cope F.W., Semiconduction as the mechanism of the cytochrome oxidase reaction. Low activation energy of semiconduction measured for cytochrome oxidase protein. Solid state theory of cytochrome oxidase predicts observed kinetic peculiarities, Physiol. Chem. Physics 11/3/, 261-262, 1979.
25. Cope F.W., Overvoltage and solid state kinetics of reactions at biological interfaces. Cytochrome oxidase, photobiology, and cation transport. Therapy of heart disease and cancer, /W/: Bioelectrochemistry, Eds.: H. Keyzer, F. Gutmann, Plenum Publ. Corp., New York 1980, 297-329.
26. Cope F.W., Magnetolectric charge states of matter-energy. A second approximation. Part V. Plasmas considered as diffuse superconductive states with magnetolectric symmetry, Physiol. Chem. Physics 12/4/, 337-341, 1980.
27. Cope F.W., Magnetolectric charge states of matter-energy. A second approximation. Part VI. Kirlian high-voltage photographs of biological auras considered as manifestations of possible relativistic superconductive plasmas, Physiol. Chem. Physics 12/4/, 343-347, 1980.
28. Cope F.W., Magnetolectric charge states of matter-energy. A second approximation. Part VII. Diffuse relativistic superconductive plasma. Measurable and non-measurable physical manifestations. Kirlian photography. Laser phenomena. Cosmic effects on chemical and biological systems, Physiol. Chem. Physics 12/4/, 349-355, 1980.
29. Cope F.W., Biological and organic superconduction at physiological temperatures, /W/: Electronic Conduction and Mechanolectrical Transduction in Biological Materials, Ed. B. Lipinski; M. Dekker, Inc., New York 1982, 99-124.
30. Cope F.W., Straub K.D., Calculation and measurement of semiconduction activation energy and electron mobility in cytochrome

- oxidase, with evidence that charge carriers are polarons, which may couple oxidation to phosphorylation, Bull. Math. Biophys. 31, 761-774, 1969.
31. Czyrkow M.M., Izmienienija aktywnosti niekatorych fierzmentow pod wlijanijem energii EMP, /W/: Krów' i elektromagnitnyje kolebanija nizkoj czastoty, t. 80, Woronież 1974, 34-39 /za 71/.
  32. Diel B.N., Inabe T., Lyding J.W., Schoch K.F./Jr./, Kannewurf G.E., Marks T.J., Gofacial assembly of partially oxidized metallomacrocycles as an approach to controlling lattice architecture in low-dimensional molecular solids. Chemical, structural, oxidation state, transport, magnetic, and optical properties of halogen-doped  $[M/\text{phthalocyaninato}/O]_n$  macromolecules, where  $M = \text{Si, Ge, and Sn}$ , J. Am. Chem. Soc. 105/6/, 1551-1567, 1983.
  33. Dodo T., Solitary wave in electrolyte plasma, /w j. jap./, Kaku Yugo Kenkyu 50/6/, 715-718, 1983.
  34. Drechsler S.L., Bobeth M., Dielectric properties of transpolyacetylene. I. The macroscopic longitudinal dielectric function of a Peierls-Fröhlich semiconductor of commensurability 2 within RPA, Phys. Status Solidi B, 131/1/, 267-278, 1985.
  35. Drechsler S.L., Bobeth M., On  $\pi$ -plasmons in polyacetylene, Solid State Commun. 56/3/, 261-264, 1985.
  36. Dreyer J.L., Electron transfer in biological systems: an overview, Experientia 40/7/, 653-675, 1984.
  37. Egri I., Trends in the plasmon dispersion of insulators and semiconductors, J. Phys. C: Solid State Phys., 18, 1191-1196, 1985.
  38. Egri I., Excitons and plasmons in metals, semiconductors and insulators: a unified approach, Physics Reports /Rev. Sec. Phys. Lett./ 119/6/, 363-402, 1985.
  39. Ferreira H., Gomes M.A.F., Electronic aspects of enzymatic catalysis, Int. J. Quantum Chem. 22/3/, 537-545, 1982.
  40. Fröhlich H., Long-range coherence and energy storage in biological systems, Int. J. Quantum Chem. 2/5/, 641-649, 1968, /za 75 i CA 70:8884g/.
  41. Fröhlich H., Low frequency vibrations of macro molecules, Phys. Lett. A, 44A/6/, 385, 1973.
  42. Fröhlich H., The extraordinary dielectric properties of biological materials and the action of enzymes, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 72/11/, 4211-4215, 1975.
  43. Fukada E., Piezoelectricity of biological materials, /W/: Electronic Conduction and Mechanoelectrical Transduction in Biological Materials, Ed. B. Lipinski; M. Dekker, Inc., New York 1982, 125-155.

44. Fukada E., Piezoelectric properties of biological polymers, *Quarterly Rev. Biophys.* 16/1/, 59-87, 1985.
45. Fukada E., Piezoelectricity of natural biomaterials, *Ferroelectrics* 60, 285-296, 1984.
46. Gersten J.J., Disk plasma oscillations, *J. Chem. Phys.* 77/12/, 6285-6288, 1982.
47. Goldfein S., Some speculations on biological superconductors, nerve electrical conduction, and retrieval and storage of information, *Specul. Sci. Technol.* 3/2/, 127-136, 1980.
48. Grant P.M., Greene R.L., Wrighton G.G., Castro G., Temperature dependence of the near-infrared optical properties of tetrathiofulvalinium tetracyanoquinodimethane /TTF-TCNQ/, *Phys. Rev. Lett.* 31/21, 1311-1314, 1973.
49. Hameroff S.R., Watt R.C., Borel J.D., Carlson G., General anesthetic directly inhibit electron mobility: dipole dispersion theory of anesthetic action, *Physiol. Chem. Physics* 14, 183-187, 1982.
50. Higazi A., The exchange energy between the medium and the active site, *J. theor. Biol.* 117, 609-619, 1985.
51. Hodgson G.W., Cosmochemical evolution of large organic molecules: illustrative laboratory simulations for porphyrins, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 194, 86-97, 1972.
52. Huth G.C., Bond J.D., Tove P.A., Nonlinear tunneling barriers at high frequencies and their possible logic processing function in biological membrane, /W/: *Nonlinear Electrodynamics in Biological Systems*, Eds.: W.R. Adey, A.P. Lawrence; Plenum Press, New York 1984, 227-241.
53. Ishikawa Y., Kuriki K., Simulation of interstellar chemical evolution in a low temperature plasma, *Origins of Life* 14 /1-4/, 37-42, 1984.
54. Isied S.S., Long-range electron transfer in peptides and proteins, /W/: *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 32, Ed. S.J. Lippard; John Wiley and Sons, Inc. New York 1984, 443-517.
55. Isihara A., Nakane Y., Elementary excitations and energy dispersion in TTF-TCNQ, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120/1-4/, 85-88, 1985 /CA 102:1549690/.
56. Jacobsen C.S., Bechgaard K., Anderson J.R., Optical properties of hexamethylene-tetraselenafulvalinium tetracyanoquinodimethenide /HMTSF-TCNQ/, /W/: *Proceedings of the International Conference on Organic Conductors and Serniconductors*, Siofok, Hungary, 30 Aug.-3 Sept. 1976, Siofok, Hungary: Springer-Verlag 1977, 349-359 /PA 81:6690/.
57. Jacobsen C.S., Tanner D.B., Bechgaard K., Dimensionality crossover in the organic superconductor tetramethyltetraselenafulvalene

- hexafluorophosphate [ $\text{TMTSF}/_2\text{PF}_6$ ] , Phys. Rev. Lett. 46/17/, 1142-1145, 1981 /PA 84:69756/.
58. Kahn L.M., Ruvalds J., Hastings R., Plasmon spectrum of tetrathiafulvalene-tetracyanoquinodimethane /TTF-TCNQ/, Phys. Rev. 17/12/, 4600-4606, 1978.
59. Kell D.B., Enzymes as energy "funnels"?, Trends Biochem. Sci. 7/10/, 349, 1982.
60. Kietis B.-P., Piezoelektryczny mechanizm aktywnego transporta zaryadów w purpurowych membranach Halobacterium halobium, Bioł. Miembr. 1/12/, 1307-1315, 1984.
61. Kisielów W.F., Kryłow O.W., Elektronnyje jawlenija w adsorbции katalizie na poluprowodnikach i dielektrikach, izd. "Nauka", Moskwa 1979.
62. Kryszewski M., Półprzewodniki wielkocząsteczkowe, PWN, Warszawa 1968.
63. Kulin Je.T., Bioelektryczny efekt, izd. "Nauka i technika", Mińsk 1980.
64. Liboff A.R., Cyclotron resonance in membranę transport, /W/: Interactions between Electromagnetic Fields and Cells, Eds.: A. Chiabrera, C. Nicolini, H.P. Schwan; Plenum Press, New York 1985, 281-296.
65. Liboff A.R., Geomagnetic cyclotron resonance in living cells, J. Biol. Phys. 13, 99-102, 1985.
66. Liedberg B., Wylander C, Lundstrom I., Surface plasmon resonance for gas detection and biosensing, Sensors and Actuators 4/2/, 299-304, 1983.
67. Lifszyc W.A., Rubinsztejn A.I., Kuzniecowa A.N., O niewoźmoźności wozbuzdzenia plazmopodobnych magnitohidrodinamicznych wołn w fizjologicznym wodnym roztworze, Biofizika 28/3/, 524-526, 1983.
68. Lobo R., Robinson J.E., Rodriguez S., High frequency dielectric response of dipolar liquids, J. Chem. Phys. 59/11/, 5992-6008, 1973.
69. Luckey T.D., Physiological benefits from low levels of ionizing radiation, Health Phys. 43/6/, 771-789, 1982.
70. Luckey T.D., Beneficial physiologic effects of ionizing radiation, /W/: Die Hypothesen im Strahlenschutz, Eds.: W. Leppin, J. Meissner, W. Börner, O. Messerschmidt; G. Thieme Verlag, Stuttgart 1985, 184-196.
71. Łazarowicz W.G., Wlijanije elektromagnitnych polej na obmien wieszczestw w organizmie, izd. pri Lwowskom gosudarstwiennom uniwersitietie izdatielskowo objedinienija "Wiszcza Szkoła", Lwów 1978, 84-87.
72. Madey T.E., Yates J.T./Jr./, Sandstrom D.R., Voorhoeve R.J.H.,

- Catalysis by solid surfaces, /W/: Treatise on Solid State Chemistry, Ed. N.B. Hannay; Plenum Publ. Corp., New York 1976, Vol. 6B, 1-124.
73. March N.H., Effect of exchange and Coulomb interactions on the  $\pi$ -electron assembly in polyacetylene, Phys. Lett. A, 108A/7/, 368-370, 1985.
  74. Marcus R.A., Sutin N., Electron transfers in chemistry and biology, Biochim. Biophys. Acta 811, 265-322, 1985.
  75. Mascarenhas S., Bioelectrets: electrets in biomaterials and biopolymers, /W/: Topics in Applied Physics, Vol. 33: Electrets, Ed. G.M. Sessler; Springer-Verlag, Berlin 1980, 321-346.
  76. Mintmire J.W., White C.T., Theoretical treatment of the dielectric response of all-trans-polyacetylene, Phys. Rev. B, 27/2/, 1447-1449, 1983.
  77. Morawitz H., Surface plasmon effects on molecular decay processes near metallic interfaces, /W/: Coherence in Spectroscopy and Modern Physics, Eds.: F.T. Arecchi, R. Bonifacio, M.O. Scully; Plenum Publ. Corp., New York, NATO Adv. Study Inst. Ser., Ser. B, 1978, 261-300.
  78. Morawitz H., Philpott M.R., Coupling of an excited molecule to surface plasmons, Phys. Rev. B, 10/12/, 4863-4868, 1974.
  79. Nylander C, Liedberg B., Lind T., Gas detection by means of surface plasmon resonance, Sensors and Actuators 3/1/, 79-88, 1982/83.
  80. Pethig R., Electronic conduction in biopolymers, /W/: Electronic Conduction and Mechanoelectrical Transduction in Biological Materials, Ed. B. Lipinski; M. Dekker, Inc., New York 1982, 1-98.
  81. Philpott M.R., Optical spectroscopy of surface excitations in molecular crystals and monomolecular layers, /W/: Topics in Surface Chemistry, Eds.: E. Kay, P.S. Bagus; Plenum Publ. Corp., New York 1978, 329-372.
  82. Pietrow E.G., Fizika pierienosa zariadow w biosistiemach, izd. "Naukowa Dumka", Kijew 1984.
  83. Platzman P.M., Wolff P.A., Waves and Interactions in Solid State Plasmas, Acad. Press, New York 1973 /tł. ros.: P. Płaczman, P. Wolff, Wołny i wzaimodiejstwija w płazmie twierdowo tieła, izd. "Mir", Moskwa 1975/.
  84. Popp F.A., Photon storage in biological systems, /W/: Electromagnetic Bio-Information. Proceedings of the Symposium, Marburg, Sept. 5, 1977, Eds.: F.A. Popp, G. Becker, H.L. König, W. Peschka; Urban and Schwarzenberg, München 1979\* 123-150.
  85. Popp F.A., Photons, and their importance to biology, /W/: Proceedings of International Symposium on Wave Therapeutics. Interaction

- of Non-Ionizing Electromagnetic Eadiation with Living Systems, Versailles, May 19-20, 1979, Ed. Z.W. Wolkowski, Paris 1983, 43-59.
86. Popp F.-A., Electromagnetic control of cell processes, /W/: Proceedings of International Symposium on Wave Therapeutics. Interactions of Non-Ionizing Electromagnetic Radiation with Living Systems, Versailles, May 19-20, 1979, Ed. Z.W. Wolkowski, Paris 1983, 60-94.
87. Pożęła Ju.K., Plazma i tokowyje nieustojczywosti w połuprowodnikach, izd. "Nauka", Moskwa 1977.
88. Pullman B., Electronic factors in biochemical evolution, /W/: Exobiology, Ed. C. Ponnampereuma, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1972, 136-169.
89. Pullman B., Pullman A., Electronic delocalization and biochemical evolution, Nature 196/4860/, 1137-1142, 1962.
90. Quickenden T.I., Que Hee S.S., On the existence of mitogenetic radiation, Specul. Sci. Technol. 4/5/, 453-464, 1981.
91. Ressler N., Electronic aspects of enzyme catalysis. Proton-electron density displacements, J. theor. Biol. 97, 195-225, 1982.
92. Ritsko J.J., Momentum-dependent dielectric function of polyacetylene, Phys. Rev. B, 26/4/, 2192-2198, 1982.
93. Ritsko J.J., Crecelius G., Fink J., Electron-energy-loss spectroscopy of polydiacetylene, Phys. Rev. B, 27/8/, 4902-4908, 1983.
94. Ritsko J.J., Mele E.J., Heeger A.J., MacDiarmid A.G., Ozaki M., Momentum dependence of electronic excitations in polyacetylene, Phys. Rev. Lett. 44/20/, 1351-1354, 1980.
95. Ritsko J.J., Sandman D.J., Epstein A.J., Gibbons P.C., Schnatterly S.E., Piels J., Direct measurement of one-dimensional plasmon dispersion and damping, Phys. Rev. Lett. 34/21/, 1330-1333, 1975.
96. Rubin A.B., Szykariew W.P., Transport elektronów w biologiczesczych sistiemach, izd. "Nauka", Moskwa 1984.
97. Rybników W.I., K woprosu o wlijanii mikrowołn na katalaznuju aktiwnost' Solmonella ovis i Staphylococcus aureus 209P, /W/: Materiały triet'jewo Wsiesojuznowo simpozjurna "Wlijanije magnitnych polej na biologiczesczije objekty", Kaliningrad 1975, 66/za 71 s. 86/.
98. Schmeits M., Lucas A.A., Physical adsorption and surface plasmons, Prog. Surf. Sci. 14/1/, 1-51, 1983 /PA 87:6656/.
99. Sedlak W., Bioplazma - nowy stan materii, /W/: Bioplazma. Materiały z I Konferencji poświęconej bioplazmie, 9 maja 1973, red. W. Sedlak, Red. Wyd. KUL, Lublin 1976, 13-30.

100. Sedlak W., Metabolizm - bioelektronika - plazma biologiczna, /W/: Bioelektronika. Materiały I Krajowego Sympozjum, Lublin 14-15 maja 1975, pod red. W. Sedlaka, Wyd. TN KUL, Lublin 1979, 23-31.
101. Sedlak W., Bioelektronika. 1967-1977, IW PAX, Warszawa 1979.
102. Sedlak W., Postępy fizyki życia, IW PAX, Warszawa 1984.
103. Sheffield J., Plasma Scattering of Electromagnetic Radiation, Acad. Press, New York 1975 /tł. ros.: D. Szeffild, Bassiejanije elektromagnitnowo izluczenija w plazmie, izd. Atomizdat, Moskwa 1978/.
104. Simionescu C, Dumitrescu S., Percec V., Serniconducting biopolymers and their part in biochemical phenomena, /W/: Topics in bioelectrochemistry and bioenergetics, Ed. G. Milazzo, Vol. 2, J. Wiley and Sons; Chichester 1978, 151-204.
105. Suhr H., Application of nonequilibrium plasmas in organic chemistry, Plasma Chem. Plasma Processing 3/19/, 1-61, 1983.
106. Tiszczenko A.A., Nikitin A.K., O primienienii powierzchniowych plazmiennych wołn dla izuczenija adsorbcionnych procesów, Opt. Spektrosk. 55/2/, 395-397, 1983.
107. Tomkiewicz Y., Welber B., Seiden P.E., Schumaker R., Electron-electron interactions in the fulvalene family of organic metals, Solid State Commun. 23/7/, 471-475, 1977-
108. Triffet T., Green H.S., Information and energy flow in a simple nervous system, J. theor. Biol. 86/1/, 3-44, 1980.
109. Wautelet M., Role of electron-hole pairs in the mechanisms of desorption from semiconductor surfaces, Surf. Sci. 133/1/, L437-L440, 1983.
110. Welber B., Seiden P.E., Grant P.M., Pressure dependence of the Drude optical edge of tetrathiafulvalenium /TTF/ and tetraselena-fulvalenium /TSeP/ tetracyanoquinodimethanide /TCNQ/, Phys. Rev. B, 18/6/, 2692-2700, 1978.
111. Williams P.F., Bloch A.N., Self-consistent dielectric response of a quasi-one-dimensional metal at high frequencies, Phys. Rev. B, 10/3/, 1097-1108, 1974.
112. Williams P.P., Bloch A.N., Some comments on the plasmon spectrum of tetrathiafulvalene tetracyano-p-quinodimethane /TTF-TCNQ/, Phys. Rev. Lett. 36/1/, 64-67, 1976.
113. Władimirow W.W., Wołków A.F., Miejlchow Je.Z., Plazma półprzewodników, "Atomizdat", Moskwa 1979.
114. Własowa R.M., Gutman A.I., Kartienko N.F., Rozensztejn L.D., Agroskin L.S., Papajan G.W., Rautian Ł.P., Szerle A.I., Polarizacionnyje spiektry ostrażenija kwaziogranomiernych krystałow Cs<sub>2</sub>/TCNQ/<sub>3</sub>, Fiz. Twierd. Tieła 17/12/, 3529-3532, 1975.
115. Wnuk M., Plazma fizyczna w chloroplastach, Roczn. Filoz. 29,



- z. 3, 139-148, 1981.
116. Wnuk M., Rola układów porfiryńowych w ewolucji życia, Rozprawa doktorska, Zakład Biologii Teoretycznej KUL, Lublin 1983.
117. Wnuk M., Warunki występowania stanu plazmowego w układzie porfiryńowym, Referat wygłoszony na IV Sympozjum nt. Bioelektroniki, Ojrzeńów k/Warszawy, 7-9 października 1983 r.
118. Wnuk M., Warunki występowania plazmy fizycznej w błonach chloroplastów, /W/: Perspektywy bioelektroniki, red.: J. Zon, M. Wnuk, Red. Wyd. KUL, Lublin 1984, 127-131.
119. Wnuk M., Rola układów porfiryńowych w ewolucji życia, /W/: Z zagadnień filozofii przyrodoznawstwa i filozofii przyrody, tom 9, red.: M. Lubański i S.W. Ślaga, ATK, Warszawa 1987.
120. Wolkenstejn P.F., Elektronowa teoria katalizy na półprzewodnikach, PWN, Warszawa 1962 /tł. z j. ros.: Elektronnaja teorija kataliza na połuprowodnikach, izd. "Pizmatgiz", Moskwa 1960/.
121. Wolkenstejn F.F. /red./, Elektronnyje jawienija w adsorpcji i katalizie na połuprowodnikach. Lekcii na Mieżdunarodnom simpozjumie /Moskwa 1968 g/, izd. "Mir", Moskwa 1969.
122. Wolkenstejn F.F., Fiziko-chimija powierchnosti połuprowodnikow, izd. "Nauka", Moskwa 1973.
123. Wudl F., From organic metals to superconductors: managing conduction electrons in organic solids, Acc. Chem. Res. 17, 227-232, 1984.
124. Yangastiev M.I., Main and additional problems of biophotonics, J. Mol. Structure 115, 299-302, 1984.
125. Zon J., Plazma fizyczna w mitochondriach i cytoplazmie, /W/: Zesz. Naukowe Stów. PAX, Dodatek do Nr. 3, 28-37, 1980 /Materiały z Konferencji nt. „Perspektywy badawcze bioelektroniki”, Ojrzeńów k/Warszawy, 26-28 października 1979 r./.
126. Zon J., The living cell as a plasma physical system, Physiol. Chem. Physics 12/4/, 357-364, 1980.
127. Zon J., Electronic conductivity in biological membranes, Roczn. Filoz. 31, z. 3, 165-183, 1983.
128. Zon J., Plazma elektronowa w błonach biologicznych, RW KUL, Lublin 1986.
129. Zscheile H., Gründler R., Dahms U., Frohner J., Lehmann G.,  $\pi$ -Plasmon dispersion of trans-CH<sub>x</sub> at small momentum transfer by electron energy loss spectroscopy, Phys. Status Solidi /b/, 121/2/, K161-K164, 1984.
130. Županović P., Barišić S., Bjeliš A., Plasmon spectra and cohesion of the mixed stack organic conductors, J. Physique 46/10/, 1751-1761, 1985.
131. Żwirblis W.Je., O wozmożnom miechanizmie swjaziej sołncje biosfiera, /W/: Problemy kosmiczeskoj biologii, pod red. W.N.

Czernigowskiego, tom 4-3: Wlijanije sołniecznoj aktywnosti na biosfieru, red. toma M.N. Gniewyszew, I.A. Ol; izd. "Nauka", Moskwa 1982.

## POSSIBILITY OF THE INVOLVEMENT OF PHYSICAL PLASMA IN ENZYMATIC CATALYSIS

The discussion on the possible involvement of the physical plasma in enzymatic catalysis is undertaken in connection with the concept of bioplasma. First, a review of hypotheses and theories of such catalysis is made in which the concepts of solid state physics are applied. Here, attention is paid to the attempts at linking the mechanisms of the enzymatic action with the occurrence of piezoelectricity, electronic-type semiconductivity, as well as the high-temperature superconductivity in biological structures.

Next, some experimental data and theoretical arguments are put together and discussed which justify the claim that various micro-plasma regions may occur in macromolecules, supramolecular enzymatic complexes, and water phase /e.g. electron-hole-, exciton-, ionic-, and dipol-microplasmas/. On the basis of this literature a method for the evaluation of the conditions for the existence of the plasma state in biostructures is proposed. In this connection, a hypothesis is put forward that the crucial mechanisms of the catalysis are inter-connected with various processes in such microplasmas. Moreover, it is postulated that biochemical reactions should be the subject of attempts at describing them from the standpoint of the physical plasma and that the relationship between the parameters of microplasmas and the selectivity as well as the yield of enzymatic reactions should be sought.

Finally, a possible method for the construction of the bioelectronic model of enzymatic catalysis is proposed. It should be based on the substrate-structure-function analogies between the enzymatic systems and the microelectronic and chemotronic devices, as well.