

# A VÍZ SZERKEZETE ÉS EGYES, BIOLÓGIAI SZEMPONTBÓL FONTOS TULAJDONSÁGAI

NAGY KÁROLY, KARVALY BÉLA és SZUNDI ISTVÁN

MTA Szegedi Biológiai Központ, Biofizikai Intézet

## Bevezetés

Az első, évezredekkel korábbra tehető, primitív természettudományos felismerések egyike, hogy a víz alapvető és nélkülözhetetlen szerepet játszik az élő természetben. Ennek megfelelően a víz és az élő világ kapcsolata viszonylag régen foglalkoztatja a természetkutatókat, s talán napjainkban rajzolódik ki egészében, hogy milyen szubsztanciális jelentősége van a víznek az életfeltételek sokaságának biztosításán túlmenően, magának az élő állapotnak a létrejöttében, fenntartásában és a legkülönbözőbb biológiai funkciók ellátásában. Jól ismert, hogy az élőlények súlyának — átlagosan — 70–80%-át víz teszi ki, de az egyes speciális funkciókat ellátó szövetek, kisebb-nagyobb anatómiai egységek víztartalma lehet az átlagnál lényegesen alacsonyabb (40–50%) és magasabb (90–95%) is. Ha éppenséggel korrelációt keresünk a víztartalom és biológiai funkció között, többnyire csak kétes értékű, triviális megállapításokat tehetünk. Bár csaknem teljes bizonyossággal állítható, hogy az életműködés (az életre jellemző folyamatok összessége) szempontjából a víz jelenléte és megfelelő fizikai és fizikai-kémiai állapota egyaránt feltételezett, de a víz hiánya, ill. a víz fizikai állapotában bekövetkező tartós változások nem jelentik minden esetben az életképesség megszűnését. Itt elsősorban azokra a többé-kevésbé ismert tapasztalatokra gondolunk, hogy pl. egyes baktériumok, gombák, spórák stb. (azaz viszonylag egyszerű élő rendszerek) drasztikus és tartós beszárítás után sem veszítik el életképességüket, ill. más élő rendszerek (békák, egyes halak, algák stb.) tartós  $-10$  —  $-20$  °C-os „mélyhűtés” után is életképesek maradhatnak. Noha ezek a víz szerepével közvetlen kapcsolatban levő rejtélyes biológiai jelenségek fokozzák a kutatás izgalmát, egyúttal arra is figyelmeztetnek, hogy a víz szerepe azon felül, hogy univerzális, igen sokrétű és változatos lehet.

A felületes szemlélő számára viszonylag könnyen járható és gyors sikerrel kecsegtető kutatási területnek tűnhet a víz biológiai rendszerekben és biológiai folyamatokban betöltött szerepének problematikája. Márcsak azért is tűnhet így, mivel a víz a biológiai objektumokban általában nagy és így különféle mérések végzésére elegendő mennyiségben van jelen. Egy másik meglehetősen félrevezető körülmény, hogy a víznél egyszerűbb felépítésű és összetételű vegyületet elképzelni is nehéz, hiszen csupán egy oxigén és két hid-

rogén atomból áll, s így várható kölcsönhatási formái sem lehetnek túlzottan bonyolultak. Ami az előbbi „elvárásokat” illeti, a pusztán adatszerű oldalakkal nincs is baj — a víz biológiai rendszerekben elegendő mennyiségben van jelen, s a vízmolekula valóban egyszerű összetételű. A nehézségek ott kezdődnek, amikor a tiszta, folyadékállapotban levő vízre vonatkozó különböző kísérleti adatok (pl. dielektromos állandó, törésmutató, sűrűség, hogy csak a legegyszerűbbeket említsük) értelmezése egy — minden várakozást felülmúló — igen bonyolult folyadékszerkezet létezését sejteti. Meglepő dolog, de egyelőre tudomásul kell vennünk, hogy sokkal többet tudunk — viszonylagos értelemben — pl. egy igen nagy, különféle aminosavakból felépülő fehérje molekula szerkezetéről, mint a viszonylag egyszerű víz (de valamennyi cseppfolyós anyag) folyadékszerkezetéről. Ennek a visszás helyzetnek egyik következménye pl. az is, hogy igen jól megértjük ma már a mikrovilág és a makrovilág bonyolult törvényszerűségeit, ugyanakkor a leghétköznapiabb jelenségek egyikére, a víz (és általában a folyadékok) forrására nem áll rendelkezésre kielégítő elméleti magyarázat! Sajnos — éppen a folyadékok szerkezetére vonatkozó ismereteink hiányos volta miatt — alapvető nehézségeink támadnak a víz biológiai rendszerekben betöltött szerepének tisztázásával kapcsolatosan, noha ez a közeli jövő biofizikájának is az egyik legaktuálisabb feladatainak egyike [14]. A jelen előadás sem terjedelménél, sem céljánál fogva nem tekinti feladatának az egész kérdéskör mégcsak érintőleges tárgyalását sem. Szélesebb spektrumú és részletekbe menő áttekintést adnak e területről a legújabb monográfiák [9, 10, 19]. A célunk elsősorban az, hogy — lehetőleg szemléletesen, de a valószínű viszonyok durva megsértése nélkül — azokat a fizikai alapokat ismertessük, amelyek a „bulk” víztől fizikai és fizikai-kémiai szempontból lényegesen különböző „biovíz” (biológiai objektumokban levő, többnyire kötött állapotú víz) tulajdonságainak, hatásainak és egyáltalán szerepének jobb megértését teszik lehetővé.

#### *A vízmolekula szerkezete*

A két hidrogén és egy oxigén atomból felépülő vízmolekula geometriai szerkezetét illetően, szemléleti okok miatt, a szinte triviális  $H-O-H$  lineáris struktúra mutatkozik kézenfekvőnek. Egy ilyen lineáris struktúrának jól megjósolható és egyszerű (pl. dielektromos stb.) mérésekkel megragadható fizikai következményei lennének, amelyek azonban — nem kis meglepetésre — nincsenek összhangban a tényleges mérési eredményekkel. A lineáris geometriai szerkezet megvalósulása esetén ugyanis a pozitív és negatív töltések súlypontjai (az a pont, amelyben elhelyezett ponttöltés ugyanolyan tulajdonságokkal rendelkezne, mint a tényleges, nem pontszerű töltéseloszlás) a központi helyzetű O-atom súlypontjával kellene hogy egybe essenek. Ebben az esetben a vízmolekula elvileg nem rendelkezhet ún. dipól- (elkülönült pozitív



és negatív töltésközéppontú) karakterrel. Ezzel szemben a víz rendkívül magas (80) dielektromos állandója arra utal, hogy dipól jellegű vízmolekula szerkezetet kell feltételeznünk. Ez a körülmény arra sarkallta a kutatókat, hogy a vízmolekula szerkezetét ne az elemi összetétel alapján kézenfekvőnek látszó szimmetriájából származtassák, hanem az *összetevő atomok elektronszerkezetének figyelembevételével* értelmezzék.

A hidrogén atom egy egyszeres pozitív töltésű protonból és körülötte keringő elektrontól áll. Alapállapotban az elektron az ún. 1s (azaz az  $n = 1$  főkvantumszámmal és az  $s$  szimbólumnak megfelelő  $l = 0$  mellékvantumszámmal jellemzett) állapotban (vagy mint mondani szokás: 1s pályán) helyezkedik el. Elektrosztatikai szempontból a H-atom természetesen semleges konfigurációt képez. Elektronhéj-fizikai szempontból azonban a H-atom hiányos, ugyanis az 1s pályán elvileg két elektron számára van hely — azaz a pálya betöltéséhez (más szavakkal: a nemesgáz konfiguráció eléréséhez) egy további elektrorra lenne szükség. Az előbbieket tömör — és a spektroszkópiában, héjfizikában használatos — írásmóddal úgy reprezentálhatjuk, hogy a H-atom héjszerkezete

$$(1s). \quad (1)$$

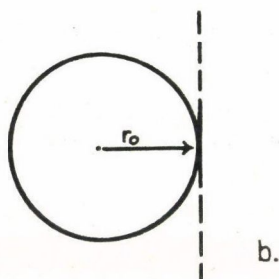
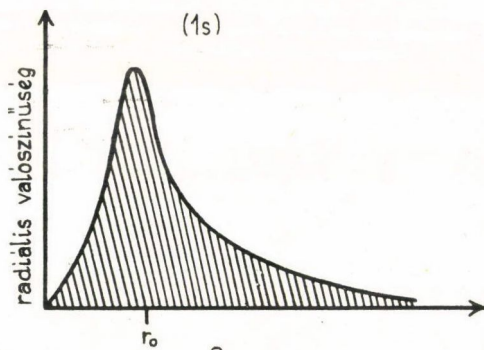
Az  $s$  állapotoknak (tehát nemcsak az 1 főkvantumszámhoz, hanem valamennyi főkvantumszámhoz tartozó  $s$  állapotoknak) igen lényeges tulajdonsága, hogy gömbszimmetrikusak, azaz az (ebben az állapotban levő) ún.  $s$  elektronok — szemléletesen — egy gömbfelületen mozognak, ill. egy gömbfelületen egyenletesen „elkenődve” helyezkednek el. (Korrektebben: az  $s$  elektronok gömbfelületet képező állóhullám-állapotáról van szó l. l. ábra.)

Az O-atom — a periódusos rendszerben elfoglalt helyének megfelelően — 8 elektronnal rendelkezik; ezekből kettő az 1s állapotban van, a maradék hat pedig a  $2s$  és a  $2p$  ( $p \rightarrow l = 1$ ) pályákon foglal helyet. Ennek megfelelően az oxigén elektronhéj szerkezetét tömören az

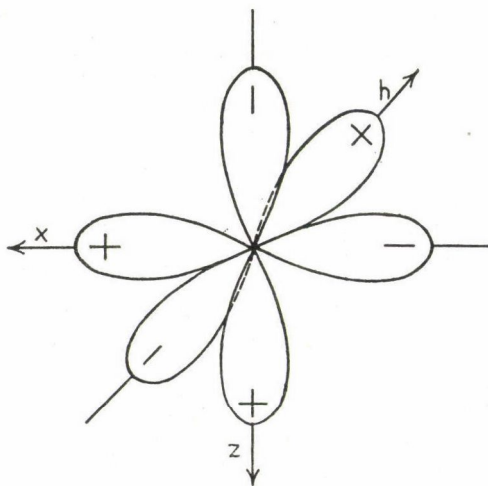
$$(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4 \quad (2)$$

sémával adhatjuk meg, amelyben a felső indexek az illető állapotban ténylegesen található elektronok számát jelentik. Az 1s és a 2s héjak betöltöttek, míg a  $2p$  alhéjról két elektron hiányzik az O-atom nemesgáz-konfigurációjának eléréséhez. A  $p$  állapotokban levő elektronok állóhullám-állapota azonban már nem gömbszimmetrikus, mint az  $s$  állapotoké, hanem három, egymásra kölcsönösen merőleges — de energetikailag ekvivalens — irányban valósul meg (2. ábra). Éppen ezért beszélhetünk  $p_x$ ,  $p_y$  és  $p_z$  állapotokról, ill.  $p_x$ ,  $p_y$  és  $p_z$  elektronokról. E  $p$  pályák betöltéséhez — a Pauli-elv értelmében — két-két ellentétesen irányított spinű elektron kell.

A kémiai kötések létrehozásában a külső, telítetlen héjak elektronjai vesznek részt, ami esetünkben azt jelenti, hogy a H-atom 1s elektronja, ill.



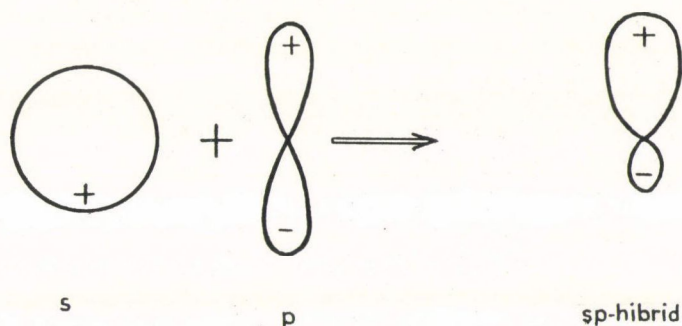
1. ábra. Az 1s elektronok radiális valószínűségeloszlása (a) és az annak megfelelő ún. kontúr-görbe (b). A kontúr-görbét az elektronpályák síkbeli reprezentálására és szemléltetésére használják. Az  $s$  állapotoknak mindig koncentrikus görbesereg felel meg. A koncentrikus körök száma megegyezik a radiális valószínűségeloszlás maximumhelyeinek számával és egyértelmű kapcsolatban van a főkvantumszámmal



2. ábra. A  $p$  pályák szemléltetése a valószínűségeloszlások síkmetszeteként kapott „piskóta”-szerű kontúr-görbékkel



az O-atom  $2p$  elektronjai játszanak szerepet a vízmolekula felépítésében. Mint említettük, mind a H-atom, mind pedig az O-atom — a legközelebbi nemesgáz-konfigurációs állapot elérése szempontjából — elektron-hiányos; a H-atom  $1s$  állapotának betöltéséhez egy, az O-atom 2-es főkvantumszámmal jellemzett héjának — azaz a  $2s$  és  $2p$  alhéjak együttes — betöltéséhez pedig két elektron szükséges. Mindkét atom tehát a külső héjának lezárását elektronfelvétellel érheti el. Kérdés, hogy a H-atom vagy az O-atom mutat erre nagyobb hajlandóságot? Ennek jellemzésére szolgálnak a Pauling-féle elektronegativitási

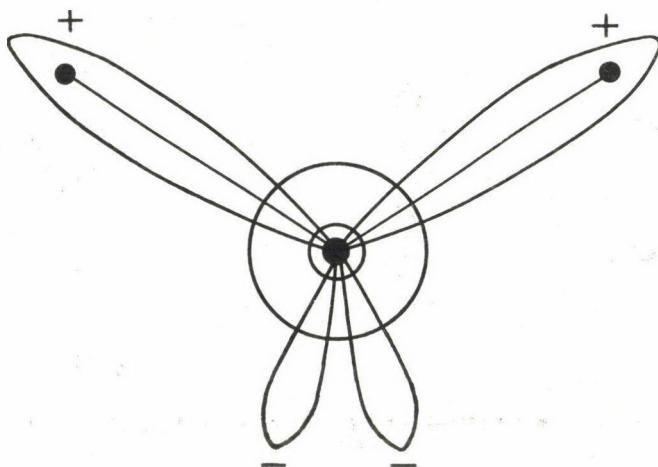


3. ábra. Egy gömbszimmetrikus  $s$  pályából és egy „piskóta” alakú  $p$  pályából képződő hibrid-pálya

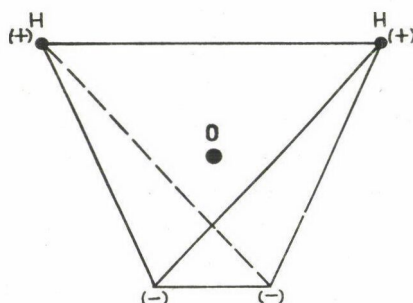
értékek, amelyek 2,1 és 3,5 értékkel bírnak a H-, ill. az O-atomra vonatkozólag; azaz az O-atom nagyobb affinitást mutat a külső pályájának lezárására, mint a hidrogén.

Az előbbieken vázolt héjszerkezeti sajátságok alapján kíséreljük meg a két hidrogénből és egy oxigénből álló vízmolekula szerkezetét spekulatív úton származtatni. Az O-atom elektronszerkezete szerint a  $2p$  héjon 4 elektron helyezkedik el és az O-atom elektronegativitása lényegesen nagyobb, mint a H-atomé. Következésképpen a hidrogén–oxigén kölcsönhatásban a H-atomok elektron donorként, az O-atomok pedig elektron akceptorként viselkednek. Ez azt jelenti, hogy a H-atomoknak a kölcsönhatásban (kötésképzésben) kollektivizálódott  $1s$  elektronjai valószínűbben tartózkodnak az oxigéntörzs közelében, mint a protonokéban. Mivel a  $2p_x$ ,  $2p_y$  és  $2p_z$  pályák egymással ekvivalensek és a hidrogéntől „kölsönzött” elektronokkal telítődnek, a H-atomok szükségképpen két nem azonos, egymásra merőleges, az oxigénhez tartozó  $2p$  pályával lépnek kötésbe. Következésképpen a gömbszimmetrikus  $s$  és az irányítottassággal rendelkező  $p$  pályák átfedése során kialakuló ún. hibrid pályák sajátos alakja (3. ábra) miatt a H-atomok helyén lokális pozitív töltések, míg a protonokkal ellentétes oldalon negatív töltésű pólusok jönnek létre (4. és 5. ábrák). A két — eredetileg egymással derékszöget bezáró —  $p$  pályá-

hoz kötődő hidrogén, pozitív töltéseik miatt, egymást taszítani fogja, ezáltal egymástól távolodva  $90^\circ$ -nál nagyobb szöget fognak bezárni (4. és 5. ábrák). Csupán elektrosztatikai viszonyokat tekintve azonban az következne, hogy a legkedvezőbb geometriai helyzet a — már az előzőekben elmarasztalt — lineáris  $\text{H}-\text{O}-\text{H}$  szerkezet lenne. De ne feledjük el, hogy a vízmolekula egy kvantummechanikai rendszer és ezért a H-atomok  $180^\circ$ -os szétnyílása nem megengedett (Pauli-elv).



4. ábra. Az elektromos töltés eloszlása a vízmolekulában



5. ábra. A vízmolekula töltéseloszlásának egyszerűsített képe. A pozitív és negatív töltéseket töltésközéppontjaikkal (v. másképpen töltéssúlypontjaikkal) reprezentáljuk; amint látható, a töltésközéppontok egy szabálytalan tetraéder csúcspontjaiban helyezkednek el (vö. 3. ábra)

Az előbbi egyszerű okfejtésből is látható, hogy nem meglepő, hanem éppen természetes, hogy a vízmolekulában a két H-atom felé mutató vegyérték irányok  $180^\circ$ -nál kisebb szöget zárnak be! Sőt, a 4. és az 5. ábrákon vázolt töltéseloszlási viszonyokból következik, hogy a vízmolekula erősen



dipól jellegű. Ez a következmény magyarázatot ad a vízmolekulák nagy dipól-momentumának, ill. a víz igen magas dielektromos állandójának eredetére is.

Talán még néhány számszerű adattal vagyunk adósak a vízmolekula szerkezetét illetően. Az O—H távolságok különböző mérési eljárásokkal 0,96—0,99 Å-nek, a H—H távolságok pedig 1,50—1,62 Å-nek adódtak, amiből következik, hogy a vegyértékszög  $104^\circ$  és  $109^\circ$  között van. A vízmolekula jó közelítésben  $r_0 = 1,38$  Å sugarú, ill.  $V_0 = 11$  Å<sup>3</sup> térfogatú gömbnek tekinthető; dipólmomentuma 1,85 debye.

### *A folyékony víz szerkezete*

Az előzőekben láttuk, hogy a vízmolekula mind geometriai, mind pedig elektrosztatikai szempontból sajátos felépítésű. Vajon hogyan viselkedik egy olyan rendszer, amelyben egymással kölcsönhatásban nem álló, de elegendően szorosan elhelyezett vízmolekulák vannak? Az elkövetkezőkben helyettesítsük az egyes vízmolekulákat burkoló gömbjeikkel, amelyek sugara — mint említettük — 1,38 Å és ennek megfelelően térfogata 11 Å<sup>3</sup>. Ez a közelítés nem túl durva becslés, ha tekintetbe vesszük az oxigén atom tényleges méreteit ( $r \sim 1,4$  Å), és a tényleges térbeli viszonyok optimista túlértékelését jelenti. Elemi számítással könnyen belátható, hogy egy ilyen 1,38 Å sugarú vízgömb sűrűsége 2,73 g/cm<sup>3</sup>, szemben a víz makroszkopikusan mért 1 g/cm<sup>3</sup> sűrűségével. Ez azt jelenti, hogy folyadékfázisban az egy vízmolekulára eső átlagos térrész 2,73-szor nagyobb, mint a geometriai adatok alapján számítható térrész, azaz a folyadékfázisban levő vízmolekulák effektív sugara 1,4-szer nagyobb, mint az  $r_0 = 1,38$  Å-ös érték. Az eltérés részben értelmezhető, ha figyelembe vesszük a merev gömbnek tekintett vízmolekulák között — legszorosabb térkitöltésnél is elkerülhetetlenül — fellépő holt teret. Rendezett réteges elrendeződés (tehát nem az ideálisan legszorosabb térkitöltés) esetén a holt tér nagysága — a gömbök átmérőjétől függetlenül —  $\left(1 - \frac{\pi}{6}\right) = 0,475 = 47,5\%$ . Ha ezzel korrigáljuk is a számított sűrűségértéket, még mindig mintegy 40%-kal magasabb, mint a mért érték. Az ideális — legtömörebb térkitöltést feltételező — esetben várt sűrűségértéktől való eltérés azt jelenti, hogy a folyadékfázisban lyukak, üregek lehetnek, amelyek nagyságát, statisztikus eloszlását a nyomás, hőmérséklet, adalékanyagok (szennyezések stb.) együttesen határozzák meg. (Ez a lyuk-hipotézis képezi az igen sok sikert aratott, klasszikusnak mondható Frenkel-féle folyadékelmélet [16] alapjait.)

Milyen közelebbi becslést lehet adni e lyukak méretére vonatkozólag? Tételezzük fel, hogy a statisztikus mechanikai úton is származtatható felületi feszültség-fogalom (szemléletesen: a folyadék felületének 1 cm<sup>2</sup>-rel való növeléséhez szükséges energia, azaz a fajlagos felületi szabad energia) átvihető Å

nagyságrendekbe eső méretű üregekre is.\* Ekkor, egy  $\alpha$  felületi feszültségű folyadékban keletkező  $r$  sugarú üreg  $E$  képződési energiája

$$E = 4\pi r^2 \alpha \quad (1)$$

Ha  $r = 1,38 \text{ \AA}$  (a vízmolekula ekvivalens gömbjének sugara!) és  $\alpha = 73 \text{ erg/cm}^2$  (a normál víz felületi feszültsége), akkor (1) alapján

$$E = 0,11 \text{ eV} = 4,4 \text{ kT} \quad (2)$$

adódik ( $k$  a Boltzmann-állandó;  $T$  az abszolút hőmérséklet szobahőmérséklet-nél;  $kT$  a termikus energia, ami szobahőmérsékleten  $0,025 \text{ eV}$ -nek felel meg). A jól ismert Maxwell–Boltzmann-statisztika alapján annak százalékos valószínűsége ( $P$ ), hogy egy üreg mérete ne legyen kisebb  $r$ -nél:

$$P = 100 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) = 100 \exp\left(-\frac{4r^2\pi\alpha}{kT}\right), \quad (3)$$

és így egy vízmolekulánál nem kisebb méretű üreg létrejöttének valószínűsége (2) és (3) alapján

$$P = \frac{100}{e^{4,4}} = 1,235\%. \quad (4)$$

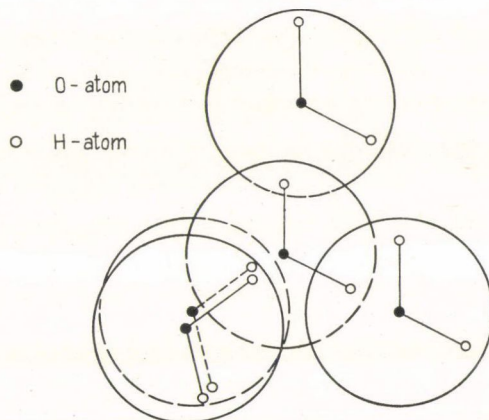
Ez az eredmény — a közelítés durva jellegének ellenére is — igen meglepő, hiszen, mint a víz vonatkozásában említettük, az elméletileg becsült és a tényleges sűrűségadatok alapján az egyes vízmolekulák által elfoglalt átlagos térfogat közel háromszorosa  $V_0$ -nak. Minthogy az egyes vízmolekulák közötti kölcsönhatást kizártuk, a folyékony vizet úgy is tekinthetjük, amelyben a vízmolekulák — átlagosan —  $1,94 \text{ \AA}$ -ös sugarú szabad térrészek közepén „ülnek”. Egy ilyen nagyságú üreg létrejötte azonban — a fentiek alapján —  $8,8 \text{ kT}$  energiát igényelne, következésképpen az üreg megvalósulásának valószínűsége kisebb, mint  $1,5$  ezrelék! Ez igen megdöbbentő eredmény, s ezen még az sem segít, hogy  $\alpha$  értéke esetleg lényegesen kisebb az általunk felhasznált  $73 \text{ erg/cm}^2$  értéknél. A vázolt elmélet sem tekinthető alapjaiban elhibáztattnak, hiszen egyéb jelenségeket (kompresszibilitást stb.) jól értelmez. Szinte egyetlen önkényes fizikai feltevással éltünk az előbbi fejtegetésben, azzal, hogy a vízmolekulákat egymástól függetlenül mozgó, ideális, gázszerű részecskének tekintettük. Kérdés, hogy nincs-e valami magasabb rendezett-

\* Sajnos ez egy nagyon durva — de mindenesetre igen szemléletes — közelítés. Az ilyen és ehhez hasonló megfontolásokban alapvető nehézség — és fizikai szempontból nem kifogástalan eljárás —, hogy nem ismerjük a statisztikus fizika segítségével bevezethető, ill. értelmezhető *fenomenológiai paraméterek* (pl. felületi feszültség, termodinamikai jellemzők stb.) és az azoknak megfelelő *lokális paraméterek* közötti kapcsolatokat. Ezzel a problémával különösen gyakran találkozunk biológiai problémák fizikai megközelítése során, s ez egyre sürgetőbben veti fel a fenomenológiai és lokális paraméterek közötti összefüggések egzakt elméleti kidolgozásának szükségességét.



ség, valami kölcsönhatás a részecskék között folyadékfázisban, ami esetleg az anomáliáért felelős lehet?

A vízmolekula szerkezetének megbeszélésénél felhívtuk a figyelmet arra, hogy elektronhéj-szerkezeti okokból egyenlőtlen töltéeloszlás — két-két pozitív, ill. negatív töltésű pólus — alakul ki (4. és 5. ábrák). Ezek jelenléte kedvező elektrosztatikai viszonyokat teremt a szomszédos vízmolekulák összekapcsolódására. A jégre vonatkozó röntgendiffrakciós vizsgálatok alapján,



6. ábra. Négyes koordinációs számú vízmolekula mint tetraéderez „elemi cella”

a legvalószínűbb elrendeződésben, minden vízmolekulának — jó közelítésben egy tetraéder csúspontjain elhelyezkedő — 4 legközelebbi szomszédja van (6. ábra). Két vízmolekula a középponti helyzetű molekula pozitív pólusait neutralizálja, míg a másik kettő a negatív pólusokat árnyékolja. Ez az öt vízmolekulából álló tetraéderez asszociáció — amelyet a biológiában különös jelentőséggel bíró ún. hidrogén-hidak vagy hidrogén-kötések rögzítenek — viszonylag stabil, de ugyanakkor csak dinamikus értelemben levő képződmény. Ha a hidrogén-kötések energiája  $E^*$  ( $\sim 0,1$  eV) és a vízmolekulák egyensúlyi helyzete körüli rezgésidő  $\tau_0$  ( $\sim 2 \cdot 10^{-13}$  sec), az adott tetraéderez szerkezeti egység átlagos élettartama

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{E^*}{kT}\right), \quad (5)$$

amelyből a megadott számadatokkal  $\sim 10^{-11}$  sec adódik (itt egy adott tetraéderez szerkezeti egységet — „elemi cellát” — addig tekintünk létezőnek, amíg azt ugyanazon öt vízmolekula építi fel. Bármelyik vízmolekula kicserélődése új „elemi cella” képződéséhez vezet.). A vízmolekulák közötti kölcsönhatás következménye — és ez szempontunkból igen lényeges —, hogy a folyadékfázisban állandó jelleggel dinamikus egyensúlyban levő *struktúra-képző*

és *struktúra-bontó* folyamatok játszódhatnak le. Az előbbi folyamat energia-termelő, míg az utóbbi energiaigényes folyamat.

Térjünk vissza az e fejezet elején tett kvantitatív megjegyzéseinkre. Az egy vízmolekulára eső átlagos térfogat mintegy  $30 \text{ \AA}^3$ , amelyből a vízmolekula legfeljebb  $11 \text{ \AA}^3$ -öt foglal el ténylegesen. Ha öt vízmolekula egy tetraédres elemi cellát képez, ennek térigénye legalább egy  $3 r_0$  sugarú gömb térfogatával lesz egyenlő:

$$V = \frac{4\pi}{3} (3 r_0)^3 = 27 V_0, \quad (6)$$

s ennek a gömbnek a felülete:

$$F = 4\pi(3 r_0)^2 = 9 F_0, \quad (7)$$

ahol  $F_0$  a vízmolekulához rendelhető ekvivalens gömb felületét jelöli. Mivel a tetraéder struktúra négy hidrogén-kötés létrejöttével alakul ki, ez a folyamat  $4 E^* \cong 0,1 \text{ eV}$  energia felszabadulásával jár, ami például — reverzibilisen — a folyadékban levő üregek felületének (és így térfogatának) növelésére fordíthat. A felületnövekedés

$$F = \frac{4 E^*}{\alpha}, \quad (8)$$

vagy az előbbieken használt számadatokkal:

$$F = 3,7 F_0. \quad (9)$$

(Egyszerű számolással belátható, hogy a térfogatnövelésre fordított  $p \cdot \Delta V$  energia — ahol  $p$  a külső nyomás — elenyészően kicsiny és ezért figyelmen kívül hagyható.) A tetraéder-egységbe rendeződött öt vízmolekula mintegy  $5 \times \times 2,73 V_0 = 13,65 V_0$  saját térfogatot hoz magával, ami egy

$$r' = r_0 \cdot \sqrt[3]{13,65} \quad (10)$$

sugarú ekvivalens gömbnek felel meg, amelynek felülete

$$F' = 5,7 F_0 \quad (11)$$

lenne. Tegyük fel, hogy ehhez járul a tetraéder kialakulásakor felszabaduló energia által szolgáltatott felületnövekmény, akkor (9) és (11) egyenletek alapján a tetraéder körül egy

$$F = 9,4 F_0 \quad (12)$$

felülettel határolt,

$$r = 3,06 r_0 \quad (13)$$

sugarú,

$$V = 29 V_0 \quad (14)$$



térfogatú térrész áll rendelkezésre. Figyelembe véve a (6) összefüggéssel kapcsolatban mondottakat, (6) és (14) közötti számszerű egyezés meglepően jó. Egy ilyen aggregátum átlagos sűrűsége azonban mindössze 18%-a az egyetlen vízmolekula átlagos sűrűségének, azaz  $0,5 \text{ g/cm}^3$ , ami csupán fele a mért értéknek. A tetraéderes szerkezet bizonyított tény — az egy vízmolekulára jutó effektív térfogat (amit szintén mérési adatokból kaptunk) ugyancsak fizikai realitás. Hol van akkor a hiba, ha van egyáltalán?

Ha úgy vélekednénk, hogy a folyékony víz teljes egészében ilyen tetraéderes aggregátumokból áll — akkor tényleg alapvető nehézségek vannak. Azonban sokkal realisabb, ha azt mondjuk, hogy az izolált tetraéderes állapot megvalósulása statisztikus jelenség. Be lehet látni, hogy ez két módon is bekövetkezhet; úgy, hogy pl. az experimentálisan kapott sűrűségadatokkal, de egyéb jól mérhető fizikai mennyiségekkel is jó egyezést kaphassunk. *Az egyik lehetőség:* a tetraéderes és az alacsonyabb számú vízmolekulát tartalmazó aggregátumok dinamikus egyensúlyban vannak, s ennek megfelelően a folyékony víznek csak egy hányada van tetraéderesen rendezett formában. Ez azt jelentené, hogy a négynél alacsonyabb számú aggregátumok által elfoglalt relatíve kisebb térfogat kompenzálná a tetraéderes képződmények nagyobb helyszükségletét. *Egy másik lehetőség:* ha a tetraéderes elemeket nem izoláltan tételezzük fel, hanem lineáris struktúrán (ún. rajokon) belül manifestálódóknak. Ekkor a víz csaknem teljesen tetraéderes finomszerkezetet mutat, ugyanis a rajokká összeállt tetraéderek tekintélyesen kisebb térfogatot foglalnak el, mint a megfelelő számú különálló tetraéderek. Szemléleti alapon is nyilvánvaló, hogy az utóbbi struktúra igen változatos magasabb rendű szerkezetek megvalósulását (pl. nagyméretű lyukak létezését stb.) is lehetővé teszi és ez képezheti a víz sokoldalú viselkedésének fizikai alapjait. Meg kell jegyezni, hogy ez az utóbbi kép a röntgen-diffrakciós vizsgálatok eredményeivel is jobban összeegyeztethető, mint az előbbi. A szerkezeti kérdések további taglalása olyan részletekre vezetne, ami a speciális kérdések iránt érdeklődők számára bír jelentőséggel. A mi szempontunkból azt a lényeges mozzanatot kell kiemelni, hogy a víz olyan dinamikus szerkezettel rendelkezik, amelyben *spontán struktúra-képző és struktúra-bontó hatások* működnek, amelyek egyensúlyának lokális megzavarása kiterjedt szerkezeti változásokhoz vezethet. A továbbiakban — röviden — tekintsük át az oldott anyagok egyes szerkezeti aspektusait.

### *Idegen anyagok hatása a víz szerkezetére*

#### *Szervetlen ionok hatása a vízszerkezetre*

A vízmolekula és a víz szerkezetére vonatkozó előbbi szemléletes kép alapján azt várnánk, hogy az egyszerű — és biológiai szempontból releváns — szervetlen ionok (pl.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Ca}^{++}$  stb.) szerkezetmódosító



hatását is értelmezni tudjuk. Az ionok vizes oldataiban azonban olyan bonyolult viszonyok uralkodnak, hogy igen kevés, a kísérleti adatokkal is megnyugtató egyezésben levő, általános törvényszerűséget lehet találni. Az elméleti várákozásokkal ellentétes megfigyelések arra utalnak, hogy az ionok szerkezetmódosító tulajdonságait nem lehet pusztán a hidrogénkötések számának növelésére vagy csökkenésére, az ionok méreteire és töltésviszonyaira szorítkozva leírni. Az ionok a vízszerkezetre gyakorolt hatásuk alapján alapvetően két csoportba sorolhatók: szerkezet-erősítő és szerkezet-bontó ionokról beszélhetünk.

A vízben levő ionok elsősorban elektrosztatikus úton lépnek kölcsönhatásba a dipól jellegű vízmolekulákkal, aminek az az eredménye — az ion töltésétől függetlenül — hogy az oxigéntörzs közelében (pontosabban az oxigéntörzs hidrogénnel átellenes oldalán) az elektronsűrűség növekszik, míg a protonoknál csökken. (A kationok pozitív töltésüknél fogva az oxigénhez kötődnek és a negatív elektronokat vonzzák, az anionok pedig a protonokkal lépnek kapcsolatba és az elektronfelhőt taszítják. A két folyamat eredménye ugyanaz, a negatív töltések súlypontja még inkább az oxigén felé tolódik.) Az ionoknak ez a polarizáló hatása annál kifejezettebb minél kisebb az ion átmérője és minél nagyobb a töltése. A vízmolekula szerkezetében bekövetkező változások természetesen tükröződnek a tetraéderszerkezet torzulásában is és a tetraéderrajok felépítésében egyaránt. Amennyiben az oldott ion stabilizálja a tetraédereket vagy a rajokat (pl.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{OH}^-$  ilyen tulajdonságú), akkor szerkezet-erősítő ionról, ha pedig az oldott ion a rendezettség fokát csökkenti, akkor szerkezet-bontó ionról beszélünk. Az utóbbiak közé tartoznak a biológiai szempontból oly fontos  $\text{K}^+$  és  $\text{Cl}^-$  ionok, de egyes kutatók [1] a  $\text{K}^+$  ion hatását illetően ellentétes véleményekkel vannak. Mindkét iontípus közös sajátja azonban, hogy a környezetében immobilizált vízréteggel bír. Ez tetraéderez elemi cellák rögzítésében éppen úgy megvalósulhat, mint egy intersticiális vízmolekula helyettesítésében. E hidrátburok kiterjedése, kötöttségének erőssége elsősorban az ionok mozgásával kapcsolatos bioelektromos jelenségek szempontjából fontos számunkra, hiszen nem közömbös sem a mozgó ion effektív tömege, sem felületi töltéssűrűsége és mérete a töltéstranszport folyamatokban. Másrészt az ionok kölcsönhatási aktusaiban (kötődés, töltéscsere stb.) játszik lényeges szerepet, de erről inkább csak feltevéseink, mint konkrét és megbízható ismereteink vannak.

A szerkezetmódosító hatást — hallgatólagosan — leegyszerűsítettük a hidrogénkötések számában bekövetkező változásra. Ez csak mint két ideális szélső eset fogadható el, s ténylegesen figyelembe kell venni azokat a lehetőségeket is, amelyek a hidrogén-hidak hosszának megváltozásában és a kötések meghajlításában nyilvánulnak meg.

A kationok és anionok kötéshelyének különbözősége kvalitatív magyarázatot ad a két iontípus szerkezetmódosító hatásában megmutatkozó egyes



eltérésekre is. Ezen az alapon magyarázható a kationok kevésbé destruktív hatása, a kationméretekkel szembeni mérsékeltebb érzékenység és a hidratációs sajátságokban megmutatkozó különbség is. Ezen általános érvényű összefüggések ismerete ellenére kevés egzakt adattal és megfelelő mélységű ismerettel rendelkezünk jelenleg. Ez — a víz szerkezetével kapcsolatos problémákon túlmenően — azzal a ténnyel is kapcsolatban van, hogy nem állnak rendelkezésünkre olyan fizikai mérőmódszerek, amelyek segítségével egyértelmű információkat nyerhetnénk a szerkezeti sajátságokról, ill. a legmodernebb vizsgálati eljárásokkal még kevés szisztematikus munkát végeztek.

### *Szerves ionok és szerves molekulák szerkezetmódosító hatása*

A szerves ionok és molekulák szerkezetmódosító hatása várhatóan lényegesen különbözik a szervetlenekétől, hiszen az előbbiek nagysága, töltéviszonyai, polarizálhatósága stb. egészen más, mint az utóbbiaké. A viszonylag kis méretű ionok és molekulák (tehát a makromolekulák kizárva!) hatása elsősorban azok ionizációs és polarizációs állapotától függnek, ezért is célszerű a kölcsönhatási jelenségeket a poláros és apoláros csoportok viselkedése alapján osztályozni.

Nem ionizált poláros csoport a környezetében elhelyezkedő vízmolekulákkal elsősorban dipól—dipól és dipól—indukált dipól kölcsönhatásba lépnek, amelynek eredményeképpen a vízmolekulák a poláros rész körül orientáltan helyezkednek el. Mivel a dipól—dipól és a dipól—indukált dipól kölcsönhatás viszonylag gyenge, az orientáló hatás csupán a közvetlen környezetre terjed ki, tehát rövid hatótávolságú erők működnek. Amennyiben a kérdéses csoport hidrogén-kötések képzésére is hajlamos, az orientációs hatás lényegesen fokozódhat és nagyobb térbeli tartományokra is kiterjedhet. Ebben az esetben az előbbi, viszonylag gyenge dipól—dipól és dipól—indukált dipól kölcsönhatásból eredő orientáció szerepe praktikusán elhanyagolható. A hidrogén-kötések kialakítására hajlamos csoportokat — a vízre gyakorolt erőteljes orientáló hatásuk miatt — nevezik *hidrofilnek*, s ezek éppen úgy lehetnek szerkezet-stabilizáló jellegűek, mint szerkezet-bontók. A vízszerkezet stabilizálása várható, ha a méretviszonyok és egyéb tulajdonságok alapján a molekula egy vízmolekula helyettesítésére alkalmas, vagy pedig, ha a létrejövő hidrogén-kötések a vízszerkezetet biztosító hidrogén-kötésekhez illeszkednek.

Az ionizált poláros csoportok viselkedése némileg eltér az előbbiektől, ami a nagyobb töltéssűrűség alapján érthető. Ebben az esetben az elektrosztatikus effektusok és azok következményei uralkodóvá válhatnak és azért a nem ionizált állapothoz viszonyítva egészen más vízszerkezet kialakításában működhetnek közre. Ezért biológiai szempontból különösen fontosnak tűnik az ionizálható poláros csoportoknak a víz szerkezetére gyakorolt dinamikus

vizsgálata, mivel az ionizáció által indukált strukturális változások igen nagy kiterjedésűek lehetnek. Tudomásunk szerint ezirányú vizsgálatok nem találhatók a szakirodalomban.

Amennyiben apoláros csoporttal is rendelkezik a kérdéses szerves molekula, vagy éppenséggel egészében apoláros, akkor a vízszerkezet az apoláros tartományban az előbbiekhöz képest módosul. Ekkor ugyanis az apoláros rész és a víz között csak igen gyenge közvetlen kölcsönhatás lép fel — ami összehasonlíthatatlanul kisebb annál, mint amely akkor lenne, ha az apoláros tartományt is vízmolekulák töltenék ki — és ez az eredeti vízszerkezet stabilizálására vezet. Ez a — látszólag meglepő — effektus igen lényeges szerepet játszik, pl. a szerves savak, bázisok disszociációs viszonyaiban is, aminek biológiai fontosságát nem kell külön hangsúlyozni.

A kis molekulák hatására mondottak alapján néhány következtetést tudunk levonni a nagy kiterjedésű makromolekulák szerkezetmódosító sajátosságaira vonatkozólag, ami biológiai szempontból különösen fontos. A makromolekulák — első közelítésben — ionizált és nem ionizált poláros csoportok, valamint apoláros tartományok sokaságának foghatók fel, s az egyes csoportok, ill. tartományok alaptulajdonságaiknak megfelelően veszik ki részüket a bulk vízszerkezet megváltoztatásában. Amint a vízszerkezettel kapcsolatban említettük, a tetraédres és a raj-struktúra — az azokat stabilizáló hidrogén-kötések létrejötte miatt — energetikailag kedvezőbb, mint a monomer vízmolekulákból felépülő folyadéké. Ennek megfelelően minden olyan körülmény, amely a hidrogén-kötések gyengítése és azok számának csökkentése irányában hat (azaz magasabb energiájú állapotot hoz létre), termodinamikai értelemben kedvezőtlen. Így a makromolekulák apoláros részei — a hidrogén-kötések számának csökkentése révén — a környezetükben levő vizet termodinamikailag előnytelen struktúra felvételére kényszerítik, amelynek eredményeképpen a hidrofób csoportok és tartományok arra törekcsenek, hogy egymással kapcsolatba lépve minél tömörebb, vízmentes és minél kisebb vízfelülettel érintkező konfigurációt hozzanak létre. Ez azt jelenti, hogy a nagy méretekkel rendelkező, többé-kevésbé hajlékony makromolekulák a vizes fázisban nem csupán a víz szerkezetét változtatják meg, hanem *a víz szerkezetével való kölcsönhatás révén a sajátjukét is*. Ez egy igen fontos mozzanat, ugyanis arról van szó, hogy a vizes közegbe ágyazott makromolekulák szerkezete és a környezetükben levő víz struktúrája *egymás által feltételezett és kölcsönösen meghatározott*; ha valami változás következik be az egyik szerkezetében, az tükröződik a másikéban is és viszont. Ez a kölcsönösség az egyik fizikai alapja a biológiai makromolekulák egymással és környezetükkel való kölcsönhatásának. (Egy konkrét példa: ismeretes, hogy a fehérjék, DNS stb. konformációja érzékenyen függ az ionkoncentrációtól. Ennek egyik oka kétségtelenül az elektrosztatikus effektusokra vezethető vissza, de a konformációváltozás fígyelemre méltó hányada a megváltozott vízszerkezetnek tulajdonítható.)



Hangsúlyozni kell, hogy itt nem az egyes vízmolekulákkal való individuális kölcsönhatásról van szó, hanem egy struktúrába szerveződött — sok vízmolekulát magában foglaló — egységgel való kollektivizációról, kooperatív hatásról. Egy, mind a hidrofób régiók körüli, mind a bulk víztől különböző, rendezett állapotú víz alakul ki a hidrofil tartományok környezetében. Tekintettel e tartományok erős hidrogén-kötésképző hajlamára, a vízmolekulák erősen orientált állapotot foglalnak el, s egy szinte jégszerű merevségű vízréteg jön létre. E hidrogén-kötések erősen irányított volta a makromolekula konformációváltozásainak igen szigorú határokat szab, ezáltal a makromolekula szabadsági fokainak száma lényegesen redukálódik. Ennek a jelenségnek az egyik legekleatásabb eredményét az  $\alpha$ -hélix szolgáltatja és ez — a víz e vonatkozású biológiai szerepét illetően — ön maga helyett beszél.

A víz és a makromolekulák szerkezetének kölcsönös összefüggésére vonatkozó vázlatos megállapítások átvezetnek bennünket a membrán-biofizika területére és a membrán—vizes fázis köztesfelületének speciális problematikájába. A biomembránok szerkezetével kapcsolatos valamennyi modell közös sajátja, hogy a membrán külső felületét hidrofil tulajdonságokkal, a membrán belső részét hidrofób természettel ruházzák fel. Ez lényegében a makromolekulák hidrofil és hidrofób részeinek vizes közegben való viselkedéséből következik és első közelítésben teljesen lényegtelen, hogy a membránfelület hidrofil karaktere a lipidek poláros fejének vagy a membránfehérjék hidrofil részeinek köszönhető. Ehhez az összefüggő hidrofil felülethez — hasonlóan, mint a makromolekuláknál — egy hidrogén-kötésekkel erősen rögzített, szigorúan orientált vízréteg csatlakozik, amelynek éppoly fontos szerepe van a membrán-szerkezet stabilizálásában, mint a makromolekulák konformációs sajátosságainak kialakításában.

Milyen következményei lehetnek ennek az erősen kötött és szigorúan rendezett vízrétegnek a membránfolyamatokban? Ennek a kérdéscsoportnak a megválaszolása szinte reménytelen, hiszen valamennyi membránfolyamatot sorra kellene venni és részleteiben megvizsgálni. Ennek azonban gátat szab egyrészt a membránfolyamatok sokasága, másrészt az azokra vonatkozó ismereteink korlátozott volta. Ezért vagy spekulatív úton kíséreljük meg a szerkezeti következményeket egyes konkrét folyamatokra extrapolálni, vagy pedig az experimentális munkát választjuk — mindkét esetben vállalva az esetleges útvesztőket. Ezt azért kell kissé kiemelni, mert a teoretikus megközelítés látszólag logikailag kifogástalan lehet, de nincs garancia arra, hogy a természet is úgy „gondolkodik”, mint mi. A kísérleti munkának pedig az a hátránya, hogy a megközelítés módszerei nem eléggé specifikusak és az eredmények interpretálása gyakran ellentmondó megállapításokra vezet. (A  $K^+$  ionnak a víz szerkezetére gyakorolt hatásának vizsgálata kitűnő példa erre. Viszkozitásmérések alapján a  $K^+$  szerkezetbontó karakterűnek adódik [10], míg magmágneses rezonancia-spektroszkópiai vizsgálatokból a  $K^+$  szerkezet-

erősítő hatására következtettek [1].) Ezért úgy véljük, szerencsésebb, ha nem megyünk bele további részletekbe sem a membránok vonatkozásában, sem pedig az egyéb biológiai aspektusokat illetően. A következő részben néhány egyszerű mérési eredmény segítségével szeretnénk szemléltetni, hogy a víz makroszkopikus határfelületek környezetében is rendhagyóan viselkedik és ez a különös viselkedés a membránok elektromos folyamataiban is tükröződik. A lipidek és lipid-jód komplexek vizsgálatára vonatkozó előadásokban [20, 33] további adatokat szolgáltatunk a szorosan kötött víz — elméletileg nehezen megjósolható — alapvető funkcionális szerepéhez. Befejezésül a komplex biológiai rendszerekben levő, különleges tulajdonságú „biovíz”-re vonatkozó általános érvényű megállapításokat foglaljuk össze. A speciális kérdéseket illetően az irodalomra [9, 19, 21–23] utalunk.

### *A víz szerkezete makroszkopikus felületek környezetében*

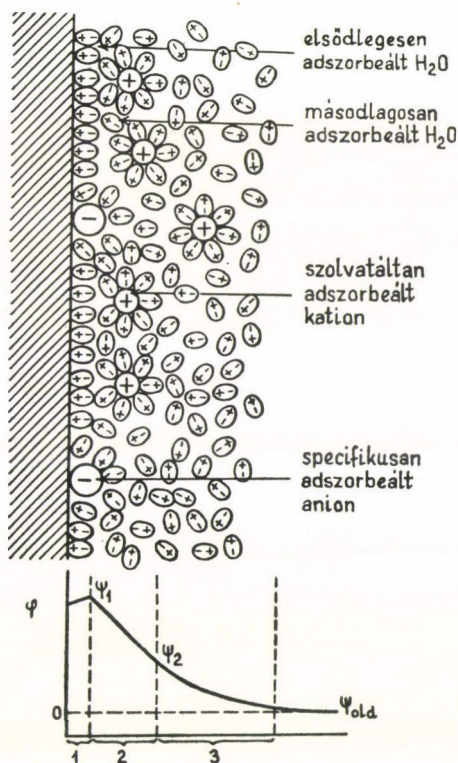
(A rendezett víz egyes fizikai és elektrokémiai tulajdonságai)

Mint említettük a hidrofób környezetben a víz tetraéderez és magasabb rendű szerkezete — bár az egyes vízmolekulák közötti távolság változik — lényegében erősödik. Ez azt jelenti, hogy a hidrofób felület szomszédságában elhelyezkedő vízréteg, alapvetően tetraéderez egységekre épülő szerkezete minőségileg nem nagyon különbözik a bulk vizétől. Így a hidrofób felületeknél fellépő módosulás makroszkopikus szinten is csak mérsékelten jelentkezik. E szerkezet lehetővé teszi, hogy a hidrofób felületeket követő első vízrétegben hidratált ionok éppen úgy jelen legyenek, mint a bulk vizes fázisban, de az ionkoncentráció (ha ez mikroszkopikus viszonyokra egyáltalán fenntartható) nem kell hogy szükségképpen megegyezzek a bulk fázisban mérttel. Ezért a hidrofób felületek környezetében egyenlőtlen (a felülettől mért távolságtól függő) ioneloszlás uralkodik, amit az elektrokémiai potenciál gradiensmentessége tart fenn.

Hidrofil felületek esetén kialakuló viszonyok sok esetben igen hasonlóak a fémes felületekhez. Ha a felületnek nincsen elektromos töltése még csak lokális értelemben sem, azaz ha a felületet nem ionizált poláros csoportok alkotják, akkor az első vízréteget hidrogén-hidakkal rögzített, párhuzamosan orientált vízmolekulák alkotják, amelyek azonos irányítású dipól-vektoraik és párhuzamos dipól-tengelyeik folytán elektromos potenciálkülönbséget eredményeznek (7. ábra). Ezt a szorosan kötött és szigorúan rendezett vízréteget csupán a specifikusan adszorbeált ionok képesek áttörni. Elektrolit jelenlétében ez a primer réteg lényegében intakt marad (a specifikus adszorpciótól eltekintve), hiszen felbontásához tekintélyes energia szükséges. Az oldatban levő ionok egy része azonban — diffúzió révén — e réteg irányába mozog és primer hidratburkukkal egyetemben egy következő — sajátosan rendezett — réteget építenek fel. Ebben a másodlagos rétegben kisebb fokú a rendezettség,



mint az elsőben és minőségi különbséget jelent az ionok jelenléte. Ehhez a másodlagosan rendezett réteghez csatlakozik viszonylag nagy kiterjedésű átmeneti tartomány, amely ionok jelenléte esetén a diffúz réteg elnevezést viseli. Itt a vízmolekulák rendezettsége már csak kvantitatív értelemben különbö-

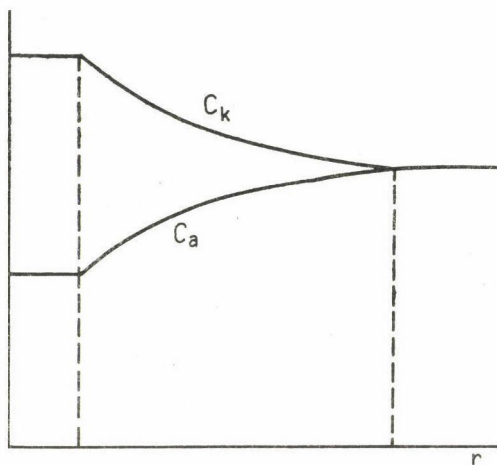


7. ábra. Nem ionizált, poláros csoportokból felépített hidrofíl felület rendező hatása a víz szerkezetére. (Az egyszerűség kedvéért a vizes fázisban levő ionok egyes kölcsönhatásait is feltüntettük.) Az alsó ábrán a felület jelenléte következtében kialakuló — idealizált — potenciáloszlás látható, amelynek alakját az adszorpciós sajátságok, hőmérséklet, ionkoncentráció, a felületre merőlegesen alkalmazott külső elektromos tér stb. egyaránt befolyásolja

zik a bulk fázisától, elektrolitok esetében pedig egy határozott koncentrációgradienssel rendelkező ioneloszlás alakul ki.

Alapvetően különböznek a viszonyok, ha a hidrofíl felületet azonos tulajdonságú (egynemű) ionizált csoportok képezik. A tiszta — elektrolitmentes — víz szerkezete hasonló az előbbiekhöz, a felület hatása a töltött félfelületek hatásával mutat igen szoros rokonságot. Elektrolitek esetében azonban az adszorpciós sajátságok nagyobb szerephez jutnak. Nagyobb valószínűsége lesz a felülettel ellentétes töltésű ionoknak a felület környezetében történő feldúsulásának, míg az ezekkel ellentétes töltésű ionokban a rendszer ezen

része relatíve elszegényedik (8. ábra). Ennek megfelelően lényegesen megváltoznak a koncentrációprofilok és a vizes fázisban a potenciáeloszlás is. Mindezek a jelenségek áttekinthetetlenül bonyolítják a víz tényleges szerkezetének kialakulását. (A víz szerkezete függ attól — mint már említettük —, hogy a kérdéses ion anion vagy kation, az ion méreteitől, töltésétől és egyéb individuális tulajdonságaitól, az ionkoncentrációtól, s nem szabad elhanyagolni a töltéssel rendelkező hidrofób felület előbbiekől független hatását sem stb.)



8. ábra. Kationok ( $C_k$ ) és anionok ( $C_a$ ) koncentrációeloszlása negatív töltésű felület környezetében. A felület környezete kationokban feldúsul, anionokban pedig relatíve elszegényedik. A koncentráció-profilok alakját mindazok a tényezők jelentősen befolyásolják, amelyeket a 7. ábrával kapcsolatban említettünk

Amennyiben a felületen, váltakozva pozitív és negatív töltésű csoportok helyezkednek el szabályos rendben, a felülettel szomszédos vízrétegben a vízmolekulák polarizált többréteges szerkezetet képeznek, amely határesetben dipoláris rácsrendszerként viselkedhet [2, 7, 26]. Minden további magyarázat nélkül érthető, hogy ennek a speciális rácsszerkezettel rendelkező víznek a tulajdonságai még csak véletlenül sem egyezhetnek meg a bulk vizével. FEDYAKINS [15] például a víz hőtágulási együtthatóját mérte különböző átmérőjű üvegkapillárisokban. Azt találta, hogy már  $1\ \mu$ -os átmérő esetén a mért hőtágulási együttható hibahatárt meghaladó mértékben különbözött a bulk vízre vonatkozó adatoktól és az eltérés a keresztmetszet további csökkentésével fokozódott. METSIK [31] vékony vízrétegek hővezetőképességét mérte csillámlemezek között.  $1\ \mu$  alatti rétegvastagságnál már szignifikáns eltérést észlelt és  $0,1\ \mu$ -nál a bulk vonatkoztatási érték 10-szeresét kapta eredményül. HORI [18] a víz fagyáspontjának és gőztenziójának rétegvastagság-függését vizsgálta polírozott kvarc felületek között. Azt a meglepő eredményt kapta, hogy, ha a rétegvastagság  $1\ \text{mm}$ -ről  $10\ \mu$ -ra csökken, a fagyáspont  $-10\ ^\circ\text{C}$ -ról



—30 C°-ra tolódik el, 10  $\mu$  alatt pedig —90 C°-ig nem fagy meg a víz. A gőznyomás 1  $\mu$  alatt kezdett anomáliát mutatni és itt olyan gyorsan változtak a viszonyok, hogy 0,1  $\mu$ -nál még 300 C°-ig nem mutatkozott detektálható gőztenzió. DROST-HANSEN [8] diffúziós sajátságok tanulmányozása során jutott arra a felismerésre, hogy a felületközeli elhelyezkedő vízrétegek diffúziós sajátságai lényegesen eltérnek a bulk víztől és kimutatta azt is, hogy az e rétegekben lejátszódó diffúziós folyamatok — feltehetően a víz szerkezetével kapcsolatos — anomális hőmérsékletfüggést mutatnak.

Úgy véljük, ezek a kiragadott példák is jól érzékeltetik, hogy milyen lényeges dolgokról van szó és a biológiai relevancia szempontjából sem marad kétség, ha csupán arra gondolunk, hogy a membránok és fehérjék mind igen nagy fajlagos felületű képződmények, így a felületi hatások hatványozottan jelentkeznék. E rendezett víz hatásának következményei jelentkezhetnek a diffúziós és migrációs folyamatokban, a töltéscsere és elektronreakciókban, a kémiai kinetikában, a membrán-elektromos jelenségekben stb.

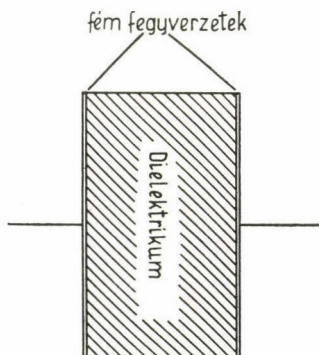
#### *A víz váltóáramú viselkedése polimer filmek környezetében*

Az előző gondolatok vezettek bennünket arra, hogy egy olyan alkalmas modellrendszert keressünk, amelyen viszonylag egyszerű mérések segítségével demonstrálni tudjuk azt, hogy nem elhanyagolható vagy éppen álproblémáról van szó, hanem ténylegesen ható tényezőkről. Modellként igen vékony (4  $\mu$ ) polietilén-tereftalát (Mylar) filmre esett a választásunk. Ez a fólia igen jó mechanikai tulajdonságokkal rendelkezik, a rétegvastagsága is egyenletes, vízben észrevehető mértékben nem duzzad, elektromos vezetőképessége kicsiny ( $10^{-13}$  ohm $^{-1}$  cm $^{-1}$  nagyságrendű), ionikus töltéshordozókkal szemben impermeábilis, nagy az átütési szilárdsága és alacsony (3,3—3,6) a dielektromos állandója. A film jellemzőinek meghatározásánál mindkét felületén vákuum-párologtatott elektródokat használtunk. A film saját paramétereinek ismeretében elvileg lehetőség van összetettebb — pl. elektrolit—Mylar—elektrolit, Mylar—víz—Mylar stb. — rendszerek vizsgálatára és a vizes fázishoz rendelhető jellemzők meghatározására.

Alkalmas méretű fóliák egyik oldalára 10 mm átmérőjű, kör alakú fém-elektrodokat párologtattunk, s két ilyen filmből olyan elrendezést képeztünk, amelyben a filmek közötti párhuzamos vízréteg vastagságát — megfelelő műanyag közgyűrűk segítségével — 13  $\mu$ -tól néhány mm-ig jól reprodukálhatóan változtathattuk. A vízzel szembeni fóliafelületen elhelyezkedő fém-elektrodok biztosították az elektromos elvezetést. Mivel a víz makroszkopikus jellemzői az irodalomból jól ismertek, ennek az egyszerű rendszernek a váltóáramú viselkedése könnyen leírható.

**Elméleti alapok**

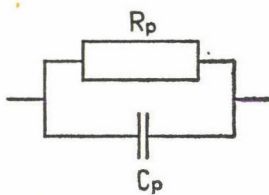
Tekintsünk két azonos méretű, párhuzamosan fekvő fémlemezt, amelyek közötti térrészt egy homogén szigetelő, ill. ún. dielektrikum tökéletesen kitölti (9. ábra). Minden ilyen rendszer váltóáramú szempontból egy ideális (átvezetés nélküli) kondenzátorral és egy vele alkalmasan kapcsolt ohmikus ellenállással helyettesíthető. Attól függően, hogy a kondenzátort és az ellenállást sorba, ill. párhuzamosan kapcsoljuk, beszélhetünk a 9. ábrán adott elrendezés soros, ill. párhuzamos helyettesítő köréről (10.a és 10.b ábrák). A két helyettesítő körhöz használt



9. ábra. Dielektrikummal töltött kondenzátor felépítése



a.)

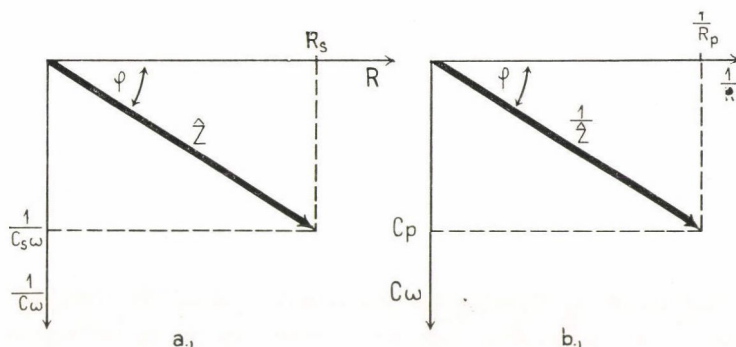


b.)

10. ábra. Dielektrikummal töltött kondenzátor soros (a) és párhuzamos (b) ekvivalens helyettesítő köre. Az  $R$ -tagok ideális (kapacitás- és indukciómentes) ohmos ellenállások, a  $C$ -tagok ideális (vesztesség- és indukciómentes) kondenzátorokat jelentenek

ekvivalens kondenzátorok és ellenállások értéke természetesen nem egyezik meg, hiszen a két helyettesítőkörnek egészében kell úgy viselkednie váltóáramú szempontból, mint az eredeti (9. ábra) rendszernek. Alapkövetelményünk, hogy a helyettesítőkörök váltóáramú ellenállása (impedanciája:  $\hat{Z}$ ) mint vektormennyiség legyen egyenlő a rendszerével. Az impedancia két-komponensű vektormennyiség, amelynek egy szokásos ábrázolása a 11.a és 11.b ábrákon látható. Az impedanciavektor a nagyságával  $|\hat{Z}|$  és az ún. fázisszöggel  $-\varphi$  jellemez-





11. ábra. A váltóáramú ellenállás (impedancia;  $\hat{Z}$ ) mint kétkomponensű vektormennyiség. A  $\hat{Z}$  impedancia vektor két egymásra merőleges vektor eredőjeként adódik. Az eredő vektor egyértelműen megadható az eredő  $|\hat{Z}|$  nagyságával és a vízszintes tengellyel képzett  $\varphi$  hajlásszögével ( $\varphi$ -t nevezik fázisszögnek). A soros helyettesítő körnek megfelelő vektorábra (a) és a párhuzamoshoz rendelhető vektor-diagram (b) között kölcsönösen egyértelmű kapcsolat van (l. (15)–(19) összefüggéseket)

hető. Ezeket a mennyiségeket célműszerekkel viszonylag könnyen meg lehet határozni, és így a helyettesítő körök paramétereit ki lehet számítani:

#### Soros RC-körre

$$R_s = |\hat{Z}| \cos \varphi, \quad (15)$$

$$C_s = \frac{1}{|\hat{Z}| \omega \cos \varphi}, \quad (16)$$

#### Párhuzamos RC-körre

$$R_p = \frac{|\hat{Z}|}{\cos \varphi}, \quad (17)$$

$$C_p = \frac{\sin \varphi}{|\hat{Z}| \omega} \quad (18)$$

A vektorábrákból nyilvánvaló, hogy

$$|\hat{Z}| = \sqrt{R_s^2 + \frac{1}{(C_s \omega)^2}} = \left\{ \sqrt{\frac{1}{(R_p)^2} + (C_p \omega)^2} \right\}^{-1}. \quad (19)$$

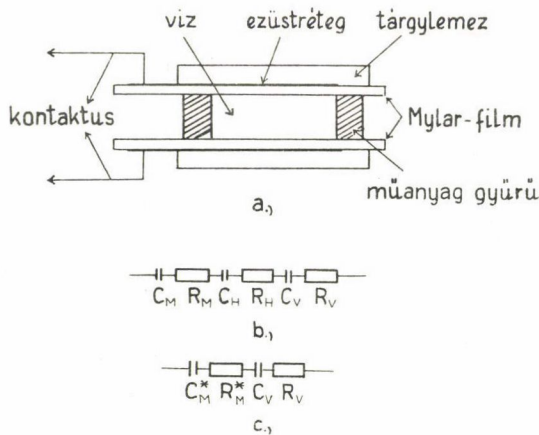
Az  $R$  és  $C$  értékekből meghatározható a dielektrikum dielektromos állandója és váltóáramú vezetőképessége. Minthogy a dielektromos állandó a molekulák mozgására vonatkozó információt is tartalmaz, a megváltozása a molekulák mozgásállapotában bekövetkező változásokat tükrözheti.

Ha a fóliák közötti víz rétegvastagságát változtatjuk, akkor csupán a víznek tulajdonítható kapacitás és ellenállás változik, a rendszer többi eleme változatlan. Célszerűségi okokból vegyük e rendszer soros helyettesítő körét (12. ábra), amelynek alapján az eredő ellenállás

$$R_{se} = R_M^* + R_v. \quad (20)$$

Itt  $R_{se}$  a rendszer soros eredő ellenállása,  $R_M^*$  a film és  $R_v$  a vízréteg ohmos ellenállása. A soros helyettesítés esetén az eredő  $C_{se}$  kapacitás:

$$\frac{1}{C_{se}} = \frac{1}{C_M^*} + \frac{1}{C_v} \quad (21)$$



12. ábra. Mylar-filmek határfelületi folyamatainak vizsgálatára használt elrendezés vázlata (a), a rendszer részletes soros helyettesítő köre (b) és összevont soros helyettesítő köre (c). Az  $M$  index a Mylar-filmre,  $H$  a határrétegre és  $V$  a bulk vizes fázisra utal. A \*-gal jelzett szimbólumokban a Mylar-filmet és a hozzá csatlakozó határréteget összevontan tekintjük

ahol  $C_M^*$  a film kapacitása és  $C_v$  a vízoszlop kapacitása. A vízoszlop ellenállását és kapacitását felírhatjuk mint a rétegvastagság függvényét is és ekkor (20) és (21) a következő alakot öltik:

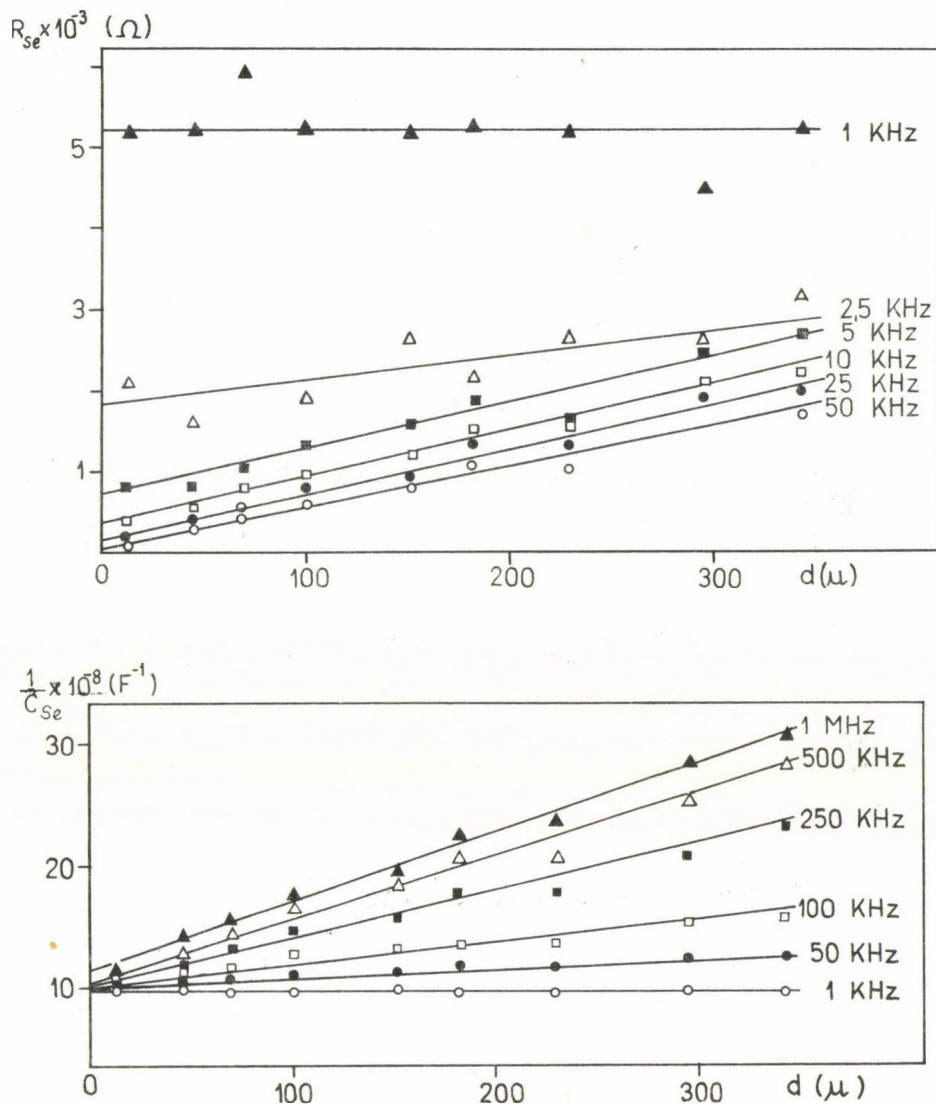
$$R_{se} = R_M^* + \rho_v \frac{d}{A}, \quad (22)$$

$$\frac{1}{C_{se}} = \frac{1}{C_M^*} + \frac{4\pi}{\varepsilon_v} \frac{d}{A}. \quad (23)$$

( $\rho_v$  a víz fajlagos ellenállása, ami a frekvenciától független a tekintett tartományban,  $d$  a rétegvastagság és  $A$  a vízoszlop keresztmetszete). A mérési eredményeket – az előbbieknél megfelelően – az  $R_{se} - d$ , ill. az  $\frac{1}{C_{se}} - d$  diagramban ábrázoltuk a 13. ábrán különböző frekvenciákon. A nulla rétegvastagságra extrapolált ellenállás és kapacitás értékeket a 14. ábrán adjuk meg, ahol szaggatott vonallal feltüntettük a Mylar-filmre vonatkozó mérési eredményeket is. Az utóbbi ábrázolásból különösen jól látható, hogy a Mylar-film és a vízréteg együttes viselkedése nem származtatható egyszerűen a két rendszer szuperpozíciójából, hanem az egyesített rendszerben egy  $\sim 10^6$  Hz felett különösen jelentőssé váló – soros kapacitás és egy frekvenciafüggő soros ellenállás járulékos fellépésére is számítani kell. Mivel az előbbieken a Mylar határfelületén kialakuló megváltozott vízszerkezettől eltekintettünk, a járulékos kapacitás és ellenállás megjelenését a határfelületen kialakuló különleges viszonyoknak tulajdonítjuk.



Egy további bizonyítékot kapunk a határréteg létezésére és elektromos szempontból is különleges viselkedésére, ha az előbbi sandwich-rendszer kapacitásának rétegvastagságtól, ill. frekvenciától való függését vizsgáljuk.



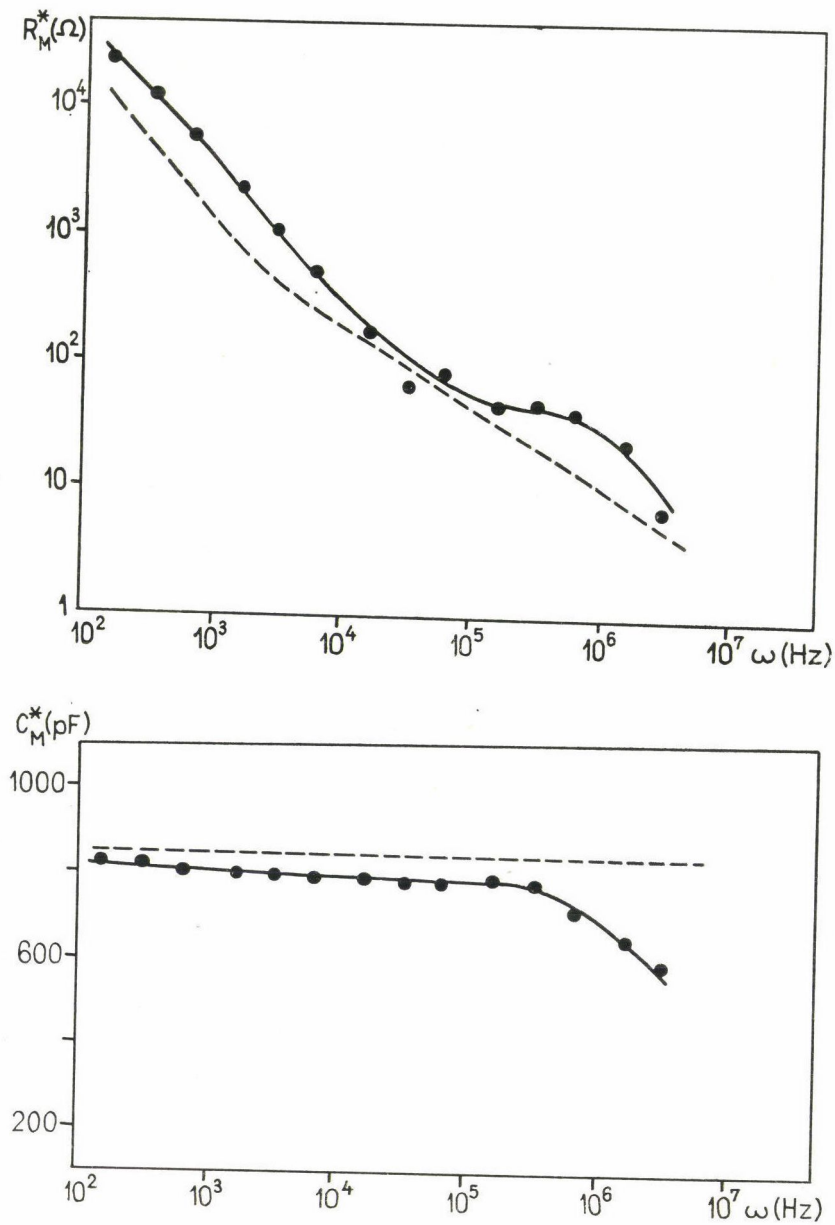
13. ábra. Az  $R_{se}$  soros eredő ellenállás (13.a) és az eredő kapacitás reciprokának  $\left(\frac{1}{C_{se}}\right)$  (13.b) függése a filmek közötti víz rétegvastagságának függvényében, különböző frekvenciákon

Az egyszerűség kedvéért tekintsünk egy olyan kondenzátor-rendszert, amelyet egymásra rétegezett  $\epsilon_1$  dielektromos állandójú és  $\sigma$  vezetőképességű és  $\epsilon_2$  dielektromos állandójú, veszteség nélkülinek tekinthető anyag tölt ki (15. ábra). Az egyes rétegek által képviselt kapacitások:

$$C_1 = \frac{A}{4\pi d_1} \left[ \varepsilon_1 - j \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right] \quad (24)$$

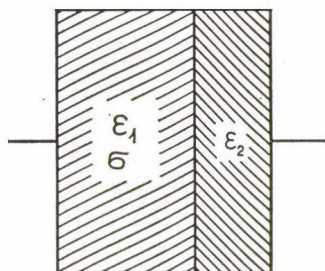
és

$$C_2 = \frac{A}{4\pi d_2} \varepsilon_2, \quad (25)$$



14. ábra. A nulla vízréteg-vastagságra extrapolált ellenállás ( $R_M^*$ ; 14.a) és kapacitás ( $C_M^*$ ; 14.b) frekvenciafüggése





15. ábra. A Maxwell–Wagner polarizációs effektus levezetéséhez

ahol  $d_1$  és  $d_2$  a rétegek vastagságát,  $\omega$  a körfrekvenciát jelöli,  $A$  a minta keresztmetszete. Az eredő kapacitás ekkor

$$C_T = \frac{A}{4\pi} \frac{\left(\varepsilon_1 - j \frac{4\pi\sigma}{\omega}\right) \cdot \frac{\varepsilon_2}{d_1 d_2}}{\left(\varepsilon_1 - j \frac{4\pi\sigma}{\omega}\right) \frac{1}{d_1} + \frac{\varepsilon_2}{d_2}}, \quad (26)$$

amelynek alapján a rendszer eredő dielektromos állandója (azaz annak a homogénnek feltételezett anyagnak a dielektromos állandója, amellyel a kondenzátort feltöltve ugyanolyan elektromos tárolóképességű lenne, mint a heterogén rendszer esetében)

$$\varepsilon_T = \frac{\varepsilon_2 \left(\varepsilon_1 - j \frac{4\pi\sigma}{\omega}\right)}{\left(\varepsilon_1 - j \frac{4\pi\sigma}{\omega}\right) f_2 + \varepsilon_2 f_1}, \quad (27)$$

ahol

$$f_1 = \frac{d_1}{d_1 + d_2} \quad \text{és} \quad f_2 = \frac{d_2}{d_1 + d_2}. \quad (28)$$

(27)-ből látható, hogy  $\omega \rightarrow 0$  esetén

$$\varepsilon_T \rightarrow \varepsilon_0 = \frac{\varepsilon_2}{f_2}, \quad (29)$$

és  $\omega \rightarrow \infty$ -re pedig

$$\varepsilon_T \rightarrow \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 f_1 + \varepsilon_2 f_2}, \quad (30)$$

A dielektromos relaxáció elméletében alapvető ún. DEBYE-egyenlet szerint a zérus frekvenciánál mért  $\varepsilon_0$  és a végtelen nagy (pl. optikai) frekvenciáknál kapott dielektromos állandó ( $\varepsilon_\infty$ ) az

$$\frac{\varepsilon_T - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \frac{1}{1 + j\omega\tau} \quad (31)$$

kifejezés szerint függ össze, ahol  $\tau$  a relaxációs idő. Ha (29) és (30) egyenleteket behelyettesítjük (31)-be, azt kapjuk, hogy

$$\tau = \frac{\varepsilon_1 f_2 + \varepsilon_2 f_1}{f_2 \sigma} \cdot \frac{1}{4\pi}, \quad (32)$$

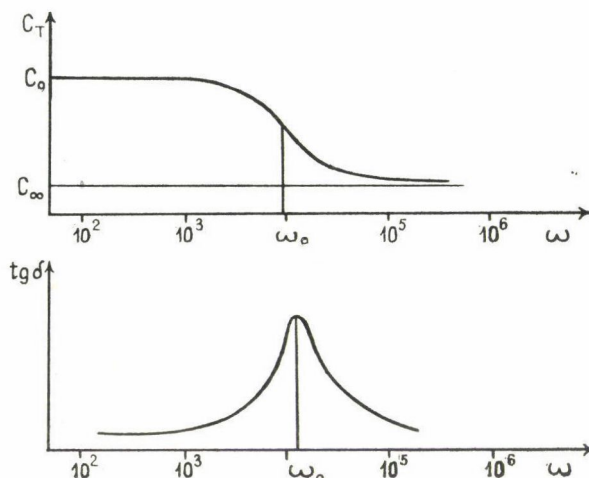
azaz a 15. ábrán megadott dielektrikum-rendszer olyan poláros – homogén – dielektrikumként viselkedik, amelynek  $\tau$  a relaxációs ideje (16. ábra). Ezt a különböző dielektromos állandójú közegek érintkezésénél fellépő effektust Maxwell–Wagner-polarizációnak nevezzük.

Ha mármost (28) egyenleteket (32)-be behelyettesítjük, kapjuk, hogy

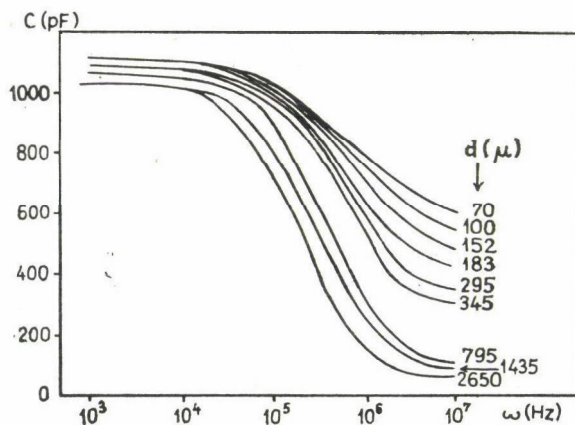
$$\tau = \frac{\varepsilon_1}{4\pi\sigma} + \frac{\varepsilon_2}{4\pi\sigma d_2} d_1, \quad (33)$$

azaz a  $\tau$  relaxációs idő a vízréteg  $d_1$  vastagságának függvényében egyenest ad.

A 9. ábrán bemutatott elrendezéssel kapott kapacitás-adatokat a frekvencia függvényében — különböző vízréteg-vastagságok mellett — a 17. ábrán tüntettük fel.\* Jól látható, hogy a rendszer az általunk választott frekven-



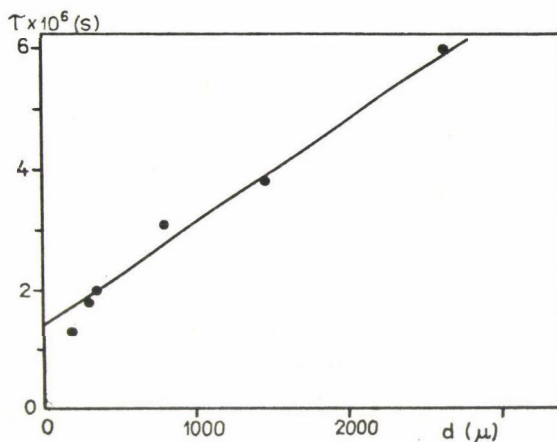
16. ábra. Egymásra rétegzett, különböző dielektromos állandójú dielektrikumok (15. ábra) kapacitív viselkedése (felső diagram) és vesztesége (alsó diagram) az elektromágneses tér körfrekvenciájának ( $\omega$ ) függvényében



17. ábra. A 9. ábrán vázolt rendszer kapacitásának frekvenciafüggése a filmek közötti vízréteg különböző vastagságai esetén

\* Mivel a kondenzátorok kapacitása egyenesen arányos a kondenzátor fegyverzetei között levő dielektrikum dielektromos állandójával, az  $\varepsilon_T$  frekvenciafüggése helyett a kapacitás frekvencia szerinti változását is vehetjük!





18. ábra. A  $\tau$  relaxációs idő változása a Mylar-filmek közötti víz rétegvastagságának függvényében

ciatartományon belül is igen kifejezett és a rétegvastagságtól függő diszperziót mutat. A görbék inflexiós pontjához (azaz ahol a görbe konvexből konkáv tartományba megy át) rendelhető  $\omega_0$  körfrekvenciával a  $\tau$  relaxációs idő a

$$\tau = \frac{1}{\omega_0} \quad (34)$$

kifejezés szerint függ össze, s az így definiált relaxációs idő rétegvastagságfüggését a 18. ábrán rajzoltuk fel. Nem túl kicsiny rétegvastagságok esetén a (33) egyenlettel megjósolt linearitás igen jól teljesedik, kisebb rétegvastagságoknál azonban figyelemre méltó eltérés mutatkozik. Az elméleti görbe menetétől való szisztematikus eltérés nem valószínű, hogy a kis rétegvastagságoknál fellépő fokozott mérési bizonytalanságnak tulajdonítható. Ezt látszik megerősíteni az a tény is, hogy a görbe egyenes szakaszának meredekségéből meghatározott filmvastagság ( $d_2$ ) számértéke a tényleges értéknél lényegesen nagyobbak adódik. Mivel a film duzzadása kizárt, elsősorban arra kell gondolnunk, hogy  $\sigma$  és  $\varepsilon_1$  értéke kell hogy különbözzék a bulk értéktől. Ez pedig arra a körülményre utal, hogy a határfelület környezetében — a Maxwell—Wagner-polarizáción túlmenően is — anomális viszonyok uralkodnak.

Az előbbieket tekintve úgy véljük, hogy sikerült viszonylag egyszerű és áttekinthető kísérletekkel érzékeltetni, hogy a víz szerkezetében — akár hidrofób, akár hidrofil felületek környezetében beálló változások — nem csupán elméleti érdekességek, hanem azokkal a legkülönbözőbb jelenségekben számolnunk kell.

*A víz szerkezete biológiai rendszerekben*

Amint azt az előbbieken láttuk, a víz egyszerű fizikai okokból szükségképpen rendhagyóan viselkedik a heterogén rendszerekben. Következésképpen indokolt annak feltevése, hogy a biológiai rendszerekben a víz szerkezete alapvetően eltér a „folyékony víz” szerkezetétől és ezért a bulk víz tulajdonságai alapján csak igen durva — és fizikai szempontból nemcsak kifogásolható, de nem is indokolt — következtetéseket vonhatunk le a víznek a biológiai folyamatokban betöltött szerepére. Arról van szó ugyanis, hogy a biológiai objektumokban levő víz — különösen a membránok és makromolekulák környezetében — nem szabad állapotban létezik, hanem egy igen tekintélyes hányada a biológiai struktúrával egybeépült, ún. kötött állapotban van [11, 12]. Ennek egyik következménye, hogy nemcsak a víz, de a benne levő ionok is — az elektrolitikus szemlélettel szemben — kötött állapotban vannak, ami korlátozott mozgékonyságban és egy sereg különleges viselkedés módban nyilvánul meg [14]. A biológiai rendszerekben levő víz rendezettségének vizsgálatával COPE [4] és HAZLEWOOD [17] foglalkozott és kimutatták, hogy legalább két — a bulk víztől különböző — rendezettségi fokú vízzel kell számolnunk. A teljes víztartalom 10–15%-a igen nagyfokú rendezettséggel bír, míg az alacsonyabb rendezettségi állapot 70–90%-ot is kitehet. ERNST izompreparátumokon végzett gőztenzió mérései [13], valamint LING adszorpciós vizsgálatai [25] ugyancsak arra utalnak, hogy a víz nagyfokú kötöttséggel rendelkezik, de PÓCSIK [32] béka sartoriusán és MASSZI [28–30] modellrendszereken kapott eredményei is a strukturált víz különleges szerepére irányítják a figyelmet.

Említettük az előzőekben, hogy a hidrogénhidak erős rendező hatása következtében létrejövő primer vízréteget az ionok igen nehezen képesek átörönni, s arról is volt szó, hogy egyes ionok helyettesíthetnek intersticiális helyzetű vízmolekulákat. Ebből az a kézenfekvő következmény adódik, hogy a rendezett állapotú vízben — a primer hidrátburkon kívül — az ionok is szabályos elrendeződésben és ennek megfelelő kötött állapotban vannak. Ma már viszonylag sok megbízható adat áll arra vonatkozóan rendelkezésre, hogy a biológiai szempontból elsődlegesen releváns ionok, mint a  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$  stb., többsége komplex módon kapcsolódik a makromolekulákhoz [3–6, 14, 24, 27] — az azonban még többnyire nem világos, hogy e komplexek milyen természetűek és képződésükben milyen mértékben vesz részt a víz. A kérdés kísérleti megközelítése elsősorban mérés technikai nehézségek miatt késlekedik, de igen szoros kapcsolatban van a strukturált víz tulajdonságaira vonatkozó konkrét ismereteink (pl. energiaviszonyok, reakciókinetikai következmények, diszlokációs effektusok, a struktúra és funkció kapcsolata, dinamikus mozzanatok stb.) hiányával is. Az érintett kérdéskörben egységesen elfogadott álláspontrol — főleg az elegendő számú, megbízható és szisztematikus kísér-



leti eredmények nélkülözése miatt — jelenleg még nem beszélhetünk és általános érvényű, hatékony „rendező elvek” kikristályosodása is csak az elkövetkezendő évek kísérleti munkája alapján és alapvető szemléletmódbeli változást követően várható. Éppen ezért a jelen referátumban mi sem vállalkozunk erre, hanem az egyre bővülő irodalomra utalunk, amely jobb megértéséhez az előzőekben vázolt fizikai mozzanatok — reméljük — némi segítséget nyújthatnak.

## IRODALOM

1. BERGQUIST, M. S., FORSLIND, E.: *Acta Chem. Scand.* **16**, 2069 (1962).
2. BRADLEY, S.: *J. Chem. Soc.* 1467 (1936).
3. COPE, F. W.: *J. Gen. Physiol.* **50**, 1353 (1967).
4. COPE, F. W.: *Biophys. J.* **9**, 303 (1969).
5. COPE, F. W.: *Biophys. J.* **10**, 843 (1970).
6. COPE, F. W., DAMADIAN, R.: *Nature* **228**, 76 (1970).
7. DEBOER, J. H., ZWIKKER, C.: *Z. Phys. Chem.* **3**, 407 (1929).
8. DROST-HANSEN, W.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **125**, 471 (1965).
9. EISENBERG, D., KAUFMANN, W.: *Structure and Properties of Water*. Pergamon Press, Oxford (1969).
10. ERDEY-GRÚZ, T.: *Transzportfolyamatok vizes oldatokban*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1971).
11. ERNST, E., TIGYI, J., ZAHORCSEK, A.: *Acta Physiol. Acad. Sci. Hung.* **1**, 5 (1950).
12. ERNST, E.: *Biophysics of the Striated Muscle*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1963).
13. ERNST, E.: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **5**, 57 (1970).
14. ERNST, J.: *MTA Biol. Oszt. Közl.* **17**, 1 (1974).
15. FEDYAKINS, idézve: DERJAGIN, B. V.: *Scientific American*, **223**, 52 (1970).
16. FRENKEL, J. I.: *Bevezetés a fémek elméletébe*. Akadémiai Kiadó, Budapest (1951).
17. HAZLEWOOD, C. F., NICHOLS, B. L., CHAMBERLAIN, N. F.: *Nature* **222**, 747 (1969).
18. HORI, T.: *Low-Temperature Science A*—**15**, 34 (1956).
19. HÜBNER, G., JUNG, K., WINKLER, E.: *Die Rolle des Wasser in Biologischen Systemen*. Akademie-Verlag—Pergamon Press—Vieweg and Sohn, Berlin—Oxford—Braunschweig (WTB Bd. 78), (1970).
20. KARVALY, B.: *MTA Biol. Oszt. Közl.* (megjelenőben).
21. KAYUSHIN, L. P. (szerk.): *Water in Biological Systems Vol. 1*, Consultants Bureau, New York (1969).
22. KAYUSHIN, L. P. (szerk.): *Water in Biological Systems Vol. 2*, Consultants Bureau, New York (1969).
23. KAYUSHIN, L. P. (szerk.): *Water in Biological Systems Vol. 3*, Consultants Bureau, New York (1969).
24. LING, N. G.: *A Physical Theory of the Living State*. Blaisdell Publishing Company, New York (1960).
25. LING, G. N.: *Physiol. Chem. Phys.* **2**, 15 (1970).
26. LING, G. N.: *Hydration of Macromolecules in R. A. HORNE's monograph, Equilibrium and Transport Properties of Water and Aqueous Solutions*, Wiley and Sons, New York (1971).
27. MARTINEZ, D., SILVIDA, A. A., STOKES, R. M.: *Biophys. J.* **9**, 1256 (1969).
28. MASSZI, G.: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **5**, 321 (1970).
29. MASSZI, G.: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **7**, 341 (1972).
30. MASSZI, G.: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **7**, 349 (1972).
31. METSIK, idézve: DERJAGIN, B. V.: *Scientific American* **223**, 52 (1970).
32. PÓCSIK, S.: *Acta Biochim. Biophys. Acad. Sci. Hung.* **2**, 149 (1967).
33. SZUNDI, I., KARVALY, B., NAGY, K.: *MTA Biol. Oszt. Közl.* **19** (1976).