

УДК 539.211 + 537.533.35

МЕТОД МИКРОКОНТАКТНОЙ ПЕЧАТИ, ЛОКАЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ СКАНИРУЮЩЕЙ ЗОНДОВОЙ МИКРОСКОПИИ

Г. К. Жавнерко, В. Е. Агабеков

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, ул. Ф. Скорины 36, г. Минск, Беларусь
E-mail: zhavn@ichnm.basnet.by

В настоящее время сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) занимает лидирующие позиции в исследовании структуры и свойств поверхности в диапазоне от десятков микрон до десятков нанометров. Зачастую в случае однородных покрытий, таких как пленки Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), самоорганизующиеся моно- и мультислои, пленки смесей белковых молекул и т. д., достаточно сложно соотнести особенности структуры поверхности с тем или иным видом поверхностно-активных молекул. Прочностные, адгезионные, проводящие и прочие свойства ансамблей молекул однозначно идентифицируются на поверхности при условии наличия образца сравнения. Привлекательным представляется формирование образцов, на которых молекулы различной природы локализованы на различных участках одной и той же поверхности. Этого можно достигнуть с помощью метода микроконтактной печати, позволяющего модифицировать поверхность в соответствии с заданным шаблоном (мастером).

Цель данной работы – показать достижения и перспективы метода микроконтактной печати в комбинации с последующей самоорганизацией вещества на активированных/деактивированных участках поверхности для понимания процессов, происходящих в процессах самоорганизации.

Микроконтактная печать является методом механической модификации поверхности с суб-микронным разрешением [1]. В настоящее время можно привести целый спектр применений метода микроконтактной печати, например в микроэлектронике, поверхностном катализе, производстве сенсоров и т. д. [2]. В частности, при разработке биосенсоров на начальных стадиях развития метода μ CP использовалась для локальной модификации поверхности серебра и золота моно-слоями алкилтиолов и их производных с последующей адсорбцией различных биомолекул на заданных участках поверхности [3]. В настоящее время метод μ CP напрямую применяется для переноса на поверхность белков и пептидов [4, 5] для последующей фиксации клеток [6,7].

В данной работе для микроконтактной печати использовали пленки ЛБ, пленки полиэлектролитов, наночастиц и белков. Мастером служила кремниевая калибровочная решетка атомно-силового микроскопа TGZ3 (Зеленоград) с высотой «ступенек» (540 ± 2) нм и периодом 1.5 мкм. Реплику (штамп) получали, сшивая полидиметилсилоксановый олигомер согласно схеме, показанной на (рис. 1). Белки и полиэлектролиты наносили на поверхность штампа из водных растворов

(1–3 мг/мл), помещая каплю раствора на поверхность штампа на 15 мин. Для адсорбции тиолов на поверхности штампа применяли спиртовой раствор с концентрацией вещества 1 мг/мл. Затем следовала стадии отмывки поверхности штампа от избытка адсорбированного вещества и сушки в токе азота. Далее вещество, адсорбированное на штампе, переносили на твердую поверхность (кремний или пленка золота на кремнии), приводя штамп в соприкосновение с модифицируемой поверхностью на 40–60 сек.

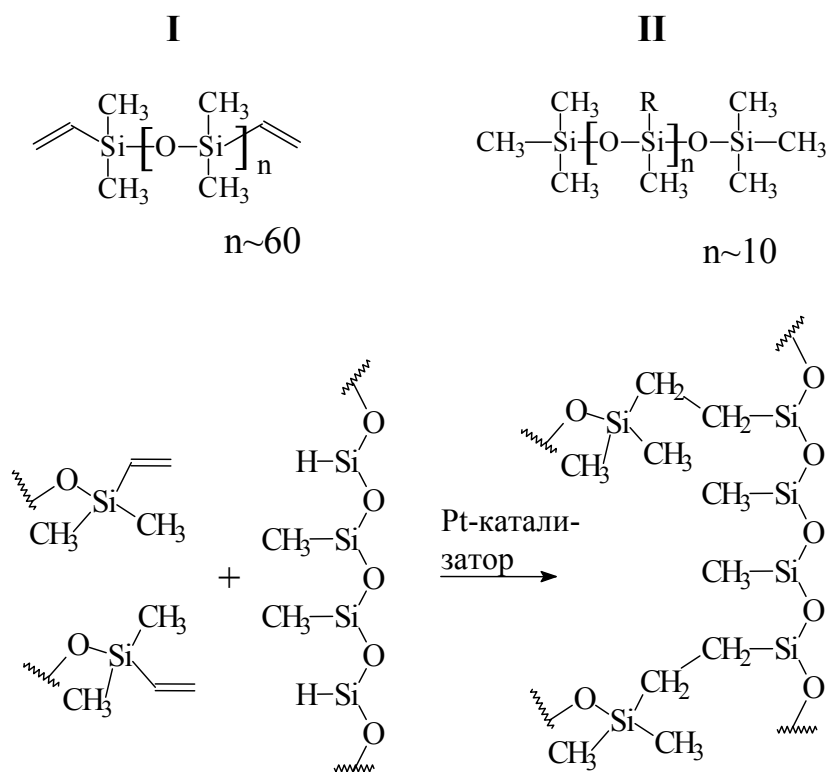


Рис. 1. Олигомеры (I, II) и схема перекрестной сшивки материала полидиметилсилоксанового штампа

В результате микроконтактной печати белок может быть перенесен локально на твердую поверхность (рис. 2, а), причем его активность можно сохранить специальной обработкой поверхности. В зависимости от способа модификации поверхности белок может как остаться неизменным на поверхности в виде однородных полос (рис. 2, а), так и реорганизоваться в более устойчивые структуры (рис. 2, б). Процесс реорганизации белковых структур свидетельствует о сохранении активности белка на поверхности.

Как достоинство метода μCP следует отметить высокую эффективность этого процесса. В частности, штамп можно использовать многократно. Микроконтактная печать дает возможность покрывать большую площадь поверхности, а эластичность штампа нивелирует шероховатость поверхности. С точки зрения технологии немаловажно, что μCP является быстрым процессом.

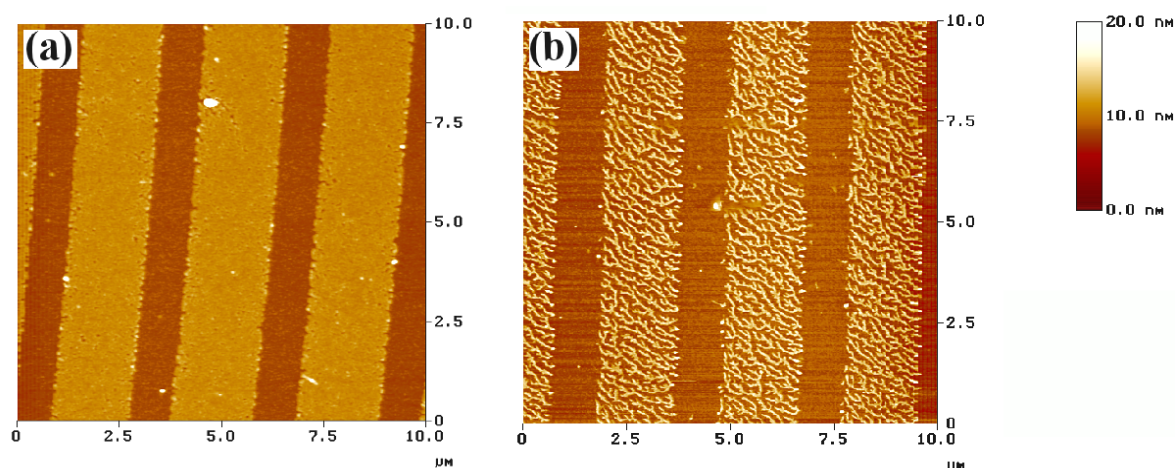


Рис. 2. АСМ-изображения результата микроконтактной печати BSA (светлый фон изображения) на поверхности золота, модифицированной предварительно аминэтилтиолом (а) и тиогликолевой кислотой (б)

Недостатком метода является не в полной мере контролируемый перенос материала на поверхность. Например, рис. 3 иллюстрирует диффузию молекул меркаптоундекановой кислоты по поверхности золота после микроконтактной печати (изначально модифицированные области представляли собой прямоугольники, просматривающиеся на изображении трения).

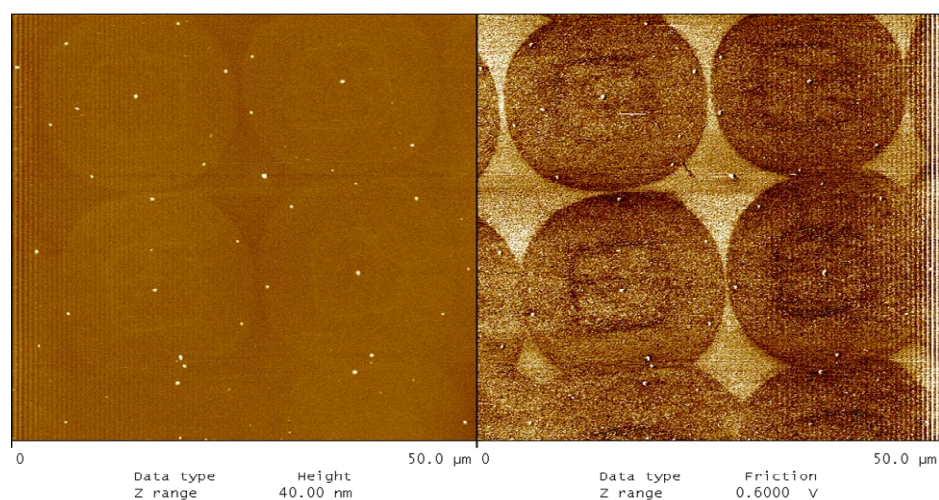


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности золота после микроконтактной печати 11-меркаптоундекановой кислоты: левое изображение – топография поверхности, правое – поверхность в режиме трения

Возможна многократная печать на поверхности с поворотом штампа, а также комбинирование μ CP с процессами самоорганизации вещества из раствора на локальных участках модифицированной поверхности. На рис. 4 показан пример комбинированной иммобилизации трех различных белков на поверхности золота путем микроконтактной печати HSA (1), затем микроконтактной печати FN при развороте штампа на 90° относительно первой печати (2) и адсорбции коллагена

на немодифицированные μCP участки поверхности золота из раствора (3).

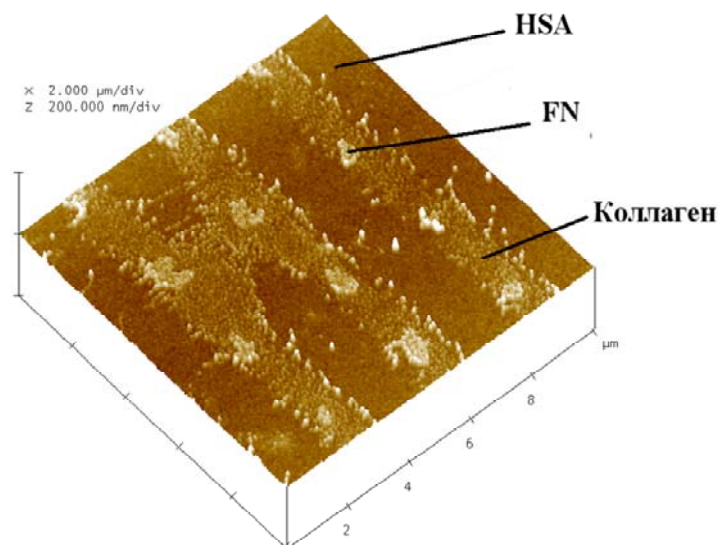


Рис. 4. АСМ-изображение результата двухкратного микроконтактного переноса на поверхность золота белков HSA и FN и последующей самоорганизации коллагена из раствора

Как видно (рис. 4), белковые молекулы имеют предпочтительно глобулярную структуру и различаются по размерам. Соответственно различаются и свойства иммобилизованных молекул, которые можно изучать с помощью атомно-силовой микроскопии (адгезионные, проводимость, жесткость молекул и т. д.) без смены образца в одном процессе сканирования.

Таким образом, несомненно, что предварительная локальная модификация в комбинации с последующей обработкой поверхности весьма перспективна для понимания процессов, происходящих на поверхности твердого тела.

Литература

1. Xia Y. and Whitesides G. M. // *Angew. Chem. / Int. Ed. Engl.* 1998. Vol. 37. P. 4000.
2. Urban G. // *Sensors and Actuators.* 1999. Vol. 74. P. 219.
3. Lee K., Pan F., Carroll G. T., Turro N. J., and Koberstein J. T. // *Langmuir.* 2004. Vol. 20. P. 1812.
4. James C. D., Davis R. C., Kam L., Craighead H. G., Isaacson M., Turner J. N., and Shain W. // *Langmuir.* 1998. Vol. 14. P. 741.
5. Bernard A., Renault J. P., Michel B., Bosshard H. R., and Delamarche E. // *Adv. Mater.* 2000. Vol. 12. P. 1067.
6. Singhvi R., Kumar A., Lopez G. P., Stephanopolous G. N., Wang D. I. C., Whitesides G. M., and Ingber D. E. // *Science.* 1994. Vol. 264. P. 696.
7. Chen C. S., Mrksich M., Huang S., Whitesides G. M., and Ingber D. E. // *Science.* 1997. Vol. 276. P. 1425.