

## Влияние поверхностного заряда на ионную проводимость электролита в наноканале

© М.В. Жуков, О.М. Горбенко, С.Ю. Лукашенко, И.Д. Сапожников, М.Л. Фельштын, С.В. Пичахчи, А.О. Голубок

Институт аналитического приборостроения РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: cloudjyk@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 мая 2023 г.

В окончательной редакции 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Изучено протекание ионного тока в наноканале, образованном стеклянной нанопипеткой, приближенной к плоской поверхности полимера на расстояния, соразмерные или менее диаметра ее апертуры ( $\sim 100$  nm). Зазор между пипеткой и плоскостью контролировался с помощью следящей системы сканирующего микроскопа ионной проводимости. Обнаружено увеличение ионной проводимости при сближении нанопипетки с поверхностью. Аксиально симметричная система „пипетка–плоскость“ рассматривалась как адаптивный наноканал Т-образной формы. Исследована зависимость проводимости Т-канала от размера апертуры, температуры и концентрации ионов. Показано, что эффект увеличения проводимости обусловлен поверхностным зарядом.

**Ключевые слова:** нанопипетка, сканирующий микроскоп ионной проводимости, наноканал, пик-эффект, поверхностный заряд.

DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56762.5110k

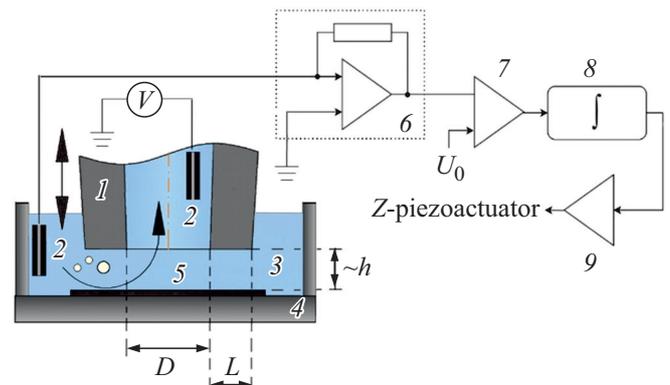
Изучение особенностей переноса электрического заряда в заостренных и узких наноразмерных каналах, заполненных жидким электролитом, важно для развития микро- и нанофлюидики [1–2], наноионики [3] и новых подходов к анализу ДНК [4]. Современные методы секвенирования ДНК основаны на использовании искусственных твердотельных и естественных органических пор малых размеров [5], однако их создание все еще требует решения ряда проблем, обусловленных дороговизной и сложностью технологий изготовления, зарастанием и загрязнением пор и т.п. Альтернативной методикой создания искусственных наноканалов и нанопор для секвенирования ДНК может стать прецизионное электромеханическое управление сверхмалыми зазорами в адаптивных каналах. Поскольку в нанопоровом секвенировании используется влияние нуклеотидов на ионную проводимость, представляет интерес исследование проводимости адаптивных наноканалов, в том числе с учётом поверхностного заряда, возникающего, как известно, на стеклянных или полимерных стенках.

В работе исследовалась проводимость стеклянных нанопипеток (НП), заполненных жидким электролитом с диаметрами апертур  $\sim 100$  nm (рис. 1), сформированных методом тепловой вытяжки. Подобные зонды применяются для измерения ионных токов, протекающих через ионные каналы в клеточных мембранах [6], а также для визуализации поверхности биообъектов методом сканирующей микроскопии ионной проводимости (СМИП) [7], литографии нуклеиновыми кислотами [8] и т.п. Диаметр апертуры ( $\sim 100$  nm) и толщина стенки ( $\sim 30$  nm) НП определялись из изображений

(рис. 2, a), полученных на растровом электронном микроскопе (РЭМ) и их поперечных сечений (рис. 2, b), выполненных с помощью программы Image J.

Мы исследовали протекание ионного тока через НП, приближенную к плоской поверхности полимера (расплав этилвинилацетата) на расстояния, соизмеримые с диаметром апертуры НП (рис. 1). Ионный ток измерялся с помощью Ag/AgCl электродов и преобразователя ток–напряжение.

Для управления величиной зазора  $h$  использовалась следящая система (СС) сканирующего микроскопа ион-



**Рис. 1.** Схема эксперимента: 1 — нанопипетка, 2 — Ag/AgCl электроды, 3 — жидкий электролит, 4 — стеклянная бюкса, 5 — полимер, 6 — преобразователь ток–напряжение, 7 — дифференциальный усилитель, 8 — интегратор, 9 — высоковольтный усилитель управления пьезоактюатором.  $D$  — диаметр апертуры,  $L$  — толщина стенки НП,  $h$  — высота зазора между торцом НП и поверхностью полимера.

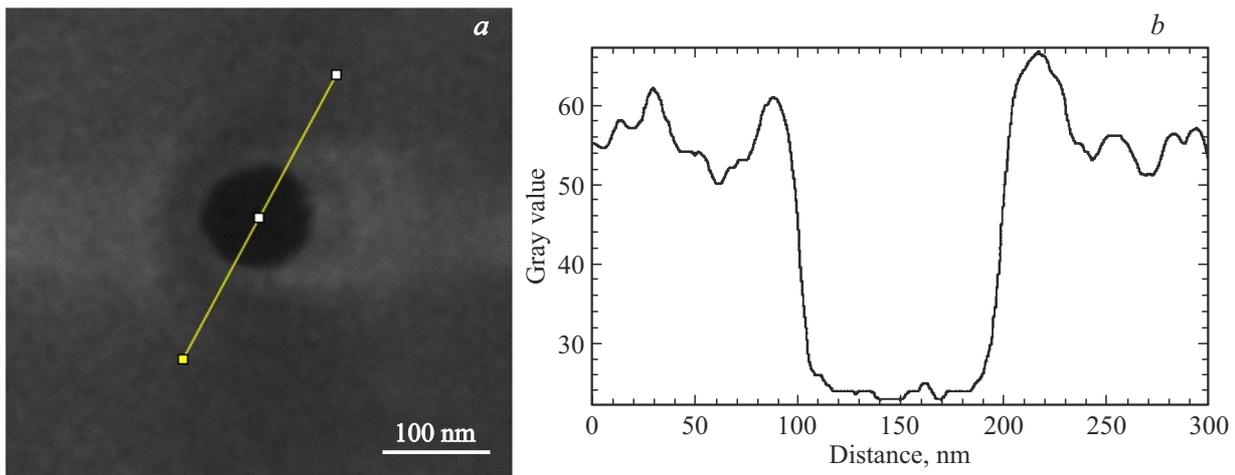


Рис. 2. РЭМ-изображение вершины НП (a) и его поперечное сечение (b).

ной проводимости (СМИП) [9]. Для начальной установки зазора  $h$  с помощью инерциального движителя на основе пьезоактюатора выполнялось пошаговое грубое сближение НП с поверхностью полимера при включенной СС до достижения ионного тока, соответствующего току  $\sim 0.9I_n$ , где  $I_n$  — ток насыщения, протекающий через НП, расположенную вдали от поверхности. После этого петля обратной связи разрывалась и измерялась зависимость  $I(z)$  путем реверсивного плавного изменения зазора  $h$  с использованием того же пьезоактюатора.

НП с конечной толщиной стенки, приближенную к плоскости, мы рассматривали как 3D адаптивный наноканал с аксиальной симметрией, имеющий в сечении форму Т-образного перекрестка (Т-канал).

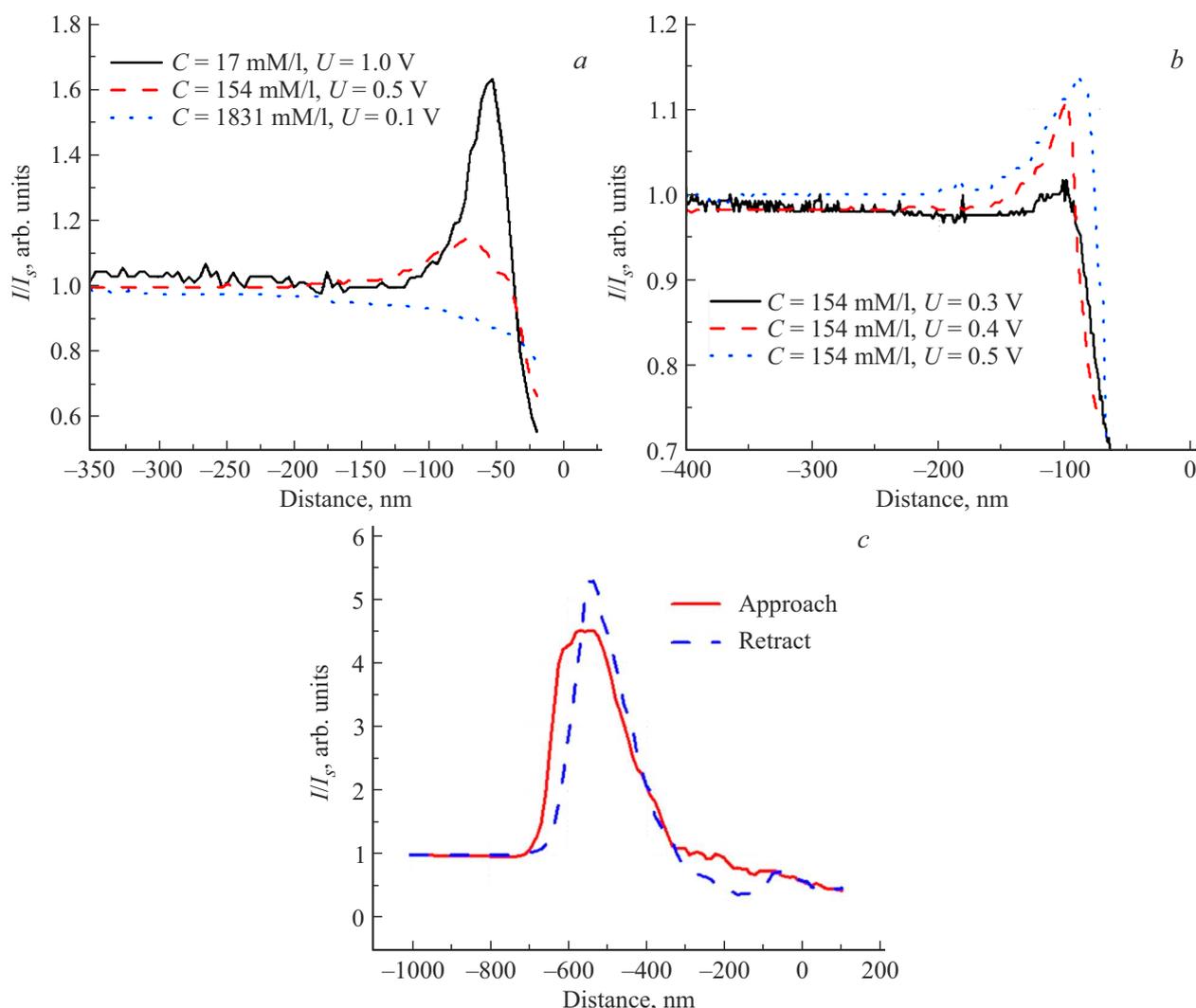
В работе измерялись кривые ток-расстояние  $I(z)$  при различных концентрациях раствора NaCl. Вообще говоря, при приближении НП к плоской поверхности на расстояния меньшие, чем размер её апертуры, должно возникать плавное перекрытие потока ионов через апертуру и уменьшение проводимости Т-канала. Такое поведение проводимости, действительно, имеет место при положительном потенциале на НП. Однако, при сближении до малых расстояний ( $h \sim 100$  nm) и отрицательном потенциале на НП в некотором диапазоне значений  $h$  проводимость Т-канала увеличивается, и ток, протекающий через апертуру НП, оказывается выше тока насыщения [10]. При дальнейшем сближении НП с плоскостью проводимость Т-канала уменьшается (рис. 3, a, b). Такое нетривиальное поведение зависимости проводимости Т-канала от его размера  $h$  будем называть „пик-эффектом“. При повышении напряжения смещения и снижении концентрации буфера наблюдалось усиление „пик-эффекта“. Нагревание электролита на  $10^\circ\text{C}$  и выше также приводило к появлению „пик-эффекта“ в случае, если при комнатной температуре ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) он отсутствовал. В Т-каналах с большой апертурой ( $D > 100$  nm) или при высокой concentra-

ции раствора NaCl (более  $\sim 1800$  mM/l) „пик-эффект“ отсутствовал. При различных концентрациях ионов в НП и электролите (17 mM/l в НП и 154 mM/l в бюксе) увеличение ионного тока доходило до (400–500)% относительно тока насыщения (рис. 3, c), однако, такой режим измерений обладал невысокой стабильностью и наблюдался при больших значениях  $h \sim 500$  nm.

Известно, что у стенок твердого тела на границе с жидким электролитом должен образовываться двойной электрический слой (ДЭС) и диффузный слой ионов с характерной длиной спада электрокинетического потенциала (длина Дебая). Обычно особенности кинетики ионов в наноканалах и нанопорах, размеры которых соизмеримы с длиной Дебая, [11], связывают с перекрытием диффузных слоев от противоположных стенок.

Поскольку длина Дебая увеличивается при уменьшении концентрации ионов и увеличении температуры [12], то появление „пик-эффекта“ при уменьшении концентрации раствора соли (рис. 3, a) и повышении температуры, на первый взгляд, можно связать с увеличением длины Дебая. Однако, это не согласуется с тем, что в наших экспериментах перекрытие диффузных слоев отсутствует, т.к. при концентрации ионов в электролите более  $\sim 20$  mM/l длина Дебая менее  $\sim 1$  nm, что много меньше диаметра апертуры  $\sim 100$  nm.

Для выяснения природы „пик-эффекта“ было проведено моделирование кинетики ионов в Т-канале методом конечных элементов с использованием программного пакета Comsol Multiphysics 5.6. Рассчитывалось распределение вектора электрической индукции и плотность ионного тока в системе уравнений Пуассона и Нернста–Планка с учетом объемного заряда в электролите и поверхностного заряда на стенках. Обнаружено, что при  $D$  и  $h < \sim 100$  nm, в некотором диапазоне значений  $h$  возникает увеличение проводимости Т-канала вследствие особенностей конфигурации электрического поля у краев апертуры, при условии, что к Ag/AgCl



**Рис. 3.** Экспериментальные зависимости  $I(z)$  при изменении концентраций электролита (*a*) и прикладываемого к электродам смещения напряжения (*b*) для кривых отвода. Экспериментальная зависимость  $I(z)$  при разных концентрациях ионов в НП (17 mM/l) и в бюксе (154 mM/l) на кривых подвода (approach) и отвода (retract) (*c*). Ионный ток нормирован на ток насыщения.

электроду в пипетке приложен отрицательный потенциал относительно электрода в бюксе, и на стенках канала имеется отрицательный поверхностный заряд в диапазоне  $(0.02-0.1) \text{ C/m}^2$ , величина которого связана с электрическим полем. При отсутствии поверхностного заряда или положительном потенциале на пипетке возрастание проводимости отсутствует, и проводимость Т-канала плавно уменьшается.

Отметим, что возрастающая ветвь на зависимости  $I(z)$  при отрицательном потенциале на электроде в НП наблюдалась также в [12], однако, авторы не обсуждают спадающую ветвь, предполагая, по-видимому, что, пик на зависимости  $I(z)$  обусловлен банальным уменьшением проводимости наноканала, связанным с чисто геометрическим перекрытием потока ионов через апертуру плоской поверхностью, возникающим при уменьшении  $h$ . Однако, проведенное нами моделирование показало, что уменьшение проводимости Т-канала

при малых значениях  $h$  нельзя объяснить чисто геометрическим перекрытием потока ионов плоской поверхностью, поскольку увеличение ионного тока, возникающее при сближении НП при отрицательном потенциале на электроде с отрицательно заряженной поверхностью, превышает в некотором диапазоне  $h$  уменьшение тока, обусловленное чисто геометрическим перекрытием апертуры.

Для объяснения спадающей ветви на зависимости  $I(z)$ , кроме чисто геометрического экранирования апертуры НП плоской поверхностью следует также принимать во внимание зависимость поверхностного заряда от электрического поля у поверхности, повышение вязкости при уменьшении  $h$  и тепловой разогрев электролита под действием протекающего тока.

В заключение отметим, что „пик-эффект“ может быть использован для определения локального заряда поверхности или определения pH раствора. Прецизионное

изменение геометрии Т-канала под контролем следящей системы в принципе позволяет добиться уменьшения зазора  $h$  до  $\sim 1$  nm, что открывает определенные перспективы для детектирования заряженных молекул или для секвенирования ДНК.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] X. Ou, P. Chen, X. Huang, S. Li, B.F. Liu. *J. Separation Sci.* **43**, 1, 258 (2020). DOI: 10.1002/jssc.201900758
- [2] L. Chen, C. Yang, Y. Xiao, X. Yan, L. Hu, M. Eggersdorfer, D. Chen, D. A. Weitz, F. Ye. *Mater. Today Nano* **16**, 100136 (2021). DOI: 10.1016/j.mtnano.2021.100136
- [3] J. Zhang, W. Liu, J. Dai, K. Xiao. *Adv. Sci.* **9**, 23, 2200534 (2022). DOI: 10.1002/advs.202200534
- [4] P. Cadinu, G. Campolo, S. Pud, W. Yang, J.B. Edel, C. Dekker, A.P. Ivanov. *Nano Lett.* **18**, 4, 2738 (2018). DOI: 10.1021/acs.nanolett.8b00860
- [5] G. F. Schneider, C. Dekker. *Nature Biotechnology* **30**, 4, 326 (2012). DOI: 10.1038/nbt.2181
- [6] E. Neher, B. Sakmann. *Sci. Am.* **266**, 3, 44 (1992). DOI: 10.1038/scientificamerican0392-44
- [7] P.K. Hansma, B. Drake, O. Marti, S.A.C. Gould, C.B. Prater. *Science* **243**, 4891, 641 (1989). DOI: 10.1126/science.2464851
- [8] K.T. Rodolfa, A. Bruckbauer, D. Zhou, Y.E. Korchev, D. Klennerman. *Angewandte Chem.* **117**, 42, 7014 (2005). DOI: 10.1002/ange.200502338
- [9] M.V. Zhukov, S.Yu. Lukashenko, I.D. Sapozhnikov, M.L. Felshtyn, O.M. Gorbenko, A.O. Golubok. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2086**, 012074 (2021). DOI: 10.1088/1742-6596/2086/1/012074
- [10] S.Y. Lukashenko, O.M. Gorbenko, M.V. Zhukov, V. Pichahchi I.D. Sapozhnikov M.L. Felshtyn A.O. Golubok. *J. Surf. Investig.* **17**, 585 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1134/S1027451023030096>.
- [11] G. Trefalt, S. H.Behrens, M. Borkovec. *Langmuir* **32**, 380 (2016). DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03611
- [12] L. Zhang, P.M. Biesheuvel, I.I. Ryzhkov. *Phys.Rev. Appl.* **12**, 014039 (2019) DOI: 10.1103/PhysRevApplied.12.014039

Редактор Т.Н. Василевская