УДК 533.6.011.72

В. Б. Репин, А. В. Репина, Р. Г. Зарипов

ДИФФУЗИОННЫЕ ВОЛНЫ В СРЕДЕ С АДСОРБЦИЕЙ

Ключевые слова: адсорбция, диффузия, волны.

Показано, что наличие на кривой адсорбции ниспадающего участка обуславливает распространение волн концентрации без затухания. При этом отсутствует частотная дисперсия волн. Обсуждается возможность передачи информации в биологических объектах с помощью диффузионных волн.

Keywords: adsorption, diffusion, waves.

It was show, that presence of drop section on adsorption's curved line, stipulate the spreading of concentration's waves without attenuation. For that the frequency's dispersion of wave is absent. The possibility of information's transmission in the biology's object with help of diffusion waves discussion.

Процессы диффузии примеси в твердом теле, осложненные процессом сорбции часто встречаются как в химико-технологических производствах, так и в биологических объектах. Все каталитические реакции включают фазу адсорбции компонентов твердой фазой [1]. Передача сигнала, приводящего к сокращению мышц, осуществляется посредством распространения в среде волн ионов кальция [2]. Вытеснение нефти из пласта водой осложнено процессами сорбции-десорбции целевого компонента с грунтом [3].

Рассмотрим полубесконечный массив твердого тела, на внешней границе которого задается периодическое изменение концентрации примеси

$$c = c_{cp} + c_0 \exp(i\omega t). \quad (1)$$

Здесь ω –частота изучаемого процесса, c_0 – начальная амплитуда волны, t – время, c_{cp} – фоновая концентрация примеси.

При отсутствии адсорбции процесс распространения волны описывается уравнением Фиковской диффузии

$$dc/dt = Dd^2c/dt^2 . \quad (2)$$

Решение уравнения (2) ищем в виде бегущей волны, которая распространяется в сторону положительных значений координаты x (отсчет ведется от поверхности полубесконечного массива во внутрь)

$$c(t,x) = c_{cp} + c_0 \exp i(\omega t - kx). \quad (3)$$

После подстановки соотношения (3) в уравнение (2) получим дисперсионное уравнение, устанавливающее связь между частотой процесса и волновым числом (k)

$$i\omega = -Dk^2 . \quad (4)$$

Волновое число является комплексным $k = k_R + ik_{im}$, причем, как это следует из соотношения (3), мнимая часть волнового числа описывает процесс изменения амплитуды волны, по мере ее распространения, а действительная часть пропорциональна длине волны изучаемого процесса.

Из дисперсионного уравнения (4) следует, что

$$k = (1-i)(\omega/2D)^{1/2} . \quad (5)$$

Отрицательное значение мнимой части волнового числа указывает на известный факт, что по мере распространения диффузионной волны вглубь тела ее амплитуда уменьшается. Глубина проникновения (g), определяемая как расстояние вглубь тела, на котором амплитуда возмущения уменьшается в е-раз, связан с мнимой частью волнового числа

$$g = 1/k_{im} .$$

Фазовая скорость волны задается соотношением

$$c_{ф} = \omega/k_R = (2\omega D)^{1/2} . \quad (6)$$

В том случае, когда сорбция отсутствует из соотношения (5) следует, что глубина проникновения равна

$$g = (2D/\omega)^{1/2} .$$

Следовательно, чем выше частота внешнего возмущения, тем меньше глубина проникновения возмущения вглубь тела. Это свойство диссипативных волн проявляется во многих периодических процессах, в которых связь между величиной субстанции и потоком этой субстанции через единичную площадку, задается исходя из соотношений равновесной термодинамики (гипотеза Ньютона для переноса импульса, либо Фурье для переноса тепла, либо Фика для переноса примеси)

$$Q = AdQ/dx .$$

Здесь A – коэффициент молекулярного переноса соответствующей субстанции. В случае переноса импульса - это кинематическая вязкость среды (у), при переносе энергии – коэффициент температуропроводности (а), при переносе примеси – коэффициент диффузии (D). Поэтому при периодическом изменении скорости потока обтекающего твердое тело в близи твердой поверхности образуется слой Стокса [4, 5]. При периодическом изменении температуры на границе твердого тела формируется температурный слой [6]. Аналогичный процесс происходит при высокочастотной закалке металлических изделий [7], где в качестве коэффициента переноса выступает удельная проводимость металла.

Рассмотрим, каким образом наличие сорбции скажется на волновых характеристиках процесса. В этом случае процесс диффузии, осложненный сорбционными явлениями, описывается уравнением

$$d(c+A)/dt = Dd^2c/dt^2 . \qquad (7)$$

Здесь A – доля примеси, сорбированная твердым телом. При выводе уравнения (7) полагалось, что сорбированная часть примеси не участвует в молекулярной диффузии.

Связь между концентрацией «свободной» примеси (c) и сорбированной (A) задается в виде закона Генри

$$A = Hc . \qquad (8)$$

Здесь H – константа Генри.

Дисперсионное уравнение в этом случае примет вид

$$i(1+H)\omega = -Dk^2 , \qquad (9)$$

решение которого запишется как

$$k = (1-i)\left[(1+H)\omega/2D\right]^{1/2} . \qquad (10)$$

Из полученного решения следует, что наличие процесса сорбции усиливает затухание волн по мере распространения, по сравнению с классическим случаем, при этом эффективный коэффициент диффузии уменьшается

$$D_{эф} = D/(1+H) .$$

Фазовая скорость волны при этом также снижается

$$c_ф = \left[2D\omega/(1+H)\right]^{1/2} .$$

Следует заметить, что по мере увеличения частоты фазовая скорость волны увеличивается. Аналогичное поведение просматривается, если константа Генри принимает отрицательные значения, т.е. при увеличении концентрации целевого компонента в «свободном» состоянии, доля сорбированной части уменьшается, следовательно, происходит выброс адсорбированной компоненты примеси при увеличении концентрации примеси в окружающей среде. Это означает, что на кривой равновесной сорбции существует ниспадающий участок.

Так если $H = -1$, скорость волны стремится к бесконечно большой величине. Следовательно, закон Генри (8), который справедлив для равновесного процесса, для периодического процесса неприменим.

Используя подход, развитый в термодинамике неравновесных процессов [8], представим связь между сорбированной и «свободной» концентрациями примеси в виде

$$A = Hc + bdc/dt .$$

Коэффициент b – время релаксации процесса сорбции. Тогда уравнение (7) перепишется в виде

$$bd^2c/dt^2 + (1+H)dc/dt = Dd^2c/dx^2 .$$

Учет релаксационных процессов привел к смене типа дифференциального уравнения. Без релаксации уравнение параболического типа. С учетом релаксации – гиперболического типа. Дисперсионное уравнение в этом случае примет вид

$$i(1+H)\omega - b\omega^2 = -Dk^2 ,$$

решение которого запишется как

$$k = \left\{\left[b\omega - i(1+H)\right]\omega/D\right\}^{1/2} . \qquad (11)$$

Явная запись для действительной и мнимой частей волнового числа имеет вид

$$k_R = \left\{\left[\left[b^2\omega^4/D^2 + (1+H)^2\omega^2/D^2\right]^{1/2} + b\omega^2/D\right]\Big/2\right\}^{1/2}$$

$$k_{im} = \left\{\left[\left[b^2\omega^4/D^2 + (1+H)^2\omega^2/D^2\right]^{1/2} - b\omega^2/D\right]\Big/2\right\}^{1/2}$$

Из полученного решения (11) следует, что при выполнении условия $H = -1$ мнимая часть волнового числа равна нулю. Это означает отсутствие затухания волны. Тогда реальная часть волнового числа принимает значение

$$k_R = \left(b\omega^2/D\right)^{1/2} .$$

Фазовая скорость распространения волны вычисляется как

$$c_ф = \omega/k_R = (D/b)^{1/2} . \qquad (12)$$

Скорость волны в этой ситуации не зависит от частоты и определяется только двумя параметрами – коэффициентом молекулярной диффузии (D) и временем релаксации процесса сорбции-десорбции (b). Следовательно, частотная дисперсия отсутствует. Это означает, что профиль волны, задаваемый на границе твердого тела, не изменяется по мере распространения вглубь тела. Последнее свойство является важным при передаче информации без искажения из одной точки пространства в другую.

Проанализируем, где это уникальное волновое свойство проявляется в природе и технике. Авторам неизвестны технологические процессы, в основу которых положен этот принцип.

Обратимся к биологическим объектам. Можно считать установленным, что в живой природе ионы кальция (Ca^{2+}) выступают в роли посредника сигнальной системы [2]. Они играют роль «посланников», дающих приказы включить ту или иную внутриклеточную систему. Это правило распространяется как на животный, так и на растительный мир.

В частности, процесс мышечного сокращения, который начинается с выброса ионов Ca^{2+} из саркоплазматического ретикулума (CP), и их взаимодействия с сократительными белками. Удаление ионов Ca^{2+}, т.е. снижение концентрации этого компонента, приводит к расслаблению мышцы. Этот цикл (сокращение-расслабление) запускается от импульса, передаваемого по нервному волокну в середину мышечного волокна. Длина мышечного волокна примерно 80 mkm. В дальнейшем управляющий импульс передается по всей длине мышечного волокна посредством волн ионов Ca^{2+}, которые формируются благодаря выбросу этого активного компонента (отрицательная адсорбция) из пузырьков эндоплазматического ретикулума. Эндоплазматический ретикулум – это механохимический насос, который, используя био-химические процессы аккумулирует внутри своего пузырька (везикулы) повышенное содержание ионов Ca^{2+}. Так если в цитоплазме клеток концентрация ионов Ca^{2+} в норме составляет величину 10^{-7}М, то внутри везикулы концентрация достигает величины $3*10^{-3}$М. Различие концентраций достигает величины 3000 раз.

Другим ярким проявлением защитной роли диффузионных волн ионов кальция является явление полиспермии. Если в яйцеклетку проникает более одного сперматозоида, то образовавшийся зародыш в дальнейшем погибает. Полиспермия наиболее ярко проявляется у высших животных, включая человека.

Экспериментально было показано, что при проникновении первого сперматозоида в яйцеклетку от места контакта по мембране яйцеклетки вдоль ее поверхности распространяется волна ионов кальция, которая по триггерному принципу изменяет проницаемость мембраны, блокируя тем самым проникновение последующих сперматозоидов внутрь яйцеклетки. Измерения показали [9], что скорость продвижений волны ионов кальция равна примерно 1 мм/с. Используя этот результат, можно по формуле (12) оценить время релаксации процесса десорбции ионов Ca^{2+} из везикул эндоплазматического ретикулума. Так если коэффициент диффузии в жидкости имеет порядок $D = 10^{-8}$ м/с^2, то время релаксации процесса сорбции-десорбции составит величину порядка $b = 10^{-2}$ с.

Предложенная модель позволяет по измеренным значениям величины фазовой скорости распространения диффузионной волны ионов кальция рассчитать время релаксации кальциевых каналов саркоплазматического ретикулума и увязать в дальнейшем белковую структуру и механизм взаимодействия белка с окружающей средой.

Литература

1. Г.С.Яблонский, В.И.Быков, А.Н.Горбань. *Кинетические модели каталитических реакций*, «Наука», Новосибирск, 1983. 253 с.
2. Ю.А.Владимиров, *Соросовский образовательный журнал*, 3, 1998, 20-27 (1998).
3. С.П.Плохотников, В.А.Богомолов, О.Р.Булгакова, В.А.Тарасов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, 10, 2010, 336-341 (2010).
4. Г.Шлихтинг. *Теория пограничного слоя*, «Наука», Москва, 1974. 712 с.
5. Репина А.В. ,Репин В.Б, Зарипов Р.Г. *Вестник Казанского Технологического Университета*, 10, 2010, 513-516 (2010).
6. С.С.Кутателадзе, В.Е.Накоряков.*Тепломассообмен и волны в газо-жидкостных системах*, «Наука», Новосибирск, 1984. 302 с.
7. А.А.Детлаф, Б.М.Яворский. *Курс физики*, «Академия», Москва, 2008. 720 с.
8. Дж.Николис. *Динамика иерархических систем*, «Мир», Москва, 1989. 486 с.
9. Jean-Pierre Ozil, Bernadette Banrezes, Szabolcs Toth, Hua Pan, Richard M. Schultz. *Developmental Biology*, 300, 2, 2006. 534-544 (2006).

© **В. Б. Репин -** к.ф-м.н., доц. каф. физики КНИТУ, nastia_repina@mail.ru; **А. В. Репина -** к.т.н., асс. той же кафедры; **Р. Г. Зарипов -** д.ф-м.н., проф., зав. лаб. механики сплошных сред ИММ КазНЦ РАН.