

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ПРОЦЕССАХ САМООРГАНИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ

Г. К. Жавнерко, И. В. Парибок, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов, Национальная академия наук Беларуси, Минск, Беларусь

Процессы самоорганизации молекул и наноразмерных объектов в упорядоченные структуры на твердой поверхности в настоящее время привлекают большое внимание ученых, работающих над проблемами создания молекулярных устройств и формирования наноструктурированных материалов. Толчком к детальному исследованию таких процессов стало появление и совершенствование методов сканирующей зондовой микроскопии. Процесс самоорганизации молекул является результатом баланса различного типа взаимодействий между адсорбатом и поверхностью, таких как диполь-дипольные, ион-дипольные, электростатические и др., а также капиллярных эффектов и эффектов смачивания. В настоящее время накоплен обширный материал по самоорганизации молекул алкилтиолов на золоте [1] и алкилсиланов на диоксиде кремния [2]. Развиваются такие области практического применения атомно-силовой микроскопии (АСМ), как “Dip-Pen”-технология [3], к наиболее ярким примерам которой можно отнести самопроизвольный переход тиолов с зонда микроскопа на поверхность золота [4]. Нами также наблюдался [5] эффект обратимого переноса материала пленки между иглой микроскопа и подложкой при варьировании силы воздействия иглы на поверхность, движущей силой которого являются процессы самоорганизации материала пленки.

Еще одним перспективным направлением применения атомно-силовой микроскопии (АСМ) становится мониторинг процессов самоорганизации материала непосредственно на поверхности зонда микроскопа. Изгиб кантилевера оказался чрезвычайно чувствителен к адсорбции молекул поверхностно-активных веществ, бифункциональных тиолов, молекул белков и ДНК на одной из сторон зонда микроскопа [6]. В этой связи управление процессами организации материала на заданной поверхности чрезвычайно актуально, имеется в виду активация только одной из сторон зонда микроскопа. Несомненно, что реализовать это можно только через процессы самопроизвольной организации молекул на поверхности. Цель данной работы состоит в демонстрации эффективности перераспределения вещества ПАВ на твердой поверхности в присутствии воды на примере самопроизвольной реорганизации фосфолипида.

L- α -дипальмитоилфосфатидилхолин (Sigma, +99%) (DPPC) использован нами для формирования пленок Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ). Автоматическая ленгмюровская установка использована для записи изотерм сжатия “поверхностное давление–площадь на молекулу” (π -A) и выделения пленок методом ЛБ. На твердую поверхность кремния и слюды мономолекулярные пленки выделяли двумя способами – традиционным методом Ленгмюра–Блоджетт (вертикальный способ) [7] по Y-типу (1 цикл) при поверхностном давлении 30 мН/м и методом “горизон-

тального осаждения" (ГО) [5] по Z-типу на предварительно погруженную под воду подложку за счет медленного ($\sim 3\text{--}5$ см/ч) понижения уровня водной поверхности. Морфологию пленок DPPC изучали методом АСМ. Изображения поверхности получали как на воздухе, так и в жидкости с помощью микроскопа Nanoscope IIIa (Digital Instruments, США), оборудованного D-сканером в контактном режиме (contact mode) или в режиме прерывистого контакта (tapping mode). Были использованы контактные 100- и 200-микронные кантилеверы "Nanoprobe" из Si_3N_4 с константой упругости 0.12 и 0.36 Н/м и тейпинговые иглы из кремния с резонансной частотой ~ 260 кГц. Сила воздействия иглы на образец в контактном режиме составляла единицы нН. Частоту строчной развертки при получении изображения варьировали от 1 до 5 Гц. Толщину пленки определяли по глубине естественного или искусственно сформированного в структуре пленки дефекта. В последнем случае дефект структуры создавали, сканируя небольшой участок поверхности (как правило, 400 нм) при силе воздействия иглы на образец не менее 10 нН.

Было установлено, что морфология мономолекулярной пленки DPPC, выделенной вертикальным методом, существенно отличается от аналогичного монослоя, выделенного методом ГО. В последнем случае вместо типичной доменной структуры (рис. 1,а) образуется чрезвычайно однородная пленка (рис. 1,б). Действительно, как на слюде, так и на кремнии формируется однородная мономолекулярная пленка толщиной около 1.5 ± 0.1 нм (рис. 2,а). В принципе, возможно различить границу доменов, которая видна на АСМ-изображении в виде тонкой линии с редкими порами, сформировавшимися на этой границе (рис. 1,б). Данные режима трения позволили нам прийти к заключению, что упаковка молекул в соседних доменах существенно не отличается, имея в виду одинаковый фон изображения. Рассчитанная теоретически длина молекул DPPC составляет 2,8 нм, что значительно превышает толщину монослоя 1.5 ± 0.1 нм (рис. 2а). Это свидетельствует о наклоне молекул относительно плоскости подложки в $35\text{--}40$ градусов. Действительно, известно [8], что большой объем полярной группы препятствует вертикальной упаковке хвостов в монослое. В наиболее упорядоченной фазе DPPC углеводородные хвосты наклонены под углом 30 градусов, и этот наклон практически не зависит от прилагаемого давления [8], что коррелирует с нашими данными.

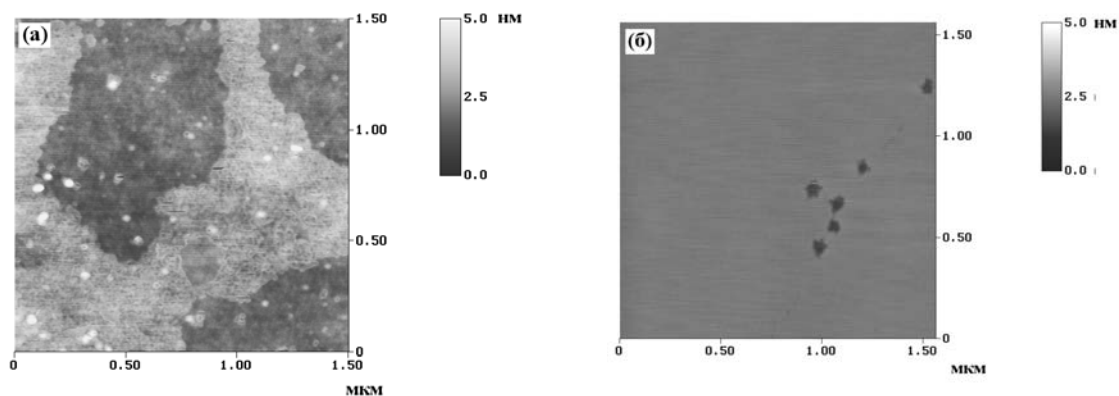


Рис. 1. Морфология поверхности мономолекулярной пленки DPPC на кремнии, выделенной при поверхностном давлении 30 мН/м вертикальным (а) и горизонтальным (б) методом

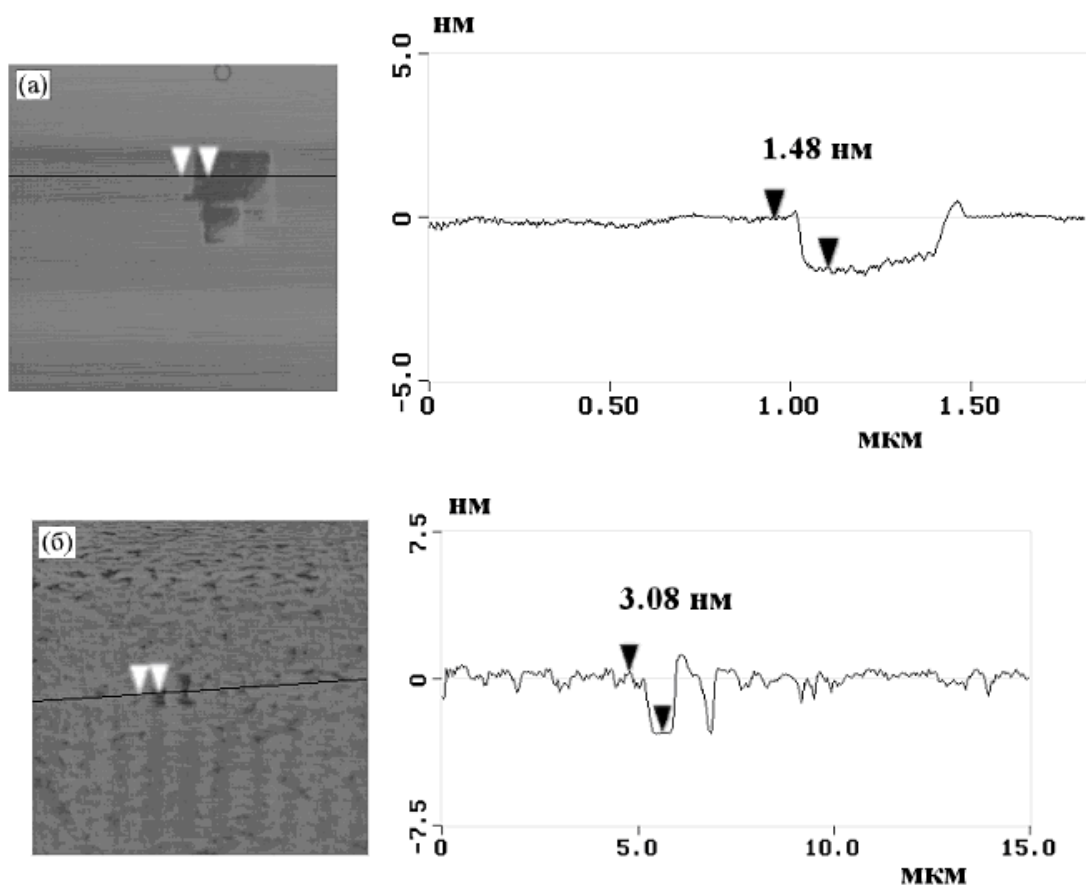


Рис. 2. Анализ рельефа поверхности и оценка толщины пленки DPPC на слюде на воздухе (а) и на кремнии под водой (б)

Следует также отметить факт значительно более высокой механической прочности монослоя DPPC на кремнии к воздействию иглы АСМ по сравнению с аналогичной пленкой на слюде. Увеличение силы воздействия иглы до 100 нН не привело к удалению материала монослоя с поверхности кремния. При исследовании свойств монослоя с использованием жидкостной ячейки при заполнении ее водой монослой остается достаточно стабильным, но в этом случае оказалось возможным достаточно легко (сила воздействия 4–6 нН) создать дефект структуры пленки на кремнии (рис. 2,б). Было установлено, что толщина мономолекулярной пленки увеличивается до 3 нм на кремнии и примерно до 6 нм – на слюде. По-видимому, в первом случае на кремнии эффект “набухания” пленки может быть объяснен фазовым переходом, заключающемся в согласованном изменении ориентации молекул из наклоненной в вертикальную относительно плоскости подложки конфигурацию. Дополнительным аргументом в пользу этого предположения является “рыхлый” характер пленки в водной среде (рис. 2,б), что свидетельствует о значительной лабильности молекул в этом случае. Для пленки DPPC на слюде наиболее вероятно предположить совместную дополнительную гидратацию приповерхностного слоя слюды и полярных “головок” молекул

DPPC. Аналогичный вывод о присутствии подслоя воды толщиной в 1–2 нм между подложкой из слюды и пленкой липида был сделан в [9].

Совершенно иная ситуация наблюдается для мультимолекулярной пленки DPPC под водой (рис. 3). АСМ-изображения участка поверхности пленки, полученные в жидкостной ячейке до (рис. 3,а) и после (рис. 3,б) заполнения ее водой, показывают, что при формировании мультислойной пленки (монослой Z-типа + бислой Y-типа) на воздухе образуется пористая структура, которая состоит из трех монослоев, о чем свидетельствует толщина пленки, равная 5.3 нм (рис. 4,а). При заполнении ячейки водой, практически мгновенно, происходит самоорганизация пленки, заключающаяся, по-видимому, в самопроизвольном “заращивании” пор. Результирующая структура представляет собой бислой Y-типа, гидрофобная часть которого находится внутри бислоя. Подтверждением предположения о формировании бислоя является глубина оставшегося на поверхности пленки дефекта, что свидетельствует о действительном уменьшении толщины пленки до 4.3 нм (рис. 4,б). По-видимому, “материал” верхнего монослоя молекул DPPC “ушел” на заполнение пор, которые можно различить на рис. 3,б только по контуру, оставшемуся от них в пленке. Следует также подчеркнуть, что попытки создать искусственный дефект поверхности, воздействуя на нее иглой АСМ с большой силой, оказались безрезультатными. Наблюдения аналогичного поведения бислоев DPPC были сделаны в [10]. По-видимому, происходит очень быстрое “залечивание” поверхности в месте контакта иглы с пленкой, и молекулы DPPC практически мгновенно заполняют участок поверхности, деформированный иглой микроскопа.

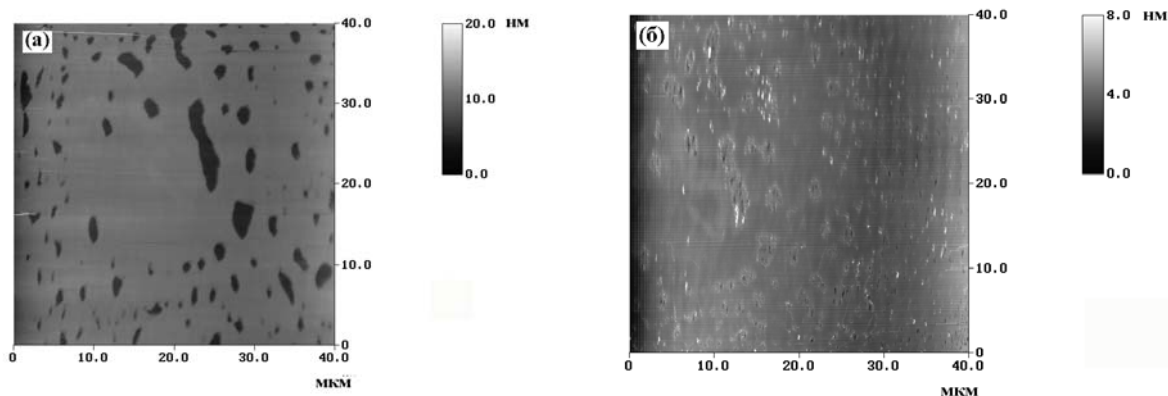


Рис. 3. Сравнение морфологии мультимолекулярной (3-х слойной) пленки DPPC на слюде, полученной с помощью АСМ в жидкостной ячейке до (а) и после (б) заполнения ее водой

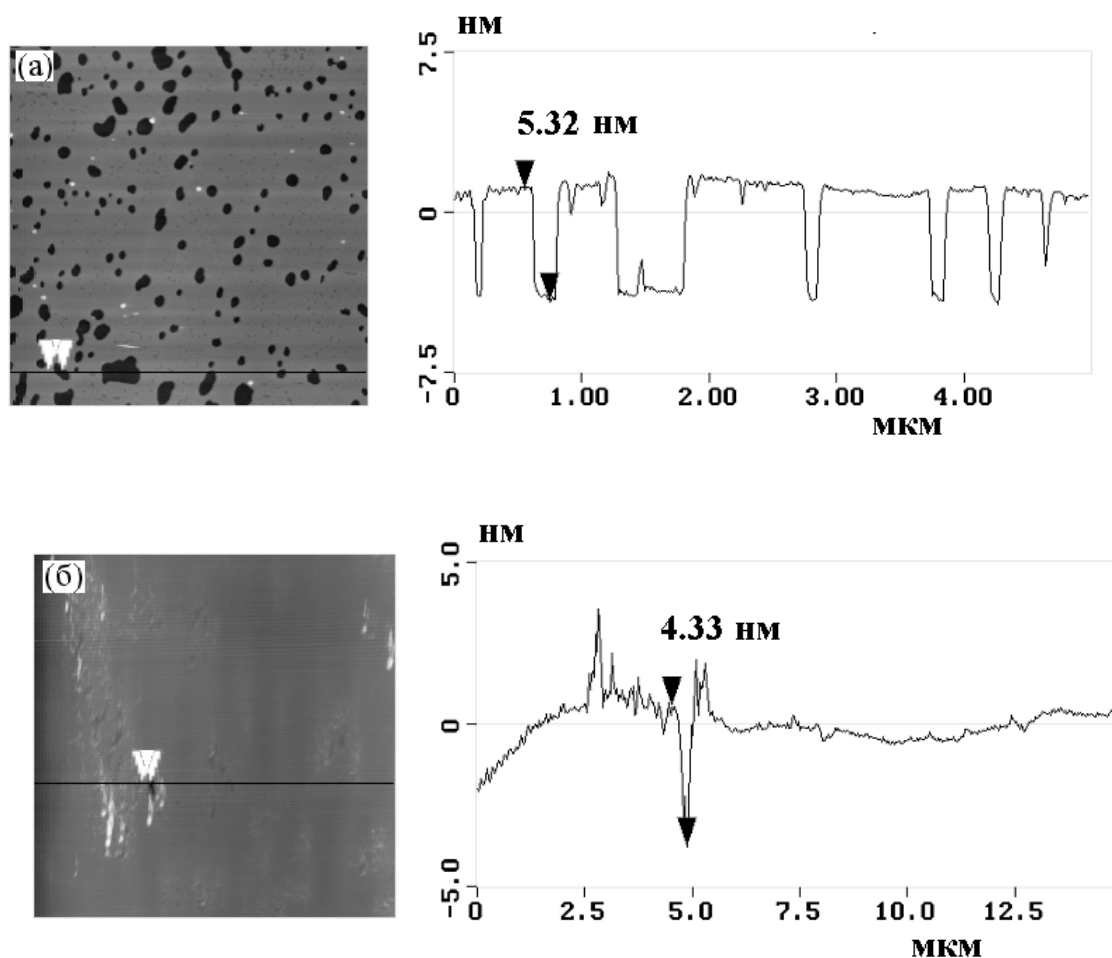


Рис. 4. Анализ рельефа поверхности и измерение толщины 3-слойной пленки DPPC на слюде по локальному дефекту поверхности на воздухе (а) и в жидкостной ячейке после заполнения ее водой (б)

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой лабильности молекул DPPC в водной среде и склонности их к самоорганизации, что может быть использовано при формировании бислойных мембран из пленок ЛБ в жидкости с возможным встраиванием белка в пленку по аналогии с формированием пленок на одной из поверхностей зонда микроскопа из везикул [11] при условии блокирования адсорбции везикул на обратной стороне зонда.

Работа выполнена при финансовой поддержке ИНТАС, проект INTAS 01-105.

Литература

1. Yang G., Liu G.-y. // J. Phys. Chem. B. 2003. № 107. P. 8746.
2. Liu Y., Wolf L. K., Messmer M. C. // Langmuir. 2001. № 17. P. 4329.
3. Kramer S., Fuierer R. R., Gorman Ch. B. // Chem. Rev. 2003. № 103. P. 4367.
4. Mirkin Ch. A. // Inorg. Chem. 2000. № 39. P. 2258.
5. Zhavnerko G.K., Zhavnerko K.A., Agabekov V.E., Gallyamov M.O., Yaminsky I.V. and Rogach A.L. // Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 231. P. 198.

6. McKendry R., Zhang J., Arntz Y., Strunz T., Hegner M., Lang H. P., Baller M. K., Certa U., Meyer E., Guntherodt H.-J., Gerber Ch. // PNAS. 2002. Vol. 99. P. 9783.
7. Жавнерко Г.К., Кучук Т.А., Агабеков В.Е. // Журнал физической химии. 1994. Т.68, №8. С. 1505.
8. Kaganer V.M., Mohwald H., Dutta P. // Rev. Mod. Phys. 1999. V. 71. P. 779.
9. Johnson S.J., Bayerl T.M., McDermott D.C., Adam G.W., Rennie A.R., Thomas R.K., Sackmann E. // Biophys. J. 1991. V. 59. P. 289.
10. Mou J., Yang J. and Shao Z. // J. Mol. Biol. 1995. V. 248. P. 507.
11. Kumar S., Hoh J.H. // Langmuir. 2000. V. 16. P. 9936.