

Электретный эффект и процессы электропереноса в дисперсных системах органического и неорганического происхождения

© Л.А. Щербаченко,¹ В.С. Борисов,¹ Н.Т. Максимова,¹ Е.С. Барышников,² В.А. Карнаков,¹ С.Д. Марчук,¹ Я.В. Ежова,¹ Л.И. Ружников¹

¹ Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия

² Иркутский онкологический центр,
664035 Иркутск, Россия
e-mail: frenzy_phoenix@mail.ru

(Поступило в Редакцию 5 августа 2008 г.)

Проведено исследование электретных свойств и процессов электропереноса в венозной крови человека различных групп и дисперсной системе на основе мелкоразмерной слюды. Выявлены общие закономерности в характере спектров термостимулированных токов рассматриваемых систем неорганического и органического происхождения. Обсуждается природа пиков и их взаимосвязь с физико-химическими превращениями и процессами взаимодействия фаз в исследуемых системах. Полученный комплекс численных параметров, описывающих электрофизическое состояние исследуемой биологической системы, может использоваться при диагностике ее функционального и биохимического состояний.

PACS: 77.22.Ej

Введение

В последнее время в ряде публикаций значительное внимание уделяется исследованию электретного эффекта в объектах органического происхождения и отмечается его роль в процессах жизнедеятельности биологических систем [1–3]. В частности, сформирована и интенсивно развивается новая область медицины, основанная на использовании локальных электростатических полей для стимулирования биологических процессов в организме человека [4,5]. Электрические поля создаются автономно функционирующими электретными пленками, нанесенными на импланты различного назначения. Поле электрета, действуя на клеточном уровне, служит катализатором появления здоровых новообразований в живых тканях [5]. Физические закономерности и механизмы этого процесса представляются весьма сложными и требуют тщательного изучения.

Известно, что кровь человека проявляет электретный эффект, предположительно обусловленный координационной природой надмолекулярной структуры ее компонентов [1,2] и являющийся фактором стимулирования биологических процессов в организме человека. Механизм влияния внутренних полей биоэлектрета на стабильность его функционирования как биологической системы является в настоящее время недостаточно исследованным. В связи с этим большое значение имеет выяснение механизма влияния электретного эффекта на функциональное состояние крови человека и ход восстановительных процессов в его организме на клеточном уровне. В ряде публикаций [6,7] проводится параллель между некоторыми аспектами электретных свойств биологических объектов и неорганических соединений. Авторы настоящей работы предполагают, что в каче-

стве таких неорганических веществ могут выступать алюмосиликаты, в частности, диспергированные слюды, которые использованы в данной работе как модельный объект при исследовании электретных свойств более сложных биологических систем. Сравнительный анализ электрофизических свойств и структуры крови человека и мелкоразмерной слюды показывает, что данные гетерогенные системы характеризуются высокой концентрацией электрически активных дефектов, наличием структурированной воды, а также сходным гранулометрическим составом и связностью.

В настоящей работе проведено исследование закономерностей релаксации термостимулированных токов (ТСТ) в гетерогенной системе венозной крови человека первой, второй и третьей групп и дисперсной системе мелкоразмерной слюды в диапазоне температур 20–200°С с целью установления природы электретного состояния биологической системы путем сопоставления с модельным неорганическим объектом.

Методика

В качестве объектов исследования были использованы венозная кровь человека I–III групп и в качестве модельного объекта — дисперсная система на основе природного флогопита, подвергнутого механоактивации до низкоразмерного состояния „Pulverisette 5“ (планетарная мельница с 4 станциями измельчения). Гранулометрический анализ исследуемых образцов слюды, проведенный с помощью лазерного анализатора, показал, что более 90% частиц в данной системе имеют размер менее 15 μm.

Исследуемый образец помещался в специально сконструированную измерительную ячейку с алюминиевыми электродами, предварительно обработанными этиловым спиртом. При изучении образцов крови нижний электрод дополнительно накрывался тонкой фторопластовой пленкой.

Регистрация термостимулированных токов в исследуемых объектах осуществлялась с использованием высокоточного цифрового вольтметра-электронметра В7-49 с погрешностью измерения тока $\Delta I = 10^{-12}$ А. Термостимулированные токи регистрировались с шагом по времени $\Delta t = 1$ с при линейном нагреве образца со скоростью, не превышающей 1 grad/min , и отсутствии внешнего напряжения на электродах измерительной ячейки. При данных условиях динамика активации термоактивационных спектров исследуемых гетерогенных систем определяется только внутренними электрическими полями поляризованного состояния образцов. Полученные данные через интерфейс поступали в память ЭВМ и представлялись в виде временных диаграмм термостимулированных токов и температуры образца, что позволило отслеживать релаксацию носителей заряда в изучаемой системе.

Получаемые спектры ТСТ характеризуются величиной тока порядка 10^{-8} А, что свидетельствует о более полном использовании разрешающей способности аппаратуры. Обработка спектров включала в себя сглаживание флуктуаций тока на полученных спектрах ТСТ с учетом чувствительности приборов и соотношения сигнал/шум порядка 10^4 . Низкая скорость нагрева обеспечивает отсутствие градиентов температуры в образце, что является необходимым условием получения информативных и достоверных спектров ТСТ. Свидетельством полной релаксации имеющихся в образцах носителей заряда является обязательное обращение термостимулированного тока в нуль, которое наблюдалось для крови человека при температуре 200°C и для мелкозернистой слюды — при 140°C . При проведении эксперимента осуществлялся постоянный контроль стабильности исходных и конечных значений электрической емкости и проводимости исследуемых образцов крови для каждой группы.

Теоретический анализ

В исследуемых гетерогенных системах неорганического и органического происхождения возможно существование нескольких различных механизмов формирования и релаксации зарядов, а также процессов электропереноса вблизи поверхностей раздела твердой и жидкой фаз [8–11]. Каждый максимум тока на спектре ТСТ обусловлен релаксацией определенных носителей электретажного заряда Q_n образца. При заданной температуре рассматриваемый заряд Q_n релаксирует со средней скоростью, обратно пропорциональной времени релаксации.

Экспериментально полученные термостимулированные спектры неорганической дисперсной системы и биофлюида позволяют вычислить релаксационные параметры, характеризующие состояние этих систем: время релаксации носителей заряда τ_n , их энергию активации U_n и полную величину электретажного заряда Q_n . Согласно [8,9,11], температурная зависимость времени релаксации τ_n электретажного заряда n -го типа подчиняется закону Аррениуса

$$\tau_n = \tau_0^{(n)} \exp\left(\frac{U_n}{kT}\right), \quad (1)$$

где T — температура системы и $\tau_0^{(n)}$ — предельное значение времени релаксации при бесконечно большой температуре. Из выражения (1) следует, что при низких значениях температуры скорость релаксации заряда и, следовательно, термостимулированные токи, сопровождающие данный процесс, имеют малую величину. При повышении температуры время релаксации уменьшается до величины $\tau_0^{(n)}$, зависящей только от размеров релаксирующих заряженных комплексов и частоты их колебаний в потенциальных ямах. Профиль термостимулированного тока $I(T)$, обусловленного движением носителей заряда n -го типа, описывается выражением [9,12]:

$$I(T, U_n, \tau_0^{(n)}, \beta) = -\frac{P_0^{(n)}}{\tau_0^{(n)}} \exp\left(-\frac{U_n}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0^{(n)}}\right) \times \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{U_n}{kT'}\right) dT', \quad (2)$$

где $P_0^{(n)}$ — начальный дипольный момент единицы объема исследуемой системы при температуре $T = T_0$. Из выражения (2) следует, что при некоторой температуре $T_{\max}^{(n)}$ термостимулированный ток достигает максимума, что позволяет вычислить энергию активации U_n носителей заряда, которая в данном случае является решением трансцендентного уравнения:

$$\frac{d}{dT} \left[I\left(T, U_n, \frac{k\beta U_n}{[kT_{\max}^{(n)}]^2} \exp\left(\frac{U_n}{kT_{\max}^{(n)}}\right), \beta\right) \right] = 0; \quad (T = T_{\max}^{(n)}). \quad (3)$$

Время релаксации при температуре максимума $T_{\max}^{(n)}$, а также полная величина электретажного заряда Q_n носителей n -го типа вычисляются по экспериментально полученным спектрам ТСТ в соответствии с выражениями:

$$\tau_n(T_n) = \frac{[kT_{\max}^{(n)}]^2}{k\beta U_n}, \quad (4)$$

$$Q_n = \int_{t_1}^{t_2} I(t) dt = \frac{1}{\beta} \int_{T_n^{(l)}}^{T_n^{(r)}} I(T) dT, \quad (5)$$

где $T_n^{(l)}$ и $T_n^{(r)}$ — нижняя и верхняя температурные границы релаксации этого заряда.

Привлечение метода диэлектрической спектроскопии в данной работе позволило вычислить энергию E_n , освобожденную в результате релаксации электретного заряда:

$$E_n = \frac{Q_n^2}{2|\Delta C_n|}, \quad (6)$$

где ΔC_n — изменение емкости дисперсной системы, вызванное полным термическим освобождением носителей заряда n -го типа из соответствующих потенциальных ловушек.

Результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, обуславливающих проявление эффекта в биологических и неорганических системах, является вода, находящаяся в состояниях с различной степенью структурированности [13–18]. Соответственно параметры электретного состояния таких систем существенно зависят от величины адсорбции и механизма взаимодействия электрически активных комплексов. Наличие воды является необходимым условием проявления токов ТСТ в гетеросистемах, обеспечивая существование каналов ионной проводимости и, таким образом, приводя к появлению общих пиков термостимулированных токов в объектах как органического, так и неорганического происхождения. С целью установления природы ТСТ дисперсная система на основе природной слюды, выбранная в качестве модельного объекта, гидратировалась до различных уровней адсорбции.

В спектрах термостимулированных токов мелкозернистого флогопита с различным содержанием адсорбированной воды (рис. 1) в интервале значений температуры 20–140°C наблюдается три максимума тока при 35, 64 и 117°C.

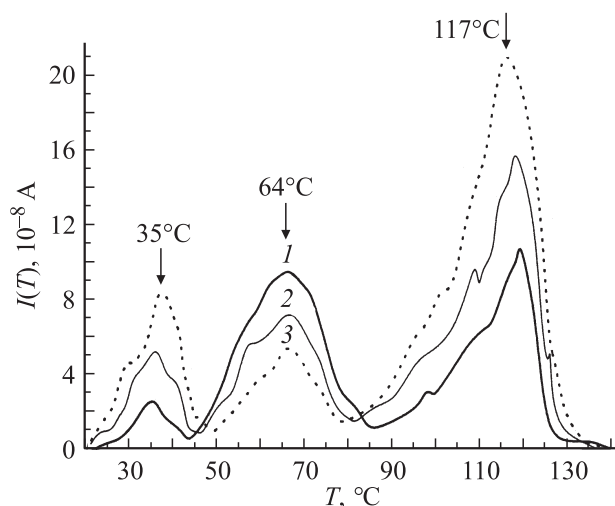


Рис. 1. Спектры термоактивационных токов образцов диспергированного флогопита с различной величиной адсорбции: 1 — 4.8, 2 — 9.8, 3 — 10.7% соответственно.

Первый максимум термоактивационного тока (рис. 1, кривые 1–3) наблюдается при температуре $T_{\max}^{(1)} = 35^\circ\text{C}$ и может быть обусловлен релаксацией зарядов, расположенных на границе раздела фаз в исследуемой гетерогенной системе, имеющей связность типа 3–0 [19].

На границе контакта водной пленки с поверхностью частицы мелкозернистой слюды происходит накопление большого количества свободных зарядов, источником которых является в основном поверхность частиц, а также водная пленка, содержащая некоторое количество примесей в виде ионов и полярных комплексов. Накопление межфазного заряда Q_1 и характерное время его релаксации τ_1 обусловлены максвелл-вагнеровским механизмом поляризации диспергированных слюд [15,16,19] и связаны с большой удельной поверхностью входящих в ее состав мелкозернистых механоактивированных частиц. При низких значениях температуры находящиеся в водной пленке заряды удерживаются преимущественно вблизи активных центров частиц слюды, которые создают потенциальный барьер величины U_1 , препятствующий свободному движению захваченных частицами зарядов. Рассматриваемый гетерозаряд существует в исследуемой системе вследствие наличия в ней внутренних электрических полей зарядов на границах раздела фаз и высокой концентрации в водной пленке ионов, имеющих значительную подвижность.

Максимум тока при температуре $T_{\max}^{(2)} = 64^\circ\text{C}$ (рис. 1, кривые 1–3) может быть связан с освобождением зарядов, находящихся на поверхности частиц слюды и взаимодействующих с диполями молекул воды граничного слоя [17,18]. Последние жестко ориентированы в пространстве полем поверхности частиц E_0 и создают дополнительное локальное поле E' . За счет большой величины дипольного момента молекул воды их упорядочение распространяется на большие расстояния, в результате чего образуются радиальные цепочки молекулярных диполей, потенциальная энергия которых при заданной температуре минимальна.

Распределение электрического поля в исследуемой дисперсной системе показывает, что в пределах нескольких первых монослоев молекул воды суммарное поле диполей E' усиливает поле поверхности E_0 , что соответствует увеличению энергии U_2 , необходимой для активации свободного движения приповерхностных зарядов. Как известно [20,21], при температуре 60–65°C происходит разрушение упорядоченной структуры граничных слоев водной пленки и повышение энергии поперечных мод колебаний дипольных цепочек. Это приводит к ослаблению создаваемого ими поля E' и значительному уменьшению высоты потенциального барьера, удерживающего рассматриваемые заряды вблизи поверхности. Энергия активации U_2 и время релаксации τ_2 соответствующих носителей варьируются в широких пределах вдоль поверхности частиц и являются случайными величинами, поскольку активные центры распределены по поверхности частиц слюды случайным

Таблица 1. Параметры основных релаксаторов электретного состояния образцов низкоразмерного флогопита с различным содержанием водной фазы

Величина адсорбции		$\varphi_1 = 4.8\%$			$\varphi_2 = 9.8\%$			$\varphi_3 = 10.7\%$		
номер пика, n	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\tau_n, 10^2 \text{ s}$	$U_n, \text{ eV}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ C}$	$\tau_n, 10^2 \text{ s}$	$U_n, \text{ eV}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ C}$	$\tau_n, 10^2 \text{ s}$	$U_n, \text{ eV}$	$Q_n, 10^{-4} \text{ C}$
1	35	6.8	0.54	0.29	7.3	0.51	0.67	7.3	0.51	1.04
2	64	13	0.35	1.9	12	0.36	1.48	11	0.41	1.02
3	117	9.5	0.62	1.1	11	0.52	1.55	12	0.48	2

образом. Ширина функции плотности вероятности величины U_2 определяет величину электретного заряда Q_2 и наблюдаемую ширину максимума на спектре ТСТ, который является неоднородно уширенным и представляет собой суперпозицию множества узких и близко расположенных максимумов.

Высокотемпературный максимум на спектре ТСТ (рис. 1, кривые 1–3) для всех образцов мелкодисперсного флогопита наблюдается при температуре $T_{\max}^{(3)} = 117^\circ\text{C}$ и также является неоднородно уширенным. Можно предположить, что наблюдаемый профиль тока обусловлен выходом электрически активных дефектов и слабосвязанных атомов кристаллической решетки частиц слюды в водную пленку, а соответствующий максимум на спектре ТСТ представляет собой проявление индивидуальных свойств мелкокоразмерных слюд. За счет каналов ионной проводимости, обусловленных наличием водных пленок, освобожденные заряды способны перемещаться по всему объему образца, образуя наблюдаемый термостимулированный ток. Существенное значение этого тока объясняется большой концентрацией дефектов и структурных нарушений рассматриваемого типа в мелкокоразмерных слюдах. Для характеристики энергетического и зарядового состояний этих комплексов экспериментально получены параметры основных релаксаторов в данной системе: время релаксации τ_3 в максимуме тока, энергия активации U_3 и электретный заряд Q_3 , которые определяются в соответствии с выражениями (3)–(5).

Параметры электретного состояния исследуемой системы для рассмотренных максимумов ТСТ вычислены в соответствии с выражениями (3)–(5) и представлены в табл. 1. Варьирование величины адсорбции образцов от $\varphi_1 = 4.8$ до $\varphi_3 = 10.7\%$ приводит к изменению их электретных и релаксационных параметров τ_n , U_n и Q_n . Экспериментально установлено, что значения температуры максимумов $T_{\max}^{(n)}$ ($n = 1, 2, 3$) не зависят от величины адсорбции образцов в пределах погрешности измерения температуры $\Delta T = 1^\circ\text{C}$.

Значительное увеличение интенсивности первого максимума ТСТ при возрастании количества влаги в образце обусловлено, с одной стороны, максвелл-вагнеровским механизмом поляризации рассматриваемой системы и значительным ростом величины межфазного заряда при повышении концентрации проводящей

фазы от 4.8 до 10.7% (см. табл. 1). С другой стороны, за счет повышения доли объемной воды происходит уменьшение влияния граничных слоев на взаимодействие рассматриваемого заряда с поверхностью частиц слюды. Как следует из табл. 1, время релаксации межфазного заряда и энергия его активации остаются практически постоянными, что свидетельствует о слабом влиянии данного типа заряда на свойства и структуру поля поверхности частицы слюды.

Уменьшение величины второго максимума на спектре ТСТ для образцов с большей величиной адсорбции обусловлено частичным экранированием электрического поля активной поверхности частиц слюды примесными ионами водной пленки, а также ионами, покинувшими внутренние и межпакетные области кристаллической структуры частиц при нагревании системы. Перераспределение поля, вызванное наличием заряженных примесей в пленке, приводит в данном случае к уменьшению протяженности граничных слоев и, следовательно, суммарного заряда молекулярных комплексов, удерживаемых полем водных диполей этих слоев. Это обуславливает также уменьшение величины максимума термостимулированного тока, вызванного движением рассматриваемых заряженных комплексов. Как следует из табл. 1, изменение энергии активации U_2 в данном случае также незначительно и составляет 0.06 eV.

Для электретного заряда, релаксирующего в интервале температур $75\text{--}90^\circ\text{C}$, характерно возрастание его величины на 90% при повышении концентрации водной фазы от 4.8 до 10.7%. Это сопровождается уменьшением высоты потенциальных барьеров, ограничивающих его направленное движение, на 20% и увеличением времени релаксации почти на 30%. При возрастании величины адсорбции идеальная кристаллическая структура частиц слюды оказывается частично нарушенной за счет образования большого числа локальных дефектов и расщелений. Соответственно возрастает число слабосвязанных атомов, покидающих кристаллическую решетку частицы слюды и попадающих в водную пленку. При повышении содержания воды каналы ионной проводимости в изучаемой гетеросистеме расширяются и способны пронизывать весь объем образца, обеспечивая транспорт значительно большей части термически освобожденных внутренних и межпакетных зарядов до электродов, что

объясняет рост термостимулированного тока в диапазоне значений температуры 90–130°C.

Рассмотрим особенности термостимулированной релаксации в многокомпонентной биологической системе крови человека, отличающейся сложными физико-химическими связями между ее фазами. Как известно [1,4,14,22], особенностью данной системы является большая величина суммарной площади контакта различных компонент, процессы взаимодействия которых регулируются клеточными мембранами. Органические мембраны состоят из липидных бислоев и содержат на своей поверхности гидрофильные полярные комплексы, электростатическое поле которых способно воздействовать на ионы и молекулы жидкой фазы, изменяя их концентрацию вблизи поверхности клетки. Релаксация носителей заряда такой природы проявляется в виде максимумов тока на спектрах ТСТ исследуемой биологической жидкости.

Спектры термоактивационных токов венозной крови человека I–III группы характеризуются наличием в температурном интервале 20–200°C нескольких максимумов различной интенсивности и ширины, что свидетельствует о существовании в данной системе нескольких различных механизмов обмена энергией и веществом между ее компонентами. На рис. 2 представлены токовые спектры образцов крови третьей группы в указанном интервале температур.

Сравнение спектров на рис. 1 и 2 показывает, что термостимулированные явления в образцах крови человека и мелкоразмерного флогопита в интервале температур 20–40°C обусловлены релаксацией межфазных зарядов, что является следствием гетерогенной структуры исследуемых систем, а также близостью их гранулометрического состава и наличием структурированной воды. Максимум соответствующего тока для крови I–III групп наблюдается при температуре $T_{\max}^{(1)} = 30^\circ\text{C}$. Характер образования электретного заряда в данном интервале температур определяется тем, что взаимодействие

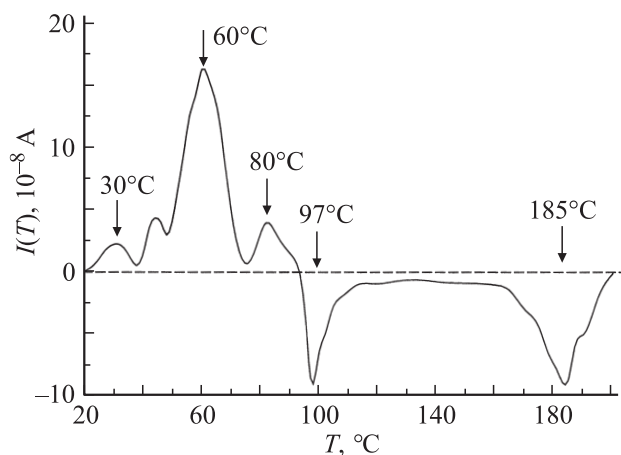


Рис. 2. Спектры термоактивационных токов венозной крови человека третьей группы.

фаз в крови человека осуществляется через мембраны, представляющие собой сложный динамический ионный фильтр. В неорганической системе мелкоразмерной слюды накопление межфазного заряда носит пассивный характер и обусловлено механоактивацией поверхности входящих в ее состав частиц.

Как известно, мембрана содержит полярные группы, проявляющие электрическую активность и обеспечивающие избирательную пропускную способность мембраны по отношению к ионам. Вблизи заряженной границы раздела фаз гетерогенной системы образуется двойной электрический слой, который создает разность потенциалов между контактирующими фазами и определяет особенности распределения электрического поля вблизи поверхности раздела [4,13,14]. В рассматриваемом частном случае область контакта водной среды с наружной поверхностью мембраны характеризуется повышенной концентрацией ионов натрия Na^+ и хлора Cl^- , в то же время как внутриклеточная среда содержит избыток ионов калия K^+ , что обусловлено особенностями электрохимического баланса внутренней и внешней среды клетки. Помимо этих ионов внеклеточные и внутриклеточные жидкости содержат некоторое количество катионов кальция и магния, а также анионов фосфата, карбоната и больших органических ионов. Однако размер последних превышает диаметр белковых ионных каналов, через которые диффундируют только ионы малого размера, соответственно вкладом данных анионов в обмен зарядами между плазмой и клеткой можно пренебречь. Таким образом, несмотря на существенное различие химического состава и свойств рассматриваемые системы неорганического и органического происхождения обнаруживают одинаковую природу электретного состояния в интервале значений температуры 20–40°C, обусловленного максвелл-вагнеровским механизмом поляризации этих систем.

Межфазный заряд возникает в крови человека как результат биохимических процессов обмена, сопровождающих жизненный цикл клетки, и является обязательным условием правильного функционирования клеточной мембраны [14,22]. Стабильный обмен веществом и энергией между плазмой и внутриклеточной средой возможен только при строго определенной концентрации ионов вблизи мембраны. Изменение баланса концентраций зарядов в двойном электрическом слое вблизи мембраны при повышении температуры приводит к снижению эффективности работы мембраны, что оказывает существенное влияние на функциональное состояние всей системы в целом.

Максимум тока при температуре $T_{\max}^{(2)} = 60^\circ\text{C}$ (рис. 2), вероятно, обусловлен разрушением упорядоченной структуры граничных слоев связанной воды в данной системе. Свидетельством в пользу данной гипотезы можно считать сходство динамики этого пика для крови и дисперсной слюды, что также указывает на общность структуры данных гетерогенных систем. В рассматриваемой биологической системе связанная вода лока-

Таблица 2. Параметры основных релаксаторов электретного состояния образцов венозной крови человека I–III групп

Группа крови		Первая			Вторая			Третья		
номер пика, n	T_{\max} , °C	τ_n , 10^2 s	U_n , eV	Q_n , 10^{-4} C	τ_n , 10^2 s	U_n , eV	Q_n , 10^{-4} C	τ_n , 10^2 s	U_n , eV	Q_n , 10^{-4} C
1	30	6	0.66	1.06	4.5	0.86	0.4	4.3	0.93	0.17
2	60	8.5	0.56	0.95	9.3	0.52	1.62	10	0.48	2.83
3	80	11	0.49	3.81	9.5	0.57	1.64	6	0.9	0.43

лизуется в основном вблизи поверхности клеточных мембран. Релаксация приповерхностных зарядов в крови человека определяется электрическим полем поверхности мембраны и прикрепленных к ней радиальных цепочек водных диполей, которые предположительно возникают в момент рождения или затекания липидных пор. Рассогласование диполей в таких цепочках при температуре 60–65°C [20,21] обуславливает возрастание вероятности отрыва зарядов от поверхности мембраны при их тепловом движении. Направленное движение освобожденных носителей заряда проявляется в виде максимума на спектре ТСТ, определяющую роль в образовании которого играют структурные компоненты клеточной мембраны. Заметим, что на спектре ТСТ образцов третьей группы крови между первым и вторым рассмотренными максимумами тока наблюдается дополнительный пик при температуре 45°C, природа которого пока не выяснена. Однако его отсутствие на спектрах венозной крови первой и второй групп указывает на возможность экспериментального определения третьей группы путем идентификации данного пика.

При температуре $T_{\max}^{(3)} = 80^\circ\text{C}$ максимум тока характеризуется значительной шириной для всех исследуемых образцов. Как известно, в плазме крови человека содержится около 90% воды, а также различные ионы и белковые структуры: альбумины, глобулины и фибриноген. Электретный заряд, соответствующий рассматриваемому максимуму, обусловлен термическим разрушением структуры находящихся в плазме белковых соединений в интервале температур 60–80°C, поэтому инициация процессов электропереноса при 80°C является проявлением индивидуальных особенностей крови человека как гетерогенной многокомпонентной системы. Следует отметить, что в работе [2] данный максимум тока также объясняется необратимым изменением структуры белков при температуре 70–90°C. В работе [3] этот процесс связывают с разрывом водородных связей, формирующих пространственную структуру белка.

За счет каналов ионной проводимости, обусловленных наличием водных пленок, заряженные комплексы, образовавшиеся при перестройке структуры белков и взаимодействии их гидрофобных групп с водой, способны перемещаться по всему объему образца, образуя наблюдаемый термостимулированный ток. Значительная величина этого тока объясняется повышенной интенсив-

ностью процессов денатурации белков вне температурного диапазона толерантности крови человека.

Для характеристики электретного состояния крови человека I–III-групп в работе получен комплекс шести численных параметров: положение $T_{\max}^{(n)}$ и амплитуда максимумов тока, полная величина Q_n термически освобожденных зарядов, их энергия активации U_n , время релаксации τ_n и электретная энергия образца E_n .

Три параметра τ_n , U_n и Q_n вычислены в соответствии с выражениями (3)–(5) и представлены в табл. 2, анализ которой подтверждает возможность определения группы крови пациента с помощью данных параметров. Отклонение полученных количественных показателей от нормальных значений, представленных в табл. 2, свидетельствует о нарушении функционирования исследуемого биофлюида на молекулярном и клеточном уровнях.

Спектры исследуемых образцов венозной крови характеризуются также наличием двух изолированных высокотемпературных пиков тока (рис. 2), положение, интенсивность и полярность которых зависят от группы крови. Для третьей группы крови, например, первый из этих пиков наблюдается при температуре $T_{\max}^{(4)} = 97^\circ\text{C}$ и обусловлен химическим распадом белков плазмы (альбуминов, глобулинов и фибриногена) на простейшие функциональные группы. Данный пик имеет отрицательную полярность, что свидетельствует о смене знака заряда носителей, обуславливающих термостимулированный ток в области температур 90–120°C по сравнению с носителями заряда в интервале 20–90°C. Следующий изолированный пик тока имеет максимум в точке $T_{\max}^{(5)} = 185^\circ\text{C}$ и также характеризуется отрицательной полярностью. Величина полного заряда, релаксирующего в интервале температур 160–200°C, согласно выражению (5), составляет $Q_5 = -0.85 \cdot 10^{-4}$ C, что в три раза превышает величину полного заряда $Q_4 = -0.29 \cdot 10^{-4}$ C, освобожденного в области температур 90–120°C.

Экспериментально установлено, что при варьировании группы крови от первой до третьей происходит сдвиг четвертого максимума на спектре ТСТ в область более низких температур и уменьшается абсолютное значение соответствующего электретного заряда. При этом полярность данного пика для первой группы крови положительна, а для второй и третьей — отрицательна. Таким образом, существует возможность идентификации

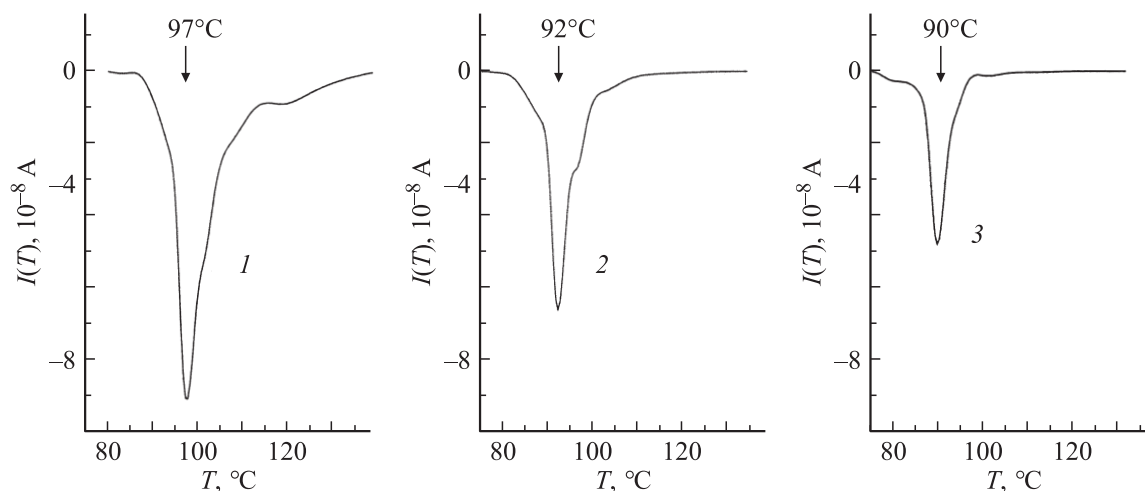


Рис. 3. Динамика термоактивационных токов венозной крови человека третьей группы при ее хранении в течение: 1 — 15, 2 — 120, 3 — 240 min.

группы крови пациента, классифицируемой, согласно системе АВ0, посредством анализа положения, интенсивности и полярности указанного пика на спектре ТСТ исследуемых образцов, что подтверждает полученные ранее результаты [1–3].

Как известно, группа крови человека определяется химическим составом углеводов и белков, входящих в состав клеточных мембран кровяных телец и окружающей их плазмы. Закономерности термостимулированных явлений в интервале температур 90–120°C, а также положение и интенсивность соответствующего максимума определяются структурой и составом распадающихся белков и, следовательно, зависят от группы крови. Смена полярности пика может быть обусловлена изменением характера проводимости плазмы крови различных групп с протонного на электронный [3].

Поскольку белковые структуры мембраны оказывают значительное влияние на ее электрокинетические показатели (пропускную способность, размер липидных пор, электрическую активность поверхности и т.д.), следует ожидать, что в пределах двойного электрического слоя мембраны концентрации ионов Na^+ , K^+ , Cl^- и степень их закрепления сильно варьируются в зависимости от группы крови. В интервале значений температуры 90–120°C, как было установлено выше, происходит интенсивный распад белковых структур плазмы, а также очень вероятно дисфункция белковых каналов мембраны. При этом по всей площади последней образуются липидные поры с большим исходным размером, для которых не характерна избирательность пропускания ионов. В таких условиях ионы калия, фосфата и карбоната внутриклеточной среды могут перейти в плазму и образовывать термостимулированный ток наряду с ионами натрия и хлора.

Рассмотрим закономерности тепловой релаксации находящихся вблизи мембраны ионов натрия, хлора и калия в данной системе. Поскольку энергия U_n , необ-

ходимая для перехода иона из мембраны в окружающую плазму, согласно теории Борна, обратно пропорциональна радиусу этого иона, можно заключить, что потенциальные барьеры ионов в серии натрия, хлора и калия расположены в порядке возрастания величины [23]. В силу того что массы ионов в этом ряду возрастают слева направо: $m(\text{Na}^+) < m(\text{Cl}^-) < m(\text{K}^+)$, частота их колебаний ω в соответствующих потенциальных ловушках и времена релаксации τ ранжированы следующим образом:

$$\omega(\text{Na}^+) > \omega(\text{Cl}^-) > \omega(\text{K}^+), \quad \tau(\text{Na}^+) < \tau(\text{Cl}^-) < \tau(\text{K}^+).$$

Поэтому при данной температуре вероятность освобождения ионов калия и хлора и образования ими сквозного потока меньше, чем для ионов натрия. Это позволяет заключить, что четвертый максимум тока на рис. 2 обусловлен термической активацией преимущественно внеклеточного натрия, присутствующего в большом количестве, а два расположенных близко максимума тока в диапазоне температур 180–190°C вызваны релаксацией мембранных ионов калия и внеклеточного хлора. Небольшая величина сдвига этих максимумов друг относительно друга обусловлена близкими значениями массы и радиуса ионов хлора и калия.

Анализ динамики термостимулированных спектров донорской крови позволил установить, что ее хранение в постоянных физических условиях сопровождается уменьшением интенсивности максимума тока в температурном интервале 90–120°C и его смещением в сторону более низких температур. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры ТСТ в рассматриваемой температурной области для образцов крови человека третьей группы, полученные при различных сроках их хранения: 15, 120 и 240 min соответственно.

Для носителей заряда, обуславливающих данные спектры, характерны вариации энергии активации и времени релаксации в сторону уменьшения в процессе хранения

образцов. Заряд на поверхности мембран — важнейшая характеристика крови как мультифазного электрета — также обуславливает значительные временные вариации, уменьшаясь при хранении в течение нескольких часов более чем в полтора раза. Это явление позволяет судить о степени ослабления связей между органическими комплексами в исследуемой системе и, следовательно, об уменьшении полной энергии электрета. Предположительно, релаксация этого заряда приводит к тому, что преобладающим видом взаимодействия клеток между собой является притяжение. При этом становятся более вероятными процессы агрегации клеток крови в сложные органические комплексы, сходные по свойствам и структуре с неорганическими молекулярными кластерами. Равновесная конфигурация таких кластеров соответствует, как известно, наименьшей полной энергии системы при данной температуре.

Таким образом, исследование термостимулированных явлений в крови человека позволяет оценить временную динамику размеров и энергии этих кластеров. Полная величина электретного заряда и энергии образца крови являются количественными показателями, описывающими электрофизическое состояние изучаемой гетерогенной системы.

Заключение

Проведенное в работе исследование термостимулированной релаксации в гетерогенных неорганических и биологических системах на примере мелкоразмерной слюды и венозной крови человека позволяет сделать следующие выводы. Общие закономерности электретного состояния неорганической и биологической гетерогенных систем с близкой структурой и связностью в определенных случаях делают возможным использование первой в качестве эффективной и простой модели для изучения ионного транспорта в биологических жидкостях, таких как кровь.

В низкотемпературной области 20–70°С термостимулированные токи в обеих рассматриваемых системах обусловлены наличием в них воды с различной степенью структурированности и свидетельствуют о максвелл-вагнеровском механизме поляризации этих систем, а также о существовании в них заряженных границ раздела фаз. Интенсивная релаксация заряда в мелкоразмерных слюдах при 117°С и в биологической системе крови человека при 80°С является проявлением индивидуальных физико-химических свойств этих систем и может использоваться при анализе динамики протекающих в них химических процессов.

Получен комплекс из шести численных параметров электретного состояния исследуемых систем: положение и амплитуда максимумов тока, полная величина термически освобожденных зарядов, их энергия активации, время релаксации и электретная энергия образца, которые позволяют производить идентификацию группы

крови пациента используемым в работе методом термостимулированной токовой спектроскопии.

Обнаружен новый высокотемпературный максимум тока в интервале 160–200°С, параметры которого также проявляют зависимость от группы крови. Исследована динамика пика в диапазоне значений температуры 90–120°С от времени хранения на примере образцов крови третьей группы и установлена взаимосвязь изменения электрофизического состояния и параметров электретного эффекта данной биологической системы. Полученные количественные показатели, описывающие электрофизическое состояние изучаемого биофлюида, могут быть использованы в качестве основных оценочных параметров при разработке методов диагностики распространенных заболеваний человека.

Список литературы

- [1] Пинчук Л.С., Кравцов А.Г., Зотов С.В. // ЖТФ. 2001. Т. 71. Вып. 5. С. 115–118.
- [2] Pinchuk L.S., Goldade V.A., Sessler G.M. et al. // J. Medical Engineering and Physics. 2002. Vol. 24. N 5. P. 361–364.
- [3] Gaur M.S., Tiwari R.K., Prashant Shukla et al. // J. Trends Biomater. Artif. Organs. 2007. Vol. 21 (1). P. 8–13.
- [4] Макаревич А.В., Пинчук Л.С., Гольдаде В.А. Электрические поля и электроактивные материалы в биологии и медицине. Гомель: ИММС НАНБ, 1998. 106 с.
- [5] Быстров Ю.А., Ласка В.Л. http://www.dfa.ru/win/ass/w_ort2.htm.
- [6] Hansma H.G. // Ann. Amer. Society for Cell Biology. 47th Annual Meeting. 2007. P. 19.
- [7] Hansma H.G., Pietrasanta L. // Current Opinion in Chemical Biology. 1998. Vol. 2. P. 579–584.
- [8] Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. М.: Энергоиздат, 1982. 320 с.
- [9] Electrets / Ed. by G.M. Sessler. Vol. 1. Morganhill (Ca). 1999. 431 p.
- [10] Гороховатский Ю.А., Бордовский Г.А. Термоактивационная токовая спектроскопия высокоомных полупроводников и диэлектриков. М.: Наука, 1991. 248 с.
- [11] Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.: Гостехиздат, 1949. 500 с.
- [12] Пантелеев Ю.А., Полонский Ю.А. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 73. Вып. 5. С. 115–119.
- [13] Mascarenhas S. // Ann. N.Y. Acad. Sci. 1974. Vol. 238. P. 36–52.
- [14] Кулин Е.Т. Биоэлектретный эффект. Минск: Наука и техника, 1980. 216 с.
- [15] Ежова Я.В., Калихман В.М., Щербаченко Л.А. и др. // Вестн. ГрДУ. Сер. 2. 2006. № 1. С. 79–84.
- [16] Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Струк В.А. // Докл. НАН Беларуси. 2004. Т. 48. № 3. С. 113–116.
- [17] Карнаков В.А., Ежова Я.В., Щербаченко Л.А. и др. // ФТТ. 2006. Т. 48. Вып. 11. С. 1946–1948.
- [18] Борисов В.С., Ежова Я.В., Щербаченко Л.А. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 980–985.
- [19] Турик А.В., Радченко Г.С., Чернобабов А.И., Турик С.А. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. 79. № 9. С. 512–514.

- [20] *Дерягин Б.В., Зорин З.М., Соболев В.Д., Чураев Н.В.* Свойства тонких слоев воды вблизи твердых поверхностей — связанная вода в дисперсных системах. Иркутск: ИГУ, 1980. Вып. 5. С. 4–13.
- [21] *Чураев Н.В.* Исследование свойств тонких слоев жидкостей. М.: МГУ, 1974. С. 84–96.
- [22] *Лакомкин А.И., Мягков И.Ф.* Электрофизиология. М.: Химия, 1977.
- [23] *Ходжкин А.* Нервный импульс. М.: Наука, 1965.