

Моделирование дзета - потенциала в примембранном слое

Н.В. Грецова, М.В. Грецов, О.А. Авдеюк, Р.Н. Никулин, О.Ю. Соловьева,

Н.В. Клячина, И.В. Приходькова, И.Г. Лемешкина

Волгоградский государственный технический университет, Волгоград

Аннотация: В статье представлен обзор работ по моделированию поведения двойного электрического слоя в мембранах при воздействиях различной природы, в том числе, на примере различных поверхностных явлений (адсорбция, ПАВ, адгезия, расклинивающее давление, электроосмос и пр.). Было отмечено, что влияние на структуру ДЭС оказывает величина и распределение заряда по поверхности, вблизи которой он сформирован; для получения распределения потенциала необходимо знать структуру границы раздела «мембрана–раствор электролита»; промежуточно уметь вычислить распределение заряда, и, соответственно, вычислять само распределение потенциала. Было указано, что при выборе математической интерпретации процесса часто используют уравнение Пуассона с учетом самосогласованного поля или решают уравнения Навье-Стокса вместе с уравнением Нернста-Планка и условием электронейтральности; для описания процессов с небольшой точностью методами молекулярной динамики применяют модель Гуи-Чепмена, дополненную условием адсорбции ионов по изотерме Ленгмюра; при моделировании тока электролита пользуются описанием поверхностного тока ионов с учетом вязких свойств среды.

Ключевые слова: двойной электрический слой, дзета-потенциал, мембрана, примембранный слой, плотность пространственного заряда, уравнение Навье-Стокса, поверхностный ток, уравнение Пуассона, конденсатор, потенциал течения жидкости.

Введение. Подходы к моделированию двойного электрического слоя. Теория и моделирование с помощью представления двойного электрического слоя применяются для интерпретации различных поверхностных явлений (адсорбция, ПАВ, адгезия, расклинивающее давление, электроосмос и пр.). Однако, до сих пор не существует экспериментальных методов измерения потенциалов на границе адсорбционного слоя напрямую. Знание дзета-потенциала важно во многих областях производственной и исследовательской деятельности.

Структура двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности раздела фаз определяется, в первую очередь, распределением заряженных компонентов в поверхностном слое. Это влияние, а также роль ионной добавки обсуждаются в литературе [1]. Современные теоретические подходы

к описанию ДЭС можно найти, например, в [2-4] и цитируемых там работах. Растворитель заменяется некоторой средой с постоянной диэлектрической проницаемостью, которая также вносит свой вклад в ДЭС. Уже это влияние учитывают, предлагая некоторую локальную зависимость диэлектрической проницаемости растворителя [4,5].

Как правило, чтобы получить распределение потенциала, необходимо знать структуру границы раздела «мембрана – раствор электролита», далее вычислить распределение заряда, и соответственно, вычислить само распределение потенциала. Так как биологическая структура мембран очень сложна в описании, в силу огромного количества элементов, обычно используются упрощения. Один из подходов, когда в качестве границы раздела мембрана-раствор принимается модель, состоящая из двух полубесконечных сред – с одной стороны электролит, с другой жидкий диэлектрик. В работе [6] для данного случая, были получены формы распределения потенциала при наличии точечного заряда в электролите, но они громоздки и мало подходят для реального моделирования. Поэтому позже были получены приближенные формулы для произвольного количества фиксированных точечных зарядов, пригодные для качественной оценки и быстрых вычислений.

Менее точным способом расчета потенциала является метод «вырезанного диска». Сущность метода заключается в том, что вместо суммирования потенциалов от каждого заряда, на площади мембраны вырезается диск с эффективной площадью, равной площади, приходящейся на один заряд, и «размазывается» заряд за пределами диска со средней плотностью, равной заряду на площади диска. Также представляет собой интерес рассмотрение двумерных случаев, как, например, в работе [7]. В данной работе моделировалась электроконвекция в электромембранных системах с вынужденной конвекцией. Решались уравнения Навье-Стокса

вместе с уравнением Нернста-Планка и условием электронейтральности. Результатом [7] явилось теоретическое и экспериментальное подтверждение трех режимов электроконвекции.

В работе [8] производилось исследование бислойных липидных мембран. Описывалось и рассчитывалось падение потенциала в диффузной части ДЭС, а также поверхностный потенциал на мембране. Для получения данных результатов использовалась модель Гуи-Чепмена, дополненная условием адсорбции ионов по изотерме Ленгмюра. Точность данной модели невелика, но она оказывается достаточной для описания многих экспериментальных данных. В частности, в данной работе приведен метод измерения граничного потенциала липидных мембран. Использовался метод компенсации внутримембранного поля (КВП). Суть его заключается в формировании плоской бислойной липидной мембраны каким-либо известным способом. После формирования мембраны возникает разность потенциалов по разные стороны от мембраны, и эта разница приводит к скачку потенциала в гидрофобной части мембраны. Для измерения этого скачка его компенсируют внешним источником напряжения, используя явление электрострикции. Таким образом, получают информацию о разности потенциалов на поверхности мембраны. Использование данного метода позволяет достичь точности измерений порядка 1 мВ. Далее в данной работе описывалось измерение подвижности коллоидных липосомных частиц методом регистрации динамического светового потока. На основе подвижности данных частиц, получали их дзета-потенциал через формулу Смолуховского.

В работах [8-10] приводятся методики моделирования липидных бислоев. Наиболее частыми методами молекулярного моделирования являются:

а) Методы молекулярной динамики (например, метод стохастической динамики). Данную группу методов обычно применяют, когда необходимо наблюдать и моделировать различные процессы, происходящие во времени.

б) Метод Монте-Карло. Данный метод обычно применяют, когда необходимо с высокой точностью получить и изучить структурное пространство исследуемой системы.

Ограничивают систему в замкнутый параллелепипед. Если какая-либо частица пересекает границу этого параллелепипеда, создается ее зеркальная копия с противоположной стороны (новая частица имеет тот же импульс, массу и вектор скорости). Подсчитывая импульсы частиц, преодолевших границы исследуемой области, становится возможным получить значение давления, создаваемого средой. Для поддержания постоянного давления в среде используются специальные барометрические уравнения, называемые баростатами. Самые популярные баростаты это:

а) Баростат Парринелло-Рамана.

б) Баростат Берендсена.

Расчет электростатических взаимодействий обычно тоже происходит двумя способами: учет взаимодействий только в ближнем радиусе, или учет взаимодействий на любом расстоянии (дальнодействие).

Далее рассматривается выбор силовых полей для исследуемых молекул (липидов к примеру). Существует несколько распространенных моделей, это: CHARMM 27r, amber99f и псевдоатомное силовое поле Бергера.

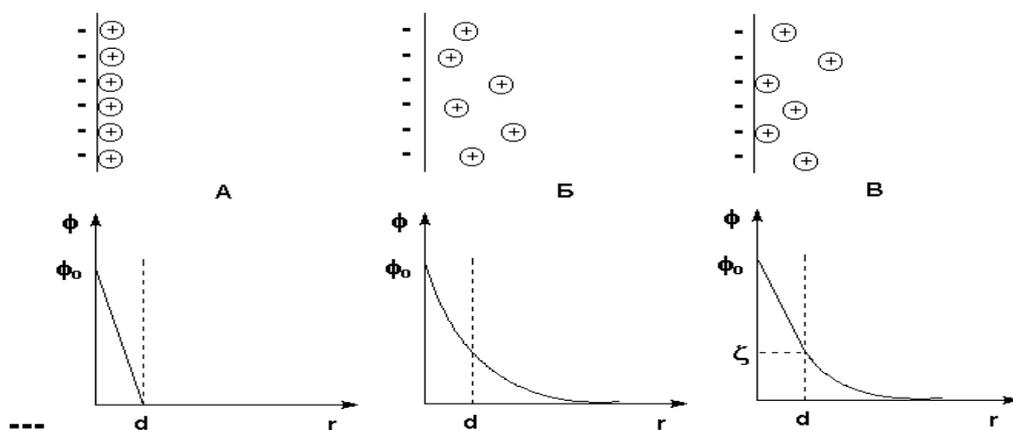
Очень важным фактором в моделировании является выбор модели молекулы воды, их существует большое множество и все они, по сути, делятся на две большие группы: поляризуемые и неполяризуемые модели.

Различные способы представления примембранных областей. Электрокинетическое движение молекул в различных средах довольно широко описано [6-8], оно описывается стандартными физическими

формулами. Но движение клеток происходит по более сложным принципам, ведь клетка это сложный объект, состоящих из различных молекул, тесно связанных между собой, обладающих различными свойствами. В основном мембрану клетки считают набором дипольных молекул, соответственно, клетки создают собственное электрическое поле и, в свою очередь, сами подвержены влиянию внешнего поля.

Герман Гельмгольц и Чарльз Гуи были первыми, кто начал развивать теорию ДЭС. Их модель дает линейное распределение (уменьшение) потенциала φ в зависимости от расстояния r , так же, как и в обычном электрическом конденсаторе, в соответствии с рис. 1[11].

В дальнейшем Отто Штерн скомбинировал ранние модели строения ДЭС и учел адсорбцию противоионов а также их тепловое движение. Часть ионов, согласно модели, довольно близко прилегает к поверхности ядра и образует слой Гельмгольца.



Ри. 1 – Строение ДЭС в различных моделях: а) – по Гельмгольцу, б) – по Гуи, в) – по Штерну; сверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния

Другая же часть ионов образует слой Гуи, то есть диффузный слой. Потенциал диффузной части носит название электрокинетического потенциала, обозначают как ζ (дзета), и соответственно данный потенциал

еще называют дзета-потенциалом (zeta-potencial). Общий вид данного потенциала представлен на рисунке 1в. Также стоит отметить, что данная модель Штерна считается общепринятой в мире.

По своей сути, пространство около мембраны, заполненное жидкостью и ионами, является дисперсной средой с коллоидными частицами (ионами). Данное состояние среды можно назвать золю, несмотря на малые размеры ионов. Агрегативная устойчивость такого золя будет зависеть от дзета-потенциала.

Рассмотрим поведение мембраны клетки и среды, окружающей ее, с точки зрения электрических сил. Клетки, не будучи электронейтральными, притягивают к себе противоположные ионы, из окружающей ее жидкости, которые образуют временные связи с ионизированными группами молекул на поверхности клетки. Такие связи являются полярными, или ненасыщаемыми. Ненасыщаемость таких связей означает то, что клетка притягивает к себе все находящиеся в среде ионы противоположного знака. Но тепловое движение противоположных ионов и электростатические силы отталкивания между ними не дают им плотно сгруппироваться у поверхности клетки. В результате действия этих противоположных сил ионы будут распределены так, что противоположные ионы группируются у мембраны и аналогично часть ионов вытесняется из пространства около мембраны. При удалении от мембраны концентрации ионов и противоположных ионов выравниваются. Таким образом и формируется ДЭС у клетки.

Учет внешнего воздействия. Все вышеприведенные рассуждения были справедливы для стационарного случая, без учета какого-либо внешнего взаимодействия.

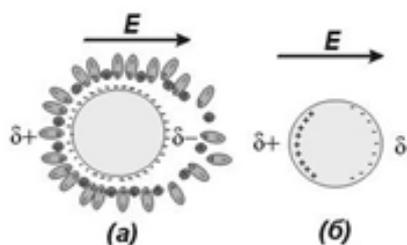


Рис. 2. – Состояние заряда клетки, помещенной в электрическое поле

Поместим клетку во внешнее однородное постоянное электрическое поле. ДЭС клетки испытает деформацию, в зависимости от направления поля, в соответствии с рис. 2,а.

Клетка по своей сути сложная структура, она сильно отличается от окружающей ее среды по проводимости и диэлектрической проницаемости. В области мембраны накапливаются наведенные электрические заряды, и клетка при воздействии внешнего электрического поля будет поляризована. Впервые данный эффект был описан в начале 20 века Максвеллом и Вагнером [12]. Поляризованная клетка становится похожа по свойствам на электрический диполь. Размеры клетки порядка микрона, поэтому ее дипольные свойства являются довольно сильными, больше, чем у простых диполей, которые состоят из молекул разных видов. Порядки величин существенно отличаются – для клетки это приблизительно 10^5 дебай, а для молекулы – порядка 10^2 дебай. По этой причине клеточный электрофорез будет протекать очень быстро и становится возможным увидеть его в микроскоп (световой). Но при этом крайне сложно измерить скорость перемещения потока, поэтому при измерениях используют диэлектрофорез, где используется неоднородное электрическое поле. При воздействии поля на клетки, они быстро сгруппируются у одного из электродов, разделить их по определенным характеристикам будет сложно. Поэтому создаются электроды сложной формы, для создания неоднородного поля. Чаще всего используются игольчатые и пластинчатые электроды. Клетка ведет себя по-

разному в неоднородном электрическом поле, характер движения зависит от ее дипольных характеристик.

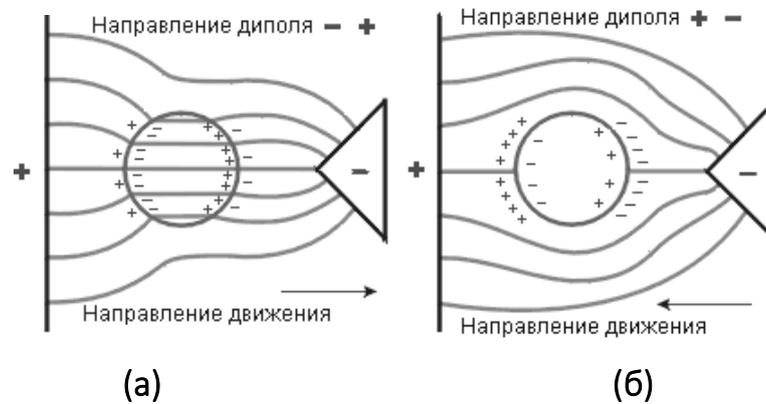


Рис. 3. – Состояние заряда клетки, помещенной в электрическое поле

На рисунке изображены две частицы, обладающие разной поляризуемостью, и помещенных в неоднородное электрическое поле. При взаимодействии с полем первая частица (а) будет сдвигаться в сторону большей напряженности поля (к игольчатому электроду), а вторая частица (б) наоборот, в сторону меньшей напряженности поля (к плоскому электроду).

Соотнесем данную ситуацию с клетками. Мембрана клетки состоит из липидного бислоя, который представляет собой модельный жидкостный плоский конденсатор. При помещении клетки в поле, происходит «зарядка конденсатора», и мембрана препятствует проникновению поля внутрь клетки (эта ситуация показана на рис. 3, б). В таком случае, движение будет происходить в сторону уменьшения поля. Данное утверждение справедливо для случая неповрежденной мембраны, т.е. нет «пробоя конденсатора».

В случае мертвой или поврежденной клетки, мембрана не может препятствовать проникновению поля внутрь, а так как внутреннее пространство клетки содержит большее количество солей, веществ и прочих элементов, соответственно ее проводимость будет выше. Следовательно, и характер движения будет противоположен. Таким образом, становится

возможным разделением клеток с помощью поля. Данный эффект используется при разделениях различных смесей частиц.

Потенциал течения жидкости. При течении раствора электролита в капилляре создается ламинарный поток раствора, граница перемещения его лежит в диффузной части ДЭС и совпадает с той границей, которая образуется при смещении жидкости при наложении электрического поля (электроосмос). В этом случае распределение зарядов ионов в наружной части ДЭС нарушается, и происходит перемещение зарядов по направлению потока. Возникает поверхностный ток, в результате которого появляется разность потенциалов на концах капилляра. Она является причиной вторичного объемного тока проводимости в обратном направлении по отношению к течению жидкости. Разность потенциалов будет изменяться, пока величины поверхностного и объемного тока не сравняются. Полученная разность потенциалов называется потенциалом течения. Чем больше диффузионная часть ДЭС, тем больше величина ξ -потенциала. Такая же пропорциональность существует между величинами давления и потенциала течения. Практическое значение потенциала токов течения весьма велико [13,14].

Заключение

Моделирование поведения [15,16] взвеси частиц в примембранной области, как представление дзета-потенциала позволяет с одной стороны, упростить задачу для менее трудоемкого решения, с другой стороны – не упустить важные нюансы процессов.

Литература

1. Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science. V. 2. Solid–Liquid Interfaces. London: Academic Press, 1995. 250 p.

2. Gillespie D., Valisko M., Boda D. Density functional theory of the electrical double layer: The RFD functional// J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. PP. 6609-6615.
3. Valisko M., Henderson D., Boda D. The Behavior of 2:1 and 3:1 Electrolytes at Polarizable Interfaces. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. PP. 16548-16555.
4. Семашко О. В., Буров С. В., Бродская Е. Н. Моделирование двойного электрического слоя сферической мицеллы анионного вещества с учетом структуры растворителя// Коллоидный журнал. 2009. Т.71.С 829-834.
5. Teschke O., Ceotto G., de Souza E.F. Interfacial water dielectric-permittivity-profile measurements using atomic force microscopy// Phys. Rev. E. 2001. V. 64. PP. 011605-011626.
6. Абгарян Г. А. Распределение потенциала на границе раздела мембрана-раствор электролита // Известия НАН Армении. 2003. Т. 38. № 3. С. 191–197.
7. Узденова А. М. Математическое моделирование электроконвекции в электомембранных системах с вынужденной конвекцией// Конденсированные среды и межфазные границы.2011.Т. 13. № 4. С. 492 –498.
8. Ермаков Ю. А. Биоэлектрохимия бислойных липидных // Российский химический журнал. 2005. Т. 49. №5. С. 114–120.
9. Нестеренко, А. М. Влияние катионов на структурные и электрические свойства липидного бислоя. Молекулярно–динамическое исследование: дис. канд. физ. –мат. наук: 02.00.05. Москва, 2014. 118 с.
10. Космачевская О. В., Насыбуллина Э. И., Блиндарь В. Н., Топунов А. Ф. Связывание эритроцитарного гемоглобина с мембраной как способ осуществления сигнально-регуляторной функции (обзор) // Прикладная биохимия и микробиология. 2019.Т. 55. № 2. С. 107-123
11. Григорьев В. П., Вагин Е. С., Офицеров В. В. Моделирование двойного электрического слоя в диоде, заполненном плазмой инертных газов



// Известия Томского политехнического университета. Математика и механика. Физика. 2008. Т. 313. № 2. С. 67-69.

12. Ошевенский Л. В. Электрофоретическая подвижность эритроцитов: учебное пособие. Нижний Новгород: 2005. 20 с.

13. Шарфарец Б.П. Реализация приемной антенны на механизме электрокинетического явления "потенциал течения" // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 2. С. 103–108.

14. Sergeev V.A., Sharfarets V.P. About one new method of electroacoustic transformation. A theory based on electrokinetic phenomena. Part I. The hydrodynamic aspect // Scientific Instrumentation. 2018. Vol. 28, № 2. PP. 25–35.

15. Санников Н.И., Адигамов К.А., Алехин С.Н., Денисенко Е.А., Алехин А.С. Математическое представление межфазного переходного слоя // Инженерный вестник Дона. 2012. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2012/756.

16. Орехов О.В., Леонтьева А.И., Труфанов Д.Н. Разрушение двойного электрического слоя частиц азопигмента // Инженерный вестник Дона. 2012. №4 (часть 1). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p1y2012/1261.

References

1. Lyklema J. Fundamentals of Interface and Colloid Science. V. 2. Solid–Liquid Interfaces. London: Academic Press, 1995. 250 p.

2. Gillespie D., Valisko M., Boda D. J. Phys.: Condens. Matter. 2005. V. 17. PP. 6609-6615.

3. Valisko M., Henderson D., Boda D. J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. PP. 16548-16555.

4. Semashko O. V., Burov S. V., Brodskaya E. N. Kolloidnyj zhurnal. 2009. T.71.PP 829-834.

5. Teschke O., Ceotto G., de Souza E.F. Phys. Rev. E. 2001. V. 64. PP. 011605-011626.
 6. Abgaryan G. A. Izvestiya NAN Armenii. 2003. T. 38. № 3. PP. 191–197.
 7. Uzdenova A. M. Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy. 2011. T. 13. № 4. PP. 492 –498.
 8. Ermakov YU. A. Rossijskij himicheskij zhurnal. 2005. T. 49. №5. PP. 114–120.
 9. Nesterenko, A. M. Vliyanie kationov na strukturnye i elektricheskie svoystva lipidnogo bisloya. Molekulyarno–dinamicheskoe issledovanie [The effect of cations on the structural and electrical properties of the lipid bilayer. Molecular dynamics research]: dis. kand. fiz. –mat. nauk: 02.00.05 . Moskva, 2014. 118 p.
 10. Kosmachevskaya O. V., Nasybullina E. I., Blindar' V. N., Topunov A. F. Prikladnaya biohimiya i mikrobiologiya. 2019. T. 55. № 2. PP. 107-123.
 11. Grigor'ev V. P., Vagin E. S., Oficerov V. V. Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Matematika i mekhanika. Fizika. 2008. T. 313. № 2. PP. 67-69.
 12. Oshevenskij L. V. Elektroforeticheskaya podvizhnost' eritrocitov [Electrophoretic mobility of erythrocytes]: uchebnoe posobie. Nizhnij Novgorod: 2005. 20 p.
 13. SHarfarec B.P. Nauchnoe priborostroenie. 2019. T. 29. № 2. PP. 103–108.
 14. Sergeev V.A., Sharfarets B.P. Scientific Instrumentation. 2018. Vol. 28, № 2. PP. 25–35.
 15. Sannikov N.I, Adigamov K.A., Alekhin S.N., Denisenko E.A., Alekhin A.S. Inzhenernyj vestnik Dona. 2012. №2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2012/756.
 16. Orekhov O.V., Leont'eva A.I., Trufanov D.N. Inzhenernyj vestnik Dona. 2012. №4 (chast' 1). URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n4p1y2012/1261.
-