Письма в ЖЭТФ, том 104, вып. 12, с. 880 – 887

Кинетика формирования фосфолипидного мультислоя на поверхности кремнезоля

А. М. Тихонов[1)], В. Е. Асадчиков[+], Ю. О. Волков[+], Б. С. Рощин[+], И. С. Монахов[×], И. С. Смирнов[×]*

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

[+] *Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия*

[×] *Национальный исследовательский университет "Высшая школа экономики", 101000 Москва, Россия*

Поступила в редакцию 12 октября 2016 г.

Применив модельно-независимый подход к восстановлению профилей электронной концентрации по данным рентгеновской рефлектометрии, нами прослежен процесс упорядочения мультислоя из бислоев DSPC на кремнезольной подложке. По нашему мнению, электропорация бислоев в поле анионных наночастиц кремнезема значительно ускоряет процесс насыщения их Na^+ и H_2O, что объясняет как относительно небольшое время формирования структуры мультислоя $10^5 - 7 \cdot 10^5$ с, так и $\sim$ 13-процентный избыток концентрации электронов в нем.

DOI: 10.7868/S0370274X16240115

Бислой из фосфолипидных молекул принято рассматривать, как простейшую модель клеточной мембраны [1–5]. Ранее нами сообщалось о кристаллизации на поверхности водного раствора аморфных наночастиц диоксида кремния мультислоя из фосфолипидных бислоев, толщина которого задается дебаевской длиной экранирования Λ_D в объеме гидрозольной подложки [6, 7] (рис. 1). В этой работе,

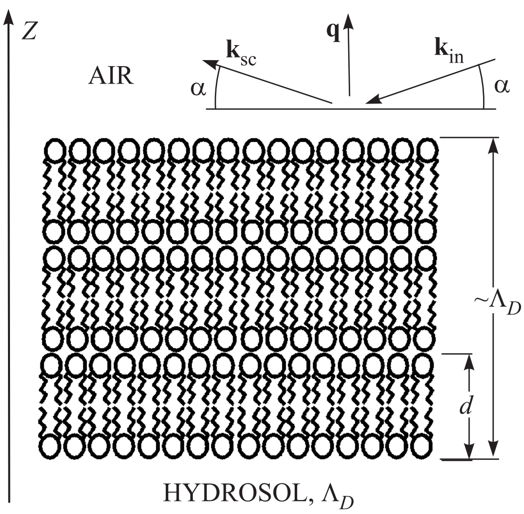

Рис. 1. Мультислой фосфолипидных бислоев

применив модельно-независимый подход к восстановлению профилей электронной концентрации по данным рентгеновской рефлектометрии, нам удалось проследить процесс упорядочения мультислоя, не используя никаких априорных предположений о его структуре [8–12]. Согласно нашим данным характерное время формирования структуры поверхности составляет $10^5 - 7 \cdot 10^5$ с, по прошествии которого липидную пленку можно рассматривать как двумерный органический кристалл достаточно высокой степени совершенства.

В работе были исследованы мультислои 1,2-дистеароил-sn-глицеро-3-фосфохолина (DSPC) или $C_{44}H_{88}NO_8P$ [2]. Гидрофобная часть молекулы DSPC представляет собой две углеводородные цепи из 18 атомов углерода длиной ≈ 2 нм, а гидрофильная – образована глицерином и фосфохолином, ее длина ≈ 1.5 нм.

В качестве подложки использовались концентрированные монодисперсные гидрозоли наночастиц SiO_2, стабилизированные гидроксидом натрия: Ludox SM-30 (диаметр наночастиц ~ 7 нм, с массовыми долями SiO_2 – 30 % и NaOH – 0.5 %, pH $\approx$ 10) и Ludox HS-40 (диаметр наночастиц ~ 12 нм, с массовыми долями SiO_2 – 40 % и NaOH – 0.4 %, pH $\approx$ 9.5) [13–16]. Порошок синтетического фосфолипида DSPC был приобретен у Avanti Polar Lipids, а кремнеземные гидрозоли у компании Grace-Davison.

В используемых растворах кремнезема параметр $\Lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon k_B T/(N_A e^2 c^-)} \approx 400$ Å, где диэлектрическая проницаемость вакуума $\epsilon_0 \approx 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, диэлектрическая проницаемость воды $\epsilon \approx 80$, постоянная Больцмана $k_B \approx 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, температура $T \approx 298$ К, число Авогадро $N_A \approx 6.02 \times$

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

$\times 10^{23}$ моль$^{-1}$, элементарный заряд $e \approx 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл и $c^- \approx 10^{-4}$ моль/л – концентрация свободных ионов OH^- в золе при pH = 10 [17, 18]. Из-за небольшой разницы в pH у раствора 12-нанометровых частиц кремнезема параметр Λ_D на $\sim 40\,\%$ больше, чем у раствора 7-нанометровых частиц.

Отметим, из установленного по интенсивности малоуглового рассеяния распределения наночастиц по размерам следует, что характерный диаметр частиц в растворе на $\sim 30\,\%$ больше значения, декларируемого производителем [19, 20].

Образцы мультислоев приготавливались и изучались в герметичной ячейке с рентгенопрозрачными окнами в соответствии с методикой, описанной в работе [6]. На поверхность жидкой свежеприготовленной гидрозольной подложки, помещенной во фторопластовую тарелку диаметром 100 мм, с помощью шприца высаживались одна-две капли раствора фосфолипида в хлороформе ($\sim 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л) суммарным объемом ~ 10 мкл. Таким образом на поверхности возможно сформировать мультислой из 10–20 монослоев липида. При таком нанесении поверхностно-активного вещества его избыток аккумулируется в трехмерных агрегатах, в равновесии с которыми находится фосфолипидная пленка.

Поперечное строение липидного слоя было исследовано методом рентгеновской рефлектометрии на лабораторном дифрактометре широкого назначения с подвижной системой излучатель – детектор [21]. В качестве излучателя используется рентгеновская трубка с медным анодом. С помощью кристалла-монохроматора однократного отражения Si (111) из спектра излучения трубки выбирается линия $K\alpha_1$ (энергия фотонов $E = 8048$ эВ, длина волны $\lambda = 1.5405 \pm 0.0001$ Å). Вертикальный размер пучка ~ 0.1 мм, а горизонтальный ~ 8 мм. Трехщелевая коллимационная система формирует зондирующий рентгеновский пучок, имеющий угловую ширину в плоскости падения $\sim 10^{-4}$ рад. Угловое разрешение точечного детектора $\sim 1.7 \cdot 10^{-3}$ рад определяется входной щелью с зазором 1 мм на расстоянии ~ 570 мм от центра образца. Для уменьшения поглощения и рассеяния излучения на воздухе применены вакуумные пути с рентгенопрозрачными окнами.

Если $\mathbf{k}_{\rm in}$, $\mathbf{k}_{\rm sc}$ – волновые вектора падающего и рассеянного луча в направление точки наблюдения соответственно, то вектор рассеяния $\mathbf{q} = \mathbf{k}_{\rm in} - \mathbf{k}_{\rm sc}$ при зеркальном отражении имеет только одну ненулевую компоненту $q_z = (4\pi/\lambda)\sin\alpha$, где α – угол скольжения в плоскости нормальной к поверхности (см. рис. 1). Программное обеспечение дифрактометра позволяет задавать переменный угловой шаг, ширину щели детектора и время экспозиции, что дает возможность оптимизировать измерение быстро спадающего с увеличением α коэффициента отражения R.

При обработке экспериментальных данных сделана поправка на форму зондирующего рентгеновского пучка, поскольку в области малых углов лишь часть пучка попадает на поверхность образца. В области больших углов существенное влияние на угловую зависимость коэффициента отражения начинает оказывать фон. Его влияние учитывалось путем вычитания заранее измеренного среднего значения в этой угловой области, которое составляло ~ 0.1 имп./с. Таким образом, собранные на дифрактометре данные для коэффициента отражения $R(q_z)$ по пространственному разрешению $2\pi/q_z^{\rm max} \approx 10$ Å ($q_z^{\rm max} \approx 0.5$ Å^{-1} – максимальное значение q_z в эксперименте) сопоставимы с данными, полученными ранее при использовании синхротронного излучения [6, 7].

На рис. 2 показаны экспериментальные зависимости коэффициента отражения $R(q_z)$ от поверхности

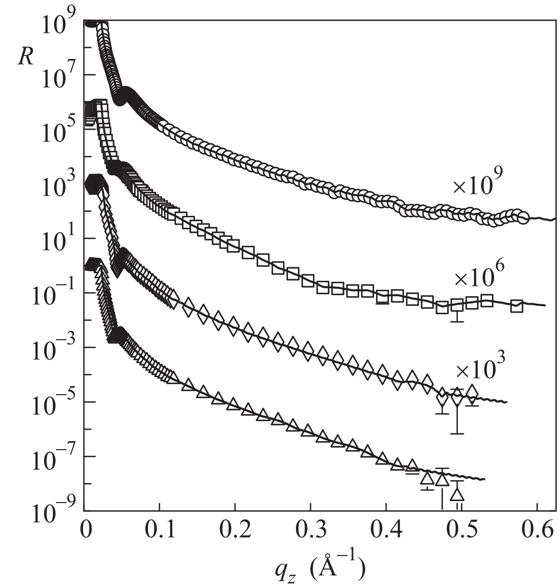

Рис. 2. Зависимость $R(q_z)$ для поверхности кремнезоля: кружки – раствор 7-нанометровых частиц непосредственно после приготовления образца и спустя ~ 170 ч (квадраты); ромбы – раствор 12-нанометровых частиц после приготовления образца и спустя ~ 130 ч (треугольники). Линии – результат подгонки при восстановлении профилей электронной концентрации

чистых границ кремнезолей 7-нанометровых (кружки, квадраты) и 12-нанометровых частиц (ромбы, треугольники). В области $q_z \approx 0.05$ Å^{-1} на всех кривых присутствует характерная особенность, возникающая из-за расслоения компонентов подложки на границе раздела воздух–кремнезоль [22].

На рис. 3 приведены данные для $R(q_z)$ от пленки фосфолипида DSPC, нанесенной на подложку из

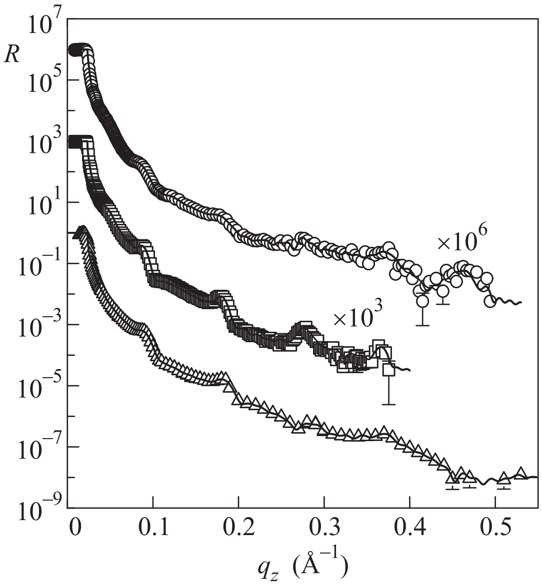

Рис. 3. Кривые отражения $R(q_z)$ от пленки DSPC на поверхности раствора 7-нанометровых частиц, измеренные непосредственно после нанесения (кружки), спустя ~ 24 ч (квадраты) и ~ 100 ч (треугольники). Линии – результат подгонки при восстановлении профилей электронной концентрации

кремнезоля 7-нанометровых частиц. Кружки соответствуют отражению от образца в течение первого часа. Характерная особенность вблизи $q_z \approx 0.05$ Å^{-1} инвертирована по форме: вместо минимума интенсивности наблюдается слабо выраженный максимум, что свидетельствует о существенной перестройке области расслоения. Квадратами показана кривая отражения от того же образца спустя ~ 24 ч после нанесения липида. На этой кривой присутствует регулярный набор пиков отражения с периодом осцилляции $\Delta q_z = 0.094 \pm 0.007$ Å^{-1}, который соответствует упорядоченной структуре с оценочным периодом $2\pi/\Delta q_z = 66.8 \pm 4.5$ Å. Треугольники соответствуют кривой отражения от мультислоя липида DSPC, выдержанного в течение ~ 100 ч. Форма пиков отражения, а также их период $\Delta q_z = 0.096 \pm 0.012$ Å^{-1} почти совпадают с периодом и формой пиков на предыдущей кривой.

На рис. 4 представлены зависимости $R(q_z)$ для толстого мультислоя фосфолипида DSPC, сформированного на подложке из кремнезоля 12-нанометровых частиц. Измерения были проведены спустя ~ 24 ч (кружки), ~ 70 ч (квадраты) и ~ 200 ч

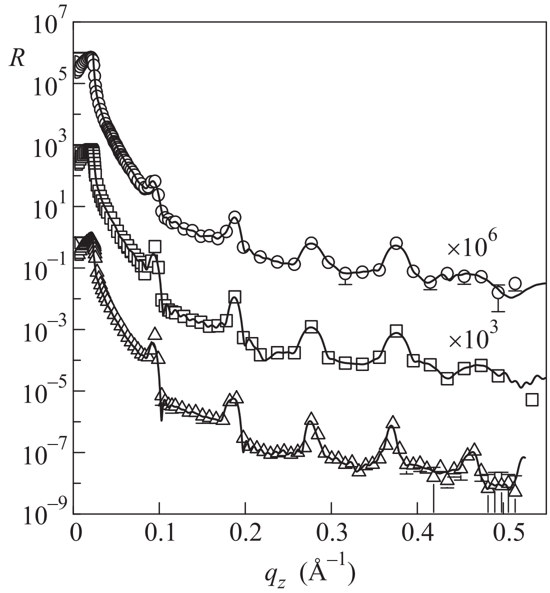

Рис. 4. Кривые отражения $R(q_z)$ от пленки DSPC на поверхности кремнезоля 12-нанометровых частиц, измеренные спустя 1 сутки после нанесения (кружки), спустя ~ 70 ч (квадраты) и ~ 200 ч (треугольники). Линии – результат подгонки при восстановлении профилей электронной концентрации

(треугольники) после приготовления образца. Как и в предыдущем случае, на всех кривых присутствуют регулярные, сужающиеся со временем, пики отражения с шагом $\Delta q_z = 0.096 \pm 0.009$ Å^{-1} .

При измерениях $R(q_z)$ происходит статистическое усреднение вклада латеральных неоднородностей структуры по области пятна засветки образца, характерная площадь которого составляет $S \approx \approx 100$ мм^2. Это позволяет рассматривать строение приповерхностного слоя образцов в приближении идеальной слоисто-неоднородной структуры. При анализе данных рефлектометрии нами был применен безмодельный подход, предложенный Кожевниковым [8, 11]. Существенное его преимущество заключается в том, что не требуется никаких априорных предположений о виде изучаемой структуры, в отличие от широко используемого модельного подхода [23–27].

Безмодельный подход основан на экстраполяции асимптотического поведения кривой отражения $R(q_z)$ в область больших q_z. При этом предполагается, что распределение поляризуемости поперек поверхности образца $\delta(z)$, или ее производные в точках z_j, испытывают скачки [11, 12]. Если все расстояния между z_j различны, то существует всего два физически разумных распределения $\delta(z)$, соответствующих коэффициенту отражения $R(q_z)$, измеренному в ограниченном интервале q_z. Эти распределения отличаются друг от друга последовательностью расположения точек z_j относительно границы подложки. Далее нами выбиралось решение, при котором первой точке разрыва $z_1 = 0$ соответствует граница воздух–мультислой, а остальные z_j находятся в глубине вещества ($z_j < 0$). При описании исследуемых образцов оказалось достаточным рассмотреть только точки разрыва нулевого и первого порядков, т.е. скачкообразное изменение в самой $\delta(z)$ и ее производной $\delta'(z)$ соответственно. Численная оптимизация профилей $\delta(z)$ осуществлялась путем подгонки расчетной кривой отражения (функции $\delta(z)$ и q_z) к экспериментальным данным $R(q_z)$ с использованием стандартного алгоритма Левенберга–Марквардта [28].

Для слабопоглощающих веществ в жесткой области спектра рентгеновского излучения из восстановленных распределений оптической постоянной $\delta(z)$ возможно рассчитать модельно-независимые профили электронной концентрации по глубине $\rho(z) \simeq \simeq \pi\delta(z)/(r_0\lambda^2)$, где $r_0 = 2.814 \cdot 10^{-5}$ Å – классический радиус электрона [29]. Далее при сопоставлении восстановленного профиля $\rho(z)$ с какой-то структурной моделью поверхностного слоя возможно оценить удельную площадь A на одну структурную единицу (ион, молекула или химическая группа) в слое толщиной $d = z_2 - z_1$:

$$A = \frac{\Gamma}{\int\limits_{z1}^{z2} \rho(z)dz}, \qquad (1)$$

где Γ – число электронов в структурной единице. Например, для молекулы DSPC $\Gamma = 438$ электронов.

Все зависимости $R(q_z)$ на рис. 2 спадают $\propto 1/q_z^4$. Дальнейший анализ показывает, что в $\delta(z)$ имеется только одна особая точка нулевого порядка. На рис. 5a приведены восстановленные профили $\rho(z)$ в приповерхностном слое золя 7-нанометровых частиц, нормированные на электронную концентрацию в воде при нормальных условиях $\rho_w = 0.333\,\mathrm{e}^-/\text{Å}^3$. Они качественно соответствуют модели электрического двойного слоя, предложенной ранее в [17, 18]. Толщина наиболее плотного слоя (рыхлый монослой наночастиц) с максимумом, расположенным на глубине ~ 150 Å, составляет ≈ 100 Å и примерно соответствует диаметру наночастиц SiO_2 в золе. Непосредственно после приготовления образца (штриховая линия) максимальная электронная концентрация в этом слое $\rho_{\max} \approx 1.3\rho_w$ на $\sim 12\,\%$ превышает значение в объеме раствора $\rho_b \approx 1.15\rho_w$, т.е. концентрация наночастиц в этом слое превосходит объемную в $(\rho_{\max} - \rho_w)/(\rho_b - \rho_w) \approx 2$ раза. Одновременно на большей глубине наблюдается второй слой такой же толщины с концентрацией частиц диоксида кремния, на $\sim 20\,\%$ превышающей объемную. Общая толщина наблюдаемой области расслоения достигает ~ 500 Å.

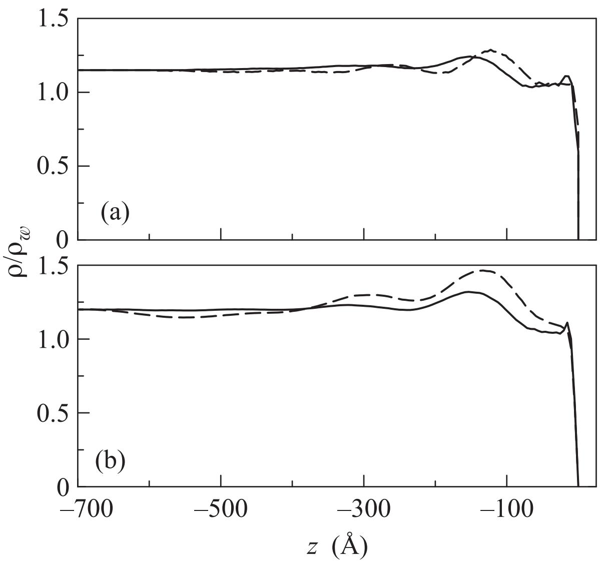

Рис. 5. Восстановленные профили распределений $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333\,\mathrm{e}^-/\text{Å}^3$: (a) – поверхность золя 7-нанометровых частиц непосредственно после приготовления образца (штриховая линия) и по прошествии ~ 170 ч (сплошная линия); (b) – поверхность золя 12-нанометровых частиц после приготовления образца (штриховая линия) и по прошествии ~ 120 часов (сплошная линия)

После выдержки образца в течение ~ 170 ч (сплошная кривая на рис. 5a) концентрация наночастиц в рыхлом монослое снижается на $\sim 20\,\%$, его положение смещается вглубь подложки, а второй слой исчезает. Общая толщина области расслоения сокращается до ~ 300 Å, что согласуется с оценкой величины $\Lambda_D \approx 400$ Å для этого раствора. Также непосредственно на границе раздела воздух–кремнезоль обнаруживается узкий ($d_0 \approx 20$ Å) пик электронной концентрации.

Распределения электронной концентрации вблизи поверхности кремнезоля 12-нанометровых частиц на рис. 5b проявляют аналогичное поведение. Непосредственно после приготовления образца (штриховая линия) избыточная концентрация наночастиц SiO_2 в рыхлом монослое наночастиц превышает объемную в ≈ 2 раза. Помимо этого, на глубине ≈ 550 Å присутствует обедненный слой, $\rho(z)$ в котором на $\sim 6\,\%$ меньше, чем в объеме этого золя $\rho_b \approx 1.2\rho_w$.

Таким образом концентрация частиц в этом слое на $\sim 40\,\%$ меньше объемной.

Спустя ~ 120 ч (сплошная линия) глубинные обогащенный и обедненный слои исчезают, а концентрация наночастиц в рыхлом монослое снижается до ~ 1.4 от объемной. Общая толщина области расслоения сокращается с ~ 700 Å до $\sim 400\,\text{Å} \approx \Lambda_D$. Также на поверхности проявляется тонкий слой толщиной $d_0 \sim 20$ Å.

Поскольку все кривые на рис. 3 спадают $\propto 1/q_z^6$, то при дальнейшем рассмотрении предполагается наличие в структуре точек разрыва 1-го порядка. Восстановленные распределения электронной плотности по глубине $\rho(z)$, нормированные на ρ_w, приведены на рис. 6.

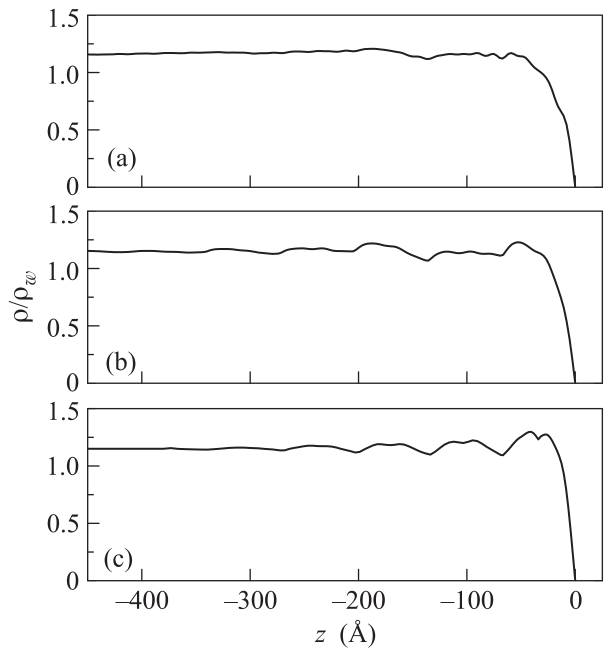

Рис. 6. Восстановленные профили распределений $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333\,\text{e}^-/\text{Å}^3$, для пленки липида DSPC на поверхности золя 7-нанометровых частиц по прошествии после ее нанесения: 1 ч (a), 24 ч (b) и 96 ч (c)

Спустя 1 ч после приготовления (рис. 6a) на глубине до 350 Å ($\sim \Lambda_D$) электронная концентрация превосходит объемную на 3–4 % и липидная пленка на поверхности кремнезоля, по-видимому, находится в неупорядоченном состоянии. Сравнение структуры приповерхностного слоя этого образца с рассмотренной выше поверхностью чистого золя указывает на исчезновение особенности, связанной с рыхлым монослоем наночастиц, т.е. при растекании липидной пленки происходит существенное перераспределение частиц.

После 24 ч выдержки образца на восстановленном распределении электронной плотности (рис. 6b) на глубине до 350 Å наблюдается квазипериодическая структура с характерным линейным размером $d \approx 68$ Å, что соответствует удвоенной длине молекулы DSPC (≈ 35 Å).

Наконец, спустя ~ 100 ч на профиле $\rho(z)$ (рис. 6c) присутствуют четыре выраженных липидных бислоя толщиной $d = 68.1 \pm 0.9$ Å. Распределение электронной концентрации внутри каждого бислоя симметрично по глубине, что свидетельствует о хорошей упорядоченности молекул в них.

Угловые зависимости на рис. 4 спадают $\propto 1/q_z^4$, поэтому в ходе восстановления структуры предполагался нулевой порядок точек разрыва в распределении поляризуемости. На всех восстановленных распределениях электронной концентрации на рис. 7 обнаруживается структура из шести – восьми слоев с характерным периодом 66.7 ± 2.0 Å, соответствующим толщине бислоя DSPC. Общая толщина мультислоя при этом превышает 500 Å. Также непосредственно на поверхности присутствует неупорядоченный слой низкой плотности и толщиной порядка монослоя DSPC ≈ 40 Å.

Спустя одни сутки после приготовления образца (рис. 7a) электронная концентрация в бислоях вбли-

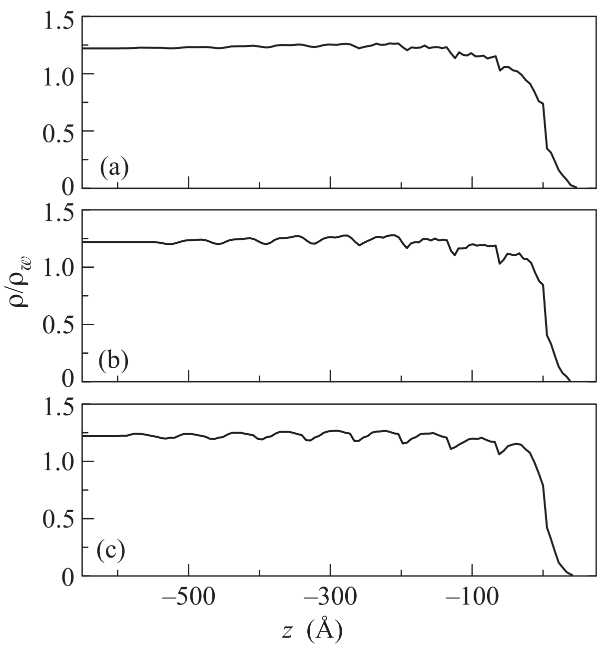

Рис. 7. Восстановленные профили распределений $\rho(z)$, нормированные на электронную концентрацию в воде $\rho_w = 0.333\,\text{e}^-/\text{Å}^3$, для пленки DSPC на поверхности золя 12-нанометровых частиц по прошествии после ее нанесения 24 ч (a), 70 ч (b) и 200 ч (c)

зи границы раздела воздух – фосфолипид существенно ниже, чем в бислоях вблизи кремнезольной подложки, а ее распределение внутри отдельных бислоев сильно асимметрично, что свидетельствует о неполном их упорядочении. Для наиболее упорядоченных бислоев на глубине 250–400 Å оценочная площадь на молекулу липида равна $A = 37 \pm 2\,\text{Å}^2$.

Спустя ~ 70 ч (рис. 7b) интегральная электронная концентрация бислоев практически не меняется ($A = 36 \pm 2\,\text{Å}^2$), однако границы раздела между ними становятся более выраженными. Это свидетельствует об упорядочении структуры липидной пленки в латеральном направлении.

Наконец, спустя ~ 200 ч (рис. 7c) распределение электронной плотности в пределах отдельных бислоев становится симметричным при неизменной интегральной электронной концентрации всей структуры.

Таким образом, согласно приведенным данным, на чистой границе воздух–кремнезоль образуется макроскопически плоская структура. Профили электронной концентрации, восстановленные с применением модельно-независимого подхода, согласуются с представлением о структуре электрического двойного слоя на поверхности гидрозоля [17, 18]. Градиент поверхностного потенциала на ней возникает благодаря разнице в потенциалах сил "электрического изображения" для катионов Na^+ и несущих большой отрицательный заряд ($\sim 10^3$ электронов) наночастиц кремнезема (макроионов). При выдержке образца в пределах нескольких суток в приповерхностном слое кремнезоля происходит перераспределение наночастиц с формированием из них рыхлого монослоя. В результате плоскость наименьшего сближения анионных частиц с поверхностью составляет $\sim 100\,\text{Å}$, в то время как катионы Na^+ аккумулируются непосредственно на границе раздела в тонком слое пространственного заряда толщиной $d_0 \sim 20\,\text{Å}$ [30, 31].

Совокупность полученных нами данных также демонстрирует процесс упорядочения со временем в мультислое фосфолипида DSPC, нанесенного на подложку из кремнезоля. Характерная толщина формируемой структуры, как и в случае чистой поверхности гидрозоля $\sim \Lambda_D$.

В пределах первого часа после нанесения липида на границе гидрозоль–воздух формируется тонкий слой толщиной $\approx 130\,\text{Å}$, отделенного от подложки пленкой из неупорядоченного вещества толщиной $\sim 200\,\text{Å}$. При этом особенность на кривой отражения, которая связана с рыхлым монослоем из наночастиц, практически полностью исчезает. Это свидетельствует о существенной перестройке поверхности. Такую структуру можно объяснить предполагая, например, что тонкий слой состоит из трех "жидких" липидных бислоев с площадью на молекулу $A = 55.7 \pm 0.7\,\text{Å}^2$. Это значение A согласуется, например, с оценкой для площади на молекулу в бислойных стенках везикул [4].

В течение следующих суток происходит формирование квазипериодической многослойной структуры, включающей пять–восемь частично упорядоченных липидных бислоев. Наконец, спустя несколько суток (10^5–$7 \cdot 10^5$ с) после приготовления образца, структура восстановленных профилей липидного мультислоя не меняется, а внутри отдельных бислоев возможно выделить тонкую структуру монослоев. Усредненное значение площади на молекулу в мультислоях составляет $A = 36 \pm 2\,\text{Å}^2$. Эта величина заметно меньше ее оценки из дифракционных данных $A_0 = 41.6 \pm 0.7\,\text{Å}^2$ для кристаллических бислоев [2, 6]. Сопоставление A со значением A_0 дает усредненную по мультислою избыточную электронную концентрацию $\Gamma(A_0 - A)/A_0 = 60 \pm 20$ электронов на молекулу липида, что составляет от четырех до восьми ионов Na^+ и молекул H_2O в расчете на одну молекулу DSPC. Наблюдаемая у бислоев зависимость распределения $\rho(z)$ от глубины может быть вызвана, как дефектами их заполнения, так и неоднородным накоплением в слоях Na^+ и H_2O.

Отметим, что в случае малой поверхностной концентрации DSPC на поверхности кремнезоля образуется монослой. В этом случае расстояние между плоскостью наименьшего сближения наночастиц с поверхностью сокращается до толщины монослоя $\approx 35\,\text{Å}$ и наблюдается конденсация наночастиц на его гидрофильную поверхность, при которой поверхностная концентрация частиц в ~ 2 раза превышает объемную [18]. В рассматриваемом случае большой поверхностной концентрации DSPC положение плоскости наименьшего сближения частиц кремнезема с поверхностью задается толщиной мультислоя $\sim \Lambda_D$. При этом четкой границы между ним и рыхлым монослоем наночастиц не наблюдается, что указывает на уменьшение их поверхностной концентрации.

Ранее рядом авторов по результатам вычислений с использованием молекулярной динамики показано, что ионы Na^+ могут внедряться в фосфолипидные мембраны и формировать таким образом положительный поверхностный потенциал [32–34]. Однако, такой механизм может объяснить избыточную электронную концентрацию только в бислое непосредственно примыкающем к подложке, но не во всем мультислое.

Можно провести аналогию между формированием поверхностной структуры с переходным процессом в RC-контуре, в котором емкость электрического двойного слоя C и сопротивление мультислоя R подключены параллельно к источнику тока ионов Na^+, генерируемого силами электрического изображения. Характерное время зарядки емкости $\tau = RC \sim 10^5{-}7\cdot 10^5$ с, где $C \sim \epsilon_0\epsilon_1/\Lambda_D$, а $R \sim \rho\Lambda_D$ – гельмгольцевская емкость и сопротивление мультислоя на единицу площади соответственно. Следовательно, сопротивление бислоя DSPC на единицу площади $\rho d \sim \tau d/(\epsilon_0\epsilon_1) \approx 4\cdot 10^7{-}3\cdot 10^8$ Ом $\cdot$ м^2, при статической диэлектрической проницаемости мультислоя $\epsilon_1 \approx 2$. Значение ρd значительно меньше сопротивления $10^{10}{-}10^{13}$ Ом$\cdot$м^2, полученного ранее из измерений ионной проводимости у немодифицированных фосфолипидных мембран [35]. Другими словами, значение τ для наблюдаемой структуры на два–пять порядков величины меньше, чем ожидаемое.

Электрическое поле у поверхности рыхлого монослоя наночастиц, ориентирующее в начальный момент диполи молекул DSPC, достигает значения $E >> 10^9$ В/м [31]. Падение напряжения ΔV на толщине бислоя составляет $\Delta V = Ed > 7$ В, т.е. заведомо выполняется условие для его электрической неустойчивости или электропорации ($\Delta V \geq 0.1$ В) [36–39]. При этом в мультислое, по-видимому, происходит образование некоторой пористой структуры, по которой осуществляется более эффективный, по сравнению с омической проводимостью, транспорт ионов Na^+ из объема гидрозоля к границе с воздухом [40, 41]. По нашему мнению, такой механизм переноса заряда объясняет как относительно небольшое значение для τ, так и высокую электронную концентрацию в бислоях.

Авторы благодарны И.В. Кожевникову за полезные обсуждения результатов экспериментов. Работа частично выполнена при содействии РФФИ (грант # 15-32-20935).

1. E. Gorter and F. Grendel, J. Exp. Med. **41**, 439 (1925).
2. D. M. Small, *The Physical Chemistry of Lipids*, Plenum Press, N.Y. (1986).
3. *Phospholipids handbook*, ed. by G. Cevc, Marcel Dekker Inc, N.Y. (1993).
4. N. Kučerka, M.-P. Mieh, and J. Katsaras, Biochim. Biophys. Acta **1808**, 2761 (2011).
5. O. S. Andersen and R. E. Koeppe, II, Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct. **36**, 107 (2007).
6. А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **92**, 394 (2010).
7. А. М. Тихонов, В. Е. Асадчиков, Ю. О. Волков, Письма в ЖЭТФ **102**, 536 (2015).
8. I. V. Kozhevnikov, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A **508**, 519 (2003).
9. I. V. Kozhevnikov, L. Peverini, and E. Ziegler, Phys. Rev. B **85**, 125439 (2012).
10. А. В. Виноградов, И. В. Кожевников, Труды ФИАН **196**, 18 (1989).
11. И. В. Кожевников, *Теория дифракции рентгеноского излучения от неоднородных слоистых сред*, дис. на соиск. степ. док. физ.-мат. наук, ИК РАН (2013).
12. Ю. О. Волков, *Диагностика поверхностей твердотельных и комплексных жидкофазных систем методами рентгеновской рефлектометрии и диффузного рассеяния в условиях скользящего падения излучения*, дис. на соиск. степ. канд. физ.-мат. наук, ИК РАН (2015).
13. T. Graham, Trans. Roy. Soc. (London) **151**, 183 (1861).
14. J. W. Ryznar, *Colloidal Chemistry: Theoretical and Applied*, v. VI, ed. by J. B. Alexander, Reinhold Publishing Corporation, N.Y., USA (1946).
15. R. K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, N.Y. (1979).
16. J. Depasse and A. Watillon, J. Colloid and Interface Sci. **33**, 430 (1970).
17. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys **124**, 164704 (2006).
18. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. C **111**, 930 (2007).
19. В. Е. Асадчиков, В. В. Волков, Ю. О. Волков, К. А. Дембо, И. В. Кожевников, Б. С. Рощин, Д. А. Фролов, А. М. Тихонов, Письма в ЖЭТФ **94**, 625 (2011).
20. В. В. Волков, частное сообщение.
21. В. Е. Асадчиков, В. Г. Бабак, А. В. Бузмаков и др., Приборы и техника эксперимента **2**, 1 (2005).
22. A. M. Tikhonov, J. Phys. Chem. B 110, 2746 (2006).
23. H. Mohwald, Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, 441 (1990).
24. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, J. Phys. II **1**, 149 (1991).
25. M. L. Schlossman, M. Li, D. M. Mitrinovic, and A. M. Tikhonov, High Performance Polymers **12**, 551 (2000).
26. A. M. Tikhonov, M. L. Schlossman, J. Phys.: Condens. Matter **19**, 375101 (2007).
27. M. Tolan, *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics 148, Springer (1999).
28. J. Nocedal and S. Wright, *Numerical Optimization*, 2nd ed., Springer (2006).
29. B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, Atomic Data and Nuclear Data Tables **54**, 181 (1993).
30. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **126**, 171102 (2007).
31. A. M. Tikhonov, J. Chem. Phys. **130**, 024512 (2009).
32. S. A. Pandit, D. Bostick, and M. L. Berkowitz, Biophys. J. **82**, 1818 (2002).

33. M. Yi, H. Nymeyer, and H.-X. Zhou, PRL **101**, 038103 (2008).
34. R. D. Porassoa and J. J. L. Cascalesa, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces **73**, 42 (2009).
35. A. Goldup, S. Ohki, and J. F. Danielli, Recent Progress in Surface Science **3**, 193 (1970).
36. J. M. Crowley, Biophys. J. **13**, 711 (1973).
37. U. Zimmermann, G. Pilwat, and F. Riemann, Biophys. J. **14**, 881 (1974).
38. И. Г. Абидор, В. Б. Аракелян, В. Ф. Пастушенко, М. Р. Тарасевич, Л. В. Черномордик, Доклады Академии Наук СССР **240**, 733 (1978).
39. R. Benz, F. Beckers, and U. Zimmerman, J. Membr. Biol. **48**, 181 (1979).
40. K. C. Melikov, V. A. Frolov, A. Shcherbakov, A. V. Samsonov, Yu. A. Chizmadzhev, and L. V. Chernomordik, Biophys. J. **80**, 1829 (2001).
41. M. Tarek, Biophys. J. **88**, 4045 (2005).