



УДК 620.1.72:532.783

**ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ НЕМАТИКА ОБУСЛОВЛЕННОЕ
ДИФФУЗИЕЙ ФОСФОЛИПИДА В МДП СТРУКТУРЕ****SWITCHING ORIENTATION OF NEMATIC DUE TO DIFFUSION
OF PHOSPHOLIPIDS IN MIS STRUCTURE****С.И. Кучеев
S.I. Kucheev**

*Белгородский национальный исследовательский университет, Россия, 308015, г.Белгород, ул. Победы, 85
Belgorod National Research University, 85 Pobedy St, Belgorod, 308015, Russia*

E-mail: kucheev@bsu.edu.ru

Аннотация. Показано, что высохшие капли раствора фосфолипидов на подложке Si/SiO₂ в нематической ячейке являются источником фосфолипидов для процесса диффузии в слое нематика. При латеральной диффузии и формировании на поверхности фосфолипидного слоя, близкого к мономолекулярному, что носит пороговый характер, имеет место переключение ориентации нематика в гомеотропное состояние, причем граница новой ориентации перемещается длительное время без нарушения целостности. Установлено существование полосы разупорядоченной ориентации нематика переддвигающейся границей области гомеотропной ориентации, ширина которой увеличивается со временем. Показано что формирование фосфолипидного слоя, который ориентирует нематик гомеотропно, сопровождается изменением порога светочувствительности МДП структуры на основе монокристаллического кремния р- типа проводимости. Отмечается, что эффект передвигающейся границы изменения ориентации и порога светочувствительности структуры типа Si/нематик/ITO, обусловленные диффузией фосфолипидов потенциально могут быть использованы для их регистрации в методах «лаборатория на микросхеме».

Resume. It was shown that the dried phospholipid solution droplets on a substrate Si/SiO₂ in the nematic cell are a source of phospholipids for the diffusion process in the nematic liquid crystal layer. When the lateral diffusion and the formation on the surface of the phospholipid layer close to the monomolecular occur that has a threshold, there is a switching of nematic orientation into the homeotropic state. The boundary of the new orientation is moved for a long time without damage of the integrity. Disordered orientation of the nematic within the band before moving boundary of homeotropic orientation is observed and the width of band increases with time. It is shown that the formation of the phospholipid layer that orients nematic homeotropically is accompanied by changes of photosensitivity threshold in the MIS structure based on monocrystalline silicon of p- type conductivity.

Ключевые слова: фосфолипид, диффузия, нематик, МДП структура.
Key words: phospholipid, diffusion, nematic, MIS structure.

Введение

Фосфолипиды являются главными строительными компонентами клеточных мембран. Нарушение функционирования биомембран может быть и причиной, и следствием развития патологических процессов. Вследствии исключительно важной роли, которую играют клеточные мембраны в обменных процессах, контроль фосфолипидного состава является важной составной частью общего контроля функционирования клеток и, следовательно, функций биологических структур и организмов в целом [1]. На сегодня основными инструментами для контроля фосфолипидного состава в исследуемых растворах остаются биохимический и хроматографический методы, которые не могут считаться экспресс методами, при этом используются дорогостоящие оборудование и химико-биологические реактивы. В последнее время развиваются подходы исследования биологических объектов и их функционирования методом «лаборатория на микросхеме» [2],



идея которых основана на проведение большого комплекса биохимических анализов на микроскопических площадях (объемах) сопоставимых с размерам современных микросхем. Это в значительной степени понижает стоимость проводимого анализа, повышает его экспрессность и позволяет проводить сложные анализы вне лабораторных условий. Совершенно очевидно, что прямое масштабирование существующих методов идентификации фосфолипидов на микроскопический уровень представляется затруднительным, поэтому поиск новых методов регистрации фосфолипидов пригодных для микросхемных решений остается актуальной задачей.

В работе рассматривается метод регистрации фосфолипидов, используя, с одной стороны, их свойство специфически ориентировать молекулы нематического жидкого кристалла [3], причем последние благодаря анизотропным оптическим свойствам, становятся индикатором ориентирующего агента [4], а с другой стороны, вследствие наличия дипольного момента у гидрофильной головки молекулы фосфолипида, в случае формирования дипольного слоя на поверхности полупроводника, ожидается изменение его поверхностной проводимости [5], что может сопровождаться изменением электрооптического ответа нематика в МДП - структуре.

Эксперимент

Жидкокристаллическая ячейка, в которой регистрировалось присутствие фосфолипида представляет собой плоский капилляр, составленный из двух подложек, одной из которых является кремниевая подложка с пленкой окиси кремния, другая подложка - стеклянная, поверхность которой покрыта пленкой полиимида, натертого в одном направлении для задания планарной (референтной) ориентации нематического жидкого кристалла. Перед сборкой ячейки на поверхность пленки окиси кремния наносился фосфолипид, в качестве которого использовался 10 % раствор одного из важнейших мембранных фосфолипидов — фосфатидилхолина (лецитин) в толуоле. Раствор наносился в виде капли или полоски. Плоский капилляр толщиной 20 мкм, составленный из выше перечисленных поверхностей заправлялся нематическим жидким кристаллом 5СВ.

После заправки ячейки нематиком через небольшой промежуток времени становится возможным регистрация изменения ориентации нематика в поляризованном свете, которое проявляется в виде движущейся границы новой ориентации нематика. Форма передвигающейся границы области новой ориентации копирует форму исходной капли или полоски высохшего на поверхности окиси кремния раствора лецитина, что однозначно указывает на происхождение агента провоцирующего оптические изменения.

Анализ ориентации нематика в области, по которой прошла указанная выше граница, указывает на уменьшение двулучепреломления слоя нематика и появление интерференции в поляризованном свете. Это позволяет заключить, что в результате диффузии молекул лецитина, и формирования мономолекулярного слоя при его оседании на поверхность пленки окиси кремния происходит переход нематика в гомеотропное состояние.

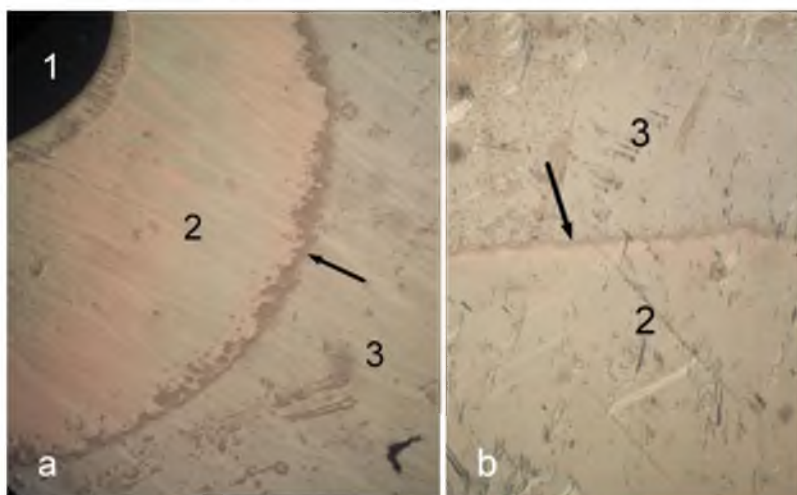


Рис.1. Перемещение границы (отмечено стрелками) изменения исходной ориентации нематика в структуре Si/SiO₂/нематик/glass. Источник фосфолипидов: (a)- пятно (1) и (b) – полоска (не показана) высушенного раствора на поверхности SiO₂ соответственно. Толщина слоя нематика 5CB 20 мкм
 Fig.1. Movement of the border (marked by arrows) of original orientation change in nematic liquid crystal in Si/SiO₂/nematic/glass structure. Source of phospholipids: (a) - spot (1) and (b) - the strip (not shown) of the dried solution on the SiO₂ surface respectively. The thickness of the layer of nematic 5CB is 20 mkm

На рис.1 представлено изображение передвигающейся границы изменения ориентации, на котором хорошо видно, что её профиль копирует форму капли (рис.1a) или полоски (рис.1b).

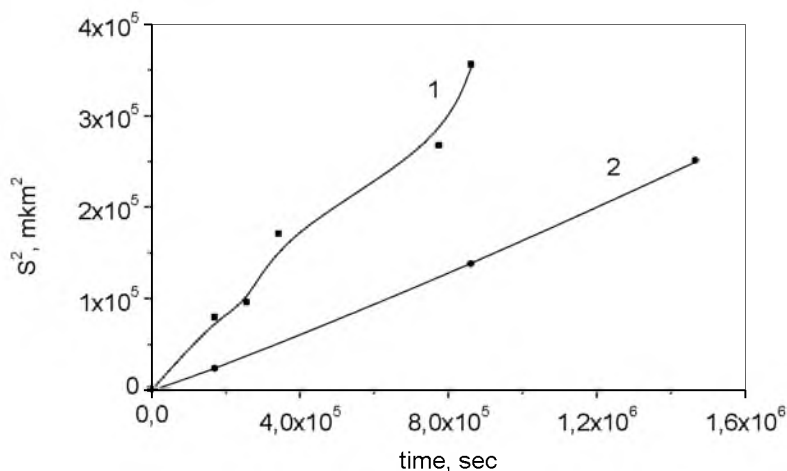


Рис.2. Типичная зависимость квадрата пройденного расстояния (S²) границей измененной ориентации нематика от времени в ячейке Si/SiO₂/нематик/glass. Кривые 1, 2 соответствуют разным экспериментальным ячейкам. Толщина слоя нематика 5CB 20 мкм

Fig.2. A typical dependence of the distance (S²) of moving boundary on the time in the Si/SiO₂/nematic/glass cell. Curves 1 and 2 correspond to different experimental cells. The thickness of the layer of nematic 5CB is 20 mkm

Это подтверждает, что агент, изменяющий ориентацию нематика, диффундирует из области соответствующей высохшей капли (полоски). На рис. 2 представлены зависимости пройденного границей расстояния (в квадрате) S² от времени t (сек). Хорошо видно, что наблюдаются линейные зависимости, из которых оценка коэффициента диффузии лецитина в нематике даёт усред-

ненную величину равную $D = 0,25 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$, что на порядок меньше, чем, например, коэффициент диффузии липидов в двухслойной липидной мембране [6]. Заметим, что движение границы может наблюдаться в течении многих десятков суток, при этом фронт изменения ориентации остаётся относительно резким, без каких-либо разрывов, что косвенно указывает на пороговый характер механизма его возникновения.

Было установлено, что на границе между областями исходной и изменённой ориентаций нематика формируется полоса с ориентацией не принадлежащей ни к первой ни к второй соответственно. В темном поле микроскопа, когда преимущественное направление директора, заданное референтной поверхностью, параллельно анализатору или поляризатору, такая полоса выглядит светлой, рис. 3а. Это указывает на разупорядоченный характер ориентации директора в области полосы. Особенностью указанной полосы является увеличение её ширины (L) по мере её движения. На рис.3б представлена типичная зависимость ширины полоски от времени движения.

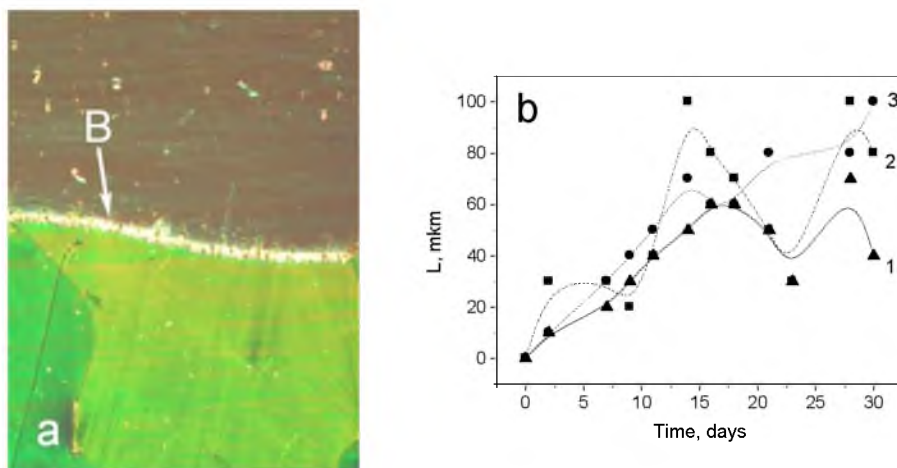


Рис. 3. Полоса разупорядоченной ориентации нематика в структуре Si(p)/нематик/ITO. а – поляризационное изображение двигающейся полосы (В) между исходной (низ) и измененной (верх) ориентациями нематика. б – зависимость ширины (L) полосы В от времени. Кривые 1,2,3 соответствуют разным точкам двигающейся границы

Fig. 3. The band of disordered orientation of the nematic in Si(p)/nematic/ ITO structure. a - Polarization image of the moving band (B) between the initial (bottom) and altered (top) orientations of nematic. b - Dependence of the band width L on time. The 1,2,3 curves correspond to different points on the moving band

Из приведенного графика следует, что ширина полосы (в среднем) некоторое время увеличивается, а затем стабилизируется, и, далее практически прекращает свой рост. Наличие такой перемещающейся полосы, с отличающейся ориентацией нематика, может быть интерпретировано собиранием примесей в жидком кристалле перед движущимся фронтом высокоупорядоченной гомеотропной текстуры, которая препятствует проникновению примесей в свой объём.

С целью установления возможности регистрации фосфолипидов по электрооптическому ответу нематика в МДП - структуре, в другой серии экспериментов в нематических ячейках в качестве подложки использовался монокристаллический кремний p – типа проводимости с удельным сопротивлением $4,5 \text{ Ом} \cdot \text{см}$ без пленки окиси кремния. Перед сборкой ячеек поверхность кремния протравливалась раствором плавиковой кислоты (HF) и какой - либо дополнительной обработке с

целью задания предпочтительной ориентации нематика не подвергалась. Раствор лецитина наносился на поверхность кремния в виде полосы.

В этой серии экспериментов кроме визуального контроля расположения двигающейся границы изменения ориентации, в ходе которого также была сделана оценка коэффициента диффузии равная в среднем $(0,98 \pm 0,37) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$, контролировалось изменение светочувствительности структуры, которая обусловлена наличием (отсутствием) обедненного приповерхностного слоя в кремнии.

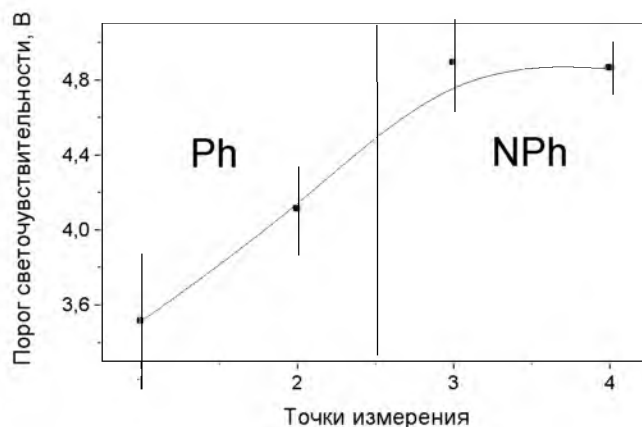


Рис.4. Порог светочувствительности структуры Si(p)/нематик/ITO в точках измерения- (1,2) позади фронта и (3 4) перед фронтом изменения ориентации нематика. Частота 80 кГц. Напряжение 5,5 В. Толщина жк слоя 5 мкм

Fig. 4. The threshold of photosensitivity of Si (p)/nematic/ITO structure in the points (1,2) behind and (3 4) before to the front of the nematic orientation change. The frequency and voltage are 80 kHz and 5.5 V respectively.

The thickness of the LC layer is 5 micrometers

Светочувствительность определялась по реакции нематика в области локальной засветки поверхности кремния в ячейке Si(p)/nematic/ITO излучением He-Ne лазера (0,63 мкм) [7]. На рис. 4 представлена кривая, соответствующая усредненной зависимости пороговых напряжений (постоянное напряжение смещения структуры относительно Si полужки) в точках расположенных до перемещающейся границы (NPh) и после этой границы(Ph). Можно уверенно утверждать о факте изменения порогового напряжения появления светочувствительности на участках до и после прохождения фронта изменения ориентации, что может быть обусловлено влиянием диполей мономолекулярного слоя лецитина на поверхностную проводимость кремния благодаря эффекту поля.

Выводы

В ходе выполнения работы было установлено следующее. В МДП-структуре на основе кремниевой подложки с нематическим жидким кристаллом установлен факт перемещения фронта переориентации нематика из исходного состояния в гомеотропное, обусловленное диффузией фосфолипидов и формированием близкого к мономолекулярному фосфолипидного слоя на поверхности кремния (или окиси кремния). Двигающемуся фронту переориентации нематика предшествует полоса неупорядоченности в ориентации молекул жидкого кристалла, возможно связан-



ная с перемещением примесей и предварительным выстраиванием молекул фосфолипида. Коэффициент диффузии фосфолипида в нематике в МДП структуре в среднем составил $(0,98 \pm 0,37) \cdot 10^{-13}$ м²/с при средней температуре 21°C., что приблизительно на порядок меньше коэффициента диффузии в слое нематика толщиной 20 мкм с пленкой окиси кремния в качестве одной из поверхностей капилляра. Наличие фосфолипидного слоя на кремнии способствует обеднению поверхности кремния основными носителями заряда в МДП – структуре и, следовательно, изменению порогов светочувствительности. Установленные экспериментальные факты могут быть использованы в разработке способов идентификации фосфолипидов в методах «лаборатория на микросхеме».

Список литературы

1. Gennis R. 1989. Biomembranes: Molecular Structure and Functions, Springer-Verlag, New York Inc.: 620.
2. Букатин А.С., Мухин И.С., Мальшев Е.И. и др. 2016. Особенности формирования микроструктур с высоким аспектным соотношением при изготовлении полимерных микрофлюидных чипов для исследования единичных живых клеток *in vitro*. Журнал технической физики. 86(10): 125-130.
Bukatin A.S, Muhin I.S., Malishev E.I. et al. 2016. Features of formation of microstructures with high aspect ratio in the manufacture of polymeric microfluidic chips to study single living cells *in vitro*. Technical physics journal. 86(10): 125-130.
3. Лукьянченко Е.С., Козунов В.А., Григос В.И. 1985, Ориентация нематических жидких кристаллов, Успехи химии, 2: 214-226.
Luk'yanenko E.S., Kozunov V.A., Grigos V.I. 1985. The orientation of nematic liquid crystals. Uspekhi khimii, 2: 214-226.
4. Блинов Л.М. 1978. Электро- и магнитооптика жидких кристаллов. М.: Наука: 384.
Blinov L.M. 1978. Electro and magneto- optics of liquid crystal. M.: Nauka: 384.
5. Muller R., Kamins T. 1986. Device electronics for integrated circuits. New York, Wiley: 433.
6. Suda Y., Tero R., Yamashita R., Yusa K., Takikawa H. 2016. Reduction in lateral lipid mobility of lipid bilayer membrane by atmospheric pressure plasma irradiation. Japanese Journal of Applied Physics. 55: 03DF05.
7. Захвалинский В.С., Кучеев С.И., Межаков Н.Н., Перервенко Э.О., Пилук Е.А. 2014. Ионная адсорбция и ориентация нематика на карбиде кремния в нематической ячейке. Научные ведомости БелГУ, Серия Математика. Физика, 25(196), вып.37: 138-142.
Zahvalinski V.S., Kucheev S.I., Mezhaikov N.N., Perervenko E.O., Piluk E.A. 2014. The ionic adsorption and the orientation of the nematic on the silicon carbide in the nematic cell. Belgorod State University Scientific Bulletin, Mathematics & Physics, 25 (196), issue 37: 138-142.