

РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЁМА НА ФОСФОЛИПИДНОЙ МЕМБРАНЕ

Д.А. Фролов¹, В.Е. Асадчиков¹, Б.С. Рошин¹, А.М. Тихонов²,
И.В. Кожевников¹, Ю.О. Волков¹, В.В. Волков¹, К.А. Дембо¹

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333, Москва, Россия

²Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, 119334 Москва, Россия
dmalfrolov@mail.ru

A transition layer at the air — solution of nanoparticles of silica in water was studied with X-ray reflectometry. Its particle size distribution was studied with SAXS. Calculated depth-distribution of polarizability indicates a structure of multiple layers of nanoparticles with a thickness more than twice that was described earlier. Adsorption of DSPC molecules on the interface of hydrosol — air is followed by condensation on it anionic silica nanoparticles. This phenomenon can be explained by the formation of positive surface potential due to the penetration and accumulation of Na⁺ cations in the phospholipid membrane.

Кремнезоль (раствор наночастиц SiO₂ 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 (~10³e⁻) отрицательный заряд 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 особые 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). По нашим данным, 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 Hamilton на жидкую подложку высаживались 2-3 капли общим объемом 10 мкл раствора фосфолипида в хлороформе (~3·10⁻³ моль/л), чего достаточно для формирования не более 2-х монослоев липида. Подложкой служили стандартные растворы Ludox SM-30 (30% — SiO₂ и 0,2% — Na по массе) и Ludox TM-50 (50% — SiO₂ и 0,3% — Na по массе) производства Grace Davidson [3]. Растекание капли по поверхности сопровождалось падением поверхностного натяжения γ границы воздух — гидрозоль ~74 мН/м до ~50 мН/м, что регистрировалось методом Вильгельми с помощью датчика поверхностного давления. Затем образец приводился в равновесие при комнатной температуре в герметичной ячейке в течение 12 часов.

Для облегчения интерпретации данных рассеяния и выяснения влияния на строение переходного слоя полидисперсности в распределении частиц по размерам растворы кремнезема были исследованы методом малоуглового рассеяния [4]. Объемный образец гидрозоля готовился в стеклянном капилляре, а измерения проводились с использованием рентгеновского дифрактометра АМУР-К [5]. Результаты (см. рис. 2) показывают, что характерный диаметр частиц d для золя SM-30 составляет ~ 10 нм, причём в этом растворе в малой концентрации присутствуют и частицы большего размера $d \sim 20$ нм. Распределение частиц в растворе TM-50 характеризуется узким пиком при 27 нм.

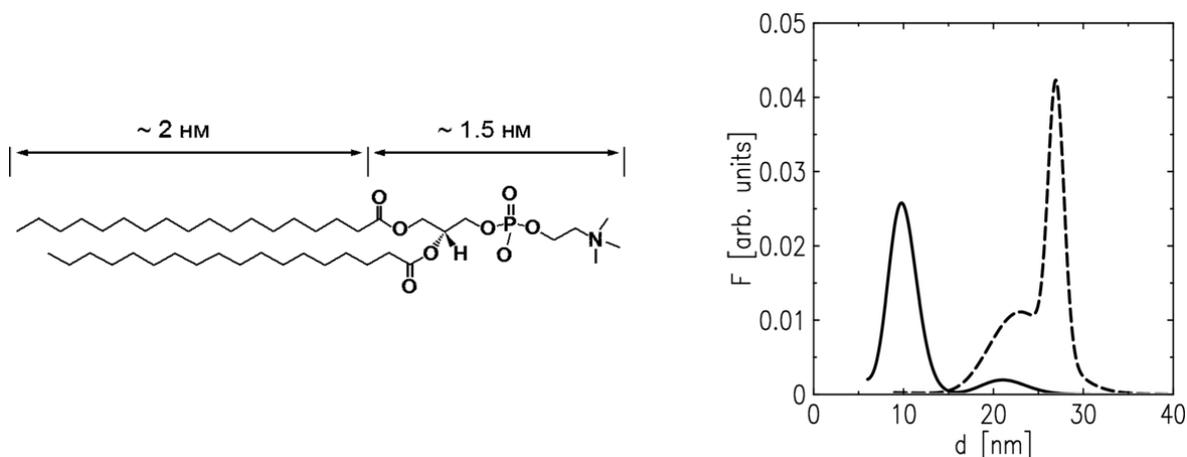


Рис. 1, 2. Молекулярная структура DSPC (слева) и распределение F частиц (справа) по диаметру в растворах кремнезема SM-30 (сплошная линия) и TM-50 (штриховая линия), полученное по данным МУРР.

Все эксперименты по рентгеновской рефлектометрии были проведены с использованием базового рентгеновского дифрактометра с подвижной системой трубка-детектор [6]. Измерения проводились на длине волны $\lambda \sim 1.54 \text{ \AA}$ ($\delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$) при угловом разрешении $\sim 10^{-4}$ рад. На рис. 3 и 4 показана зависимость коэффициента отражения R от границы раздела воздух — гидрозоль в зависимости от угла скольжения θ . Осцилляции коэффициента отражения при $\theta > 0,18^\circ$ 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 $\delta = \text{Re}(1 - \epsilon)$ (где ϵ — комплексная диэлектрическая проницаемость) по методу [7] (см. рис. 5). Вариации в профиле поляризуемости связаны с пространственными неоднородностями в распределении SiO_2 , а их протяженность — с размером частиц кремнезёма.

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 протяженной более чем два раза, чем оценено в [1], области расслоения кремнезоля. Структура переходного слоя определена так точно благодаря на порядок-два более высокой монохроматичности излучения в наших экспериментах, чем в [1].

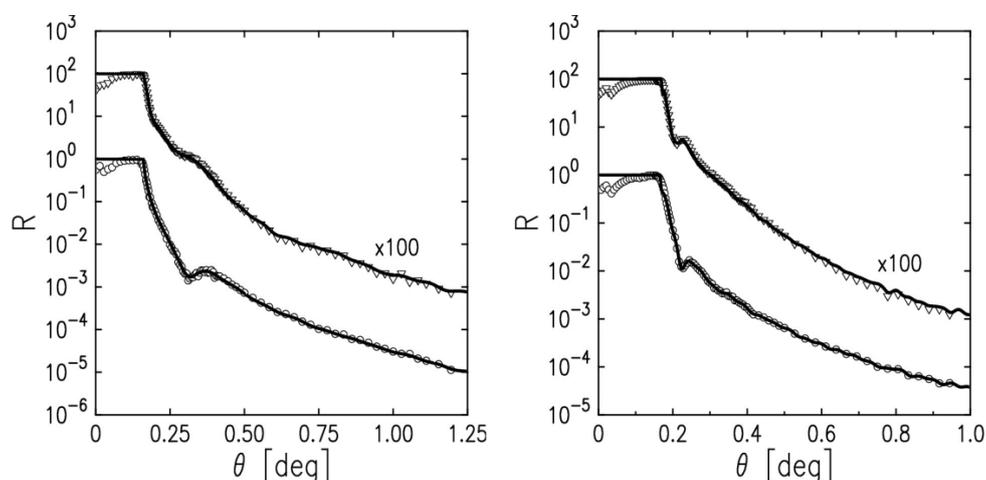


Рис. 3, 4. Коэффициент отражения границы воздух — гидрозоль SM-30 (слева) и TM-50 (слева): окружности — чистая поверхность; треугольники — поверхность с пленкой липида, сплошные линии — моделирование по [7].

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 $(\delta_{\max} - \delta_w) / (\delta_{\max} - \delta_w) \approx 2$ раза, где $\delta_w \approx 7,5 \cdot 10^{-6}$ и $\delta_b \approx 1,15 \delta_w$ — поляризуемости воды и гидрозоля соответственно. Максимальное значение поляризуемости в переходном слое $\delta_{\max} \approx 1,0 \cdot 10^{-5}$ (см. рис. 6). На гидрозоле TM-50 также наблюдается увеличение поверхностной плотности частиц кремнезема диаметром 10 нм, видимо, примесной природы.

Таким образом, можно утверждать, что на границе с фосфолипидной стенкой происходит конденсация частиц кремнезема. При этом поверхностная концентрация наночастиц, характеризуемая отношением $(\delta_{\max} - \delta_w) / (\delta_{\max} - \delta_w)$, где поляризуемость на чистой поверхности гидрозоля возрастает в десятки и более раз. Этот процесс сопровождается перераспределением положительного заряда Na^+ в поверхностном электрическом двойном слое. Ионы Na^+ способны проникать в фосфолипидные мембраны и создавать положительный поверхностный потенциал [9,10], вызывающий конденсацию отрицательно заряженных наночастиц. При этом объем золи служит резервуаром для Na^+ .

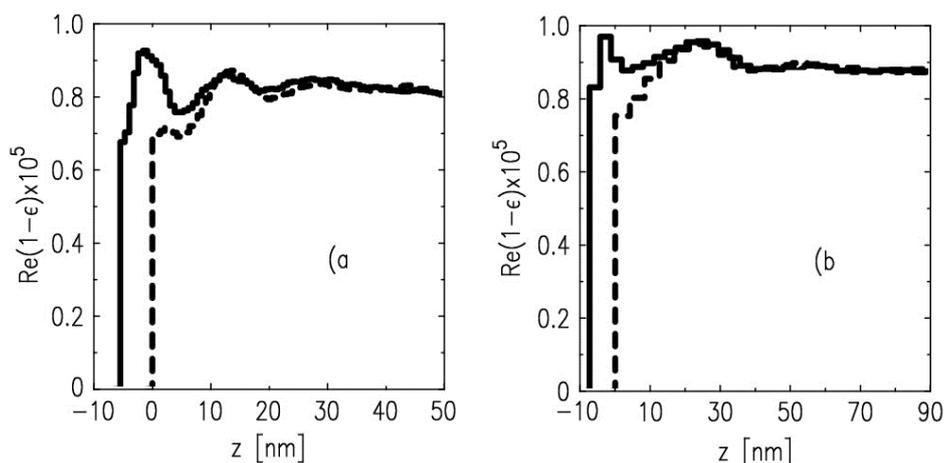


Рис. 5. Восстановленные профили действительной части комплексной диэлектрической проницаемости поперек границы гидрозолей — воздух: а — гидрозолей SM-30; б — гидрозолей TM-50. Штриховые линии — чистая граница гидрозолей — воздух, сплошные — граница с адсорбированным слоем DSPC.

Также, методом рентгеновской рефлектометрии было изучено строение переходного слоя на границе водного раствора наночастиц кремнезема. Восстановленный профиль $\text{Re}(1-\epsilon)$ по глубине говорит о наличии нескольких слоев наночастиц, — структуры, толщина которой как минимум в два раза больше, чем оценено ранее. Из наших данных следует, что при адсорбции на границе гидрозолей — воздух молекул DSPC происходит значительное увеличение поверхностной концентрации анионных наночастиц кремнезема, то есть происходит их конденсация. Это явление можно качественно объяснить образованием положительного поверхностного потенциала за счет проникновения и накопления катионов Na^+ в фосфолипидной мембране.

Список литературы:

- [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, 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, 3-587 (1984);
- [6] В.Е.Асадчиков, 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, in The Physical Chemistry of Lipids, Plenum Press, New York (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).