Письма в ЖЭТФ, том 94, вып. 7, с. 625 – 628

Конденсация наночастиц кремнезема на фосфолипидной мембране

В. Е. Асадчиков, В. В. Волков, Ю. О. Волков, К. А. Дембо, И. В. Кожевников, Б. С. Рощин, Д. А. Фролов, А. М. Тихонов[1)+]

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия

[+]*Институт физических проблем им. П.Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 10 августа 2011 г.

После переработки 19 августа 2011 г.

Методом рентгеновской рефлектометрии исследовано строение переходного слоя на границе воздух/раствор наночастиц кремнезема в воде с установленным по малоугловому рассеянию распределением частиц по размерам. Восстановленный профиль поляризуемости вещества по глубине указывает на наличие структуры из нескольких слоев наночастиц, толщина которой более чем в два раза превышает ту, что описана ранее. Адсорбция на границе гидрозоль/воздух молекул 1,2- дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC) сопровождается конденсацией на ней анионных наночастиц кремнезема. Это явление можно качественно объяснить образованием положительного поверхностного потенциала за счет проникновения и накопления катионов Na^+ в фосфолипидной мембране.

Кремнезоль (раствор наночастиц SiO_2 в воде, содержащей небольшое количество NaOH) образует с воздухом сильно поляризованную границу раздела [1]. Градиент поверхностного потенциала в этой системе возникает благодаря разнице в потенциалах сил "электрического изображения" для катионов Na^+ и несущих большой отрицательный заряд ($\sim 10^3$ электронов) наночастиц (макроионов). Из-за этого плоскость наименьшего сближения анионных частиц с поверхностью составляет ~ 10 нм, в то время как катионы аккумулируются непосредственно на границе раздела. Ранее сообщалось, что уникальные граничные условия позволяют формировать на поверхности гидрозоля макроскопически плоские липидные мембраны [2]. В этой публикации мы сообщаем о результатах исследования распределения наночастиц в широком переходном слое на границе с липидной мембраной молекул 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC, см. рис. 1). Из наших данных

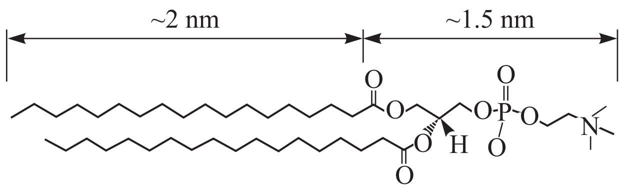

Рис. 1. Молекулярная структура 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина

следует, что адсорбция на границе гидрозоль/воздух молекул фосфохолина сопровождается конденсацией на ней наночастиц кремнезема.

Пленки DSPC приготавливались и изучались во фторопластовой тарелке диаметром ~ 100 мм в соответствии с методикой [1]. С помощью шприца емкостью 10 мкл (Hamilton) на поверхность жидкой подложки высаживались 2–3 капли (общим объемом ~ 10 мкл) раствора фосфолипида в хлороформе ($\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л). При этом количества вещества достаточно для формирования не более 2 монослоев липида. Подложкой служили стандартные растворы Ludox SM-30 (30% SiO_2 и 0.2% Na по массе) и Ludox TM-50 (50% SiO_2 и 0.3% Na по массе) производства Grace Davidson [3]. Растекание капли по поверхности сопровождалось падением поверхностного натяжения γ границы воздух/гидрозоль с ~ 74 мН/м до ~ 50 мН/м, что регистрировалось методом Вильгельми с помощью датчика поверхностного давления (NIMA PS-2). Затем образец приводился в равновесие при комнатной температуре в герметичной ячейке в течение ~ 12 ч.

Для облегчения интерпретации данных рассеяния и выяснения влияния на строение переходного слоя полидисперсности в распределении частиц по размерам мы предварительно провели исследование растворов кремнезема методом малоуглового рассеяния [4]. При этом объемный образец гидрозоля готовился в стеклянном капилляре, а измерения проводились с использованием рентгеновского дифрактометра АМУР-К [5]. На рис. 2 представлены полученные распределения для частиц в растворах SM-30 и TM-50.

Результаты показывают, что характерный диаметр частиц d для SM-30 составляет ~ 10 нм, причем в этом растворе в малой концентрации присутствуют

[1)]e-mail: tikhonov@kapitza.ras.ru

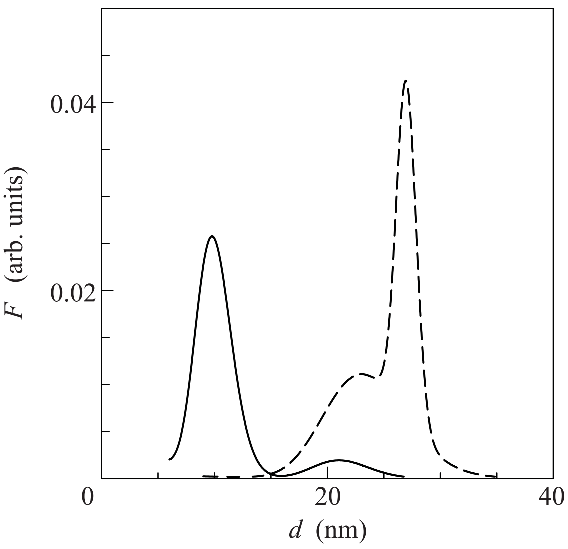

Рис. 2. Распределение F частиц по диаметру в растворах кремнезема SM-30 (сплошная линия) и TM-50 (штриховая линия) по данным малоуглового рассеяния

и частицы большего размера $d \sim 20$ нм. Распределение частиц в растворе TM-50 характеризуется узким пиком при $d \approx 27$ нм.

Все эксперименты по рентгеновской рефлектометрии были проведены с использованием многофункционального рентгеновского дифрактометра с подвижной системой трубка–детектор [6]. Измерения проводились на длине волны $\lambda \sim 1.54$ Å ($\delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$) при угловом разрешении $\sim 10^{-4}$ рад.

На рис. 3 и 4 показана зависимость коэффициента отражения R от границы раздела воздух/гидрозоль как функция угла скольжения θ. Осцилляции коэффициента отражения при $\theta > 0.18°$ связаны с неоднородным распределением частиц по глубине поверхностного переходного слоя.

Из полученных в эксперименте угловых зависимостей коэффициентов отражения R (рис. 3 и 4) были восстановлены профили поляризуемости вещества $\delta = \mathrm{Re}(1 - \epsilon)$ (где ϵ – комплексная диэлектрическая проницаемость) по методу, предложенному в [7]. Для всех систем они имеют схожий, хотя и достаточно сложный характер (см. рис. 5). Очевидно, что вариации в профиле поляризуемости связаны с пространственными неоднородностями в распределении SiO_2, а их протяженность естественно связать с размером частиц кремнезема.

В случае чистой поверхности гидрозоля наиболее выраженной особенностью является плотный слой наночастиц SiO_2, расположенный на удалении 15 нм (SM-30) и 25 нм (TM-50) от границы с воздухом (см. рис. 5), что согласуется с работой [1]. Наблюдается также слабо выраженный второй слой наночастиц на удалении 30 нм (SM-30) и 55 нм (TM-50) от поверхности. Восстановленный профиль свидетельствует о более протяженной, чем оценено в [1], области расслоения кремнезоля (более чем в два раза). По-видимому, более точное определение структуры

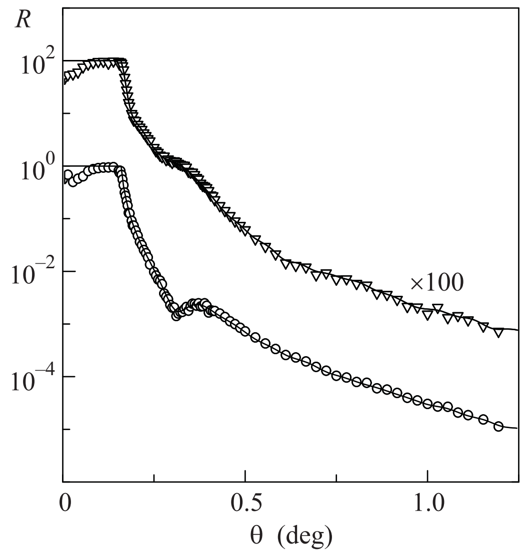

Рис. 3. Коэффициент отражения границы воздух/гидрозоль SM-30: окружности – чистая поверхность; треугольники – поверхность с пленкой липида. Сплошные линии – результат моделирования по методу [7]

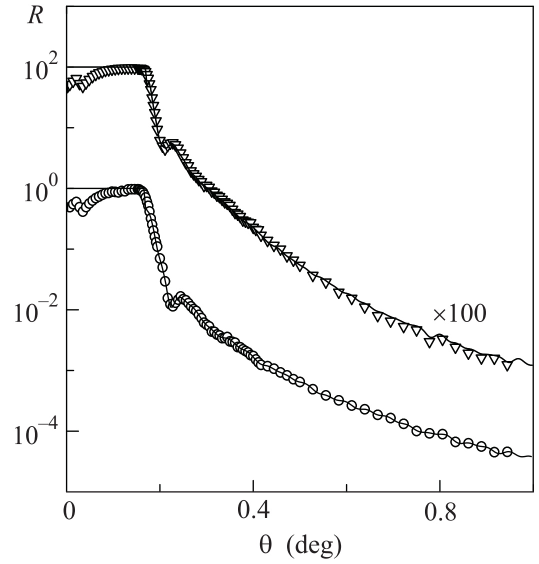

Рис. 4. Коэффициент отражения границы воздух/гидрозоль TM-50: окружности – чистая поверхность; треугольники – поверхность с пленкой липида. Сплошные линии – результат моделирования по методу [7]

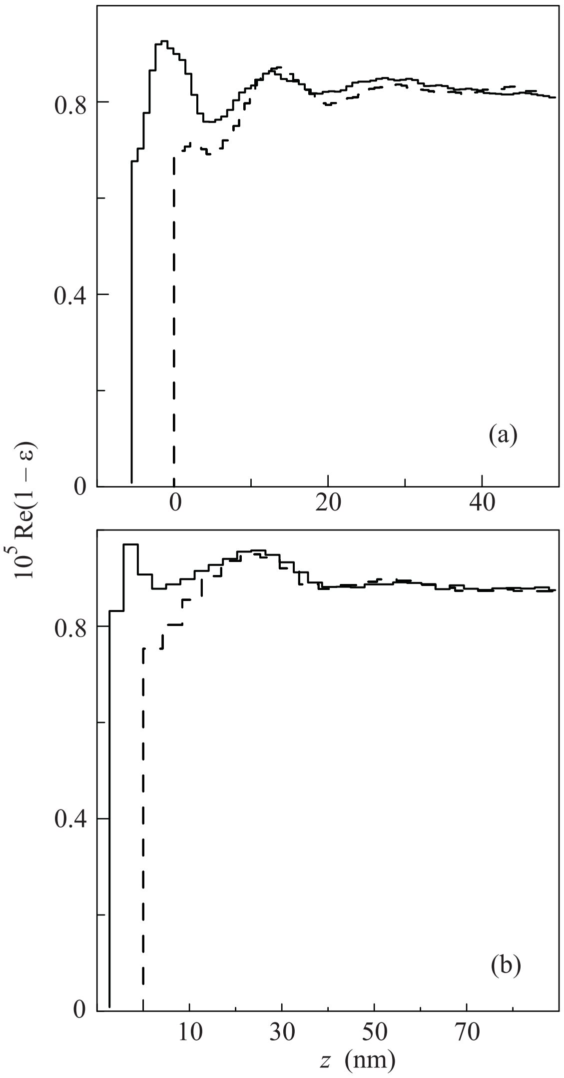

Рис. 5. Восстановленные профили действительной части комплексной диэлектрической проницаемости поперек границы гидрозоль/воздух (вдоль оси z). (a) – Гидрозоль SM-30. (b) – гидрозоль TM-50. Штриховые линии – чистая граница гидрозоль/воздух. Сплошные линии – граница с адсорбированным слоем DSPC. Для чистой воды $\delta_w \approx 0.75 \cdot 10^{-5}$

переходного слоя связано с тем, что монохроматичность излучения в наших экспериментах на порядок-два выше, чем в эксперименте [1].

Образование первого плотного слоя наночастиц на границе воздух/гидрозоль эквивалентно появлению дополнительной границы раздела, на которой также наблюдается различие в потенциалах сил электрического изображения для катионов и анионных частиц, находящихся в объеме золя. Это и приводит к формированию второго слоя наночастиц в глубине золя.

Молекулы DSPC гидратируются в водной среде, формируя сильно поляризованную гидрофильную поверхность [8], наличие которой вызывает резкое изменение в распределении частиц SiO_2 в переходном слое. Максимальная концентрация частиц SiO_2 для гидрозоля SM-30 достигается в слое, непосредственно примыкающем к липидной мембране (поляризуемость мембраны $\sim \delta_w$ [2]), и превосходит объемную в $(\delta_{\max} - \delta_w)/(\delta_b - \delta_w) \approx 2$ раза, где $\delta_w \approx 0.75 \cdot 10^{-5}$ и $\delta_b \approx 1.15\delta_w$ – поляризуемости воды и гидрозоля соответственно. Максимальное значение поляризуемости в переходном слое $\delta_{\max} \approx 0.95 \cdot 10^{-5}$ (см. рис. 5). В случае гидрозоля TM-50 мы также наблюдаем увеличение поверхностной плотности частиц кремнезема диаметром 10 нм, которые, по-видимому, являются примесными.

Таким образом, можно утверждать, что на границе с фосфолипидной стенкой происходит конденсация частиц кремнезема. При этом поверхностная концентрация наночастиц, характеризуемая отношением $(\delta_{\max} - \delta_w)/(\delta_{\min} - \delta_w)$, где $\delta_{\min}$ – поляризуемость на чистой поверхности гидрозоля, возрастает в десятки и более раз. Этот процесс должен сопровождаться перераспределением положительного заряда катионов Na^+ в поверхностном электрическом двойном слое. Ранее Берковец с соавторами обсуждали способность ионов натрия проникать в фосфолипидные мембраны и таким образом создавать положительный поверхностный потенциал [9, 10], который, очевидно, вызывает конденсацию отрицательно заряженных наночастиц (агрегирование их с мембраной). При этом объем золя служит резервуаром для Na^+.

Итак, в работе методом рентгеновской рефлектометрии изучено строение переходного слоя на границе водного раствора наночастиц кремнезема. Восстановленный профиль действительной части диэлектрической проницаемости по глубине предполагает наличие сложной структуры из нескольких слоев наночастиц, толщина которой как минимум в два раза больше, чем оценено в предыдущих работах. Из наших данных следует, что при адсорбции на границе гидрозоль/воздух молекул 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина происходит значительное увеличение поверхностной концентрации анионных наночастиц кремнезема, т.е. их конденсация. Это явление можно качественно объяснить образованием положительного поверхностного потенциала за счет проникновения и накопления катионов Na^+ в фосфолипидной мембране.

1. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
2. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).

3. F. Dumont, J. Warlus, and A. Watillon, J. Colloid Interface Sci **138**, 543 (1990).
4. D.I. Svergun, P.V. Konarev, V.V. Volkov et. al., J. Chem. Phys. **113**, 1651 (2000).
5. Л. Ю. Могилевский, А. Т. Дембо, Д. И. Свергун и др., Кристаллография **29**, 3 (1984).
6. В. Е. Асадчиков, В. Г. Бабак, А. В. Бузмаков и др., Приборы и техника эксперимента **3**, 99 (2005).
7. I. V. Kozhevnikov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **508**, 519 (2003).
8. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y., 1986.
9. S. A. Pandit and M. L. Berkowitz, Biophys. J. **82**, 1818 (2002).
10. S. Pandit, D. Bostick, and M. L. Berkowitz, Biophys. J. **84**, 3743 (2003).