

ОБ УСТОЙЧИВОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ ИОНОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Л. Л. ФРУМИН

Новосибирский государственный университет, Россия

e-mail: frumin@phys.nsu.ru

Using symbolic calculations, stability of ion concentration gradients in electrolytes is investigated. The analogy between hydrodynamics described by Navier — Stokes equations, and the dynamics of ions, governed by the system of the Nernst — Plank equations is discussed. Within the framework of this analogy presence of discontinuing, automodelling and unstable solutions of the Nernst — Plank equations is anticipated. Unstable solutions may arise in a system with more than two sorts of ions. A criterion of stability of stationary distributions of ions in electrolytes in external electric fields is obtained. It is shown, that ionic distributions with more than one sort of anions and more than one sort of cations are essentially unstable. The obtained results have practical applications in electrofocussing of biological macromolecules in pH gradients.

Введение

Исследование динамики движения ионов в электролитах в последние годы находит все более широкие приложения в новых прикладных областях, выдвинутых на передовой край науки развитием современных технологий. Электролиты совершенно незаменимы в физической химии, электрохимии и технологиях живых систем. Именно по этой причине изучение динамики ионов электролитов является важной и актуальной для практических приложений задачей.

Распределения ионов в электролитах описываются системой уравнений Нернста — Планка, включающей уравнение непрерывности для концентраций C_n и потоков \mathbf{j}_n ионов:

$$\frac{\partial C_n}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j}_n = 0, \quad (1)$$

уравнение Пуассона для потенциала электрического поля ϕ :

$$\Delta \phi = -4\pi e \left(\sum_{+} z_n c_n - \sum_{-} z_n c_n \right). \quad (2)$$

Здесь $\sum_{+} z_n c_n$ и $\sum_{-} z_n c_n$ обозначают соответственно суммы по катионам и по анионам с валентностями z_n .

Уравнения (1) и (2) следует дополнить условием квазистационарности для напряженности электрического поля $\mathbf{E} = -\text{grad } \phi$:

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0. \quad (3)$$

Плотность потока ионов \mathbf{j}_n складывается из плотностей миграционного $b_n \mathbf{E} C_n$ и диффузионного $-D_n \text{grad } C_n$ потоков:

$$\mathbf{j}_n = b_n C_n \mathbf{E} - D_n \text{grad } C_n. \quad (4)$$

Здесь b_n и D_n — соответственно коэффициенты подвижности и диффузии n -го сорта ионов. В уравнениях (4) предполагается, что подвижности катионов положительны, а анионов отрицательны. Индекс n последовательно нумерует катионы и анионы.

Прежде чем перейти к постановке задачи, отметим глубокую аналогию между рассматриваемой системой уравнений Нернста — Планка и более сложной системой гидродинамических уравнений Навье — Стокса. Заметим, во-первых, что обе системы уравнений квазилинейны. Система уравнений (1)–(4) обнаруживает аналог пограничного слоя — так называемый двойной заряженный слой, формирующийся в электролите вблизи твердой границы. Асимптотическое исследование двойного заряженного слоя для сферической геометрии было дано автором в работах [1–3]. Как и в гидродинамике, вдали от границы двойной слой исчезает, и уравнения заметно упрощаются: уравнение Пуассона вдали от границ заменяется условием квазинейтральности

$$\sum_{+} z_n c_n = \sum_{-} z_n c_n. \quad (5)$$

Динамика квазинейтральной области в электролите вполне аналогична динамике идеальной жидкости вне пограничного слоя. Кроме того, как и уравнения Навье — Стокса, рассматриваемая система уравнений обладает разрывными решениями, тонкая структура которых требует учета неидеальности. Разрывные решения, аналогичные ударным волнам в гидродинамике, лежат в основе так называемого “метода подвижной границы” [4], который уже более полувека служит для измерения подвижности ионов и проводимости электролитов.

Имеется здесь и свой аналог волны разрежения — автомодельное решение уравнений Навье — Стокса. Автомодельным решением в случае электролитов является нестационарная диффузия.

Наконец, еще один аспект отмеченной аналогии связан с наличием своеобразной неустойчивости распределений ионов в электрических полях. Неустойчивость стационарного распределения ионов во многом похожа на неустойчивость Рэлея — Тейлора. Речь идет об известной неустойчивости жидкости в поле сил тяжести, например, когда поверх слоя воды налит слой ртути. Известно, что такая система неустойчива и при малом ее возмущении ртуть с водой меняются местами. Случай, когда более легкая жидкость находится наверху, а тяжелая — внизу, очевидно, представляет собой устойчивую систему.

Настоящая работа посвящена исследованию неустойчивости стационарных градиентов ионов в электролитах в электрических полях. Практическое применение градиентов ионов, в особенности градиента ионов водорода, концентрация которого характеризуется параметром рН, связано с важной для современной технологии задачей изоэлектрического фокусирования (ИЭФ) белков [5]. Одной из наиболее серьезных проблем при этом является неустойчивость распределений ионов [6].

Определяющую роль в становлении и стремительном развитии метода ИЭФ сыграли работы Х. Рильбе (Свенссона) [7–9], в которых была предложена и развита методика применения амфолитов для создания и поддержания стационарных градиентов рН. Эта методика разрешила две основные проблемы метода — создание градиента рН и поддержание его стабильности. Высокая разрешающая способность и сравнительная простота исполнения сделали ИЭФ стандартной процедурой в двумерном протеомном анализе [10]. Вершиной развития техники амфолитов является все более широкое применение иммобилизованных амфолитов [11–13]. Вместе с тем в сильно кислой (рН < 3) и в основной (рН > 11) областях, где амфолиты отсутствуют, применение метода наталкивается на серьезные трудности. Миниатюризация и использование микрофлюидных систем также сильно затрудняют применение амфолитов-носителей, что делает особенно актуальной задачу исследования устойчивости градиентов рН буферных растворов, не содержащих амфолиты. Недавно в работе [14] вслед за Рильбе вновь были описаны стационарные решения для распределений ионов, предлагаемые для проведения изоэлектрического фокусирования белков. Однако проблеме устойчивости полученных распределений не было уделено должного внимания.

Исследование устойчивости стационарного решения будем проводить методом Тейлора [15–18], принятым в гидродинамике и физике плазмы. В этом методе к стационарному решению добавляется малое возмущение, которое должно быть решением исходной системы уравнений с нулевыми граничными условиями. С применением метода Фурье решение уравнений отыскивается в виде бегущей волны. В линейном приближении для такой волны можно получить дисперсионное соотношение, определяющее зависимость частоты волны $\omega(k)$ от волнового вектора \mathbf{k} . В случае положительной мнимой части частоты следует говорить о неустойчивости стационарного распределения.

1. Система из двух сортов ионов

Для начала обратимся к случаю буферного электролита, в котором имеется всего два сорта ионов — один анион и один катион. Разумеется, такая система редко встречается на практике. Вода уже сама по себе содержит два сорта ионов — ион водорода H^+ и ион гидроксила OH^- . Добавка кислоты или основания приводит к появлению еще, по крайней мере, одного сорта ионов. Однако в случае очень кислого буфера концентрация ионов гидроксила становится пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией двух других ионов. Такую систему можно приближенно считать состоящей только из двух сортов ионов. Аналогично в предельно основной области можно не учитывать концентрацию ионов водорода. Случай двух сортов одновалентных ионов, известный в физике плотной плазмы как “амбиполярная диффузия” [19], удастся свести к уравнению диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} + D_{\text{ам}} \Delta C = 0. \quad (6)$$

Здесь C — концентрация аниона, равная концентрации катиона; $D_{\text{ам}} = D_c D_a / (D_c + D_a)$ — коэффициент амбиполярной диффузии; D_c и D_a — коэффициенты диффузии катиона и аниона соответственно.

Известно, что стационарное решение уравнения диффузии абсолютно устойчиво. Поэтому градиенты концентрации для буферной системы с двумя сортами ионов также являются абсолютно устойчивыми. Тем не менее покажем еще раз, что стационарное решение уравнения (6) устойчиво, чтобы описать и проверить метод исследования неустойчивости,

который далее применяется для более реалистичной буферной системы с большим числом сортов ионов.

Для простоты далее будем рассматривать плоский двумерный слой. Введем декартову систему координат, направив координатную ось X вдоль, а ось Y — поперек слоя. Стационарное решение уравнения (6) удовлетворяет уравнению Лапласа и, как будет далее показано, в одномерном случае приводит к линейной зависимости концентрации C от координаты x . Решение уравнения (6) для малых возмущений концентрации c будем искать с помощью метода Фурье в виде бегущей волны

$$c = c^0 \exp(-i\omega t + ik_x x + ik_y y), \quad (7)$$

где c^0 — амплитуда волны возмущения; i — мнимая единица; ω — частота, а k_x, k_y — компоненты двумерного волнового вектора \mathbf{k} волны, причем $k^2 = k_x^2 + k_y^2$. Волновой вектор \mathbf{k} характеризует масштаб возмущения $l \sim 1/k$. Подставляя выражение (7) в уравнение (6), получим дисперсионное уравнение, определяющее зависимость частоты ω от волнового вектора \mathbf{k} :

$$\omega = -iDk^2. \quad (8)$$

Из последнего уравнения видно, что мнимая часть частоты всегда отрицательна: $\text{Im}(\omega) = -Dk^2 < 0$.

Критерием неустойчивости является положительность мнимой части частоты. Следовательно, стационарное решение уравнения (6) устойчиво относительно малых возмущений. Заметим, что в отсутствие диффузии ($D = 0$) дисперсионное уравнение имеет вид $\omega = 0$. При этом амплитуда возмущения a остается постоянной. В отсутствие диффузии возмущения в системе из двух ионов существовали бы неограниченно долго, не затухая и не возрастая. Именно диффузия приводит к затуханию возмущений и устойчивости градиентов концентраций ионов.

Рассмотренный выше случай буферной системы с двумя сортами ионов далек от реальности и мало пригоден для проведения изоэлектрического фокусирования. На практике использование только одной кислоты или только одного основания не позволяет создавать градиенты рН в диапазоне более единицы рН ввиду сильной неоднородности электрической проводимости. В этом случае также ограничены возможности вариации проводимости среды и подбора оптимальной выделяемой тепловой мощности.

В случае большего числа типов ионов, как будет далее показано, градиенты их концентраций в электрическом поле действительно могут оказаться неустойчивыми. Неустойчивость стационарного решения означает, что на практике оно не реализуется, а возникает, например, разрывное или нестационарное автомодельное решение.

2. Система из трех сортов ионов

Исследование устойчивости градиентов для системы из трех сортов ионов (два катиона и один анион или два аниона и один катион) начнем с рассмотрения стационарных распределений градиентов концентрации в присутствии поля. Стационарное решение можно значительно упростить в случае сильных полей, характерных для ИЭФ. Оценим диффузионный и миграционный потоки ионов для плоского слоя размером $L = 10$ см, на который подано напряжение $U = 250$ В. Миграционный поток имеет порядок CU/L , а диффузионный можно оценить как $(C/L)T/e$. Здесь T — температура в энергетических

единицах. Отношение первого выражения ко второму при обычной температуре составляет $eU/T \sim 10^4$. Таким образом, всюду, кроме границ электролита (вблизи электродов), диффузионным потоком можно пренебречь по сравнению с миграционным. Стационарные одномерные распределения ионов при этом можно описывать в следующей (экспоненциальной) аппроксимации:

$$\frac{1}{C_n} \frac{dC_n}{dx} = -\frac{1}{E} \frac{dE}{dx} = \kappa. \quad (9)$$

Параметр κ здесь характеризует локальные стационарные градиенты концентрации и электрического поля. Соотношения (9) потребуются далее при исследовании устойчивости таких градиентов.

Исследование устойчивости системы из трех сортов ионов проводилось по линейной схеме, описанной выше. Пусть имеется одномерное стационарное решение для распределений концентраций $C_n(x)$ и электрического поля $E(x)$, которые подчиняются уравнениям (9). Рассмотрим малое возмущение концентраций c_n ($n = 1, 2, a$) и электрического поля e_x, e_y в виде бегущей волны, описываемой выражением (7). Пренебрегая квадратичными нелинейными членами, линейные уравнения для возмущений можно представить в виде

$$\frac{1}{b_n} \frac{\partial c_n}{\partial t} + C_n \frac{\partial e_x}{\partial x} + e_x \frac{\partial C_n}{\partial x} + c_n \frac{\partial E}{\partial x} + E \frac{\partial c_n}{\partial x} + C_n \frac{\partial e_y}{\partial y} = 0. \quad (10)$$

Здесь прописными символами обозначены стационарные распределения концентраций и поля, а малыми — их малые возмущения. Индекс n в уравнениях (10) пробегает значения 1, 2 для катионов и значение a — для аниона. Условие квазистационарности (3) для двумерного случая имеет вид

$$\frac{\partial e_x}{\partial y} - \frac{\partial e_y}{\partial x} = 0. \quad (11)$$

Используя соотношения (9), запишем уравнения (10) в виде

$$\frac{1}{b_n} \frac{\partial c_n}{\partial t} + C_n \frac{\partial e_x}{\partial x} + \kappa e_x C_n - \kappa E c_n + E \frac{\partial c_n}{\partial x} + C_n \frac{\partial e_y}{\partial y} = 0, \quad n = 1, 2, a. \quad (12)$$

Подстановка периодических возмущений концентраций и электрического поля вида (7) в уравнения (11) и (12) приводит к уравнениям, содержащим только амплитуды возмущения концентраций c_n^0 и амплитуды возмущения компонент электрического поля e_x^0, e_y^0 :

$$ik_y e_x^0 - ik_x e_y^0 = 0; \quad (13)$$

$$-i\omega c_n^0/b_n + (ik_x + \kappa)C_n e_x^0 + (ik_x - \kappa)c_n^0 E + ik_y C_n e_y^0 = 0, \quad n = 1, 2, a. \quad (14)$$

Система уравнений дополняется условием квазинейтральности возмущений концентраций ионов:

$$c_1^0 + c_2^0 - c_a^0 = 0. \quad (15)$$

Система из пяти уравнений (13)–(15) для пяти неизвестных амплитуд возмущений ($c_1^0, c_2^0, c_a^0, e_x^0$ и e_y^0) исследовалась с помощью программы аналитических вычислений Mathematica-4.0 фирмы Wolfram Research. Рассматриваемая система представляет собой однородную линейную систему уравнений. Условием существования нетривиального (ненулевого) решения однородной системы является обращение детерминанта матрицы системы в

нуль. Это условие приводит к уравнению, которое следует трактовать как дисперсионное уравнение для возмущений:

$$i\omega[i(b_a - b_1)(b_2Ek_x - \omega) + i(b_1 - b_2)(b_aEk_x - \omega)z + E\kappa(b_1b_2 + b(b_2(z - 1) - b_1z))] = 0.$$

Здесь параметр $z = C_2/C_a$ задает концентрацию второго катиона, отнесенную к концентрации аниона. Решение этого дисперсионного уравнения дает два корня для комплексной частоты возмущения ω , один из которых (в отсутствие диффузии) нулевой, а другой — содержит вещественную и мнимую части:

$$\omega = \beta E(k_x + i\kappa).$$

Величина β определяется подвижностью ионов:

$$\beta = \frac{b_2(b_1 - b_a) - b_a(b_1 - b_2)z}{b_1 - b_a + z(b_2 - b_1)}.$$

Напомним, что подвижность аниона b_a считается здесь отрицательной величиной, а подвижности катионов b_1, b_2 — положительны. Можно показать, что при изменении параметра z от 0 до 1 параметр β пробегает положительные значения в диапазоне от b_2 до b_1 . Таким образом, знак мнимой части частоты определяется знаком градиента концентрации κ и направлением электрического поля E :

$$\text{Im}(\omega) = \beta E\kappa. \quad (16)$$

Уравнение (16) служит критерием устойчивости стационарных распределений ионов. Положительная мнимая часть $\text{Im}(\omega)$, как уже отмечалось, означает неустойчивость градиента ионов и соответствует электрическому полю, направленному в сторону роста концентраций ионов или падения рН. Напротив, если поле направлено в сторону роста рН, то мнимая часть частоты отрицательна и распределение ионов остается устойчивым. Что касается реальной части частоты, то она описывает малые колебания электролита в электрическом поле, которые будут затухающими или возрастающими в зависимости от знака ее мнимой части.

Проведенное рассмотрение позволяет сделать ряд выводов об устойчивости многокомпонентных ионных градиентов в электрических полях.

Выше рассмотрена система из трех сортов ионов — двух сортов катионов и одного аниона. Очевидно, что полученные результаты можно непосредственно перенести на буферную систему, состоящую из двух сортов анионов и одного сорта катионов, если просто поменять индексы и знаки у коэффициентов подвижности b_i . В этом случае неоднородное стационарное распределение ионов будет устойчиво при условии, что электрическое поле направлено в сторону падения рН.

В большинстве электрофоретических экспериментов используются более сложные буферные системы, чем система из трех ионов. Важно отметить, что в случае, когда в системе имеется не менее двух анионов и не менее двух катионов, при любом направлении электрического поля наблюдается неустойчивость стационарного распределения ионов. Если вектор электрического поля направлен в сторону роста рН, то неустойчиво будет распределение системы анионов. А в случае, когда поле направлено в противоположную сторону, неустойчивость возникает в системе катионов. Именно поэтому большинство используемых на практике буферных систем приводит к неустойчивости стационарных распределений, что позволило Рильбе [7] объявить все стационарные градиенты неустойчивыми.

Разумеется, устойчивость стационарной амбиполярной диффузии для системы двух ионов уже опровергает это слишком общее утверждение.

В заключении коснемся вопроса о неустойчивости градиентов pH слабых электролитов, которые лишь частично диссоциированы. Простые оценки показывают, что неполная диссоциация только улучшает стабильность градиентов. Нейтральная компонента буферного раствора, находясь в локальном равновесии со своими ионами, не подвержена влиянию электрического поля и поэтому подавляет развитие возмущений. Наконец, отметим, что все вычисления в данной работе были проведены с помощью программы аналитических вычислений Mathematica 4.0. Применение этого инструмента практически гарантирует отсутствие ошибок в промежуточных преобразованиях и в окончательном результате.

Список литературы

- [1] ФРУМИН Л.Л., ЗИЛЬБЕРШТЕЙН Г.В. Краевые задачи электродной кинетики // Тр. Ин-та вычисл. технологий. 1994. Т. 4, № 13. С. 258–270.
- [2] FRUMIN L.L., ZILBERSTEIN G.V. Asymptotic approach in steady-state electrode kinetics for the spherical electrode-I // J. Electrochem. Soc. 1997. Vol. 144. P. 3458–3461.
- [3] FRUMIN L.L., ZILBERSTEIN G.V. Asymptotic approach in steady-state electrode kinetics for the spherical electrode-I // J. Electrochem. Soc. 1998. Vol. 145. P. 720–721.
- [4] МЕЛВИН-ХЬЮЗ Э.А. Физическая химия. Кн. 2. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962.
- [5] РИГЕТТИ П. Изоэлектрическое фокусирование: Теория, методы и применение. М.: Мир, 1986. 398 с.
- [6] ШРАМБАХ А., ДОЕРР П., ФИНЛАЙСОН Г.Р. ET AL. Instability of pH gradients formed by isoelectric focusing in polyacrylamide gel // Annals New York Acad. of Sci. 1973. Vol. 209. P. 44–60.
- [7] РИЛБЕ Н. Historical and theoretical aspects of isoelectric focusing. Isoelectric focusing. A. Theory and methodology // Annals New York Acad. of Sci. 1973. Vol. 209. P. 11–22.
- [8] РИЛБЕ Н. Theoretical aspects of steady-state focusing // Isoelectric Focusing / Ed. N. Gastimpulos. N.Y.: Acad. Press, 1976. P. 13–52.
- [9] РИЛБЕ Н. Isoelectric fractionation. Analysis and characterization of ampholytes in natural pH gradients II // Acta Chem. Scand. 1971. Vol. 25, N 7. P. 2768–2769.
- [10] О'ФАРРЕЛЛ П.Н. High resolution two-dimensional electrophoresis of proteins // J. Biol. Chem. 1975. Vol. 250. P. 4007–4021.
- [11] ВЈЕЛЛКВИСТ В., ЕК К., РИГЕТТИ П.Г. ET AL. Isoelectric focusing in immobilized pH gradients: principle, methodology, and some applications // J. Biochem. Biophys. Methods. 1982. Vol. 6. P. 317–339.
- [12] ГОРГ А., ПОСТЕЛ В., ГУНТЕР С. The current state of two-dimensional electrophoresis with immobilized pH gradients // Electrophoresis. 1988. Vol. 9. P. 531–546.
- [13] ИСЛАМ Р., КО С., ЛАНДЕРС Т. A new approach to rapid immobilised pH gradient IEF for 2-D electrophoresis // Sci. Tools. 1998. Vol. 3. P. 14–15.

- [14] Межевикин В.В., Почекутов А.А., Рузанова Л.Н. Электродиффузионные градиенты рН для изоэлектрического фокусирования белков // Докл. РАН. 2001. Т. 377, № 3. С. 406–407.
- [15] Слезкин Н.А. Динамика вязкой несжимаемой жидкости. М.: Гостехиздат, 1955.
- [16] Кочин Н.Е., Кивель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Ч. II. Изд. 4-е. М.: Физматгиз, 1963.
- [17] Монин А.С., Яглом А.М. Статистическая гидромеханика. Ч. 1. М.: Наука, 1965.
- [18] Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1969.
- [19] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: Наука, 1988.

Поступила в редакцию 2 декабря 2004 г.