

*Физика*

УДК 577.352

Վ. Բ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Կ. Տ. ԱՐԱՄՅԱՆ, Ա. Վ. ԱՐԱԿԵԼՅԱՆ, Ջ. Վ. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

### БИСТАБИЛЬНЫЙ РЕЖИМ АДСОРБЦИИ ЧАСТИЦ НА МЕМБРАНАХ

Теоретически исследуется адсорбция частиц на мембранах с учетом изменения структуры адсорбционного центра. Показано, что их совместное изучение приводит к необходимости рассмотрения адсорбции в рамках нелинейной теории динамических систем. Это позволяет получить множественность стационарных состояний адсорбционного центра, что приводит к бистабильному режиму адсорбции.

**Введение.** Адсорбция частиц на мембранах занимает важное место в мембранных явлениях. В большинстве случаев этот процесс рассматривают в приближении, когда адсорбируемая частица не влияет на структуру адсорбционного центра [1, 2]. Между тем, как будет показано в этой работе, количественное описание адсорбции в условиях, когда изменяется структура адсорбционного центра, может привести к неожиданным результатам. Изменение структуры адсорбционного центра может иметь место в том случае, когда, с одной стороны, он окружен легкоподвижными атомарными группами, а, с другой стороны, взаимодействие адсорбируемой частицы с центром является достаточно сильным. Эти условия могут реализоваться в случае адсорбции заряженных или полярных частиц на адсорбционных центрах мембраны, которые имеют заряд или окружены полярными группами. Примем, что при обратимой адсорбции (именно такая рассматривается в этой работе) потенциальная яма адсорбционного центра углубляется и после десорбции энергетический профиль релаксирует к своему первоначальному виду. Если время релаксации больше, чем среднее время между двумя последующими моментами поступления частицы в адсорбционный центр, то изменения в его структуре будут способствовать более эффективному связыванию частицы с центром. Как будет показано в этой работе, именно это обстоятельство и приводит к бистабильному режиму связывания частиц с мембранами.

**Теоретическая часть.** Количественные расчеты проведем в рамках барьерной модели адсорбции частиц на мембранах, где этот процесс рассматривается как переход адсорбируемой частицы в свободную потенциальную яму адсорбционного центра из потенциальной ямы, расположенной вблизи него. Считаем, что при этом частица деформирует потенциальный профиль адсорбционного центра таким образом, что потенциальная яма

несколько углубляется. Заметим, что идея возможности деформации потенциального профиля высказана давно [3] и она привлекалась как для анализа кулоновских эффектов при ионном транспорте через каналы, так и для исследования эффектов самоорганизации [4–6]. Адсорбцию и десорбцию частиц на мембране представим как квазихимическую реакцию связывания и распада частицы  $I$  с адсорбционным центром  $M$  [7]:



где  $(IM)$  – комплекс частицы с адсорбционным центром;  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скоростей образования и распада комплекса  $(IM)$  соответственно. Принимая, что величина углубления потенциальной ямы пропорциональна обобщенной конформационной переменной  $u(t)$ , можно записать следующее выражение для энергии потенциальной ямы, занятой адсорбируемой частицей  $E_1^1$  (здесь и далее энергия будет выражаться в единицах  $k_B T$ , где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура):

$$E_1^1 = E_1 - \alpha u(t), \quad (2)$$

где  $E_1$  – энергия свободной потенциальной ямы,  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, не зависящий от  $u(t)$ . Для удобства дальнейших вычислений обозначим  $\alpha u(t) = x$ , тогда (2) перепишем в виде

$$E_1^1 = E_1 - x. \quad (2a)$$

Можно показать, что углубление потенциальной ямы приводит к экспоненциальной зависимости константы равновесия  $K = k_1 / k_{-1}$  от  $x$ :

$$K(x) = K_0 \exp(x), \quad (3)$$

где  $K_0$  – константа равновесия реакции (1) в условиях, когда отсутствует деформация адсорбционного центра. Как видно из (3), небольшие изменения в структуре адсорбционного центра могут привести к сильным изменениям в значении константы равновесия. Как будет показано далее, более важно, что поведение  $x$  является бифуркационным. Если принять, что число частиц в единице объема у поверхности мембраны равно  $c$ , то изменение вероятности заполнения отдельного адсорбционного центра  $\theta$  во времени задается уравнением [8]

$$\frac{d\theta}{dt} = k_1 c (1 - \theta) - k_{-1} \theta. \quad (4)$$

Для согласованного описания процесса адсорбции с учетом деформации потенциальной ямы адсорбционного центра к уравнению (4) следует добавить релаксационное уравнение, описывающее изменение конформационной переменной. Согласно [4], запишем релаксационное уравнение в виде

$$\tau \frac{dx}{dt} + x = x_\infty \theta(t), \quad (5)$$

где  $\tau$  – время релаксации конформационных изменений,  $x_\infty = \alpha u_\infty$ ,  $u_\infty$  – предельное значение конформационной переменной, которое реализуется при

бесконечно долгом пребывании частицы в адсорбционной яме. Система нелинейных дифференциальных уравнений (4)–(5) описывает согласованный процесс адсорбции и конформационного изменения атомных групп в каждом адсорбционном центре. Можно провести редукцию числа уравнений в системе (4)–(5). Так как мы считаем, что переменная  $\theta$  реагирует на мгновенное значение переменной  $x$ , т.е. является «быстрой» переменной, то в силу адиабатического принципа исключения «быстрых» переменных решение уравнения (4) для квазистационарного режима будет иметь вид:

$$\theta = \frac{cK_0}{\exp(-x) + cK_0}. \quad (6)$$

Подставив (6) в (5), получим следующее нелинейное динамическое уравнение, описывающее изменение  $x$  во времени:

$$\tau \frac{dx}{dt} = -x + \beta \frac{\gamma}{\exp(-x) + \gamma}, \quad (7)$$

где параметр  $\beta = x_\infty$  определяет величину максимального изменения конформационной переменной, а  $\gamma = K_0c$  зависит от числа частиц в примембранной области.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ уравнения (7) проводится стандартным способом [9]. Вначале определяется наличие стационарных состояний системы. Для этого правую часть (7) приравнивают к нулю и исследуют уравнение

$$x \exp(-x) = (\beta - x)\gamma. \quad (8)$$

Легко показать, что в зависимости от значения параметров  $\gamma$  и  $\beta$  уравнение (8) имеет одно, два или три решения. Эти решения соответствуют стационарным состояниям системы.

Особый интерес представляет случай существования трех стационарных состояний. Дополнительный стандартный анализ этого случая показывает, что два состояния устойчивые, а одно – неустойчивое, причем оно находится между этими устойчивыми состояниями. Таким образом, конформационная переменная может находиться в двух устойчивых состояниях, отделенных барьером, который соответствует области неустойчивых значений конформационной переменной. И поскольку по (3) константа равновесия экспоненциально зависит от  $x$ , то полученные выше выводы относительно  $x$  можно распространить и на константу равновесия, т.е. при некоторых значениях параметров системы адсорбция частиц на мембранах может идти в бистабильном режиме.

ЕГУ, ЕрФИ, АрГУ

Поступила 24.09.2007

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Татулян С.А. – Биол. мембраны, 1985, т. 2, № 4, с. 383–394.
2. Козлов М.М., Черный В.В., Соколов В.С., Ермаков Ю.А., Маркин В.С. – Биофизика, 1983, т. 28, № 2, с. 61–66.

3. **Чизмаджев Ю.А., Айтъян С.Х.** – Доклады АН СССР, 1974, т. 213, № 5, с. 678–680.
4. **Гайдидей Ю.Б., Магура И.С., Пивоварова Н.В., Харкянен В.Н., Чинаров В.А.** – Биол. мембраны, 1991, т. 8, № 6, с. 648–655.
5. **Goushcha A.O., Kharkyanen V.N., Scott G.W., Holzwarth A.R.** – Biophys. J., 2000, v. 79, p. 1237–1252.
6. **Christophorov L.N., Holzwarth A.R., Kharkyanen V.N., Mourik F.** – Chemical Physics, 2000, v. 256, № 1, p. 45–60.
7. **Аракелян В.Б.** – Биол. мембраны, 1997, т. 14, № 3, с. 332–335.
8. **Arakelyan V.B., Babayan S.Yu., Tairyan V.I., Arakelyan A.V., Parsadanyan M.A., Vardevanyan P.O.** – J. Biomol. Struct. Dyn., 2006, v. 23, № 4, p. 479–483.
9. **Рубин А.Б., Пытјева Н.Ф., Ризниченко Г.Ю.** Кинетика биологических процессов. М.: Изд-во МГУ, 1987, с. 304.

Վ. Բ. ԱՌԱԹԵԼՅԱՆ, Կ. Ս. ԱՐԱՄՅԱՆ, Հ. Վ. ԱՌԱԹԵԼՅԱՆ, Է. Վ. ԱՎԱՆԵՍՅԱՆ

ԹԱՂԱՆԹՆԵՐԻ ՎՐԱ ՄԱՍՆԻԿՆԵՐԻ ԱԴՍՈՐԲՑԻԱՅԻ ԵՐԿԿԱՅՈՒՆ ՌԵՇԻՄ

Ամփոփում

Տեսականորեն հետազոտվում է թաղանթների վրա մասնիկների ադսորբցիան, հաշվի առնելով ադսորբցիոն կենտրոնի կառուցվածքային փոփոխությունները: Ցույց է տրված, որ դրանց համատեղ ուսումնասիրությունը հանգեցնում է ադսորբցիան դինամիկ համակարգերի ոչ գծային տեսության շրջանակներում դիտարկելու անհրաժեշտությանը: Մա թույլ է տալիս ստանալ ադսորբցիոն կենտրոնի ստացիոնար վիճակների բազմազանություն, ինչը հանգեցնում է ադսորբցիայի երկկայուն ռեժիմին:

V. B. ARAKELYAN, K. S. ARAMYAN, H. V. ARAKELYAN, E. V. AVANESYAN

BISTABLE REGIME OF PARTICLE ADSORPTION ON THE MEMBRANES

Summary

The adsorption of particles on membranes with taking into account change of structure of adsorption center was theoretically researched. It is shown that combined consideration of adsorption and change of structure of adsorption center leads to the necessity to examine the adsorption in the frame of nonlinear theory of dynamic system. Such approach allows to obtain plurality of stationary states of adsorption center, which brings to bistable regime of adsorption.