

3. BIOPLAZMOWY ASPEKT KATALIZY ENZYMATYCZNEJ

Istotne znaczenie ruchu swobodnych nośników ładunku, w szczególności elektronów, w procesach enzymatycznych (rozpatrywane w poprzednim rozdziale) usprawiedliwia teraz postawienie pytań o możliwość kolektywnego zachowania się tych nośników i zaangażowania się w te procesy plazmy fizycznej, tj. stanu materii innego niż stały, ciekły lub gazowy. Niniejszy rozdział ma na celu uprawdopodobnienie tezy, iż u podstaw mechanizmów katalizy enzymatycznej leży plazma fizyczna.

Dlaczego właśnie plazmowy mechanizm? Po cóż dodawać jeszcze jeden do wielu już istniejących? Przecież nawet samo istnienie półprzewodnictwa *in vivo* lub jego jakiegokolwiek znaczenie w procesach życiowych bywa kwestionowane. Obecnie dominują raczej poglądy biorące pod uwagę inne sposoby transportu ładunków i energii w biostrukturach. Za istotne uważa się tu przemieszczanie się elektronów powiązanych z dziurami lub fononami (np. model ekscytonowy, model polaronowy), a także elektro-solitonowy przekaz energii, nie mówiąc o tunelowym czy hoppingowym transporcie elektronów. Niedawno jednakże wykazano możliwość tworzenia się przestrzennych struktur dyssypatywnych obejmujących swobodne nośniki ładunku w biosystemach.¹ Otóż w świetle koncepcji elektromagnetycznej natury życia wydaje się, że istota i dynamika procesów enzymatycznych może być opisana i wyjaśniona w sposób równie niesprzeczny, a jednocześnie najprostszy, najbardziej adekwatny i najogólniejszy właśnie z punktu widzenia bioplazmowego.²

Należy zatem odpowiedzieć na kilka zasadniczych pytań dotyczących specyfiki stanu plazmowego w układach enzymatycznych, a więc pytań o właściwości, przyczyny, skutki i funkcje tego stanu w układach żywych. Innymi słowy chodzi przede wszystkim o to:

¹ Esperidiao i in. 1995 s. 569.

² Koncepcje elektromagnetycznej natury życia i bioplazmy są wzajemnie uwikłane. UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

- jakie są mikroplazmy³ układów enzymatycznych?,
- jak powstały te mikroplazmy?,
- jakie skutki wywołują?,
- jakie są funkcje tych mikroplazm i w jakie relacje są włączone?

Odpowiedzi na te złożone pytania są bardzo ważne. Umożliwią one, w przekonaniu autora, zbudowanie w przyszłości biofizycznej teorii katalizy enzymatycznej. A więc pozwolą: bliżej sprecyzować założenia i ustalić podstawowe tezy, wskazać na znane dotychczas fakty wyjaśniane przez tę teorię, przewidzieć nowe fakty w oparciu o nią oraz podać jej implikacje testowe.

Poniżej przedstawiona zostanie próba odpowiedzi na powyższe pytania. Korzystając z dostępnych danych empirycznych i własnych oryginalnych obliczeń, zaprezentowano możliwą rolę plazmy fizycznej w katalizie enzymatycznej.

3.1. Możliwość występowania plazmy fizycznej w układach enzymatycznych

Dyskusja wokół problemu istnienia plazmy fizycznej w organizmach żywych jest nadal otwarta.⁴ Ostatnia konferencja na temat bioplazmy,⁵ kładąca nacisk raczej na aspekty fizyczne tego nowego stanu materii i daleko idącą identyfikację jej z plazmą fizyczną uwikłaną w procesy metaboliczne, dostarczyła nowych argumentów i reinterpretacji istniejących już danych. Szczególnie obszerne opracowanie w tym względzie stanowi książka J. Zona⁶ na temat plazmy elektronowej w błonach biologicznych. Zostały tam sformułowane i sprawdzone procedury dyskusowania o możliwości występowania plazmy fizycznej w biostrukturach. Najogólniejsza konkluzja tej rozprawy polega na stwierdzeniu możliwości istnienia w biomembranach plazmy elektronowej (zarówno klasycznej jak i kwantowej), która może pośredniczyć w oddziaływaniu czynników środowiska zewnętrznego i wewnętrznego na stan procesów życiowych i brać udział w procesach bioenergetycznych oraz w koordynowaniu zjawisk przebiegających w bardzo krótkich przedziałach czasu, rzędu ω_p^{-1} sekundy (gdzie ω_p - częstość plazmowa).

Z uwagi na to, że wiele enzymów jest ulokowane w błonach lub na ich powierzchniach warto przytoczyć niektóre hipotetyczne właściwości tej plazmy. Najbardziej charakterystyczną cechą plazmy elektronowej w błonach⁷ byłoby

³ Termin "mikroplazma" użyto pierwotnie na określenie swobodnych nośników ładunku w złączu p-n, którego rozmiary odpowiadały w przybliżeniu zakresowi rozmiarów opatrywanemu przedrostkiem "mikro-". Tutaj posługuję się nim niezbyt precyzyjnie, zdając sobie sprawę, że biologiczne złącza p-n lub obszary plazmowe mogą mieć rozmiary znacznie mniejsze.

⁴ Zob. np. Quickenden & Tilbury 1986 s. 89, Zon 1987 s. 295. Na temat filozoficznych analiz kryteriów istnienia w naukach przyrodniczych zob. np. Czarnocka 1986.

⁵ Sedlak i in. 1988.

⁶ Zon 1986a.

⁷ Zon 1986a s. 414-416.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

"*zdyspergowanie*" na poszczególne, oddziaływujące ze sobą zbiory ruchliwych elektronów (typu np. plazmy kinetycznej, plazmy kwantowej, gorącej plazmy impulsowej), których charakterystyki są silnie uzależnione od usytuowania przestrzenno-czasowego i zmian fizyko-chemicznych zachodzących w mikrośrodkowisku. Te poszczególne typy plazm mogłyby przekształcać się w siebie nawzajem, zaś niektóre jednostki plazmowe tego samego typu, ulegając silnemu sprzężeniu (np. na zasadzie rezonansu), umożliwiałyby koordynację przebiegu procesów realizowanych przez te jednostki, a zachodzących w wielu zbliżonych do siebie błonach. Stopień takiego sprzężenia może być uwarunkowany orientacją przestrzenną kierunku oscylacji plazmowych, których częstość zawiera się prawdopodobnie zakresie od mikrofal do fal świetlnych. Plazma elektronowa w błonach biologicznych byłaby ponadto, pod względem podstawowych własności fizycznych, taka sama jak plazma wytworzona w cienkim, niejednorodnym i zmieniającym się w czasie ośrodku ciekłokrystalicznym z domieszką cząstek w fazie stałej, poddanym oddziaływaniu silnego pola elektrycznego i światła. Plazma w błonach spełniałaby rolę pierwotnego receptora oddziaływań fizycznych i chemicznych na organizm, zwłaszcza takich, które poprzez zmianę parametrów plazmy wywołują zmiany: stopnia skolektywizowania oddziaływań między elektronami, przestrojenia częstotliwości drgań i stopnia bezkolizyjności plazmy. Teza o plazmie elektronowej w biomembranach wyjaśniałaby mechanizmy oddziaływań na organizmy: małych dawek promieniowania jonizującego (zarówno oddziaływań korzystnych jak i niekorzystnych), elektroaerozoli i mikrofal (o niewielkiej gęstości strumienia mocy i promieniowania cechującego się skrajnie wąską szerokością pasma).

Zapewne niektóre argumenty i dane wskazujące na istnienie plazmy elektronowej w błonach biologicznych są słuszne także w odniesieniu do układów enzymatycznych. Wspomniana powyżej praca Zona poświęca sporo miejsca zagadnieniom dotyczącym przewodnictwa elektronowego i przenikalności elektrycznej ośrodka wewnątrz błonowego.⁸ Stąd też ograniczę się tutaj jedynie do samych układów enzymatycznych. Zagadnienie możliwego występowania stanu plazmowego w tych układach rozpatrzone będzie w odniesieniu do dwóch ośrodków: pierwszego, którym są biomakromolekuły i struktury supramolekularne oraz drugiego, którym jest ciekłe otoczenie cząsteczek enzymów.

3.1.1. Makromolekuły enzymów i struktury supramolekularne

Faktem jest, że duża liczba rodzajów metabolicznie ważnych biomolekuł, przeważnie heterocyklicznych, spełniających istotne funkcje życiowe stanowi układy wiązań sprzężonych bogate w wysoce zdelokalizowane elektrony π , np. puryny, pirymidyny, porfiryny, pterydyny, flawiny, chinony, karoteny, retinale, tzw. wysokoenergetyczne fosforany, a także prawie wszystkie koenzymy itd.⁹ Wprawdzie enzymów jest kilka tysięcy, ale większość ich (wyłączając enzymy hydrolityczne) wykazuje aktywność katalityczną w sprzężeniu z koenzymami,

⁸ Zon 1986a s. 195-299.

⁹ Pullman 1972 s. 136, Pullman & Pullman 1962 s. 1137.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

których liczba jest bardzo ograniczona. Niemal wszystkie koenzymy posiadają wiązania sprzężone, na przykład takie koenzymy oksydoredukcyjne jak: dwunukleotyd nikotynamidoadeninowy (NAD), dwunukleotyd flawinowy (FAD), mononukleotyd flawinowy (FMN), fosforan dwunukleotydu nikotynamidoadeninowego (NADP), chinony, hemy i syrohemy. Tego typu wiązania są również w takich koenzymach reakcji przenoszenia grup chemicznych, jak: fosforan pirydoksalu, koenzymy korynowe, pirofosforan tiaminy, kwas czterohydrofoliowy itd.

Oprócz delokalizacji elektronowej, która wpływa na wzrost trwałości danej molekuly, wspomniane wyżej w charakterze przykładów związki heterocykliczne dysponują atomami posiadającymi samotne pary elektronowe, jak azot lub tlen. Fakty te wskazują na dość dużą liczbę względnie swobodnych zdelokalizowanych elektronów π w enzymach, co przy permanentnym wzbudzeniu materii żywej (metastabilny stan wzbudzony można bowiem uznać za cechę charakterystyczną struktur żywych) umożliwia utworzenie się swoistego gazu elektronowego w sieci zrębów atomowych cząsteczek enzymów. Tak więc swobodne nośniki ładunku (przynajmniej elektrony) istnieją tam z dość dużym prawdopodobieństwem; konsekwentnie zatem, plazmowe ich zachowanie nie powinno być czymś nadzwyczajnym.

Interesujące w tym kontekście byłyby szczegółowe dane, *in vivo*, dotyczące struktury ścieżek przewodnictwa elektronowego, długości średniej drogi swobodnej nośników ładunku, gęstości elektronów swobodnych itp. w makromolekułach enzymów. Niestety są one niedostępne z powodu braku w tym względzie wyników odpowiednich pomiarów. Niemniej kwantowo-mechaniczne obliczenia komputerowe i doświadczenia *in vitro* (niestety w warunkach odbiegających znacznie od biologicznych) pozwalają określać prawdopodobne ścieżki przemieszczania się elektronów wewnątrz makromolekuly białkowej.

Jedną z możliwych ścieżek może rozciągać się poprzez łańcuch wiązań peptydowych, jakkolwiek szerokość przerwy energetycznej między najniższymi niewypełnionymi orbitalami a wypełnionymi orbitalami π tych wiązań jest zbyt duża (ponad 3 eV) w porównaniu ze średnią dostępną w układzie energią termiczną cząstek i, co za tym idzie, wzbudzenia termiczne elektronów do pasm przewodnictwa są bardzo mało prawdopodobne. Tym niemniej ścieżka tego typu, dla której przerwa energetyczna jest równoważna energiom fotonów absorbowanych przez biostrukturę w zakresie ultrafioletowym widma i porównywalna z energią wiązań, może mieć jakieś znaczenie w wypadku emisji tzw. mitogenetycznego promieniowania autogennego właśnie w zakresie ultrafioletu.

Drugim proponowanym rodzajem ścieżki przemieszczania się elektronów w biomakromolekułach i między nimi może być sieć wiązań wodorowych utworzona pomiędzy grupami C=O jednego peptydu a grupami NH sąsiedniego. Sieć taka współuczestniczy w tworzeniu struktury drugorzędowej i pofałdowaniu łańcuchów peptydowych.

Trzeci typ możliwej ścieżki dla elektronów może istnieć dzięki pośrednictwu specyficznych łańcuchów bocznych aminokwasów takich jak: aromatyczne łańcuchy boczne tyrozyny, fenyloalaniny, tryptofanu, czy łańcuchy boczne zawierające siarkę (-SR, -SH, -SS) oraz tworzeniu się kationów i anionów rodnikowych, np. tryptofan mógłby pośredniczyć w przemieszczaniu się elektronów pomiędzy cytochromem *c* i peroksydazą cytochromową *c*.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

Kolejnym możliwym sposobem byłoby wykorzystywanie tzw. kanałów hydrofobowych prowadzących od powierzchni białka do grup prostetycznych, a będących środowiskiem o niskiej wartości przenikalności elektrycznej.

Istnieje również propozycja mechanizmu transferu elektronowego, tzw. mechanizmu podwójnej wymiany, w którym nie są zaangażowane niezapełnione orbitale π łańcucha peptydowego lecz orbitale zapełnione. W procesie tym następuje utrata elektronu z ligandu peptydowego i przejście elektronu do czynnika utleniającego, podczas gdy w tej samej chwili jakiś inny elektron jest przyjmowany od innego jeszcze czynnika redukującego.

Najbardziej preferowanymi przez elektrony ścieżkami są z pewnością wiązania sprzężone, obecne na ogół we wszystkich wspomnianych już koenzymach. Gdy takie grupy prostetyczne (np. porfiryny) występują w białku wówczas jego przewodność elektronowa jest znacznie większa niż w wypadku nieobecności tych grup. Na wielkość przewodności wpływać również może stan utlenienia danego białka, np. cytochrom c_3 , posiadający 4 grupy hemowe, ma w stanie zredukowanym przewodność 10 rzędów wielkości większą niż w stanie utlenionym, tj. rezystywność $0,57 \Omega\text{m}$ (przy 268 K), a więc odpowiadającą germanowi.¹⁰

Podsumowując należy stwierdzić, że w makromolekułach enzymów znajdują się różne domeny o większym lub mniejszym stopniu delokalizacji elektronów π , ścieżki przewodnictwa tworzące jedno-, dwu- i trójwymiarowe sieci o zróżnicowanych wielkościach przewodności. Czy wytworzony w tych sieciach gaz π -elektronowy może ulegać wzbudzeniom plazmowym? Temu właśnie problemowi wypadnie poświęcić teraz nieco uwagi.

Badania plazmy ciała stałego stanowią już obszerną dziedzinę wiedzy. Najliczniejsze są oczywiście ich wyniki odnoszące się do plazmy w wypadku metali i stopów, mniej liczne - do półprzewodników nieorganicznych,¹¹ a najmniej - do półprzewodników organicznych.¹² Zainteresowanie zjawiskami plazmowymi w materiale organicznym wzrosło ostatnio po udanych syntezach tzw. metali organicznych (substancji o bardzo wysokich wartościach przewodności elektronowej), z którymi wiąże się duże nadzieje, jeśli chodzi o ich zastosowania w elektronice. Badania plazmowych wzbudzeń elektronowych objęły takie związki organiczne (głównie metale organiczne i nadprzewodniki organiczne) jak: czterotiofulwaleno-czterocyjanochinodwumetan (TTF,TCNQ),¹³ bis-(etylenodwutiolo)czterotiofulwalenotrójjodek [Alfa-(BEDT-TTF)₂I₃],¹⁴ sześciometyleno-czteroselenofulwalino-czterocyjanochinodwumetan

¹⁰ Nakahara i in. 1979 s. 877.

¹¹ zob. np. Bass i in. 1975, Bielecki i in. 1984, Pożela 1977, Władimirow i in. 1979.

¹² Zob. przegląd. Gutmann i in. 1983k s. 390-392.

¹³ Bright i in. 1973 s. 943, Bright i in. 1974 s. 1328, Brosens & Devreese 1978 s. 445, Grant i in. 1973 s. 1311, Isihara & Nakane 1985 s. 85, Kahn i in. 1978 s. 4600, Ritsko i in. 1975 s. 1330, Tomkiewicz i in. 1977 s. 471, Welber i in. 1978 s. 2692, Williams & Bloch 1974 s. 1097, Williams & Bloch 1976 s. 64, Županović i in. 1985 s. 1751.

¹⁴ Własowa i in. 1986 s. 3037.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

(HMTSF-TCNQ),¹⁵ Cs₂(TCNQ),¹⁶ czterometylo-
czteroselenafulwaleno-sześćiofluorofosforan [(TMTSF)₂PF₆]¹⁷ i inne tego typu
sole jak (TMTSF)₂ClO₄ i (TMTSF)₂AsF₆,¹⁸ poli-*p*-fenylen i polifenylenowiny-
len,¹⁹ poliacytylen,²⁰ i polimetaloftalocyjaniny (z np. Ni, Ge, Si).²¹ Do listy tej
należy dodać także grafit.²² W ostatnich latach szczególnym zainteresowaniem
cieszą się wzbudzenia plazmonowe w fullerenach (nowa odmiana węgla: C₆₀,
C₇₀ itp.)²³ i w nanorureczkach²⁴ węglowych.²⁵ Niektóre typy wyżej wspomnia-
nych substancji są bardzo interesujące ponieważ układy wiązań sprzężonych (jak
w poliacytylenie, fullerenach) występują również w układach biologicznych, a
pierścienie cykloczteropirolowe (jak we ftalocyjaninach) są podobne elektronicz-
nie i strukturalnie do biochemicznych związków czteropirolowych (porfiryn,
hemów, chlorofili).

Nie biorąc pod uwagę laserowo indukowanej plazmy wysokotemperaturowej
w strukturach żywych,²⁶ wzbudzenia plazmowe zdelokalizowanych elektronów
w materiałach biologicznych nie są jeszcze przedmiotem badań, być może z
powodu trudności metodycznych. Oczekiwać należy ich pokonania prawdopodobnie
w niedalekiej przyszłości. Poza pracami teoretycznymi w nurcie bioelektroniki,
pojawily się względnie niedawno w ramach fizyki ciała stałego niezmiernie
interesujące doniesienia na temat plazmonów w kwasie deoksyrybonukleino-
wym²⁷ i wzbudzeń plazmonów dwuwymiarowych w błonach biologicznych.²⁸

Tak więc teza o możliwości istnienia plazmy fizycznej w makromolekułach
enzymów okazuje się bardzo prawdopodobna. Problemy, które należałoby podjąć

¹⁵ Jacobsen i in. 1977 s. 349, Županović i in. 1985 s. 1751.

¹⁶ Własowa i in. 1975 s. 3529.

¹⁷ Jacobsen i in. 1981 s. 1142, Yamaji 1986 s. 406.

¹⁸ Yamaji 1986 s. 406.

¹⁹ Fink 1987 s. 87.

²⁰ Drechsler & Bobeth 1985a s. 267, Drechsler & Bobeth 1985b s. 261, Fink 1987 s. 87,
Haase & Taut 1989 s. 225, March 1985a s. 368, March 1985b s. 719, Mintmire & White 1983 s.
1447, Ritsko 1982 s. 2192, Ritsko i in. 1983 s. 4902, Ritsko i in. 1980 s. 1351, Zscheile i in. 1984
s. K161.

²¹ Diel i in. 1983 s. 1551.

²² Caputi i in. 1986 s. 6080, Shung 1986 s. 979, Hoffman i in. 1993 s. 16078, Lin-Chung &
Rajagopal 1994a s. 8454, Kobayashi i in. 1994 s. 2010, Lucas i in. 1995 s. 470.

²³ Antropov i in. 1993 s. 7651, Barton & Eberlein 1991 s. 1512, Bertsch i in. 1991 s. 2690,
Cohen i in. 1994 s. 519, Hertel i in. 1992 s. 784, Jost i in. 1991 s. 1966, Ju i in. 1993 s. 9071, Kresin
& Kresin 1994 s. 2715, Kuzuo i in. 1994 s. L1316, Östling i in. 1993 s. S282, Rubio i in. 1993 s.
247, Saito i in. 1991b s. L1068, Van Giai & Lipparini 1993 s. 193.

²⁴ tj. strukturach o rozmiarach nanometrowych.

²⁵ Lin & Shung 1994 s. 17744, Bursil i in. 1994 s. 2882, Yannouleas i in. 1994 s. 7977.

²⁶ Moseley & Allan 1987 s. 1159.

²⁷ Van Zandt & Saxena 1988 s. 1788, Van Zandt & Saxena 1989 s. 2672, Saxena i in. 1989
s. 1474, Saxena & Van Zandt 1992 s. 227.

²⁸ Fisun 1993 s. 57.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych;
możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana
(mijnwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

w tym kontekście dotyczą już raczej rodzaju domen²⁹ plazmowych, parametrów i własności tych domen itd., a także wzajemnego oddziaływania tych rodzajów plazm na poziomie supramolekularnym. Poniżej rozpatrzone zostanie pokrewne zagadnienie możliwości występowania plazmy fizycznej w płynnym środowisku enzymów.

3.1.2. Faza ciekła otaczająca enzymy

Uzasadnienie tezy o plazmowym zachowaniu się otaczającego (częściowo lub całkowicie) makromolekuły enzymów elektrolitu, zawierającego także substraty i produkty reakcji enzymatycznych, wydaje się znacznie trudniejsze. Badania plazmy cieczy i roztworów (z wyjątkiem ciekłych metali i stopów oraz stopionych soli) są bowiem dopiero w stadium początkowym.

Istniejące już sugestie możliwego występowania plazmy jonowej w cytoplazmie³⁰ i nieliczne, co prawda, prace dotyczące plazmy elektrolitów, np. roztworu wodnego NaCl,³¹ a nawet samej wody³² pozwalają domniemać, że i elektrolit biologiczny może wykazywać zachowanie plazmowe. Właśnie jako układ plazmowy modelowano przewodnictwo jonowe komórki nerwowej.³³ Co więcej, wysuwano przypuszczenie o istotnej roli oscylacji plazmowych dipoli w regulacji konformacji białek i w funkcjach nerwowych.³⁴ Usiłowano też wykazać możliwość³⁵ lub niemożność³⁶ wzbudzania się magnetohydrodynamicznych fal plazmopodobnych w fizjologicznym roztworze wodnym. Trzeba jednak zaznaczyć, że donoszono również o rezonansie cyklotronowym jonów w komórce żywej,³⁷ a więc o efekcie typowym również dla plazmy fizycznej.

Istotny wpływ na zjawiska katalityczne ma, jak się wydaje, tzw. podwójna warstwa elektryczna przy powierzchni danego katalizatora. Z uwagi na to, że enzym traktowany jest tu jako półprzewodnik, to na granicy rozdziału faz istnieją w gruncie rzeczy dwie rozmyte warstwy podwójne: jedna w elektrolicie, druga w półprzewodniku. Obszar tych podwójnych warstw, w którym występuje ładunek nadmiarowy można uważać za przestrzeń wypełnioną plazmą fizyczną naładowaną elektrycznie. W skład tej plazmy wchodziłyby nie tylko jony i dipole wody, ale również uwodnione elektrony. Te ostatnie mogą mieć pewne znaczenie w

²⁹ tj. obszarów, w których występuje plazma.

³⁰ Wasilewski 1976 s. 71/43-76, Zon 1980 s. 28, Zon 1980 s. 357.

³¹ Dodo 1983 s. 715.

³² Banville i in. 1977 s. 2143, Lobo i in. 1973 s. 5992.

³³ Triffet & Green 1980 s. 3.

³⁴ Hameroff i in. 1982c s. 183.

³⁵ Kuzniecowa 1979 s. 865.

³⁶ Lifszyc i in. 1983 s. 524.

³⁷ Liboff 1985a s. 281, Liboff 1985b s. 99, Smith i in. 1987 s. 215, Smith i in. 1995 s. 161, Liboff i in. 1987 s. 13, Halle 1988 s. 381, McLeod i in. 1992 s. 15, McLeod i in. 1987 s. 1, Sandweiss 1990 s. 203, Zhadin & Fesenko 1990 s. 245.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjuwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

katalizie, bowiem nie wykluczano możliwości, że podczas chemisorpcji wody na polimerach obdarzonych niesparowanymi elektronami mogłyby powstawać elektrony uwodnione, które w istotny sposób przyczyniałyby się do zmiany własności i mechanizmu transportu ładunków w tego typu układach.³⁸ Wprawdzie badane klasycznie zjawiska bioelektrochemiczne na granicy rozdziału faz są rozpatrywane na modelu *izolator / elektrolit*,³⁹ pomimo iż adekwatniejszym byłby model *półprzewodnik / elektrolit*, to jednak nawet i to nie przeszkadza potraktować je (tzn. te zjawiska) tutaj w kategoriach plazmowych, mówi się bowiem o plazmonach nawet w izolatorach.⁴⁰ Warto przy tej okazji zwrócić uwagę na to, że w cieczach polarnych, w tym również w wodzie, mogą tworzyć się plazmony dwubiegunowe.⁴¹ W tym wypadku mówi się o plazmie dipolowej. Niewykluczone więc, że **układ >>plazma elektronowa / plazma dipolowa<<** będzie adekwatniejszym modelem od dotychczasowych.

Reasumując powyższe stwierdzić należy, że bardzo prawdopodobne jest występowanie różnych obszarów plazmowych 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, a przynajmniej w jakimś modelowym układzie. Następnie trzeba byłoby scharakteryzować własności tych domen plazmowych 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 nawet dla jakiegoś zespołu badawczego. Całkowite zrealizowanie tego zadania, zresztą wychodzącego znacznie poza zakres i charakter filozoficzny niniejszej rozprawy, dokona się zapewne w dalszej przyszłości z uwagi na aktualny brak wielu niezbędnych do tego celu danych. Dlatego w niniejszym opracowaniu, jedynie zostaną wskazane możliwe kierunki rozważań i zapoczątkowane w tym względzie rozwiązania.

3.2. Prawdopodobne warunki ilościowe występowania stanu plazmowego w układach enzymatycznych

Kolejnym elementem odpowiedzi na postawione na początku tego rozdziału pytanie "jakie są własności mikroplazmy układów enzymatycznych?" jest określenie warunków ilościowych występowania stanu plazmowego w tych biostrukturach. Najpierw rozpatrzone więc zostanie kryterium istnienia stanu plazmowego jakie stosuje się dla plazmy fizycznej, a potem kryteria określające rodzaje tej plazmy.

³⁸ Kryszewski 1968 s. 330.

³⁹ zob. np. Bogusławski 1978.

⁴⁰ Egri 1985 s. 1191, Egri 1985 s. 363.

⁴¹ Ascarelli 1977 s. 1916, Banville i in. 1977 s. 2143, Lobo 1973 s. 5992.
UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych;
możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana
(mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

3.2.1. Kryterium występowania stanu plazmowego w układach fizycznych

Termin plazma, pochodzący z języka greckiego (πλάσμα) i oznaczający pewien uorganizowany twór, przyjął się najpierw w biologii i parapsychologii, a dopiero później (w latach 20-tych bieżącego stulecia) trafił do fizyki w zmienionym znaczeniu. Nazwano nim nowy stan materii - zjonizowany gaz, stosując dookreślenie "plazma fizyczna" dla zaznaczenia różnicy od cytoplazmy, protoplazmy itd. Następnie określenie plazma fizyczna rozszerzono na gaz elektronowy w ciałach stałych, a wreszcie nawet na układ zawierający naładowane elektrycznie składniki bez względu na to czy są one swobodne czy związane.

Przyjmuje się obecnie, że plazma fizyczna jest zbiorem różnego rodzaju cząstek o ładunkach dodatnich i ujemnych, z których przynajmniej jeden rodzaj to cząstki poruszające się swobodnie, których ruch podlega prawom statystycznym. Plazma taka różni się więc od zwykłego zbioru cząstek istnieniem w niej silnych oddziaływań wzajemnych pomiędzy cząstkami, sprawiających, że między położeniami cząstek w danej objętości zachodzi korelacja.⁴² Podstawową zatem właściwością plazmy fizycznej 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 zasięgu kuli o promieniu Debye'a (λ_D) albo promieniu Thomasa-Fermiego (λ_{FT}) w wypadku plazmy zdegenerowanej. Ażeby ów kolektywny charakter oddziaływań mógł się przejawiać konieczne jest spełnienie warunku [14]:⁴³

$$N_D = \frac{4}{3} \pi n_o \lambda_D^3 > 1 \quad [14]$$

gdzie: N_D - liczba nośników ładunku w kuli o promieniu Debye'a (λ_D), inaczej tzw. liczba Debye'a; n_o - gęstość cząstek wyrażona liczbą cząstek w jednostce objętości (m^3), λ_D - długość (promień) Debye'a, tj. charakterystyczna odległość, na której potencjał ładunku jest ekranowany sąsiednimi cząstkami naładowanymi. Z warunku [14] wynika nierówność [15]:

$$n_o^{-1/3} < \lambda_D \quad [15]$$

która jest warunkiem koniecznym istnienia stanu plazmowego (gdzie $n_o^{-1/3}$ jest definiowana jako średnia odległość pomiędzy cząstkami).

Pełny, jak się wydaje, warunek istnienia stanu plazmowego, charakteryzowany przez szereg nierówności i obejmujący również wspomniane wyżej nierówności [15], jest następujący:⁴⁴

⁴² Jeleński 1976 s. 471.

⁴³ Szefiłd 1978 s. 10.

⁴⁴ Szefiłd 1978 s. 9.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$L_c \ll n_o^{-1/3} \ll \lambda_D \ll \lambda_c, L \quad [m] \quad [16]$$

gdzie: L_c - odległość krytyczna [m] (tj. odległość, na której energia potencjalna okazuje się równa energii kinetycznej przy zbliżeniu się dwóch cząstek z jednakowym ładunkiem q), λ_c - średnia długość swobodnego przebiegu cząstki, która po zderzeniu się z inną cząstką ulega rozproszeniu pod kątem 90° , L - rozmiar liniowy plazmy. Parametry powyższe określa się następującymi wzorami: L_c - odległość krytyczna [m],

$$L_c = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r kT} \quad [m] \quad [17]$$

gdzie: q - ładunek cząstki, w wypadku elektronu $e = 1,6021 \times 10^{-19}$ C, ϵ_o - przenikalność dielektryczna próżni równa $8,88541 \times 10^{-12}$ Fm⁻¹, ϵ_r - względna przenikalność dielektryczna środowiska (w polach statycznych), k - stała Boltzmanna równa $1,38054 \times 10^{-23}$ JK⁻¹, T - temperatura bezwzględna, K; λ_D - długość Debye'a (promień Debye'a) [m],

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_o\epsilon_r kT}{n_o e^2}} \quad [m] \quad [18]$$

λ_c - średnia długość drogi swobodnej [m],

$$\lambda_c = \frac{1}{4\pi L_c^2 n_o} \quad [m] \quad [19]$$

Jak to zostanie pokazane poniżej w następnym paragrafie, istnieją kryteria pozwalające określać rodzaj plazmy fizycznej w ciałach stałych. Okazuje się, że różne rodzaje plazmy są charakteryzowane przez niekiedy odmienne parametry, stąd też może to mieć znaczenie dla samego kryterium istnienia danej plazmy. Tak jest w istocie na przykład dla plazmy zdegenerowanej, przypuszczalnie występującej w układach enzymatycznych.

W celu scharakteryzowania plazmy zdegenerowanej używa się analogicznych parametrów, np. promień Thomasa-Fermiego (λ_{FT}) zamiast promienia Debye'a, liczbę Thomasa-Fermiego (N_{FT}) zamiast liczby Debye'a itd.⁴⁵ Tak więc warunek istnienia plazmy zdegenerowanej przyjmie następującą postać:

$$L_F \ll n_o^{-1/3} \ll \lambda_{FT} \ll \lambda_F, L \quad [m] \quad [20]$$

⁴⁵ Płaczman & Wolf 1975 s. 27.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

Parametry powyższe określa się następującymi wzorami:
 L_F - odległość krytyczna [m],

$$L_F = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r E_F} \quad [m] \quad [21]$$

gdzie: E_F - energia Fermiego, wyrażająca się następującym wzorem:

$$E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} \quad [m] \quad [22]$$

w którym k_F oznacza wektor falowy Fermiego, $k_F = (3\pi^2 n_o)^{1/3}$,
 λ_{FT} - długość (promień) Thomasa-Fermiego [m],

$$\lambda_{FT} = \sqrt{\frac{2\epsilon_o\epsilon_r E_F}{3n_o e^2}} \quad [m] \quad [23]$$

λ_F - średnia długość drogi swobodnej [m],

$$\lambda_F = \frac{1}{4\pi L_F^2 n_o} \quad [m] \quad [24]$$

Jak widać, wymienione powyżej główne parametry plazmowe są funkcjami takich wielkości fizycznych jak: względna przenikalność dielektryczna, temperatura, gęstość swobodnych nośników ładunku, ładunek cząstki itd. Toteż ażeby stwierdzić czy warunek istnienia stanu plazmowego jest spełniony należałoby dysponować wartościami odpowiednich, wyżej wspomnianych wielkości odnoszących się do danego układu enzymatycznego. W wypadku zaś, gdyby niektóre wielkości nie były dostępne lub znane, można byłoby oszacować jakie powinny one być, aby ten warunek był spełniony.

Jednym z istotnych parametrów wchodzących do wspomnianego wyżej warunku jest rozmiar liniowy plazmy (L), który można w zasadzie utożsamić z rozmiarami jakichś struktur biologicznych. Wymiary biostruktur są na ogół poznane, z wyjątkiem być może geometrii ścieżek przewodnictwa elektronowego i ich superstruktury na poziomie supramolekularnym.

Na marginesie warto wspomnieć, że w kierunku tworzenia coraz bardziej złożonych struktur i to o coraz mniejszych rozmiarach zmierza technologia układów mikroelektronicznych, w której ważkie znaczenie mają badania plazmowego zachowania się swobodnych nośników ładunku w metalach i półprzewodnikach. Przykładem może być mikroprocesor zawierający kilkaset

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

tysięcy tranzystorów (w nich zaś każde złącze $p-n$ jest już obszarem mikroplazmowym) lub transputer. Choć nowsze techniczne układy mikroelektroniczne są jeszcze nadal większe od układów enzymatycznych, to jednak rozważania na temat występowania plazmy w tych ostatnich nie są niedozwoloną ekstrapolacją, istnieje już bowiem nanoelektronika. Ponadto warunek przeciw istnienia stanu plazmowego nie narzuca ograniczeń na wielkość rozmiaru liniowego plazmy fizycznej. Wynikająca bowiem 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 $L^{-1/3}$. Enzymy lub kompleksy enzymów mają rozmiary rzędu kilku do kilkunastu nanometrów, natomiast takie centrum aktywne u niektórych enzymów jak hem ma średnicę tylko około 1,5 nm. Domniemane więc istnienie plazmy w tych strukturach uwarunkowane byłoby dość wysoką koncentracją nośników ładunku, bo np. jeśli L równałoby się 10^{-8} m, to n powinno być dużo większe od 10^{24} m⁻³, jeżeli zaś $L = 10^{-9}$ m, to $n_0 \gg 10^{27}$ m⁻³. Jak to zostanie pokazane niżej warunek ten może być jednak spełniony, co uprawdopodobnia tezę o występowaniu plazmy w tych biostrukturach.

Pokrewnym problemem do wyżej omawianego jest zagadnienie czasu istnienia danego rodzaju plazmy. Jeżeli z tego punktu widzenia porównuje się na przykład plazmę ciała stałego z plazmą gazową, to ta pierwsza jest absolutnie trwała, podczas gdy plazma gazowa dysponuje krótkim czasem życia i szybko rozpada się.⁴⁶ Można snuć przypuszczenie, że bioplazma (jako plazma fizyczna sprzężona z procesami metabolicznymi w organizmie żywym) może być jeszcze bardziej stabilna od zwykłej plazmy ciała stałego. Wydaje się, że problem ten może mieć jakieś znaczenie w wypadku rekonstrukcji procesów ewolucji bioplazmy.

3.2.2. Kryteria określania rodzaju plazmy obecnej w fazie skondensowanej

Ścisłych kryteriów, pozwalających na odróżnienie bioplazmy od innych rodzajów plazmy w fazie skondensowanej, jeszcze nie ustalono. Odnosiłyby się one do układu biologicznego takiego dopiero jak komórka żywa lub być może samoreplikująca się organella, jak mitochondrium czy chloroplast. Skoro takich kryteriów na razie nie ma, to nie pozostaje nic innego jak wykorzystać te - jakie już stosuje się do plazm fizycznych, tym bardziej, że układy enzymatyczne nie są przecież organizmami żywymi i zawarta w tych układach plazma nie jest bioplazmą a co najwyżej elementem konstytutywnym tejże.

Znane obecnie kryteria⁴⁷ posługują się odpowiednimi parametrami charakterystycznymi dla określonego typu plazmy. Rozróżnienia stosowane w tym wypadku wzięły swój początek od sposobów badania plazm. Te ostatnie mogą być podzielone na dwie szerokie kategorie: plazmę klasyczną i plazmę kwantowo-mechaniczną. Dalszy podział rozróżnia w obrębie klasycznej plazmy słabo i silnie sprzężone. Z kolei plazma kwantowa jest opisywana w ogólności

⁴⁶ Bielecki i in. 1984 s. 10.

⁴⁷ Liboff 1984 s. 2530.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

przez teorię cieczy Fermiego, a przy bardzo dużych gęstościach przechodzi w tzw. słabo sprzężone medium kwantowe.

Do scharakteryzowania tych plazm używa się bezwymiarowych parametrów:

a) parametr plazmowy Γ ($\Gamma=1/4\pi n\lambda_D^3$), którego wielkość pozwala na rozróżnianie pomiędzy plazmami klasycznymi: silnie sprzężoną (gdy $\Gamma>1$ lub $\Gamma\approx 1$) i słabo sprzężoną (gdy $\Gamma\ll 1$),

b) kwantowy parametr degeneracji Λ ($\Lambda=\lambda_d n^{1/3}$), umożliwiający odróżnianie plazmy klasycznej od kwantowej, (gdzie: $\lambda_d^2=h^2/2\pi m^*k_B T$),

c) kwantowy parametr kompresji r_s , którego wielkość definiuje słabo sprzężoną domenę plazmy zdegenerowanej.

Nie wiadomo czy powyższe, stosowane do plazmy ciała stałego, kryteria są adekwatne dla plazmy cieczy. Być może niektóre z nich są stosowalne w pewnych wypadkach, brak jednakże na ten temat konkretnych informacji w literaturze. Plazma elektrolitu i plazma cieczy polarnej z pewnością mają różne własności, a ponadto różnią się od plazmy ciała stałego. Interesujące może się wydać, że badania nieobojętnej plazmy elektronowej (i jonowej) zawartej w specjalnych pułapkach wykazują możliwość zachowania się jej podobnego do cieczy lub ciała stałego; wymienia się w tym kontekście ciekłe kryształy smektyczne.⁴⁸

Poniżej przedyskutowana zostanie problematyka istnienia, własności i funkcji mikroplazm lub domen plazmowych układów enzymatycznych.

3.3. Biosystemy plazmowe układów enzymatycznych

Z dotychczasowych rozważań wynika możliwość występowania w układach enzymatycznych przede wszystkim następujących rodzajów plazmy (jeżeli chodzi o rodzaj cząstek): elektronowej lub elektronowo-dziurowej w makromolekułach, a także dipolowej i jonowej w ich płynnym otoczeniu. Nie należy wykluczać zaangażowania innych rodzajów, na przykład plazmy ekscytonowej czy protonowej. Zostaną tutaj oszacowane prawdopodobne parametry rozmaitych domen plazmowych, wskazane będzie ich pochodzenie i wywołane przez nie skutki oraz funkcje. Następnie uwaga zostanie poświęcona możliwemu powiązaniu parametrów plazmowych z parametrami termodynamicznymi i kinetycznymi opisującymi reakcje enzymatyczne.

Wydaje się, że plazma układów enzymatycznych może być podzielona na domeny plazmowe odpowiadające hierarchii struktur enzymów. Inne właściwości może mieć domena plazmowa w koenzymie, inne natomiast w części białkowej enzymu, inne wreszcie zbiór tego rodzaju domen w ramach organizacji supramolekularnej. Wyodrębnia się bowiem różne poziomy strukturalnej organizacji enzymów. Mówi się nawet o enzymatycznych właściwościach błon biologicznych.⁴⁹ W tym kontekście uważa się, że kanały jonowe w błonach wykazywałyby podobieństwa funkcjonalne z enzymami i stanowiłyby katalizatory

⁴⁸ np. Wineland i in. 1988 s. 93.

⁴⁹ Zob. np. Rybaczko & Kurski 1977 s. 73.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjuwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

przepływu prądu elektrycznego.⁵⁰

3.3.1. Rodzaje domen plazmowych i ich parametry

Poniżej podjęta zostanie próba oszacowania niektórych parametrów kilku rodzajów domen plazmowych, tj. plazmy elektronowej, plazmy dipolowej i plazmy jonowej.

3.3.1.1. Plazma elektronowa

Jak wskazano powyżej, prawdopodobne istnienie stanu plazmowego w strukturach o tak małych rozmiarach jak rozmiary układów enzymatycznych wiąże się z dość wysoką koncentracją nośników ładunku, tj. $n_0 \gg 10^{27} \text{ m}^{-3}$ w wypadku gdy $L = 10^{-9} \text{ m}$ i $n_0 \gg 10^{24} \text{ m}^{-3}$ dla $L = 10^{-8} \text{ m}$. Fakt ten implikuje duże prawdopodobieństwo występowania plazmy zdegenerowanej, gdyż spełnione jest wówczas temperaturowe kryterium degeneracji gazu elektronowego w ciele stałym, wyrażone nierównością [25]:⁵¹

$$T \ll T_0 = \frac{h^2 n_0^{2/3}}{2\pi m k} \approx 5,5558 \cdot 10^{-15} n_0^{2/3}, \quad [K] \quad [25]$$

gdzie: T_0 jest temperaturą degeneracji, k - stałą Boltzmanna, m - masą spoczynkową elektronu. Na przykład, jeżeli $n_0 = 8 \times 10^{27}$ elektronów na m^3 , to $T_0 = 2,22 \times 10^4 \text{ K}$, czyli $T_0 \gg T$, gdzie T jest temperaturą sieci atomowej rzędu 300 K. Jeżeli weźmie się pod uwagę temperaturę fizjologiczną, tj. od ok. 270 K do ok. 340 K (pominąwszy ekstremalne warunki temperaturowe życia), to gdzieś przy gęstościach elektronów rzędu $1 \times 10^{25} \div 1,5 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$ znajduje się granica przejścia pomiędzy stanem zdegenerowanym plazmy a niezdegenerowanym.

Centrum aktywne enzymów hemowych stanowi układ porfirynowy, dla którego oszacowano gęstość zdelokalizowanych elektronów (przy uwzględnieniu jedynie 18-tu elektronów makropierścienia)⁵² na równą około $2,75 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$. Ważny jest tu rząd wielkości, gdyż nawet gdyby uwzględnić wszystkie zdelokalizowane elektrony układu, tj. 22 (a nawet więcej jeśli dodać te, które pochodzą z łańcuchów bocznych), to wyniesie $3,36 \times 10^{28} \text{ m}^{-3}$ (lub więcej). Widać więc, że wartość n_0 dla hemów leży raczej w zakresie π -elektronowej plazmy zdegenerowanej tym bardziej, że biorąc pod uwagę rozmiar hemu (ok. $1,5 \times 10^{-9} \text{ m}$), warunek $n_0^{-1/3} \ll L$ jest spełniony.

Gdyby układ porfirynowy potraktować jako przewodnik elektronowy o obwodzie zamkniętym, to jeżeli przyjąć, że promień makropierścienia wynosi ok. 0,6 nm, wówczas obwód wynosi ok. $3,77 \times 10^{-9} \text{ m}$, gęstość liniowa ok. $4,77 \times 10^9$

⁵⁰ Eisenberg 1990 s. 1.

⁵¹ Yavorsky & Detlaf 1980 s. 280.

⁵² Wnuk 1983b s. 259, Wnuk 1987 s. 197.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

elektronów/m, a średnia odległość pomiędzy π -elektronami wyniesie $n_0^{-1/3} \approx 2,09 \times 10^{-10}$ m. Byłaby to w takim razie jednowymiarowa plazma π -elektronowa.

Pokrewnym kryterium (w stosunku do w/w temperaturowego kryterium degeneracji), które to pozwala rozróżnić zespół cząstek klasyczny od kwantowo-mechanicznego (tj. zdegenerowanego) stanowi tzw. klasyczny parametr degeneracji Λ , wyrażony poprzez długość fali de Broglie'a λ_d . W tym wypadku, jeśli $n_0 = 2,75 \times 10^{28}$ i $T = 310$, to

$$\Lambda \equiv \lambda_d n_0^{1/3} = \sqrt[3]{5,5558 \cdot 10^{-15} \frac{n_0^{2/3}}{T}} = 12,79 > 1 \quad [26]$$

czyli plazma w pierścieniu porfiryńowym jest zdegenerowana. Jak widać ze wzoru [26], kwantowego zachowania się zbioru π -elektronów można oczekiwać przy odpowiednich wysokich gęstościach lub niskich temperaturach. Przy bardzo dużej gęstości plazma zdegenerowana staje się słabo sprzężona ponieważ energia kinetyczna, związana z nieokreślonością momentu pędu, znacznie wzrasta pokonując energię oddziaływania pomiędzy cząstkami. Kwantową analogią równania [27]

$$\frac{\langle V \rangle}{\langle E_k \rangle} \approx \frac{e^2 n^{1/3}}{k_B T} \quad [27]$$

(dla którego sprzężenie jest małe jeśli $(\langle V \rangle / \langle E_k \rangle) \ll 1$) jest kwantowy parametr kompresji r_s ,

$$r_s \equiv \frac{\langle V \rangle}{\langle E_Q \rangle} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{e^2 m^*}{\epsilon \hbar^2 \sqrt{n}}} \quad [28]$$

gdzie E_Q jest kwantową energią nieokreśloności

$$\langle E_Q \rangle = \frac{(\Delta p)^2}{2m^*} \approx \frac{\hbar^2}{2m^* (\Delta x)^2} \approx \frac{\hbar^2}{2m^*} n^{2/3} \quad [29]$$

(p - jest momentem, x - przemieszczeniem). Otóż warunek dla jakiejś słabo sprzężonej plazmy zdegenerowanej dany jest przez nierówność

$$r_s \leq 1. \quad [30]$$

Inaczej zdefiniowany parametr r_s jest wyrażony przez następujące wzory:⁵³

$$r_s = \frac{r_o}{a_o^*} = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi} \frac{e^2 m^*}{\epsilon \hbar^2 \sqrt{n}}} \quad [31]$$

gdzie: r_o - odległość międzycząstkowa równa $[3/4\pi n]^{1/3}$, a_o^* - efektywny promień Bohra wynoszący $\epsilon \hbar^2 / m^* e^2$, i

$$r_s = \frac{3\pi}{2^{5/3}} \frac{\langle V \rangle}{\langle E_F \rangle} \quad [32]$$

Z uwagi na to, że warunkiem istnienia plazmy π -elektronowej pierścienia porfirynowego (o gęstości $n_o = 2,75 \times 10^{28}$) jest spełnienie warunków [33-34]:⁵⁴

$$25 < \epsilon_r m_x^{-1} < 65 \quad , \quad [33]$$

$$\epsilon_r m_x \approx 8,7517 \cdot 10^{31} \omega_p^{-2} \quad , \quad [34]$$

gdzie: $m_x = m^* m_e$, możemy oszacować kwantowy parametr kompresji r_s , biorąc do obliczeń stosunek $\epsilon_r / m_x = 45$, co daje wartość

$$r_s \approx 8,63 \cdot 10^{-2} \quad . \quad [35]$$

Zatem zachowany jest warunek $r_s \leq 1$, mamy więc w tym wypadku słabo sprzężoną plazmę zdegenerowaną. Wartość parametru plazmowego Γ_Q , również potwierdza to, że ta plazma jest słabo sprzężona. Jeżeli bowiem wziąć $\lambda_{FT} = 4,483 \cdot 10^{-28}$ m (otrzymane przy $\epsilon_r = 14$, $m_x = 0,31$ i $n_o = 2,75 \cdot 10^{28}$),⁵⁵ to $\Gamma_Q \leq 1$:

$$\Gamma_Q = \frac{1}{6\pi n \lambda_{TF}^3} = 2,14 \cdot 10^{-2} \quad . \quad [36]$$

Z kolei prędkość Fermiego v_F , można byłoby oszacować z równania [37]:⁵⁶

⁵³ Liboff 1984 s. 2530.

⁵⁴ Wnuk 1983b s. 265, Wnuk 1987 s. 201.

⁵⁵ Wnuk 1983b s. 269, Wnuk 1987 s. 204.

⁵⁶ Liboff 1984 s. 2530.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$\lambda_{TF}^2 \omega_p^2 = \frac{1}{3} v_F^2, \quad [37]$$

czyli

$$v_F = \sqrt{3} \lambda_{TF} \omega_p. \quad [38]$$

Ponieważ⁵⁷

$$\omega_p \cong 56,4131 \cdot n_o^{1/2} m_x^{-1/2} \epsilon_r^{-1/2} \quad [39]$$

i

$$\lambda_{FT} \cong 3,6652 \cdot 10^{-6} n_o^{-1/6} \epsilon_r^{1/2} m_x^{-1/2} \quad [40]$$

oraz dla $\epsilon_r = 14$ i $m_x = 0,31$ mamy $\omega_p = 4,488 \cdot 10^{15}$ rad s⁻¹ (co odpowiada tzw. pasmu Soreta w widmie absorpcyjnym porfiryń: ok. 420 nm) i $\lambda_{FT} \approx 4,483 \cdot 10^{-10}$, to

$$v_F = 3,5813 \cdot 10^{-4} n_o^{1/3} m_x^{-1} \cong 3,48 \cdot 10^6, \quad [m/s] \quad [41]$$

W tym wypadku znika jeden z nieznanych dokładnie parametrów jakim jest ϵ_r .
Kontynuując oszacowania przy tych samych jak powyżej wartościach $n_o = 2,75 \cdot 10^{28}$ i $m_x = 0,31$ otrzymujemy następującą wielkość energii Fermiego elektronów:

$$E_F \cong 1,717 \cdot 10^{-18} \text{ J} \cong 10,717 \text{ eV}, \quad [42]$$

przy teźże, potencjał chemiczny gazu elektronowego, w/g wzoru [43]:⁵⁸

$$\mu = E_F \left[1 - \frac{\pi^2 (kT)^2}{12 E_F^2} \right], \quad [43]$$

wynosi (przy T = 310 K):

⁵⁷ Wnuk 1983b s. 261-262, Wnuk 1987 s. 198.

⁵⁸ Yavorsky & Detlaf 1980 s. 282.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$\mu = 1,7170 \cdot 10^{-18} J = 10,7166 \text{ eV} , \quad [44]$$

czyli prawie tyle samo (tj. ok. $1,717 \cdot 10^{-18}$ J lub 10,72 eV).

Przy powyższej wartości E_F średnia energia elektronu w/g równania [45]⁵⁹ wyniesie wówczas:

$$\bar{E} = \frac{3}{5} E_F \left[1 + \frac{5\pi^2 (kT)^2}{12 E_F^2} \right] = 1,03 \cdot 10^{-19} J = 6,43 \text{ eV}, \quad [45]$$

natomiast energia 18-tu elektronów ($N_A = 18$):

$$N_A \bar{E} = 1,854 \cdot 10^{-17} J = 115,74 \text{ eV} , \quad [46]$$

ciepło właściwe tych elektronów według równania [47]:⁶⁰

$$c_{el} = \frac{\pi^2}{2} k N_A \frac{kT}{E_F} = 3,057 \cdot 10^{-24} \text{ J/K} . \quad [47]$$

Długość fali związanej z elektronem⁶¹ wynosi w rozpatrywanym wypadku:

$$\lambda_{\min} = 2 \sqrt[3]{\frac{\pi}{3n_o}} = 6,729 \cdot 10^{-10} \text{ m} . \quad [48]$$

Zgodnie z wzorem [49]⁶² ciśnienie panujące w rozpatrywanym tu gazie π -elektronowym w pierścieniu porfirynowym, przy $m_x = 0,31$ i $n_o = 2,75 \cdot 10^{28}$, wyniosłoby:

⁵⁹ Senczyk 1980 s. 136.

⁶⁰ Senczyk 1980 s. 136.

⁶¹ Senczyk 1980 s. 140.

⁶² Senczyk 1980 s. 142.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$p = -\frac{\partial(N\bar{E})}{\partial V} = \frac{\hbar^2}{5m^*} (3\pi^2)^{2/3} n_o^{5/3} = 1,889 \cdot 10^{10} \text{ [N/m}^2\text{]} . \quad [49]$$

Obliczone powyżej wartości niektórych parametrów plazmy π -elektronowej, na przykładzie elektronów zdelokalizowanych pierścienia porfirynowego, są zapewne podobne do wartości jakie można uzyskać w oszacowaniach dla koenzymów nieporfirynowych. Spodziewane drobne różnice nie są zapewne większe od zakresu błędu wynikającego z przyjętego tu sposobu oszacowań.⁶³

Przechodząc do obliczeń warunków istnienia stanu plazmowego w molekułach białkowych mamy do czynienia z rozmiarami już znacznie większymi niż w wypadku grup prostetycznych. Większość tych biomolekuł posiada rozmiary w granicach 1,5 do 8,0 nm, stąd też wymagana będzie mniejsza gęstość swobodnych nośników ładunku do spełnienia wspomnianych warunków. Istotne jest również to, że molekuły z coraz większą liczbą elektronów π posiadają coraz wyższe pasma wzbronione,⁶⁴ łatwiej więc elektrony będą przechodzić do pasma przewodnictwa. Ponadto na gęstość elektronów w tym ostatnim pasmie wpływać będą cząsteczki zaadsorbowane na powierzchni molekuly białkowej, np. woda stanowić będzie donor elektronów, zaś cząsteczki akceptorów elektronów wstrzykiwać będą dziury do tego pasma.

Kształt przestrzenny pasma przewodnictwa w białkach jest z pewnością bardzo złożony, zależny nie tylko od struktury I-, II-, czy III-rzędowej białka, ale i obecności tzw. atomów domieszkowych itd. W pewnych złożonych, aromatycznych związkach organicznych π -elektrony tworzą trójwymiarowy system sprzężony.⁶⁵ Tak więc plazmę π -elektronową powinno się rozpatrywać nie tylko w układach jedno- czy dwuwymiarowych, ale i trójwymiarowych.⁶⁶

W celu oszacowania gęstości plazmy potrzebne są także, w miarę dokładne rozmiary biomakromolekuły. Badanie rozmiarów molekuł, które nie mają ostrości granic,⁶⁷ jest złożone i niełatwo jest znaleźć w literaturze konkretne dane liczbowe. Jako przykład modelowy posłuży w tym miejscu cytochrom c_3 z bakterii redukujących siarczany - *Desulfovibrio vulgaris* (szczep Miyazaki),⁶⁸ którego rozmiary w przybliżeniu wynoszą 3,3 x 3,9 x 3,4 nm.⁶⁹ Jest to jeden z najmniejszych spośród cytochromów, którego ciężar cząsteczkowy wynosi ok. 14000. Cytochrom ten, już dawno uważany za biologiczny kondensator

⁶³ Jak dotąd brak lepszego sposobu.

⁶⁴ zob. np. Eley 1989 s. 1.

⁶⁵ Haddon 1988 s. 243.

⁶⁶ Pominięty tu zostanie fraktalny aspekt opisu białek, według którego, np. fraktalny wymiar powierzchni cytochromu c_3 ma wartość 2,117 (za Elber 1989 s. 407).

⁶⁷ zob. np. Meyer 1986 s. 449.

⁶⁸ Higuchi i in. 1981 s. 1659, Inokuchi 1983 s. 101.

⁶⁹ Inokuchi 1983 s. 101, Ichimura i in. 1982 s. 19, Niki i in. 1982 s. 199, Higuchi i in. 1984 s. 109.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

elektryczny,⁷⁰ jest o tyle ciekawy w niniejszym kontekście, iż jego przewodność jest nadzwyczaj duża, bliska przewodności półmetali.⁷¹ Co więcej rozważa się możliwość istnienia nadprzewodnictwa w warstewkach tego cytochromu.⁷²

Cytochrom c_3 posiada 107 reszt aminokwasowych i aż 4 hemy, te ostatnie są, jak się uważa, odpowiedzialne za wspomnianą wyżej nadzwyczaj dużą przewodność. Przyjmując po 4 π -elektrony na jedno wiązanie peptydowe⁷³ plus po 18 elektronów na jeden hem mamy około 470 elektronów π przypadających na jedną molekułę cytochromu c_3 . Ponieważ objętość tej molekuly wyniesie około

$$V = \frac{4\pi}{3} abc \approx 2,2912 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3, \quad [50]$$

a więc gęstość elektronów (n_o):

$$n_o = \frac{470}{V} \approx 2,05 \cdot 10^{28} \text{ el./m}^3. \quad [51]$$

Zatem średnia odległość pomiędzy π -elektronami wyniesie:

$$n_o^{-1/3} = 3,653 \cdot 10^{-10} \text{ m}. \quad [52]$$

Tak więc, ponieważ rozmiar liniowy cytochromu c_3 równa się maksimum $3,9 \cdot 10^{-9}$ m, to warunek $n_o^{-1/3} \ll L$ jest spełniony. Stąd, z uwagi na to, że promień Fermiego-Thomasa λ_{FT} musi zawierać się w granicach $n_o^{-1/3} \ll \lambda_{FT} \ll L$, mamy:

$$3,653 \cdot 10^{-10} \ll \lambda_{FT} \ll 3,9 \cdot 10^{-9} \quad [m]. \quad [53]$$

Po uwzględnieniu stałych we wzorach [23] i [22] mamy, że

$$\lambda_{FT} \approx 3,6652 \cdot 10^{-6} n_o^{-1/6} \epsilon_r^{1/2} m_x^{-1/2}. \quad [54]$$

Stąd z równania [54] i nierówności [20] wynika, że nieznanne parametry ϵ_r i m_x powinny być związane następującą nierównością:

⁷⁰ Le Gall 1974 s. 987.

⁷¹ Kimura i in. 1979 s. 3317, Kimura & Inokuchi 1982 s. 2218, Kimura & Inokuchi 1984 s. 474, Sasaki 1988 s. 75, Yagi i in. 1983 s. 2, Nakahara i in. 1979 s. 877, Ichimura i in. 1982 s. 19, Inokuchi 1983 s. 101.

⁷² Sugahara i in. 1986 s. 423.

⁷³ Eley 1989 s. 1.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$7,444 \cdot 10^{10} n_o^{-1/3} \ll \epsilon_r m_x^{-1} \ll 7,444 \cdot 10^{10} L^2 n_o^{1/3} . \quad [55]$$

Uwzględniając zatem, że $n_o = 2,05 \cdot 10^{28}$ i $L = 3,9 \cdot 10^{-9}$, spełnienie nierówności [53] będzie zachodziło wówczas, gdy:

$$27 \ll \epsilon_r m_x^{-1} \ll 3099 . \quad [56]$$

Zawężenie tego zakresu możemy uzyskać jeszcze poprzez uwzględnienie, że liczba Thomasa-Fermiego N_{FT} :

$$N_{FT} = \frac{4}{3} \pi \lambda_{FT}^3 n_o \quad [57]$$

jest również ograniczona:

$$\frac{4}{3} \pi \ll N_{FT} \ll 470 . \quad [58]$$

Stąd zaś wynika, że λ_{FT} zawarte jest również w określonych granicach, tj.

$$n_o^{-1/3} \ll \lambda_{FT} \ll \left(\frac{352,5}{\pi} \right)^{1/3} n_o^{-1/3} . \quad [59]$$

Z kolei z relacji [59] i równania [54] otrzymujemy

$$7,444 \cdot 10^{10} n_o^{-1/3} \ll \epsilon_r m_x^{-1} \ll 1,732 \cdot 10^{12} n_o^{-1/3} . \quad [60]$$

Po podstawieniu natomiast $n_o = 2,05 \cdot 10^{28}$ do nierówności [60] otrzymujemy kolejne poszukiwane ograniczenie:

$$27 \ll \epsilon_r m_x^{-1} \ll 637 . \quad [61]$$

Parametry ϵ_r i m_x można także wyrazić jako funkcję częstości plazmowej, ω_p :

$$\omega_p = \left(\frac{n_o e^2}{\epsilon_o \epsilon_r m^*} \right)^{1/2} = 56,4131 \cdot n_o^{1/2} \epsilon_r^{-1/2} m_x^{-1/2} , \quad [62]$$

wówczas przy wartości n_o takiej jak powyżej będziemy mieli:

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$\epsilon_r m_x = 6,5285 \cdot 10^{31} \omega_p^{-2} . \quad [63]$$

Zatem jednoczesne spełnienie relacji [61] i równania [63] wyrażało będzie spełnienie warunku istnienia stanu plazmowego, tj. plazmy π -elektronowej w cytochromie c_3 .

Jeżeli kwantowy parametr kompresji r_r [równanie 28 lub 31] jest ≤ 1 , to będzie to słabo sprzężona plazma zdegenerowana. Biorąc do obliczeń stosunek ϵ_r/m_x za leżący gdzieś w środku pomiędzy wartościami skrajnymi (relacja 61), tj. za wynoszący 332, otrzymamy, że

$$r_s \approx 0,1621 . \quad [64]$$

Warunek $r_s \leq 1$ jest więc spełniony. Jednakże tak wysoki stosunek ϵ_r/m_x równy powiedzmy 332 wiązałby się z bardzo niskimi masami efektywnymi elektronów, rzędu $0,03 m_e$ (przy $\epsilon_r \approx 10^{12}$ przyjmowanych dla błon biologicznych) lub wysokimi ϵ_r , zamiennymi dla stanu ferroelektrycznego błon. Ponadto zakres dopuszczalnych wartości ϵ_r i m_x jest uwarunkowany przez ω_p (wzór 63), np. dla częstości związanej z długością fali 400 nm (granica między UV a zakresem widzialnym widma), tj. $4,7124 \cdot 10^{15} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, mamy:

$$\epsilon_r m_x \approx 3 . \quad [65]$$

Rozwiązując układ

$$\begin{aligned} \epsilon_r m_x &= 3 \\ 27 \ll \epsilon_r m_x^{-1} &\ll 637 \end{aligned}$$

mamy

$$\begin{aligned} 9 &< \epsilon_r < 43,71 \\ 0,069 &< m_x < 0,333 . \end{aligned} \quad [66]$$

Zaś dla $\lambda = 750 \text{ nm}$, czyli $\omega_p = 2,5133 \cdot 10^{15} \text{ rad/s}$, mamy

$$\epsilon_r m_x \approx 10,34 . \quad [67]$$

Analogicznie rozwiązując:

$$\begin{aligned} \epsilon_r m_x &= 10,34 \\ 27 \ll \epsilon_r m_x^{-1} &\ll 637 \end{aligned}$$

otrzymujemy:

$$\begin{aligned} 16,7 < \epsilon_r < 81,2 \\ 0,127 < m_x < 0,619 . \end{aligned} \quad [68]$$

Otrzymane zakresy ϵ_r i m_x nie są jednak w całości dopuszczalne dla spełnienia warunku $r_s \leq 1$, na przykład biorąc z układu nierówności [66]: $\epsilon_r = 12$ i $m_x = 0,25$, czyli $\epsilon_r/m_x = 48$, otrzymujemy, że

$$r_s = 1,1212 , \quad [69]$$

a więc w tym wypadku nie mamy słabo sprzężonej plazmy zdegenerowanej. Warto byłoby przeliczyć wszelkie możliwe zakresy w tym względzie.

Kolejny parametr, prędkość Fermiego elektronów v_F wyniosłaby na przykład (przy $n_0 = 2,0514 \cdot 10^{28}$ i $m_x = 0,25$):

$$v_F = 3,5813 \cdot 10^{-4} n_0^{1/3} m_x^{-1} \approx 3,92 \cdot 10^6 \quad [m/s] . \quad [70]$$

Ponieważ dla $\omega_p = 4,7124 \cdot 10^{15}$ rad/s, m_x zawiera się w następujących granicach: $0,069 \ll m_x \ll 0,333$, [66b], więc również v_F będzie zawarte w granicach jak poniżej:

$$2,94 \cdot 10^6 < v_F < 1,43 \cdot 10^7 . \quad [71]$$

Analogicznie należałoby policzyć inne zależności.

Kontynuując oszacowania dla $n_0 = 2,05 \cdot 10^{28}$ otrzymujemy kolejno wielkości energii Fermiego elektronów. Obliczone znowu zostaną dwa przypadki:

a) przy $\omega_p = 4,7124 \cdot 10^{15}$ rad/s, $0,069 \ll m_x \ll 0,333$, mamy

$$\begin{aligned} E_F &= \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m^*} = 5,4811 \cdot 10^{-38} n_0^{2/3} m_x^{-1} , \\ 1,23 \cdot 10^{-18} &< E_F < 5,99 \cdot 10^{-18} \quad [J] , \end{aligned} \quad [72]$$

lub

$$7,69 < E_F < 37,37 \quad [eV] ; \quad [73]$$

b) przy $\omega_p = 2,5133 \cdot 10^{15}$ rad/s, $0,127 \ll m_x \ll 0,619$, mamy

$$6,64 \cdot 10^{-19} < E_F < 3,22 \cdot 10^{-18} \quad [J] , \quad [74]$$

lub

$$4,14 < E_F < 20,12 \quad [eV] . \quad [75]$$

Ponieważ potencjał chemiczny gazu elektronowego (μ) równa się w przybliżeniu E_F , więc powyższe zakresy wartości E_F będą w zasadzie takie same dla μ .

Z pozostałych do obliczenia parametrów pominię w tym miejscu E^+ , c_{el} i p , oszacuję zaś długość fali związanej z elektronem λ_{min} . Zgodnie z wzorem [48]:

$$\lambda_{min} = 7,419 \cdot 10^{-10} \quad [m] . \quad [76]$$

Teraz zostaną przeprowadzone obliczenia dotyczące cytochromu c_3 według innego wariantu, zakładającego, że w części białkowej tej molekuly gęstość π -elektronów jest dużo mniejsza niż w pierścieniu porfirynowym. Stąd też należałoby wyłączyć π -elektryony tych pierścieni i, co za tym idzie, wielkości parametrów byłyby przez to faktycznie niższe niż powyższe uśrednione wartości. Jeżeli zatem odjąć objętość zajmowaną przez cztery hemy (przyjmując, że hem jest w przybliżeniu dyskiem o średnicy 1,5 nm i grubości 0,37 nm⁷⁴, czyli o objętości ok. $6,54 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3$), tj. $4 \times 6,54 \cdot 10^{-28} \text{ m}^3 \approx 2,6160 \times 10^{-27} \text{ m}^3$, to otrzymujemy, że objętość części białkowej cytochromu c_3 wynosi w przybliżeniu:

$$V \approx 2,2912 \cdot 10^{-26} - 2,6160 \cdot 10^{-27} \approx 2,0296 \cdot 10^{-26} \quad m^3 . \quad [77]$$

Zatem gęstość π -elektronów w części białkowej będzie równa około:

$$n_o = \frac{400}{2,0296 \cdot 10^{-26}} \approx 1,971 \cdot 10^{28} \quad el./m^3 , \quad [78]$$

natomiast średnie odległości między tymi elektronami:

$$n_o^{-1/3} \approx 3,702 \cdot 10^{-10} \quad m . \quad [79]$$

Analogicznie więc do powyższych obliczeń, ϵ_r i m_x będą związane poniższymi zależnościami; ponieważ

$$7,444 \cdot 10^{10} n_o^{-1/3} \ll \epsilon_r m_x^{-1} \ll 7,444 \cdot 10^{10} L^2 n_o^{1/3}, \quad [55]$$

więc przy $n_o = 1,971 \cdot 10^{28}$ i $L = 3,9 \cdot 10^{-9}$ otrzymujemy:

⁷⁴ Starodub i in. 1976 s. 8.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$28 < \epsilon_r m_x^{-1} < 3058 , \quad [80]$$

co po uwzględnieniu liczby Thomasa-Fermiego N_{FT} :

$$\frac{4\pi}{3} < N_{FT} < 400 , \quad [81]$$

$$n_o^{-1/3} < \lambda_{FT} < \left(\frac{300}{\pi} \right)^{1/3} n_o^{-1/3} , \quad [82]$$

otrzymujemy na podstawie wzorów [82] i [54] oraz [78], że:

$$7,444 \cdot 10^{10} n_o^{-1/3} < \epsilon_r m_x^{-1} < 1,555 \cdot 10^{12} n_o^{-1/3} , \quad [83]$$

$$28 < \epsilon_r m_x^{-1} < 576 . \quad [84]$$

Natomiast wyrażając ϵ_r i m_x jako funkcję częstości plazmowej otrzymujemy na podstawie relacji [78] i [62]:

$$\epsilon_r m_x \approx 6,272 \cdot 10^{31} \omega_p^{-2} . \quad [85]$$

Jako przykład częstości plazmowej wzięta zostanie teraz do obliczeń ta, która odpowiada fali elektromagnetycznej w zakresie nadfioletu, powiedzmy $\lambda = 300$ nm, tj. $\omega_p = 6,2832 \cdot 10^{15}$ rad/s. A więc rozwiązując układ

$$\begin{aligned} \epsilon_r m_x &\approx 1,59 \\ 28 < \epsilon_r m_x^{-1} < 576 , \end{aligned} \quad [86]$$

mamy

$$\begin{aligned} 6,67 < \epsilon_r < 30,25 \\ 0,053 < m_x < 0,238 . \end{aligned} \quad [87]$$

Z kolei dla podczerwieni, na przykład dla $\nu = 3000$ cm^{-1} , czemu odpowiada $\omega_p = 5,6549 \cdot 10^{14}$ rad/s, otrzymujemy układ:

$$\begin{aligned} \epsilon_r m_x &\approx 191,14 \\ 28 &< \epsilon_r m_x^{-1} < 576, \end{aligned} \quad [88]$$

$$\begin{aligned} 73,15 &< \epsilon_r < 331,80 \\ 0,576 &< m_x < 2,613. \end{aligned} \quad [89]$$

Porównując powyższe warunki stanu plazmowego (relacje 87 i 89) dla częstości plazmowych w ultrafiolecie i podczerwieni, widzimy wyraźne przesunięcie dopuszczalnych zakresów w kierunku znacznie wyższych wartości ϵ_r i m_x . W wypadku ϵ_r , jego zakres wartości odpowiada już właściwościom ferroelektrycznym części białkowej.

Obliczone powyżej gęstości plazmy π -elektronowej (wzory 51 i 78) spełniają z dużym zapasem warunek istnienia stanu plazmowego, tj. $n_o^{-1/3} \ll \lambda_{FT} \ll L$. Warunek ten byłby totalnie załamany, gdyby $n_o^{-1/3} \approx L$. Innymi słowy, przy maksymalnym rozmiarze liniowym cytochromu c_3 ($3,9 \cdot 10^{-9}$ m), minimalna, już niedopuszczalna, gęstość wynosiłaby:

$$n_o = L^{-3} \approx 1,686 \cdot 10^{25} \text{ el./m}^3, \quad [90]$$

zaś odpowiednia graniczna liczba π -elektronów, N:

a) dla $V_1 = 2,2912 \cdot 10^{-26} \text{ m}^3$,

$$N_1 = n_o V_1 = 1,6858 \cdot 10^{25} \cdot 2,2912 \cdot 10^{-26} \approx 0,386 \quad [91]$$

b) dla $V_2 = 2,0296 \cdot 10^{-26}$, wynosiłaby ona:

$$N_2 = n_o V_2 = 1,686 \cdot 10^{25} \cdot 2,0296 \cdot 10^{-26} \approx 0,342. \quad [92]$$

Widać więc, że powyższa, niedopuszczalna już wartość n_o [wzór 90] jest o trzy rzędy wielkości mniejsza od oszacowanych [patrz wzory 51 i 78], zaś liczby N_1 i N_2 są nawet ułamkowe. Oznacza to, że w molekuły cytochromu c_3 wystarczyłoby już kilkanaście-kilkadziesiąt zdelokalizowanych elektronów do powstania w nim stanu plazmowego, co więcej nie wszystkie π -elektrony tej molekule musiałyby przechodzić do pasm przewodnictwa.

Porównanie oszacowanych wielkości n_o :

a) dla części białkowej: $n_o = 1,97 \cdot 10^{28}$, [78];

b) uśredniona dla całej molekule: $n_o = 2,05 \cdot 10^{28}$, [51];

c) dla pierścienia porfirynowego: $n_o = 2,75 \cdot 10^{28}$ lub $n_o = 3,36 \cdot 10^{28}$;

sugeruje istnienie w rozpatrywanej molekuły dwóch różnych rodzajów domen gęstości π -elektronów, jednej stanowiącej część białkową i czterech stanowiących

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

układy porfiryne. Powstaje pytanie, czy wspomniane wyżej różnice gęstości są na tyle wystarczające aby na granicach "hem - część białkowa" mogło zaistnieć znane z elektroniki technicznej, tak zwane złącze *p-n*. Nie wykluczone, że w pierścieniu porfiryńowym byłoby przewodnictwo dziurowe, natomiast w części białkowej - elektronowe, a tym samym istniałyby dwa obszary biologicznego półprzewodnika o różnym typie przewodnictwa.

Należy również domniemać, że na styku "białko - warstewka wody" istnieje złącze *p-n*, z uwagi chociażby na przewodnictwo protonowe wewnątrz warstewki.

Złącza *p-n* umożliwiają wprowadzanie, odprowadzanie i sterowanie strumienia nośników ładunku, a tym samym są podstawowym elementem technicznych układów elektronicznych. Jest wielce prawdopodobne, że złącza *p-n* w biostrukturach wykazują analogiczne funkcje.

Powracając do parametrów szacowanych dla $n_0 = 1,981 \cdot 10^{28}$ obliczone zostanie jeszcze E_F , w dwóch przypadkach:

a) dla $\lambda = 300$ nm, tj. $\omega_p = 6,2832 \cdot 10^{15}$ i $0,053 \ll m_x \ll 0,238$ mamy na podstawie wzoru [22]:

$$1,68 \cdot 10^{-18} \ll E_F \ll 7,62 \cdot 10^{-18} \quad [J], \quad [93]$$

lub

$$10,48 \ll E_F \ll 47,55 \quad [eV], \quad [94]$$

b) dla $\nu = 3000$ cm⁻¹, tj. $\omega_p = 5,6549 \cdot 10^{14}$ i $0,576 \ll m_x \ll 2,613$ mamy:

$$1,531 \cdot 10^{-19} \ll E_F \ll 6,943 \cdot 10^{-19} \quad [J], \quad [95]$$

lub

$$0,96 \ll E_F \ll 4,33 \quad [eV]. \quad [96]$$

Tak więc, co jest oczywiste, E_F (i potencjał chemiczny μ) zmniejszają się wraz ze zmniejszaniem się gęstości plazmy i odpowiadającej jej częstości plazmowej. Czy powyższe różnice potencjału chemicznego pomiędzy domenami plazmowymi mają jakieś znaczenie w przebiegu reakcji biochemicznych jest problemem do zbadania.

Wydaje się, że warto w niniejszym kontekście poruszyć również problem istnienia jakichś optymalnych warunków istnienia stanu plazmowego.⁷⁵ Pytanie takie pojawiło się przy przekształcaniu warunku stanu plazmowego do postaci następującej (patrz wspomniana praca):

⁷⁵ zarysowany w: Wnuk 1983 s. 279, Wnuk 1987 s. 211.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$4,836 \cdot 10^3 \omega_p m_x (Ln_o^{-1/3} - n_o^{-2/3}) \gg 0 . \quad [97]$$

Występujące w powyższej nierówności wyrażenie w nawiasie

$$\Delta P = Ln_o^{-1/3} - n_o^{-2/3} , \quad [98]$$

osiąga maksimum w punkcie $(8L^{-3}, 0,25L^2)$, w którym wartość gęstości plazmy n_o realizuje w "maksymalnym stopniu" tę nierówność [wzór 97], a więc jakby jest optymalna. Dla $L = 3,9 \cdot 10^{-9}$ m maksimum jest w punkcie

$$(1,348 \cdot 10^{26}; 3,803 \cdot 10^{-18}) , \quad [99]$$

czyli dla gęstości $1,348 \cdot 10^{26}$, zaledwie o niecały rząd większej od już niedopuszczalnej i nieprzekraczalnej wartości $n_o = 1,686 \cdot 10^{25}$.

Ciekawe jest również to, że ta tak zwana optymalna gęstość ($1,348 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$) w wypadku objętości białkowej części cytochromu c_3 równej $2,0296 \cdot 10^{-26}$ [wzór 77] daje małą liczbę swobodnych π -elektronów, tj. średnio:

$$N = n_o V = 1,348 \cdot 10^{26} \cdot 2,0296 \cdot 10^{-26} \approx 2,74 . \quad [100]$$

Jest to wartość wprawdzie większa niż 1, ale też mniejsza od $4\pi/3$. Trudno więc mówić o "optymalnych" warunkach w sytuacji, gdy wartość jednego z parametrów plazmowych (N_{FT}) jest na granicy zachowania. Może to świadczyć albo o niezwykle "egzotycznym" zestawie parametrów realizujących optymalne warunki stanu plazmowego w biostrukturach, albo o tym, że faktyczny stan plazmowy w tych strukturach realizowany jest przez warunki dalekie od optymalnych, albo wreszcie, że wzór [97] nie jest adekwatny do postawionego pytania dotyczącego optymalnych wyżej wspomnianych warunków.

3.3.1.2. Plazma dipolowa i jonowa

Oszacowania powyższe dotyczyły w zasadzie plazmy π -elektronowej w obrębie biostruktur molekularnych traktowanych jako ciało stałe, teraz zaś zajmujemy się obliczeniami dotyczącymi przypowierzchniowej warstwy ciekłej. Faza wodna w komórce jest wysoce ustrukturyzowana i ułatwia transfer elektronów pomiędzy białkami.⁷⁶ W wypadku tego tego ośrodka, jak już zaznaczono wcześniej, powinniśmy mieć do czynienia z plazmą dipolową i plazmą elektrolitu. Główne różnice wyrażają się przede wszystkim w charakterze oddziaływań pomiędzy cząstkami różnych rodzajów plazmy. Na przykład

⁷⁶ np. Szasz i in. 1994 s. 299.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

oddziaływanie pomiędzy jonem w elektrolicie a molekułą wody jest dużo silniejsze, aniżeli oddziaływanie pomiędzy jonem a obojętną cząsteczką gazu w plazmie gazowej, a więc zachowanie się jonów w plazmie elektrolitu różni się od ich zachowania w plazmie gazowej.⁷⁷ Druga istotna różnica polega na obecności cząstek różnoimiennych i obojętnych spolaryzowanych, które tworzą plazmę, zaś plazma π -elektronowa ma w zasadzie jeden rodzaj ruchomych ładunków. Trzecia różnica z kolei to znacznie większy rozmiar liniowy plazmy dipolowej, którego wielkość równa się w zasadzie wielkości komórki a nawet organizmu wielokomórkowego. Pomimo bowiem istnienia kompartmentacji, woda (plazma dipolowa) ma względną swobodę ruchu dzięki systemowi kanałów. Dotyczy to w pewnej mierze i jonów. Mimo jednak ich większej swobody ruchów (niż w wypadku elektronów zdelokalizowanych w biostrukturach stałych), oddziaływania wzajemne są również natury kolektywnej, tzn. siła oddziaływania dwóch wybranych cząstek zależy od położenia pozostałych. Ruchy termiczne poszczególnych jonów nie są wzajemnie całkowicie niezależne na skutek działania sił kulombowskich. Siły przyciągania działające pomiędzy jonami o przeciwnych ładunkach i siły odpychania między jonami jednoimiennymi dążą do uporządkowania jonów w roztworze, podobnego do uporządkowania w kryształach. Uporządkowanie takie powinno charakteryzować się minimalną energią potencjalną oddziaływań elektrostatycznych. W wypadku układów pozabiologicznych ruchy cieplne przeciwdziałają doskonałemu uporządkowaniu jonów w roztworze, w wypadku jednakże układów *in vivo* można z dużym prawdopodobieństwem przyjąć istnienie takiego stanu uporządkowania (choćby z powodu stanu nierównowagowego i dyssypacji energii).

W cieczy plazma tworzy się wtedy, gdy energia wzajemnego oddziaływania elektrostatycznego dwóch jonów jest mała w porównaniu z energią kinetyczną jonu przy pewnej temperaturze T . Tym łatwiej więc o spełnienie w układzie żywym warunku stanu plazmowego, który w wypadku *in vitro* jest następujący:⁷⁸

$$\frac{z^2 e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r \langle r \rangle} \ll kT, \quad [101]$$

gdzie: $\langle r \rangle$ - średnia odległość między jonami, z - ładunek jonu, (ϵ_0 , ϵ_r , k , T , e - jak wyżej). Podstawiając za: $T = 300$ K, $\epsilon_r = 81$, $z = 1$ (biorąc pod uwagę jony jednowartościowe) otrzymujemy w pierwszym przybliżeniu, że

$$n_0 \ll \left[\frac{4\pi \epsilon_0 \epsilon_r kT}{z^2 e^2} \right]^3 = 3,075 \cdot 10^{27} \quad [m^{-3}], \quad [102]$$

A więc, ponieważ
1 g-jon odpowiada $6,023 \cdot 10^{23}$ jonów/l

⁷⁷ Dodo 1983 s. 715.

⁷⁸ za Wasilesku 1976 s. 71.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

$$x \text{ ----- } 3,075 \cdot 10^{24} \text{ jonów/l}$$

$$x = 5,1 \text{ m .}$$

Tym samym warunek [102] powinien być spełniony dla takich jonów jak Na^+ , K^+ , których stężenia w komórkach są właśnie kilka rzędów wielkości niższe od 5,1 molowego.

W wypadku jonów dwuwartościowych (Mg^{2+} , Ca^{2+} itd.), $z=2$, otrzymujemy:

$$\begin{aligned} n_o &< 4,805 \cdot 10^{25} \quad [m^{-3}] \\ x &= 7,978 \cdot 10^{-2} \text{ mola .} \end{aligned} \quad [103]$$

Wewnątrzkomórkowe stężenie jonów Ca^{2+} jest rzędu 10^{-7} mola/l, zatem warunek [103] powinien być również spełniony.

Warunek dla średniej odległości pomiędzy jonami wynosiłby odpowiednio:

$$n_o^{-1/3} > 6,877 \cdot 10^{-10} \quad [m] \quad [104]$$

i

$$n_o^{-1/3} > 2,751 \cdot 10^{-9} \quad [m] . \quad [105]$$

Wyłania się jednak istotna trudność polegająca na tym, że warunek istnienia plazmy elektrolitu [wzór 101] jest zbyt łagodny. Jest to warunek konieczny - jak było powyżej stwierdzone, spełniony z dużym zapasem - ale niewystarczający. Warunek wystarczający wiąże się z odpowiednią wartością promienia ekranowania Debye'a; w wypadku plazmy klasycznej:

$$n_o^{-1/3} \ll \lambda_D = 69(\epsilon_r T / n_o)^{1/2} . \quad [15 \text{ i } 18]$$

Warunek powyższy przekształcony do postaci

$$n_o < 69^6 \epsilon_r^3 T^3 , \quad [106]$$

przy $\epsilon_r = 81$ i $T = 300$, daje następujące ograniczenie:

$$n_o < 1,549 \cdot 10^{24} \quad [m^{-3}] \quad [107]$$

$$n_o^{-1/3} > 8,644 \cdot 10^{-9} \quad [m] , \quad [108]$$

czyli stężenie powinno być dużo niższe od około 0,00257 mola/l. Zatem nierówność [106] daje wartość gęstości jonów od 1-go do 3-ch rzędów wielkości mniejszą niż nierówność [101]. Stężenie 0,00257 mola/l, jako górna, niedopuszczalna już granica stanu plazmowego elektrolitu, leży raczej w dolnym

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

przedziale, a nawet w niektórych wypadkach poza przedziałem wewnątrzkomórkowych stężeń jonów, np. dla różnych bioukładów i organizmów: Na^+ (0,007-0,51 mola), K^+ (0,044-1,26 mola), Mg^{2+} (0,00157-0,45 mola), Ca^{2+} ($5 \cdot 10^{-7}$ -0,475 mola); dla stężeń na zewnątrz komórki: Na^+ (0,001-0,44 mola), K^+ (0,0001-0,022 mola) itd.⁷⁹ Ponadto, trzeba przecież uwzględnić w gruncie rzeczy jakieś sumaryczne stężenie jonów. Gdyby nawet przyjąć, że w jakimś bioukładzie sumaryczne stężenie wynosi około 0,001 mola, to i tak warunek $n_o^{-1/3} \ll \lambda_D$ realizowałby się bardzo słabo:

$$\frac{1 \text{ m}}{0,001 \text{ m}} = \frac{6,023 \cdot 10^{23} \text{ l}^{-1}}{x}$$

$$x = 6,023 \cdot 10^{20} \text{ l}^{-1} = n_o = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}, \quad [109]$$

a więc

$$n_o^{-1/3} \approx 1,184 \cdot 10^{-8} \text{ m}, \quad [110]$$

$$\lambda_D = 1,386 \cdot 10^{-8} \text{ m}. \quad [111]$$

Widać zatem, że średnia odległość pomiędzy jonami wynosząca ok. 11,8 nm i ponad, jest nawet większa od przeciętnej grubości błony biologicznej i zapewne nie realizuje się w zwyczajnych okolicznościach funkcjonowania komórki. Należy zatem uznać, że klasyczna plazma jonowa prawdopodobnie nie ma odpowiednich warunków na zaistnienie w większości układów, z wyjątkiem być może niektórych.

Na marginesie należałoby przypomnieć, że takie jony, jak Na^+ i K^+ są ważnymi aktywatorami enzymów usytuowanych wewnątrz komórki, a Ca^{2+} aktywują enzymy pozakomórkowe. Stąd też, problem plazmowych właściwości elektrolitów nie jest zatem taki nieistotny.

Drugi wariant, który należałoby rozpatrzyć wiąże się z założeniem bardzo wysokich przenikalności elektrycznych środowiska wodnego jonów, co wiązałoby się z prawdopodobnym stanem ferroelektrycznym. Ten zaś, a także stan elektretowy, świadczy o możliwości pewnego uorganizowania. Ustrukturyzowany stan wody w przestrzeniach międzybłonowych polegałby na względnie trwałym uporządkowaniu dipoli wody lub gromadzeniu nieskompensowanego ładunku elektrycznego, objętościowego czy powierzchniowego. Nie tylko woda, ale i uwodnione sole nieorganiczne mogą wykazywać zachowanie elektretowe.⁸⁰ W tym kontekście warto na marginesie wspomnieć o hipotezie ferroelektrycznych

⁷⁹ H'juz 1983 s. 323.

⁸⁰ Zob. np. Mascarenhas 1980 s. 321.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

kanałów jonowych⁸¹ i hipotezie wskazującej na daleko idącą analogię między kanałami a enzymami.⁸² Przy powyższym założeniu, nie bezpodstawnym zresztą, stan plazmowy elektrolitu realizowałby się przy znacznie większych stężeniach jonów, obejmujących jednak wyżej wspomniane zakresy stężeń *in vivo*.

W charakterze przykładu oszacowane zostaną dla czterech różnych stężeń fizjologicznych odpowiednie wartości ϵ_r , powyżej których zachowany byłby warunek stanu plazmowego (przy $T = 300$ K). Przekształcony do tego celu warunek stanu plazmowego wygląda następująco:

$$\epsilon_r > 2,1004 \cdot 10^{-4} n_o^{1/3} T^{-1} . \quad [112]$$

a).

$$x = 0,001 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}; \quad \epsilon_r > 59,14 \quad [113]$$

b).

$$x = 0,01 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}; \quad \epsilon_r > 127,39 \quad [114]$$

c).

$$x = 0,1 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}; \quad \epsilon_r > 274,44 \quad [115]$$

d).

$$x = 1 \text{ mol}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}; \quad \epsilon_r > 591,25 . \quad [116]$$

Widać więc, że trzy ostatnie przypadki związane są z występowaniem nadzwyczajnych właściwościami dielektrycznych fazy ciekłej *in vivo*. Pewnym osłabieniem tej możliwości byłoby uwzględnienie w nierówności [112] znacznie niższych stężeń jonów od przed chwilą wymienionych. Wiązałoby się to z koncepcjami podkreślającymi znaczenie dyskusyjnego faktu, że większość jonów w komórce występuje w stanie związanym z makromolekułami, a nie swobodnie w roztworze.⁸³ Dotyczy to kationów komórkowych, zwłaszcza Na^+ i K^+ . Idea ta sugeruje nawet proste analogie pomiędzy przewodnictwem czy dyfuzją kationów

⁸¹ Leuchtag 1987a s. 321, Leuchtag 1987b s. 341, Leuchtag 1989 s. 402, Leuchtag 1991 s. 169, Leuchtag 1992 s. 22, Leuchtag 1994 s. 217, Leuchtag 1995 s. 197, Bresnev i in. 1982 s. 111, Bystrov 1992 s. 127, Bystrov i in. 1993, Bystrov i in. 1994a s. 383, Bystrov & Leuchtag 1994b s. 19.

⁸² Eisenberg 1990 s. 1.

⁸³ np. Cope 1976a s. 479, Cope 1976a s. 569, Cope 1977 s. 389.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

komórkowych a przewodnictwem elektronowym w półprzewodniku typu p , np. dyfuzja małej frakcji swobodnych jonów potasu w wodzie komórkowej jest analogiczna do ruchu elektronów w pasmie przewodnictwa w półprzewodniku, zaś dyfuzja luk w miejscach asocjacji jonów jest analogiczna do ruchu dziur w półprzewodniku. Kationy swobodne miałyby się do kationów związanych tak jak elektrony w pasmie przewodnictwa do elektronów w pasmie walencyjnym. Koncepcja powyższa przyjmuje również, że woda w komórce żywej jest ustrukturyzowana, co prawda mniej niż w lodzie, ale bardziej niż w tzw. ciekłej wodzie. A zatem, jest zupełnie możliwe, że powyższe okoliczności (ustrukturyzowany stan wody i niższe faktycznie koncentracje swobodnych jonów w komórce) znacznie bardziej sprzyjają realizacji stanu plazmowego niż to się wydaje na pierwszy rzut oka.

Dodatkowym, jak się wydaje, argumentem może być nieznaczne spełnienie warunku stanu plazmowego nawet dla jonów H^+ i OH^- w czystej wodzie. Ponieważ $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ gramojona/l, więc

$$n_o = 2 \cdot 10^{-7} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} [l^{-1}] = 1,2046 \cdot 10^{20} [m^{-3}] . \quad [117]$$

Zatem pozostałe parametry, przy $\epsilon_r = 81$ i $T = 300$ K, mają wartości:

$$L_c \approx 6,87 \cdot 10^{-10} \text{ m} , \quad [118]$$

$$n_o^{-1/3} \approx 2,025 \cdot 10^{-7} \text{ m} , \quad [119]$$

$$\lambda_D \approx 9,80 \cdot 10^{-7} \text{ m} , \quad [120]$$

$$\lambda_c \approx 1,397 \cdot 10^{-3} \text{ m} , \quad [121]$$

$$N_D \approx 476 . \quad [122]$$

Nie wykluczone, że właśnie taka sytuacja plazmowa mogłaby istnieć na przykład w roślinnych wiązkach sitowo-naczyniowych w warunkach ekstremalnych.

Trzeci wariant, który należałoby rozpatrzyć wiąże się z przyjęciem temperatur wyższych niż $T = 300$ K (lub w pobliżu), przy powiedzmy $\epsilon_r = 81$. Po przekształceniu warunku stanu plazmowego do postaci:

$$T > 2,1004 \cdot 10^{-4} n_o^{1/3} \epsilon_r^{-1} , \quad [123]$$

oszacowane zostaną znowu 4 warianty, analogicznie do powyższych (relacje 113-116);

a).

$$x = 0,001 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}; \quad T > 218,99 \text{ K}; \quad [124]$$

b).

$$x = 0,01 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}; \quad T > 471,80 \text{ K}; \quad [125]$$

c).

$$x = 0,1 \text{ mola}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{25} \text{ m}^{-3}; \quad T > 1016,45 \text{ K}; \quad [126]$$

d).

$$x = 1 \text{ mol}; \quad n_o = 6,023 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}; \quad T > 2189,88 \text{ K}. \quad [127]$$

W rozpatrywanym tu wypadku, oprócz pierwszego wariantu jedynie jeszcze drugi wchodziłby w grę. Mógłby się on realizować w pewnych bakteriach termofilnych, żyjących w temperaturach powyżej 250 °C,⁸⁴ o ile nie są te bakterie artefaktem.⁸⁵

Zupełnie odmienną możliwością od rozpatrywanych powyżej jest założenie, że plazma elektrolitu komórkowego mogłaby być plazmą kwantową a nie klasyczną. Parametr T nie miałby wówczas istotnego znaczenia. Niestety w kwantowomechanicznych modelach roztworu⁸⁶ nie jest uwzględniana taka możliwość chociażby do warunków *in vitro*. Uważa się nawet, że koncepcja tak zwanego poziomu Fermiego dla stanów elektronicznych w roztworze nie jest wartościowa.⁸⁷ Jako ciecz kwantową rozpatruje się tylko ciekły hel⁸⁸ jeżeli chodzi o stan ciekły skupienia materii.

Kolejnym rodzajem plazmy jaki należałoby rozpatrzyć jest plazma, której elementami składowymi nie są cząstki obdarzone ładunkiem (jak jony, elektrony), a spolaryzowane cząstki obojętne, tj. chodzi tu przede wszystkim o zbiór cząsteczek H₂O jako plazmę dipolową. Niestety w literaturze brak jest jakiegoś warunku stanu plazmowego w cieczach polarnych analogicznego do takiegoż

⁸⁴ Baross i in. 1983 s. 423, Walsby 1983 s. 381.

⁸⁵ Trent i in. 1984 s. 737. Powyższe oszacowania przeprowadzone były (wzory 109-127) dla jonów jednowartościowych.

⁸⁶ Damaskin & Pietrij 1975 s. 296.

⁸⁷ Bockris & Khan 1983 s. 124.

⁸⁸ Marcz & Parinello 1986 s. 175.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

warunku w wypadku elektrolitu czy ciała stałego. W kilku, jedynych jak się wydaje, pracach wspomnianych wcześniej nie podano takiego warunku. Stwierdza się na przykład,⁸⁹ że powierzchniowe, nieradiacyjne plazmony dwubiegunowe są kolektywnymi wzbudzeniami polaryzacyjnej gęstości ładunku. W wypadku warstewki cieczy polarnej o skończonej grubości, np. wody, tego rodzaju plazmony są wysoce dyspersyjne przy granicy długofalowej. W wypadku zaś części objętościowej tej cieczy, plazmony dwubiegunowe są czysto dalekozasięgowymi oscylacjami gęstości polaryzacyjnej i są słabo tłumione. Częstość plazmonu jest dana następującym wzorem:⁹⁰

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n\mu^2}{I^* \epsilon_\infty}}, \quad [128]$$

gdzie: n - gęstość trwałych dipoli elektrycznych o momencie dipolowym μ , I^* - moment inercji molekuł dipolarnych i ϵ_∞ - stała dielektryczna przy częstości nieskończonej.

Podobny wzór podają Lobo i współpr.:⁹¹

$$\omega_p^2 \approx \frac{4\pi N\mu^2}{VI^* \epsilon_\infty} = \frac{4\pi N\mu_v^2 (\epsilon_\infty + 2)^2}{VI^* \epsilon_\infty 3}, \quad [129]$$

gdzie ω_p - długozasięgową częstość plazmowa, N - liczba cząstek plazmy w objętości V .

Niestety brak jest konkretniejszych danych na temat wody jako plazmy dipolowej, które można byłoby w jakiś sposób odnieść do rozpatrywanego tutaj zagadnienia.

Jak się wydaje nie zajmowano się dotąd problematyką dotyczącą jednoczesnego istnienia w fazie ciekłej plazmy jonowej i plazmy dipolowej. Taka, nazwijmy ją, plazma jonowo-dipolowa modelowałaby elektrolit komórkowy, czy ogólnie ciecze wewnątrzorganizmalne. Niewątpliwie zbadanie w przyszłości kolektywnych właściwości tego rodzaju układu ciekłofazowego, mających miejsce w ekstremalnych warunkach fizycznych jakimi są warunki *in vivo*, da znaczący wgląd w poznanie rzeczywistych cech i funkcji biostruktur ciekłych. Należy się spodziewać, że u podstaw wielu procesów życiowych leżą nieznanne jeszcze relacje pomiędzy plazmami π -elektronowymi biostruktur fazy stałej a plazmami jonowo-dipolowymi biostruktur ciekłych. Należałoby poszukiwać takich relacji. Próbą w tym kierunku jest podjęcie kwestii pochodzenia wyżej wspomnianych rodzajów plazm i wywoływanych przez nie skutków.

⁸⁹ Banville i in. 1977 s. 2143.

⁹⁰ Banville i in. 1977 s. 2143.

⁹¹ Lobo i in 1973 s. 5992.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

3.3.2. Pochodzenie domen plazmowych i wywoływane przez nie skutki

Jakie jest źródło lub źródła stanu plazmowego w rozmaitych biostrukturach związanych bezpośrednio lub pośrednio z katalizą enzymatyczną? Wydaje się, że w kwestii pochodzenia domen plazmowych należy rozpatrywać:

- a) źródła różnego typu cząstek w poszczególnych domenach,
- b) czynniki decydujące o specyficznym charakterze danej plazmy,
- c) czynniki powodujące utrzymywanie się lub niewygasanie stanu plazmowego w określonym przedziale czasu.

W wypadku plazmy jonowo-dipolowej źródło cząstek tej plazmy jest oczywiste, po prostu pochodzą one z zewnątrz układu ożywionego. Jednakże w wypadku plazmy elektronowo-dziurowej biostruktur stałych cząstki tej plazmy nie pochodzą z zewnątrz, lecz są tworzone albo w momencie syntezy tych struktur albo w jakiś czas później. Półprzewodnictwo samoistne białek jest bardzo mało prawdopodobne. Powstanie plazmy w strukturach białkowych spowodowane może być przede wszystkim dzięki półprzewodnictwu domieszkowemu i ustawicznym generowaniem swobodnych nośników ładunku przez pole elektryczne o dużym natężeniu i promieniowanie elektromagnetyczne, które towarzyszą metastabilnemu stanowi wzbudzonej materii ożywionej. Ten rodzaj plazmy, tj. elektronowo-dziurowej, wymaga ciągłego dopływu energii dla podtrzymania w istnieniu. W przeciwnym wypadku zbyt mało elektronów pozostałoby w pasmach przewodnictwa, ażeby utworzyć plazmy elektronowo-dziurowe w kolejnych biosyntetyzowanych makromolekułach. Przepływ energii przez domeny mikroplazmowe jest również konieczny z uwagi na to, że plazma fizyczna jako odrębny stan materii podlega procesom generacji i degradacji. Przepływ ten powinien być tym większy im większa nierównowaga termodynamiczna cząstek danej plazmy względem sieci zębów atomowych jest konieczna do procesów anabolicznych i katabolicznych. Energia do podtrzymania stanu plazmowego, jako złożonego układu nieciągłego pod względem gęstości, składu i innych parametrów, może pochodzić również z egzotermicznych reakcji biochemicznych.

Źródła energii generujące poszczególne rodzaje cząstek plazmy wpływają w pewnym stopniu na proporcje ilościowe między tymi rodzajami cząstek. Proporcje te są jednym z czynników decydujących o specyficznym charakterze danej domeny plazmy. Oczywiście, omawiane wyżej parametry plazmowe również są tymi czynnikami.

Natomiast jeżeli chodzi o warunki powodujące utrzymywanie się lub niewygasanie stanu plazmowego w określonym przedziale czasu, to wiążą się one z tym, czy w danej domenie będzie plazma impulsowa czy stacjonarna. Należy oczekiwać, że w wypadku akcji enzymatycznej istnieć mogą oba rodzaje plazm, w wypadku zaś zaniku tej akcji - wyłącznie plazma stacjonarna albo w ogóle zanik plazmy. Przykładem plazmy impulsowej prawdopodobnie jest strumień jonów w pewnych kanałach jonowych, kanałach - klastrach. Kanały - klasterki działają jak oligomeryczne enzymy allosteryczne z dużą liczbą centrów aktywnych i z jednym lub kilkoma rejonami regulatorowymi, z tym, że zużywają one energię potencjału elektrochemicznego dla urzeczywistnienia procesu nie chemicznego, ale fizycznego, mianowicie przemieszczania jonów przez błonę. Przy czym energia aktywacji transbłonowej dyfuzji jonów obniża się z ok. 251

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

kJ/mol do kilkunastu kJ/mol, a szybkość transportu jonów powiększa się ok. 10^{39} razy! Kanały te posiadają nadzwyczajnie wysoką zdolność przepuszczania jonów (do 10^9 jonów na sekundę),⁹² przewyższającą maksymalną możliwą liczbę elementarnych aktów działania enzymu w jednostce czasu (liczbę obrotów enzymu). W wypadku jednego z najszybszych enzymów, powiedzmy katalazy, liczba obrotów sięga około 10^5 s^{-1} . Przykładami zaś plazmy stacjonarnej jest z pewnością plazma dipolowa i w określonych okolicznościach - zapewne plazma elektronowo-dziurowa biomakromolekuł.

W kontekście kwestii pochodzenia mikroplazm warto wspomnieć o koncepcji W. Sedlaka "kwantowego szwu życia", innymi słowy "sprzężenia chemiczno-elektronicznego". "Szew" ten jest w niej porównywany do generatora cząstek plazmy fizycznej, a właściwie bioplazmy jako nowego stanu materii analogicznego do plazmy fizycznej: "...szew można by uważać za kwantowy generator plazmy".⁹³ Sugestia ta we wspomnianej koncepcji nie była szerzej rozwinięta.

Jeżeli wewnątrz komórki żywej, w układach enzymatycznych istnieją domeny plazmowe, to oczywiście powinny wywoływać jakieś skutki. Przede wszystkim z natury plazmy fizycznej (w odróżnieniu od trzech "normalnych" stanów skupienia materii) wynika kolektywna reakcja zbioru jej cząstek na wzbudzenia elektryczne i magnetyczne. Pociąga to za sobą możliwość powstawania i ukierunkowanego oddziaływania tzw. oscylacji plazmowych oraz innych rodzajów fal, jak również możliwość pośredniczenia plazmy w transformacji różnych rodzajów energii. Na przykład skutkiem, mogącym mieć znaczenie biologiczne, może być zjawisko tzw. ucieczki elektronów z plazmy (tj. proces oddzielania się ładunków w polu elektrycznym).⁹⁴ Analogicznie można powiedzieć o naturalnej "ucieczce" promieniowania z plazmy. Skutkiem tych "ucieczek" jest zapewne inicjowanie reakcji chemicznych.

Wreszcie najważniejszą bodajże konsekwencją obecności plazmy fizycznej w układach biologicznych może być trwałość egzystencji plazmy, przypuszczalnie większa niż w wypadku plazmy ciała stałego nieorganicznego. Analogicznie bowiem, zasadnicza różnica polega na tym, że - z punktu widzenia trwałości istnienia - plazma ciała stałego jest absolutnie trwała, gdy tymczasem plazma gazowa ma względnie krótki czas życia i szybko rozpada się.⁹⁵ Konsekwentnie idąc po tej linii rozumowania można ekstrapolować tę właściwość na bioplazmę jako nowy stan materii, że mianowicie jej trwałość jest jeszcze większa niż trwałość zwyczajnej plazmy ciała stałego. Gdyby tak było, to nie pozostałoby to bez istotnego wpływu na funkcje mikroplazm w katalizie enzymatycznej.

3.3.3. Funkcje domen plazmowych - możliwość powiązania parametrów plazmowych z parametrami termodynamicznymi i kinetycznymi

⁹² Gieletiuik & Kazaczeko 1990 s. 201.

⁹³ Sedlak 1984 s. 91.

⁹⁴ Clauser 1964 s. 24.

⁹⁵ Bielecki i in. 1984 s. 10.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnwuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

opisującymi reakcje enzymatyczne

Jednym z podstawowych zadań katalizatora jest manipulowanie lub zarządzanie energią swobodną.⁹⁶ Właśnie dlatego enzymy nazywane bywają molekularnymi maszynami energetycznymi,⁹⁷ które mogą energię magazynować, transportować i przekształcać.

Plazma fizyczna jest stanem materii szczególnie predestynowanym do pośredniczenia w przekształceniach różnych form energii. Podejrzewać więc należy, że funkcje mikroplazm właśnie na tym polegają. Nie ma w tym stwierdzeniu jednak nic specjalnie odkrywczego. Wgląd w tzw. plazmowy mechanizm katalizy enzymatycznej dać może dopiero wskazanie warunków ilościowych wyżej wspomnianego magazynowania, transportu i przekształcania energii, w aspektach znamiennych dla katalizy, tj. np. selektywności, wybiórczości, liczby obrotów enzymu itd. Do tego dodać należy kwestię przemian z ogromną szybkością jednych form materii korpuskularnej w jej inne formy.

Jak wiadomo, w technologii chemicznej z użyciem wyładowań elektrycznych, nierównowagowe układy plazmochemiczne pozwalają na realizację przemian chemicznych selektywnie i przy wysokiej efektywności energetycznej.⁹⁸

W kwazirównowagowych układach plazmochemicznych temperatura T jest jedyną energetyczną charakterystyką układu, tj. $T \approx T_0 \approx T_e \approx T_i \approx T_r = T_v$, gdzie: T_0 - translacyjna temperatura gazu obojętnego; T_e - temperatura elektronów; T_i - temperatura jonów; T_r - temperatura rotacyjna molekuł; T_v - oscylacyjna temperatura gazu molekularnego. W układach nierównowagowych natomiast mogą realizować się rozmaite sytuacje nieizotermiczne, gdzie np. $T_e \gg T_v \gg T_0 \approx T_i \approx T_r$. Zmianianie parametrów plazmowych pozwala na sterowanie procesem chemicznym, kierując go na odpowiedni tor i w rezultacie na optymalizowanie jego energetycznej efektywności. W nierównowagowych układach plazmochemicznych urzeczywistniają się wielorakie przekształcenia: przemiany energii, przemiany atomowo-molekularne, przemiany cząstek naładowanych. W układach tych mechanizmem procesu plazmochemicznego nazywane są: kolejność przekształceń, którym podlegają substancje wyjściowe i energia elektryczna potrzebna do ich przemiany w produkty i energię cieplną.

Wyróżnia się trzy podstawowe etapy tego procesu:

- a) przekaz energii pola elektrycznego elektronom plazmy,
- b) przekaz energii elektronów cząstkom neutralnym,
- c) reakcje chemiczne i relaksacja wzbudzonych cząstek.⁹⁹

Intensywnie badane procesy chemiczne w plazmie fizycznej¹⁰⁰ obejmują również procesy polimeryzacji związków organicznych, otrzymywanych zwłaszcza w postaci ultracienkich warstewek bez defektów, o określonych

⁹⁶ Zob. np. Lumry & Gregory 1986 s. 1.

⁹⁷ Welch & Kell 1986 s. 451.

⁹⁸ Zob. np. Rusanow & Fridman 1984 s. 3.

⁹⁹ Rusanow & Fridman 1984 s. 22-23.

¹⁰⁰ W plazmie fizycznej powstawać mogą systemy molekularne o wysokim poziomie energii swobodnej (Pollo 1990 s. 115).

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

wartościach elektroprzewodnictwa i przenikalności dielektrycznej.¹⁰¹ Nie tylko polimeryzacja, ale również, w kontekście tak zwanej katalizy plazmowej, badane są liczne inne reakcje związków organicznych w nierównowagowej plazmie gazowej, np. kondensacji, eliminacji, izomeryzacji, generacji reaktywnych cząstek, a także złożone reakcje wielostopniowe i modyfikacje powierzchni.¹⁰² Fakty te, tj. reakcje w fazie gazowej w temperaturach rzędu 2000-3000 K, mogą mieć znaczenie dla rozpatrywanego tu problemu plazmowego mechanizmu katalizy enzymatycznej, ponieważ uważa się, że dotychczasowe badania doświadczalne mechanizmów działania enzymów (oparte na analogii z reakcjami w roztworze) powinny być przewartościowane i zreinterpretowane. Trzeba bowiem podkreślić to, że odpowiedni substrat jakiegoś enzymu jest ściśle dopasowany do miejsca aktywnego tego enzymu i dlatego późniejsza reakcja przebiega przy nieobecności rozpuszczalnika, tj. jak gdyby w fazie gazowej. Interpretacja reakcji enzymatycznych wymaga więc informacji dotyczących chemii fazy gazowej, których niestety brakuje.¹⁰³ Być może przydatne mogą się okazać badania nad katalizą heterogeniczną w nisko-ciśnieniowych plazmach.¹⁰⁴ Interesująca w tym kontekście jest informacja, że enzym symuluje efekty wyższych koncentracji reaktantów i efekty wyższej temperatury, aczkolwiek w rzeczywistości nie ma wyższej temperatury lub stężenia reaktantów, ponieważ reaktanty nie mają wyższej energii kinetycznej lub liczby zderzeń.¹⁰⁵ Nieobecność rozpuszczalnika w centrum aktywnym, tj. wody, nie wyklucza oczywiście jego udziału w innych fazach procesu.

Rozpatrując problem katalizy od strony chemii plazmy stwierdzić należy, że bardziej adekwatna w tym względzie byłaby 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. adsorpcją, chemisorpcją, katalizą itd. Niestety tego typu chemia plazmy ciała stałego nie istnieje jeszcze, chociaż bada się na przykład wpływ plazmonów powierzchniowych metalu lub kryształu molekularnego na procesy rozpadu wzbudzonych cząsteczek (także cząsteczek organicznych) osadzonych na powierzchni tych ciał stałych.¹⁰⁶

Pożądana sytuacja poznawcza byłaby "idealna", gdyby istniał już plazmowy model katalizy na metalach i półprzewodnikach nieorganicznych. Mimo braku takiego modelu, podjęta tu jednak zostanie próba wyjścia od elektronowej teorii katalizy na półprzewodnikach zapoczątkowanej przez F. F. Wolkensztejn.¹⁰⁷

¹⁰¹ Zob. np. Jasuda 1988 s. 13.

¹⁰² Zob. np. Suhr 1983 s. 1.

¹⁰³ Dewar 1986 s. 8.

¹⁰⁴ np. Gicquel i in. 1986 s. 2013.

¹⁰⁵ Higazi 1985 s. 609.

¹⁰⁶ np. Morawitz 1978 s. 261, Morawitz & Philpott 1974 s. 4863, Philpott 1978 s. 329.

¹⁰⁷ Zob. np. Baru & Wolkensztejn 1978, Kisielew & Kryłow 1979, Madey i in. 1976 s. 59/1-124, Wolkensztejn 1962, Wolkensztejn 1969, Wolkensztejn 1973, Wolkensztejn 1987.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

Podstawowe tezy tej teorii są następujące.

1) Charakter wiązania zaadsorbowanej cząstki z siecią adsorbenta jest uwarunkowany zdolnością tej cząstki do związywania swobodnego elektronu (lub swobodnej dziury) sieci. Formy chemisorpcji różnią się charakterem tego wiązania.

2) Cząstki, w zależności od sposobu chemisorpcji, mają różne zdolności reakcyjne, gdyż jedna z możliwych form chemisorpcji odznacza się wysyceniem wartościowości, zaś pozostałe formy mają charakter rodnikowy lub jonowo-rodnikowy.

3) Lokalizacja lub uwolnienie swobodnego elektronu (lub dziury) jest powodowana przez zmianę charakteru wiązania zaadsorbowanej cząstki z powierzchni, tzn. różne formy chemisorpcji mogą przechodzić jedna w drugą.

4) Położenie poziomu Fermiego elektronów na powierzchni (które zależy od położenia w głębi) kryształu półprzewodnika określa:

a) zdolności reakcyjne cząstek chemisorbowanych, tj. stosunek stężeń różnych form chemisorpcji na powierzchni przy ustalonej równowadze elektronowej,

b) zdolność adsorpcyjną powierzchni względem danego rodzaju cząstek,

c) aktywność katalityczną tego półprzewodnika względem danej reakcji.

5) Chemisorpcja wpływa na zmianę przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika.

6) Pomiędzy przewodnictwem elektrycznym a aktywnością katalityczną półprzewodnika istnieje określona korelacja.

7) Aktywność katalityczna (jak również zdolność adsorpcyjna) zmienia się pod wpływem:

a) wprowadzenia domieszek do półprzewodnika (ponadto od niejednorodnego rozkładu domieszek), które przesuwają poziom Fermiego, co pociąga za sobą przyspieszenie lub zahamowanie reakcji,

b) oświetlania półprzewodnika promieniowaniem zdolnym do wywołania zjawiska fotoelektrycznego, tj. zmian stężenia gazu elektronowego (lub dziurowego) na powierzchni, a co za tym idzie względnych zmian stężeń różnych form chemisorpcji i zmian zdolności reakcyjnych chemisorbowanych cząstek,

c) zewnętrznego pola elektrycznego, co pociąga za sobą zmianę stężenia swobodnych elektronów i dziur,

d) stopnia rozdrobnienia (przy dostatecznie dużym rozdrobnieniu półprzewodnika), gdyż w wypadku dostatecznie małych kryształów położenie poziomu Fermiego zależy od rozmiarów kryształu,

e) strukturalnych defektów powierzchni.

8) Półprzewodnik, zawierający w sobie zapas elektronów i dziur biorących udział w reakcji i odgrywających rolę wolnych wartościowości, jest polirodnikiem i funkcja jego - jako katalizatora - polega na dostarczaniu swobodnych wartościowości do udziału w reakcji. Analogiczny do tego jest wpływ swobodnych rodników wprowadzonych do fazy gazowej na przebieg reakcji homogenicznej.

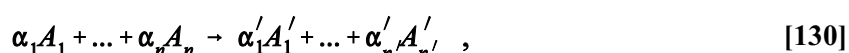
Tak więc katalizator (półprzewodnik) uczestniczy w etapach pośrednich reakcji na prawach jednego z uczestników reakcji, a mechanizm katalitycznego działania półprzewodnika jest "ukryty" wewnątrz samego półprzewodnika.

Podstawowymi pojęciami, z którymi mamy do czynienia w katalizie, są pojęcie aktywności i pojęcie selektywności katalizatora. Aktywność jest

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

charakteryzowana przez względne powiększenie szybkości reakcji, a selektywność to zdolność katalizatora do zmieniania kierunku reakcji. Zarówno katalityczna aktywność jak i selektywność mogą być w sposób istotny zmieniane w wyniku określonych oddziaływań z zewnątrz na półprzewodnik, np. podwyższenie temperatury powoduje wzrost aktywności katalizatora. Prócz wyżej wspomnianych wymienia się jeszcze pojęcie energii aktywacji reakcji (E). Otóż według prawa Arrheniusa: $K(T) = K_0 \exp(-E/kT)$, gdzie: $K(T)$ - stała szybkości reakcji, k - stała Boltzmanna, T - temperatura bezwzględna.

Zapiszmy ogólne równanie reakcji następująco:



gdzie: A_1, \dots, A_n - są symbolami chemicznymi substancji wchodzących w reakcję, A'_1, \dots, A'_n - symbole produktów reakcji; α_i (gdzie $i = 1, 2, \dots, n$) i α'_k (gdzie $k = 1, 2, \dots, n'$) - to tak zwane współczynniki stechiometryczne. Oznaczając dalej przez N_i i N'_k stężenia molekuł A_i i A'_k w fazie gazowej i wprowadzając parametr czasu (t) otrzymamy, że dla wszystkich wartości "i" i "k" [131]:

$$\frac{N_i(0) - N_i(t)}{\alpha_i} = \frac{N'_k(t) - N'_k(0)}{\alpha'_k}, \quad [131]$$

gdzie: $\{N_i(0) - N_i(t)\}$ równa się liczbie molekuł substancji wyjściowej, które przereagowały w czasie t, $\{N'_k(t) - N'_k(0)\}$ = liczbie molekuł produktu powstałych w czasie t. Stąd otrzymuje się wielkość zwaną szybkością reakcji (g) [132]:

$$g = -\frac{1}{\alpha_i} \frac{dN_i(t)}{dt} = \frac{1}{\alpha'_k} \frac{dN'_k(t)}{dt}, \quad [132]$$

która jest funkcją temperatury i koncentracji molekuł biorących udział w reakcji. Zazwyczaj

$$g = K(T) N_1^{\beta_1} N_2^{\beta_2} \dots N_n^{\beta_n}, \quad [133]$$

gdzie β_i ($i = 1, 2, \dots, n$) - to współczynniki kinetyczne, stanowiące tzw. "rząd reakcji" ze względu na komponent A_i (w większości wypadków β_i równają się odpowiednim współczynnikom stechiometrycznym: $\beta_i = \alpha_i$).

Z punktu widzenia elektronowej teorii katalizy, mechanizm heterogennego procesu katalitycznego nie może być zrozumiany do końca bez rozszyfrowania mechanizmu etapów pośrednich tego procesu, tj. etapów adsorpcji i desorpcji. Przy chemisorpcji biorą udział swobodne elektrony i dziury adsorbenta, a chemisorbowana cząstka, w ciągu swojego życia w stanie chemisorbowanym, spędza dość długi czas w stanie rodnikowym lub jonowo-rodnikowym. Stąd mówi

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (m.jwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

się o rodnikowym mechanizmie reakcji heterogenicznej.

W niniejszej rozprawie idzie się krok dalej, stwierdza się mianowicie, że ma miejsce plazmowy mechanizm reakcji katalitycznej, a w szczególności enzymatycznej.

Szybkość reakcji (a tym samym aktywność katalityczna półprzewodnika odnośnie danej reakcji) określana jest, przy pozostałych warunkach stałych (położeniem poziomu Fermiego na powierzchni półprzewodnika) [równanie 134]:

$$g = g(E_F) . \quad [134]$$

Stąd wyróżnia się dwie przeciwstawne klasy reakcji:

a) reakcje przebiegające tym szybciej, im wyżej położony jest poziom Fermiego [nierówność 135]; reakcje te są przyspieszane elektronami i nazywane są reakcjami akceptorowymi lub reakcjami klasy n :

$$\frac{dg}{dE_F} > 0 , \quad [135]$$

b) reakcje przebiegające tym szybciej, im niżej jest położony poziom Fermiego [nierówność 136] - są to reakcje przyspieszane dziurami (reakcje donorowe lub reakcje klasy p):

$$\frac{dg}{dE_F} < 0 . \quad [136]$$

Położenie poziomu Fermiego może być przesuwane przez wprowadzane domieszki, np. domieszka donorowa przesuwa go do góry, akceptorowa natomiast - w dół. Wpływ jednej i tej samej domieszki na aktywność katalityczną będzie wprost przeciwny w wypadku reakcji akceptorowej i w wypadku reakcji donorowej.

Pomiędzy aktywnością katalityczną półprzewodnika a jego charakterystykami elektronowymi istnieje ścisła korelacja, w szczególności z przewodnictwem elektronowym (κ) i pracą wyjścia elektronu z półprzewodnika (ϕ_T). Otóż

$$\frac{dg}{d\phi_T} = \frac{dg}{d\epsilon_s} \quad [137]$$

(pochodna ta jest większa od zera w wypadku reakcji donorowej lub jest mniejsza od zera w wypadku reakcji akceptorowej), gdzie ϵ_s - odległość między dnem pasma przewodnictwa a poziomem Fermiego na powierzchni półprzewodnika (ϵ_v - we wnętrzu półprzewodnika). Zaś w wypadku korelacji między aktywnością katalityczną ($g=g(\epsilon_s)$) a elektroprzewodnością ($\kappa=\kappa(\epsilon_s, \epsilon_v)$) mamy następujące zależności:

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

	półprzewodnik typu <i>n</i>	półprzewodnik typu <i>p</i>
<i>n</i> -reakcja	$dg/d\kappa > 0$	$dg/d\kappa < 0$
<i>p</i> -reakcja	$dg/d\kappa < 0$	$dg/d\kappa > 0$

Paralelizm między aktywnością katalizatora i jego elektroprzewodnością wynika z tego, że ta druga jest określana przez koncentrację swobodnych elektronów i dziur w półprzewodniku, które biorą udział w reakcji na prawach komponentów reakcji i decydują przez to o jej szybkości. Tak więc czynniki zmieniające pracę wyjścia elektronu lub elektroprzewodność półprzewodnika zmieniają aktywność katalityczną. Te dwa parametry zmieniają się zresztą i w trakcie samej reakcji. Katalizator może ulegać utlenieniu lub redukcji, np. podczas rozpadu alkoholu metylowego ($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$), katalizowanego tlenkiem cynku, przewodność ZnO wzrasta z biegiem reakcji; katalizator ten redukując się uzyskuje zwyrodniałą gaz elektronowy i przewodność metaliczną.¹⁰⁸

Istnieje również korelacja pomiędzy aktywnością katalityczną a szerokością pasma wzbronionego ($u = E_c - E_v$; gdzie E_c - poziom dolnej krawędzi pasma przewodnictwa, E_v - poziom górnej krawędzi pasma walencyjnego) w widmie energetycznym półprzewodnika. Wyraża się ona następującą zależnością:

$$g = C \exp\left(-\frac{u}{kT}\right), \quad [138]$$

gdzie *C* - współczynnik zależący od szeregu parametrów charakteryzujących dany katalizator.

Na aktywność wpływać mogą również czynniki zewnętrzne, np. pole elektryczne, światło. Pod wpływem oświetlenia zmieniają się zarówno adsorpcyjne właściwości półprzewodnika, jak i katalityczne (efekt fotokatalityczny). Oświetlanie może powodować przyspieszanie reakcji (dodatni efekt fotokatalityczny) jak również hamować reakcję (ujemny efekt fotokatalityczny), wreszcie nie wpływać na katalityczną aktywność katalizatora. Pod wpływem oświetlenia szybkości rozmaitych paralelnie przebiegających reakcji zmieniają się w różnym stopniu. Tak więc, pod działaniem światła zmienia się nie tylko aktywność katalizatora wobec każdej danej reakcji, ale i jego selektywność wobec paralelnie przebiegających reakcji. Fotokatalityczną aktywność przejawiają te częstotliwości promieniowania, które są aktywne fotoelektrycznie, tzn. wzbudzają fotoprzewodnictwo w półprzewodniku.¹⁰⁹

Analogicznie ma się rzecz z wpływem zewnętrznego pola elektrycznego (efekt elektrokatalityczny).

Również istotny wpływ na własności katalityczne półprzewodnika na metalu ma grubość warstewki tego pierwszego. Okazuje się, że w wielu wypadkach optymalna grubość (tj. taka, przy której szybkość reakcji jest maksymalna)

¹⁰⁸ Zob. np. Wolkensztejn 1987 s. 229.

¹⁰⁹ W ostatnich latach wykonano szereg interesujących prac dotyczących fotokatalizatorów półprzewodnikowych o rozmiarach nanometrowych (np. Rao & Natarajan 1994 s. 742, Shiragami i in. 1993 s. 12882, Kamat 1991 s. 375).

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

zawiera się w granicach $10^{-8} \text{ m} < L < 10^{-6} \div 10^{-7} \text{ m}$.¹¹⁰

Przedstawione powyżej prawidłowości, dotyczące katalizy na półprzewodnikach, ustalone były przede wszystkim w oparciu o badania półprzewodników nieorganicznych. Należy jednak sądzić, że z racji ogólności dotyczą także katalizy na półprzewodnikach organicznych. Niestety własności katalityczne półprzewodników organicznych były przedmiotem stosunkowo niewielu prac.¹¹¹

W wypadku katalizy na półprzewodnikach organicznych znajdowane są już podobne do wspomnianych powyżej korelacje pomiędzy przewodnością elektryczną a aktywnością katalityczną.¹¹² Ogólnie mówiąc półprzewodniki typu *n* działają jak czynniki redukujące, a typu *p* jak utleniające, natomiast aktywność katalityczna podnosi się, gdy energia aktywacji zmniejsza się, a przewodność wzrasta. Parametry przewodnictwa elektrycznego zależą głównie od struktury chemicznej molekuł, tj. liczby elektronów π i stopnia delokalizacji, jak również od barier międzymolekularnych i defektów. Na katalityczne własności mają również wpływ specyficzne właściwości chemiczne czy strukturalne katalizatora, chociażby charakter jonu metalu, np. metaloftalocyjanin.¹¹³

Analogiczne aspekty dotyczą również tzw. metali organicznych. Badania wzbudzeń plazmowych w tych substancjach nie są na razie wiązane z teorią katalizy.

Warto w tym miejscu podkreślić niektóre, jakby specyficzne zależności. Otóż wśród półprzewodników organicznych (będących polimerami wielkocząsteczkowymi, np. poli-aminochinony, poli-miedzio-ftalocyjaniny) właściwości katalityczne wykazują zwłaszcza te substancje, które charakteryzują się stosunkowo dużym przewodnictwem właściwym w temperaturze pokojowej. Istnieje związek pomiędzy aktywnością katalityczną a liczbą niesparowanych elektronów w wielkocząsteczkowych półprzewodnikach organicznych. W wypadku, gdy jest to polimer półprzewodnikowy o strukturze chelatowej, to aktywność jego zależy od jonu metalu tworzącego wiązanie koordynacyjne i grup bocznych bezpośrednio z nim związanych, natomiast rodniki i grupy boczne nie związane z metalem nie wpływają w sposób istotny na tą aktywność. Aktywność katalityczna polimeru jest większa niż aktywność katalityczna monomeru. Warto odnotować, że poli-Fe-ftalocyjanina jest, przynajmniej w pewnych warunkach, lepszym katalizatorem aniżeli platyna. Energie aktywacji przewodnictwa poli-metal-ftalocyjanin wynoszą na przykład dla poli-Cu-ftalocyjaniny 0,21 eV, dla poli-Ni-ftalocyjaniny 0,42 eV, zaś dla monomerów - Ni-ftalocyjaniny 1,60 eV, Cu-ftalocyjaniny 1,77 eV.¹¹⁴ Wartość tej energii zależy od postaci lub sposobu preparowania danej substancji, np. w wypadku ftalocyjaniny (H_2Fc) - dla: drobnokrystalicznego proszku sprasowanego 2,4 eV, monokryształu 1,7 eV,

¹¹⁰ Wolkensztejn 1987 s. 238.

¹¹¹ i co za tym idzie nielicznych prac przeglądowych, Kryszewski 1968 s. 199-209, Kryszewski 1980 s. 297-316 i 578-582, Meier 1974 s. 451-454, Gutmann i in. 1983 s. 25-26 i 464.

¹¹² zob. np. Meier 1974 s. 451.

¹¹³ tj. katalizatorów organicznych podobnych strukturalnie do porfiryn, a tym samym centrów aktywnych w enzymach hemowych.

¹¹⁴ Zob. np. Gutmann i in. 1983 s. 464.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

warstewki naniesionej w obecności powietrza 1,5 eV, warstwy naniesionej na podłożu kwarcowym 0,9 eV; przyjmuje się, za najbardziej wiarygodne wartości energii aktywacji $E = 1,7 \div 1,9$ eV i oporności $\rho = 10^{14} \div 10^{17}$ Ωm przy dodatnim znaku nośników ładunku, ruchliwość elektronów $\mu = (4,3 \div 7) \times 10^{-5}$ m^2/Vs , a ruchliwość dziur $(2,4 \div 5,6) \times 10^{-5}$ m^2/Vs .¹¹⁵ Tlen ma silny wpływ na elektroprzewodnictwo, np. w wypadku miedziortalocyaniny przewodnictwo dziurowe jest wynikiem adsorpcji tlenu tworzącego poziomy typu akceptorowego, na które przechodzą elektrony; Cu-ftalocyanina przy niskich temperaturach i ciśnieniach jest półprzewodnikiem typu *n*, natomiast podwyższenie temperatury lub ciśnienia tlenu prowadzi do zmniejszenia koncentracji swobodnych elektronów aż do przejścia w półprzewodnik typu *p*. Położenie poziomu Fermiego ftalocyanin także zależy od typu atmosfery - tlen przesuwają poziom Fermiego bliżej pasma walencyjnego, zaś wodór wykazuje przeciwne działanie.¹¹⁶

Katalizie na takich półprzewodnikach organicznych jak porfiryny i ftalocyaniny poświęcono stosunkowo dużo prac, obejmujących również reakcje elektrokatalityczne, fotokatalityczne, fotoelektrokatalityczne itd.¹¹⁷ Związki te są aktywnymi i selektywnymi katalizatorami licznych reakcji utleniająco-redukujących. Jednakże zasadniczą rolę w aktywacji cząsteczek substratu przypisuje się tam lokalnym oddziaływaniom chemicznym, określanym przede wszystkim strukturą chemiczną molekuly kompleksu, a nie kolektywnym parametrami elektrofizycznym warstewek metaloporfiryn o właściwościach półprzewodnikowych. Efekty kolektywnych oddziaływań wzajemnych odgrywałyby rolę co najwyżej drugorzędą. Niestety mechanizmy efektów katalitycznych rozpatruje się tam w ramach klasycznej teorii pola krystalicznego ligandów, a nie z punktu widzenia elektronowej teorii katalizy na półprzewodnikach. Może dlatego taki a nie inny aspekt widzenia wpłynął na niekorzystną interpretację wyników doświadczalnych w kategoriach zjawisk kolektywnych, a co za tym idzie i plazmowych.

Problem udziału i znaczenia zarówno "lokalnych" jak i "kolektywnych" efektów w katalizie jest również poruszany przez głównego autora elektronowej teorii katalizy na półprzewodnikach V. V. Wolkensztejn.¹¹⁸ Te pierwsze efekty dotyczą oddziaływania wzajemnego adsorbowanej cząstki z centrum adsorpcji, te drugie zaś - wzajemnego oddziaływania tejże cząstki z całą siecią - tutaj odgrywają istotną rolę wszystkie biorące udział elektrony i dziury sieci. Szkoda, że stosunkowo niedawne, dwie obszerne monografie poświęcone półprzewodnikom organicznym¹¹⁹ zupełnie pomijają aspekt katalizy. Pojawiają się już, ale jednak należące do wyjątków, prace dyskutujące możliwość wykorzystania elektroniki molekularnej w biokatalizie i biocybernetyce.¹²⁰ Zwraca się tu uwagę na modelowanie poszczególnych, receptorowych i generacyjnych funkcji błon

¹¹⁵ Tarasiewicz & Radiuszka 1982 s. 59.

¹¹⁶ Tarasiewicz & Radiuszka 1982 s. 62.

¹¹⁷ patrz monografia: Tarasiewicz & Radiuszka 1982.

¹¹⁸ Zob. np. Wolkensztejn 1987 s. 404.

¹¹⁹ Poup & Swienberg 1985 t. I i II, Kao & Huang 1984 t. I i II.

¹²⁰ Kisielew 1990 s. 273.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjmwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

komórkowych. Charakterystyczną bowiem osobliwością licznych układów biologicznych i biokatalitycznych jest ściśle zespolenie w nich procesów elektronowych i protonowych. W złożonym przecież procesie katalitycznym sprzęgają się utleniająco-redukujące stadia reakcji, przyspieszane elektronami, z etapami kwasowo-zasadowymi, w których uczestniczą protony i ugrupowania zawierające protony. Właśnie powierzchnia katalizatora-półprzewodnika jest odpowiednią sceną dla sprzęgania takich procesów. Nie wykluczone, że takie zespolenie procesów elektronowych z protonowymi ma istotny związek z tzw. sprzężeniem chemiczno-elektronicznym, którego występowanie w organizmach żywych jest postulowane we wspomnianych wyżej pracach W. Sedlaka.

Większość reakcji chemicznych potrzebuje energii do zainicjowania. Otóż, wówczas gdy mamy do czynienia z konwencjonalnym źródłem energii, dostarczanie energii odbywa się małymi porcjami i molekuly "ogrzewają" się stopniowo aż do osiągnięcia przez nie energii równoważnej tzw. energii aktywacji. Owo stopniowe wzbudzenie doprowadza jedynie do najniższego poziomu reakcyjnego. Wyższe bowiem poziomy energetyczne są dostępne dopiero wtedy, gdy większe kwanty energii są doprowadzane do jakiegoś pojedynczego procesu wzbudzenia, co ma miejsce w fotochemii lub chemii plazmy. Te wyższe stany wzbudzone albo przechodzą kaskadowo do niższych stanów energetycznych, albo mogą prowadzić do nowych reakcji i rozmaitych produktów. Zakres energii potrzebnej do generowania stanów wzbudzonych sięga w klasycznej chemii do ok. 4 eV, w fotochemii do ok. 6 eV; plazma natomiast może także generować te stany znacznie powyżej tych wartości.

Wydaje się zatem, że plazmowy opis reakcji chemicznych, a w tym i biochemicznych, jest ogólniejszy od klasycznego. Z jednej strony bowiem, w układzie żywym występować mogą cząstki plazmy o wysokiej energii, np. gorące elektrony nierównowagowe w procesach fotosyntetycznych, cząstki wysokoenergetyczne będące rezultatem ultrasłabego biologicznego promieniowania ultrafioletowego (tzw. promieniowanie autogenne)¹²¹ lub promieniowania jonizującego z otaczającego środowiska.¹²² Z drugiej strony zaś, plazmowe wzbudzenia kolektywne w półprzewodnikach mogą powstawać nawet pod wpływem bardzo małych energii, mniejszych nawet niż średnie energie ruchu cieplnego, np. energia plazmonu w tym wypadku wynosi zaledwie ok. 0,001 eV.¹²³ Ponadto występuje niskopoziomowa luminescencja biosystemów również w zakresie widzialnym.¹²⁴ W ośrodku biologicznym więc istnieją odpowiednie warunki generacji plazmonów i cząstek plazmy w szerokim zakresie energetycznym. Inne argumenty w tym względzie podano w paragrafach powyżej.

Większość organicznych reakcji plazmowych (np. polimeryzacji, kondensacji, izomeryzacji, generacji reaktywnych cząstek) opisuje się w postaci sekwencji

¹²¹ np. Quickenden & Que Hee 1981 s. 453, Yanbastiev 1984 s. 299.

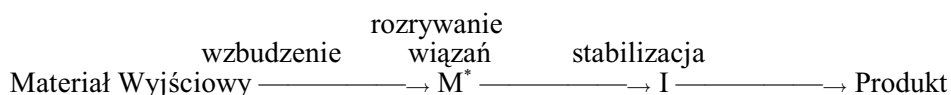
¹²² Uważa się nawet, że promieniowanie jonizujące w małych dawkach może być fizjologicznie korzystne (Luckey 1982 s. 771, Luckey 1985 s. 184, Juszcak 1993).

¹²³ Pożęła 1977 s. 75.

¹²⁴ np. Sławiński 1984 s. 27, Sławińska & Sławiński 1985 s. 495, Ruth 1979 s. 107, Gu & Popp 1992 s. 1069, van Wijk van Aken 1992 s. 1092, Rajfur 1994 s. 59, Isojima i in. 1995 s. 658, Pang 1995 s. 411, Pang 1996 s. 71.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

o trzech stopniach:¹²⁵



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 wypadku reakcji w plazmie gazowej różnice te powinny wynosić $\geq 41,9$ kJ/mol ($\geq 0,43$ eV), w stanie podstawowym.¹²⁶ 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. Problem ten jest jednak zbyt obszerny i wykracza poza zakres niniejszej rozprawy. Tutaj jednak ograniczę się do jeszcze paru sugestii.

Jak już wskazywano powyżej, rozmaite parametry plazmowe (jak ω_p , n_e , 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 jednak 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 miejscu ściśle określonym, np. w centrum aktywnym enzymu, gdzie energia ta służy do tzw. aktywacji związku.¹²⁷ Nie tylko energię termiczną należałoby tu uwzględnić. W świetle przedstawionych rozważań układy enzymatyczne wydają się być systemami złożonymi z kilku rodzajów plazm wzajemnie oddziaływujących, np. elektronowej, dziurowej, dipolowej, ekscytonowej; bądź w zależności od własności elektronicznych odpowiednich mikroobszarów, na przykład plazmy nadprzewodnikowej, półprzewodnikowej, elektrolitu; wreszcie plazmy jednowymiarowej, dwuwymiarowej itd.

Trzeba koniecznie zaakcentować istnienie pewnej publikacji, bardzo interesującej w kontekście rozpatrywanej tutaj problematyki. Otóż spośród licznych prac na temat oscylacji plazmowych w półprzewodnikach bodajże tylko

¹²⁵ Suhr 1983 s. 1.

¹²⁶ Suhr 1983 s. 1.

¹²⁷ Higazi 1985 s. 609, Kell 1982 s. 349.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mijnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

jedna¹²⁸ zawiera sugestie dotyczące katalizy. Praca ta poświęcona jest kolektywnym wzbudzeniom elektronowym dysków plazmowych, o określonym 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 10 nm 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.¹²⁹

Warto zauważyć, że z tego rodzaju możliwościami wiąże się pewne zjawisko kooperatywne, polegające na przekształcaniu energii nagromadzonej w pojedynczej warstwie wzbudzonych molekuł, ułożonej na metalu lub półprzewodniku domieszkowanym, w rezonansowy powierzchniowy mod plazmonowy, np. plazmon powierzchniowy warstewki srebra ma energię $\hbar\omega_p = 3,6$ eV, a molekuły organiczne, jak benzen, mają swój najniższy stan trypletowy w tym samym zakresie energii.¹³⁰ Być może istnieje wiele innych podobnych zjawisk, znanych z fizyki plazmy ciała stałego, które mogłyby znacząco wpływać na przemiany energetyczne i chemiczne.

W świetle powyższych danych 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. Nie wykluczone, że takowe obliczenia podjęte zostaną już w ramach biofizyki.

Wydaje się także prawdopodobne, że sprzężenie procesów mających miejsce w różnych rodzajach mikroplazm może być odpowiedzialne za kluczowe mechanizmy katalizy enzymatycznej. Konieczne jest więc poszukiwanie relacji między parametrami plazmowymi a selektywnością i wydajnością enzymów.

W przekonaniu autora, za przyśpieszenie reakcji chemicznej odpowiedzialna byłaby mikroplazma elektronowa a za inhibicję mikroplazma dipolowa, z uwagi chociażby na różne pojemności energetyczne tych domen plazmowych czy szybkość przepływu energii.

Te idee są, jak się wydaje, zgodne z nowszymi poglądami na temat reakcji enzymatycznych. Otóż trzeba zauważyć, że odpowiedni substrat jakiegoś enzymu jest dostosowany ściśle do miejsca aktywnego tego enzymu i dlatego późniejsza reakcja przebiega przy nieobecności rozpuszczalnika, tj. jak gdyby w fazie gazowej. Stąd uważa się, że dotychczasowe badania doświadczalne mechanizmów działania enzymów, oparte na analogii z reakcjami w roztworze, powinny być przewartościowane, zreinterpretowane. Interpretacja reakcji enzymatycznych

¹²⁸ Gersten 1982 s. 6285.

¹²⁹ Gersten 1982 s. 6285.

¹³⁰ Bonifacio & Morawitz 1976 s. 1559.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.

wymaga informacji dotyczących chemii fazy gazowej, których właśnie brakuje.¹³¹ Być może przydatne tu będą badania nad katalizą heterogeniczną w nisko-ciśnieniowych plazmach.¹³²

Tajemnica reakcji enzymatycznych wydawałaby się prosta. Enzymy "rozwinęły" pomysłowe sposoby przeprowadzania reakcji fazy gazowej w roztworze wodnym. Skąd by im to się wzięło? Prawdopodobnie jest to skutkiem ich glinokrzemianowego pochodzenia z wczesnego prekambriu. Teorie krzemowych form protożycia¹³³ będą w tym kontekście adekwatnym tłem rozważań. Ażeby wyjaśnić pochodzenie i ewolucję enzymów należałoby zapewne wspomnianą powyżej hipotezę dysków plazmowych zastosować również do katalizatorów glinokrzemianowych jako poprzedników dzisiejszych enzymów. Ważne w tym względzie jest istnienie takich na przykład reliktyw biochemicznych jak enzym silikaza, czy uzależnienie biosyntezy DNA od pewnych związków krzemoorganicznych.

* * *

Niniejszy rozdział rozprawy miał na celu przedstawienie bioplazmowego aspektu katalizy enzymatycznej. Znaczenie filozoficzne tego aspektu polega na tym, że dotyczy on bioplazmy, która nazwana była nowym stanem materii, zmiennym tylko dla organizmów żywych. Wydaje się, że przeprowadzone powyżej obliczenia i zaproponowane sugestie odnośnie plazmowego mechanizmu katalizy przynajmniej dostatecznie potwierdzają bioelektromagnetyczny model¹³⁴ katalizy enzymatycznej. Miejmy nadzieję, że mogą też zakreślić interesujące horyzonty poznawcze, zarówno w zakresie przyrodniczych nauk o życiu jak i filozofii przyrody. Do tej ostatniej powraca się w następnym, 4-tym rozdziale.

¹³¹ Dewar 1986 s. 8.

¹³² Gicquel i in. 1986 s. 2013.

¹³³ zob. np. Cairns-Smith 1982, Sedlak 1985c.

¹³⁴ Model ten stanowi, w przekonaniu autora, istotne poszerzenie koncepcji elektromagnetycznej natury życia w odniesieniu do tej tak ważnej klasy procesów życiowych. Rzecz jasna nie jest to jakaś "rasowa enzymologia" w ujęciu klasycznej biofizyki.

UWAGA: Tekst został zrekonstruowany przy pomocy środków automatycznych; możliwe są więc pewne błędy, których sygnalizacja jest mile widziana (mjwnuk@kul.lublin.pl). W tekście nie występuje oryginalna numeracja stron.