Известия НАН Армении, Физика, т.38, №3, с.191-197 (2003)

УДК 577.352.2

# РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА МЕМБРАНА – РАСТВОР ЭЛЕКТРОЛИТА

Г.А. АБГАРЯН[1], В.Б. АРАКЕЛЯН[2], К.Э. КОСЕМЯН[3], А.В. АРАКЕЛЯН[4]

[1]Ереванский медицинский университет,

[2]Ереванский физический институт,

[3]Государственный инженерный университет Армении,

[4]Ереванский государственный университет

(Поступила в редакцию 2 октября 2002 г.)

Получены удобные приближенные формулы для расчета потенциала у границы раздела мембрана – раствор электролита при произвольном числе произвольным образом расположенных точечных зарядов как в растворе, так и на поверхности мембраны. Оценена точность приближенных формул при различных значениях концентрации электролита. Сопоставлены распределения потенциала у поверхности мембраны при дискретном расположении точечных зарядов в узлах гексагональной решетки и в приближении "размазанного" заряда.

## 1. Введение

Заряд и потенциал у поверхности клеточной мембраны играют важную роль во множестве процессов, протекающих на мембране и в примембранной области. Это в первую очередь процессы, связанные с транспортом ионов и взаимодействием мембран, а также адсорбция заряженных частиц на мембранах [1-4]. Для анализа указанных процессов необходимо знать распределение потенциала, который вычисляется, если известно распределение заряда. В свою очередь, распределение заряда определяется структурой границы раздела мембрана – раствор электролита. Известно, что на поверхности клетки, как правило, имеется гликопротеиновый слой, имеющий толщину в несколько десятков ангстрем [5,6]. Поскольку часть молекулярных групп, входящих в гликопротеиновый слой, ионизирована, то следует считать, что заряд распределен дискретным образом в некотором слое у поверхности мембраны. Ввиду чрезвычайной сложности рассматриваемой системы обычно вычисления проводятся в рамках некоторой модели. Во многих случаях удобной моделью границы раздела мембрана – раствор электролита явля-

ется граница раздела двух полубесконечных сред, одна из которых – раствор электролита, а другая – жидкий диэлектрик. Для такой границы раздела была решена ключевая задача о распределении потенциала в растворе электролита и в жидком диэлектрике при наличии фиксированного точечного заряда в растворе электролита [7]. Однако, полученные в работе [7] формулы довольно громоздки и мало пригодны как для качественных оценок потенциала, так и для компьютерных расчетов (из-за плохой сходимости рядов). По этой причине представляется целесообразным получить приближенные формулы, которые имели бы относительно простой вид и были пригодны для расчета потенциала у поверхности мембраны при прозвольном расположении произвольного числа фиксированных точечных зарядов.

## 2. Теоретическая часть

Следуя работе [7], границу раздела жидкий диэлектрик – раствор электролита совместим с координатной плоскостью $xy$, а ось $z$ направим в глубь раствора. Точечный заряд $q_i$ находится в растворе 1:1 электролита с концентрацией $c_f$ в точке, цилиндрические координаты которой равны $z_i$ и $\rho_i$. Точная формула для потенциала в электролите получена в работе [7] и имеет вид

$$\Phi_i = \frac{q_i \exp\left(-\chi|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|\right)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i|_s} +$$

$$+\frac{q_i}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s}\int_0^\infty \frac{k\exp\left(-(z+z_i)\sqrt{k^2+\chi^2}\right)}{\sqrt{k^2+\mathrm{A}^2}}\,\frac{\varepsilon_s\sqrt{k^2+\chi^2}-k\varepsilon_m}{\varepsilon_s\sqrt{k^2+\chi^2}+k\varepsilon_m}\,J_0\left(k|\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_i|\right)dk, \qquad (1)$$

$$|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i| = ((x-x_i)^2+(y-y_i)^2+(z-z_i)^2)^{1/2}, \quad |\boldsymbol{\rho}-\boldsymbol{\rho}_i| = ((x-x_i)^2+(y-y_i)^2)^{1/2},$$

где $\varepsilon_0, \varepsilon_s, \varepsilon_m$ – диэлектрические проницаемости вакуума, раствора и мембраны (жидкого диэлектрика), соответственно, $\chi^{-1} = \sqrt{\varepsilon_0\varepsilon_s k_B T/(2e^2 c_f)}$ – дебаевская длина экранирования в растворе ($k_B$ – постоянная Больцмана, $T$ – температура, $e$ – заряд электрона), $J_0$ – функция Бесселя. Случай, когда заряд находится на поверхности мембраны, легко получить из решения (1), подставив в него $z_i = 0$. Ввиду того, что диэлектрическая проницаемость раствора $\varepsilon_s \approx 78.5$, а диэлектрическая проницаемость мембраны $\varepsilon_m \approx 2$, в решении (1) фактически существует малый параметр $\varepsilon_m/\varepsilon_s$, что позволяет упростить выражение для потенциала (1). Для этого вначале в интеграле (1) производится замена переменной ($\sqrt{k^2+\chi^2} = t$), а затем, используя малость $\varepsilon_m/\varepsilon_s$, вычисляется приближенное значение интеграла. Опуская несложные промежуточные вычисления, приведем окончательное приближенное значение потенциала $\Phi_i$ в виде

$$\Phi_i = \frac{q_i \cdot \exp\left(-\chi\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right|\right)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s \cdot \left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right|} + \frac{q_i \cdot (\varepsilon_s - \varepsilon_m) \cdot \exp\left(-\chi\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i'\right|\right)}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_s \cdot (\varepsilon_s + \varepsilon_m)\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i'\right|}, \qquad (2)$$

$$\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i\right| = \left((\rho-\rho_i)^2 + (z-z_i)^2\right)^{1/2}, \qquad \left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_i'\right| = \left((\rho-\rho_i)^2 + (z+z_i)^2\right)^{1/2}.$$

Структура формулы (2) указывает на то, что потенциал в растворе складывается из потенциала собственно самого заряда $q_i$ в бесконечной среде и потенциала, созданного его изображением (второй член в формуле (2)). Для случая, когда заряд находится на границе раздела мембрана – раствор электролита, из (1) легко получить

$$\Phi_i = \frac{q_i \cdot \exp\left(-\chi\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0\right|\right)}{2\pi\varepsilon_0(\varepsilon_s + \varepsilon_m)\left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0\right|}, \quad \left|\mathbf{r}-\mathbf{r}_0\right| = \left((\rho-\rho_i)^2 + z^2\right)^{1/2}. \qquad (2a)$$

Формула (2а) общеизвестна [8,9] и наиболее часто применяется при анализе потенциала в случае дискретного расположения заряда на поверхности мембраны. Выражение (2) содержит экспоненты и имеет простой вид в отличие от громоздкой точной формулы (1), содержащей интегралы от бесселевых функций. Очевидно, что с практической точки зрения формула (2) удобна для численных расчетов (особенно, когда нужно учитывать много зарядов на мембране), так как экспоненты быстро убывают и вклады далеких зарядов легко учитываемы. Таким образом, если нужно вычислить потенциал, созданный системой определенным образом расположенных зарядов на поверхности мембраны, то можно воспользоваться формулой (2) и суммировать вклады от каждого заряда.

Другим, менее точным способом расчета потенциала, является метод вырезанного диска [10]. 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. Можно рассмотреть два возможных варианта применения метода вырезанного диска. Вариант, когда в центре диска нет зарядов, т.е. вычисляется потенциал, созданный всеми зарядами в центре диска, и вариант, когда в центре диска находится точечный заряд. В последнем случае точно вычисляется потенциал от точечного заряда, расположенного в центре диска, а вклады в потенциал от всех других зарядов учитываются приближенным образом, посредством размазанного заряда за пределами диска. Очевидно, что можно улучшить метод вырезанного диска, произведя суммирование вкладов в потенциал от ближайших зарядов по точной формуле, а вклады от остальных зарядов учитывать с помощью метода вырезанного диска. Это обстоятельство приводит фактически к пере-

определению радиуса вырезанного диска. С точки зрения объема вычислений, улучшенный вариант метода вырезанного диска не сильно отличается по трудоемкости от суммирования по всем зарядам, поскольку все же приходится вычислять интегралы с функциями Бесселя, которые плохо сходятся. Предварительное же упрощение точной формулы, которое приводит к (2), уже позволяет, с одной стороны, достаточно точно вычислить потенциал простым суммированием вкладов от всех зарядов, а с другой стороны, ввиду относительно простого вида потенциала (2) он удобен для различного рода качественных оценок электростатических эффектов. Явные выражения для потенциала в методе вырезанного диска приведем для случая, когда точечные заряды находятся на поверхности мембраны. Из (1) можно получить следующее выражение для потенциала $\Phi(z)$ на оси $z$, которая проходит через центр вырезанного диска радиуса $b$ (начало координат в центре диска):

$$\Phi(z)=\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0}\int_0^{\infty}\frac{k\cdot\exp\left(-z\sqrt{k^2+\chi^2}\right)}{\varepsilon_s\sqrt{k^2+\chi^2}+\varepsilon_m k}\left\{\int_b^{\infty}\rho J_0(k\rho)d\rho\right\}dk, \qquad (3)$$

где $\sigma_s$ – плотность размазанного заряда на поверхности мембраны. Легко показать, что при $b=0$ из (3) получается классический результат Гуи – Чепмена [10]. При вычислении интеграла (3) нужно учесть, что согласно [11]

$$\int_0^{\infty}\rho\, J_0(k\rho)\,d\rho=\frac{\delta(k)}{k}\ , \qquad (4)$$

где $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака. Далее, подставив (4) в (3), получим

$$\Phi(z)=\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0\varepsilon_s\chi}\exp(-\chi z). \qquad (5)$$

Результат (5) хорошо известен [10] и часто применяется при оценке потенциала у границы раздела мембрана – раствор электролита. Из (3) можно получить полезные асимптотические формулы. При $z\to\infty$ из (3) после несложных вычислений получим

$$\Phi(z)\cong\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0\varepsilon_s\chi}\exp\left(-\chi\sqrt{z^2+b^2}\right). \qquad (6)$$

Как и следовало ожидать, при $z>>b$ формула (6) переходит в классическое выражение Гуи – Чепмена (5). Вычисление интеграла (3) для предельного случая $z\to 0$ дает результат

$$\Phi(0)\cong\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0\chi(\varepsilon_s+\varepsilon_m)}\exp\left(-\chi\sqrt{z^2+b^2}\right). \qquad (7)$$

Из (7) видно, что при $b>>z$ потенциал в центре диска равен

$$\Phi(0) \cong \frac{\sigma_s}{\varepsilon_0 \chi(\varepsilon_s + \varepsilon_m)} \exp(-\chi b). \qquad (8)$$

Вблизи границы раздела мембрана – раствор электролита, в области, где $b >> z$, формулы (6) и (8) дают практически один и тот же результат. Если в центре вырезанного диска находится еще и точечный заряд, то к (3) следует добавить значение потенциала точечного заряда на границе раздела фаз (1).

### 3. Обсуждение результатов

Сопоставим полученную в данной работе приближенную формулу (2) с точной формулой (1). На рис.1а и 1б приведены графики потенциала для двух наиболее важных случаев расположения заряда по отношению к мембране: на рис.1а заряд находится в растворе на расстоянии 2 нм от поверхности мембраны; на рис.1б заряд находится непосредственно на поверхности мембраны при различных значениях концентрации электролита в растворе. Из рис.1 видно, что приближенная формула (точки на кривых) довольно хорошо описывает распределение потенциала в растворе электролита у поверхности мембраны как в случае, когда заряд вынесен в раствор (рис.1а), так и в случае, когда заряд находится на поверхности мембраны (рис.1б) (погрешность не более 1%). Из рис.1а видно также, что когда фиксированный заряд вынесен в раствор электролита, то, как и следовало ожидать, если растояние от фиксированного заряда до поверхности мембраны много больше, чем дебаевская длина экранирования, то поверхностный потенциал на мембране практически равен нулю (кривая 4, для которой рассчитанное значение дебаевской длины экранирования равно примерно 0.3 нм).

Представляет интерес сравнение потенциалов у границы раздела мембрана – раствор электролита в приближении Гуи – Чепмена (заряд равномерно размазан по границе раздела мембрана – раствор электролита) – рис.2, кривая 1; одиночного заряда (фиксированный точечный заряд на границе раздела мембрана – раствор электролита) – кривая 2; точечного заряда в центре диска, за пределами которого имеется "размазанный" заряд – кривая 3; прямого суммирования вкладов от 61 точечного заряда, расположенного в узлах гексагональной решетки на поверхности мембраны – кривая 4. Мы ограничились вкладом 61 заряда, расположенного на первых восьми окружностях, проведенных от центрального заряда, поскольку вклады остальных зарядов экспоненциально убывают. Из рис.2 видно, что часто используемое приближение "размазанного" заряда, т.е. приближение Гуи – Чепмена (кривая 1) дает наименьшее значение потенциала. Наибольшее значение потенциала получается при суммировании потенциалов от точечных зарядов (кривая 4). Потенциал точечного заряда (кривая 2) на расстояниях в несколько ангстрем резко от-

личается от потенциала в приближении Гуи – Чепмена, но практически совпадает с ним, начиная с расстояния в один нанометр и больше. Если учитывать вклады остальных зарядов в приближении вырезанного диска, т.е. точечный заряд поместить в центр диска, за пределами которого заряд "размазан", то результат не сильно отличается от случая, когда вычисляется потенциал только от точечного заряда (кривые 2 и 3 на рис.2).

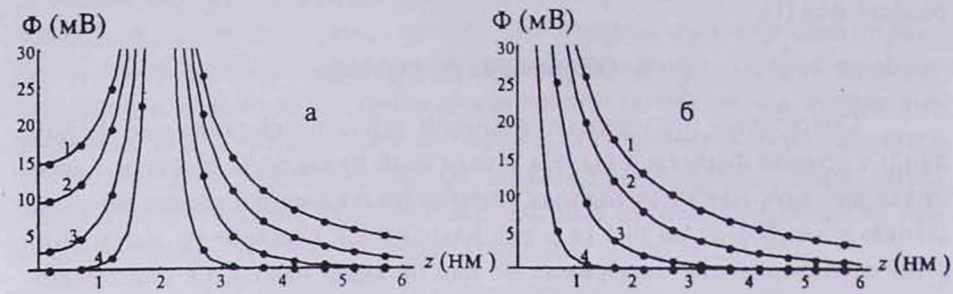


Рис.1. Распределение потенциала в растворе электролита у границы раздела мембрана – раствор электролита вдоль оси $z$ (ось $z$ перпендикулярна границе раздела, начало координат находится на самой границе). На рис.1а точечный заряд $1e$ ($e$ – заряд протона) находится в растворе на расстоянии 2 нм от границы раздела. На рис.1б заряд находится непосредственно на границе раздела. Кривая с номером 1 соответствует концентрации 1:1 электролита в 0,001 М; 2 – в 0,01 М; 3 – в 0,1 М; 4 – в 1 М. Сплошная кривая построена по точной формуле (1), точки на рис.1а поставлены по приближенной формуле (2), а на рис. 1б – по формуле (2а).

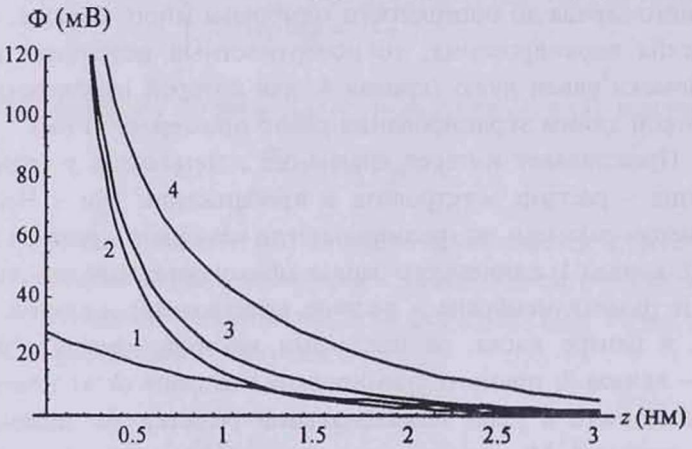


Рис.2. Распределения потенциалов у границы раздела мембрана – раствор электролита, вычисленные в приближении "размазанного" заряда (приближение Гуи – Чепмена, кривая 1, плотность зарядов $\sigma_S = 0.02$ Кл/м$^2$ (кривая 3), типичное значение для клеточных мембран [1]), точечный заряд в $1e$ ($e$ – заряд протона) на границе раздела (кривая 2), точечный заряд в центре диска (радиус 1.5 нм) за пределами которого заряд "размазан" с плотностью в $\sigma_S = 0.02$ Кл/м$^2$ (кривая 3), 61 точечный заряд расположен в узлах гексагональной решетки со стороной в 1,5 нм (кривая 4). Концентрация 1:1 электролита в растворе равна 0,1 М (физиологические условия).

В заключение отметим, что полученные в данной работе результаты могут быть применены при анализе изотерм адсорбции ионов на мембранах. При анализе изотерм адсорбции необходимо вычислить концентрацию ионов вблизи адсорбционного центра мембраны $c_i$, которая равна $c_0 \cdot \exp(-\Delta\Phi)$, где $c_0$ – концентрация ионов в глубине водной фазы, $\Delta\Phi$ – электростатическая энергия (в единицах $k_B T$) переноса иона из глубины водной фазы к адсорбционному центру [12,13]. Как видно из рис.2, эта энергия существенным образом зависит от того, в каком приближении вычисляется потенциал. В подавляющем большинстве случаев потенциал у границы раздела мембрана – раствор электролита берется в приближении Гуи – Чепмена (кривая 1), что намного меньше действительного значения потенциала (кривая 4). Таким образом, полученные в данной работе результаты указывают на то, что анализ кривых адсорбции ионов на мембранах следует проводить с учетом существенной разницы между значениями потенциалов у поверхности мембраны, вычисленными в приближении Гуи – Чепмена ("размазанного" заряда) и дискретного расположения зарядов.

## ЛИТЕРАТУРА


1. **R.Glaser**. Biophysics. Berlin, Springer, 2000.
2. **V.B.Arakelian, D.Walther, E.Donath**. Colloid Polym. Sci., **270**, 268 (1993).
3. **H.Oshima, S.Ohki**. Biophys. J., **47**, 673 (1985).
4. **В.Б.Аракелян, Г.А.Абгарян, А.В.Аракелян**. Биофизика, **46**, 1071 (2001).
5. **D.F.Parsons, J.T.Subjeck**. Biochem. Biophys. Acta, **265**, 85 (1972).
6. Biological Horysons in Surface Science. Eds. **L.M.Prince, D.F.Sears**. N.Y., Acad. Press. 1973, p.276.
7. **В.Б.Аракелян**. Изв. АН Арм. ССР, Физика, **24**, 280 (1989).
8. **S.McLaughlin**. Ann. Rev. Biophys. Chemistry, **18**, 2 (1989).
9. **P.Schoch, D.F.Sargent**. Biochem. Biophys. Acta, **603**, 234 (1980).
10. **J.Bockris, A.K.N.Reddy**. Modern Electrochemistry. N.Y., Plenum Press, 1973.
11. **Д.Иваненко, А.Соколов**. Классическая теория поля. М., 1951.
12. **С.А.Татулян**. Биол. мембраны, 2, 383 (1985).
13. **М.М.Козлов, В.В.Черный, В.С.Соколов, Ю.А.Ермаков, В.С.Маркин**. Биофизика, **38**, 61 (1983).


## DISTRIBUTION OF POTENTIAL ON THE MEMBRANE – ELECTROLYTE SOLUTION INTERFACE


H.H. ABGARYAN, V.B. ARAKELYAN, K.E. KOSEMYAN, H.V. ARAKELYAN



Convenient formulas for calculating the potential at the membrane – electrolyte solution interface for an arbitrary number of point charges distributed arbitrarily both in the solution and on the membane surface are obtained. The precision of the approximate formulas for different values of concentration of the solution is estimated. Comparison of the distribution of the potential at the membrane surface for the discrete distribution of point charges at the sites of the hexagonal lattice and the approximation of "smeared" charges is carried out.