

старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

Адрес для переписки: nadim@obisp.oscsbras.ru

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

Адрес для переписки: classicsub-zero@mail.ru

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), заведующий лабораторией физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 5542-5407

AuthorID (РИНЦ): 21134

ORCID: 7006396218

Адрес для переписки: bolotov@obisp.oscsbras.ru

Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Болотов В. В. Газочувствительные свойства индивидуальных наноструктур на основе функционализированных многостенных углеродных нанотрубок и оксидов металлов // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 68–71. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-68-71.

Статья поступила в редакцию 26.03.2018 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, В. В. Болотов

УДК 620.187:577.322:539.25:538.93

DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-71-74

Н. А. ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ¹
Д. В. СОКОЛОВ¹
Е. А. ЗИМБОВИЧ²
Е. Ю. МОСУР¹
И. А. ЛОБОВ¹

¹Омский научный центр СО РАН,
г. Омск

²Омский государственный
университет им. Ф. М. Достоевского,
г. Омск

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В СИСТЕМЕ «ГЕМОГЛОБИН— ЭЛЕКТРОД» НА УРОВНЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ

Методом проводящей атомно-силовой микроскопии исследован процесс переноса электронов через индивидуальную молекулу гемоглобина (Hb). Показано, что ток через молекулу Hb возникает при силе прижатия зонда 45 нН, при этом высота деформированной молекулы над подложкой, согласно полученным оценкам, составляет 4,5 нм. На основе анализа экспериментальных вольт-амперных характеристик контакта зонд/Hb/подложка с использованием транспортной модели нерезонансного туннелирования определены параметры туннельного электронного транспорта через индивидуальную молекулу Hb.

Ключевые слова: гемоглобин, проводящая атомно-силовая микроскопия, электронный транспорт, нерезонансное туннелирование.

Работа выполнена по государственному заданию ОНЦ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 годы по направлению II.9, проект № II.9.2.1 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117041210227-8).

Введение. Гемоглобин (Hb), являясь одним из важнейших редокс-протеинов, рассматривается как перспективный компонент биоэлектронных устройств, в частности, как чувствительный элемент электрохимических биосенсоров [1–3]. В связи с этим представляет интерес изучение процесса переноса заряда между электролитом и электрохи-

мическим электродом через молекулу гемоглобина. Традиционно информацию о процессах переноса электронов получают за счет совместного использования спектроскопических и электрохимических методов, которые раскрывают усредненное поведение транспортных свойств электронов в белках. С другой стороны, изучение электронного переноса

через индивидуальные молекулы, который отличается от переноса в объемном растворе, позволяет раскрывать новые механизмы переноса, динамическое поведение и некоторые явления, замаскированные в ансамблях молекул. Исследование биомолекулярной проводимости через индивидуальные молекулы в основном реализуется с использованием сканирующей туннельной микроскопии и проводящей атомно-силовой микроскопии (ПАСМ) [4, 5]. Последняя позволяет получить непосредственный физический контакт наноразмерного проводящего зонда с индивидуальной молекулой белка. Исследования, выполненные на индивидуальных молекулах гемоглобина с применением методов сканирующей зондовой микроскопии, в литературе не представлены.

В настоящей работе исследован процесс переноса заряда в контакте «зонд/индивидуальная молекула Hb/проводящая подложка» с использованием метода ПАСМ и модели нерезонансного электронного туннелирования через органические молекулы.

Материалы и методы. Образец индивидуальных молекул Hb, нековалентно иммобилизованных на проводящей подложке, готовился следующим образом. На расщепленную поверхность высоко ориентированного пиролитического графита (HOPG, NT-MDT SI) наносились 10 мкл водного раствора Hb с концентрацией 70 мг/мл. После инкубации в течение 20 минут подложки отмывались в деио-

низованной воде для удаления неадсорбированного белка и высушивались на воздухе.

Измерения методом ПАСМ производились на атомно-силовом микроскопе MFP-3D SA (Asylum Research) в воздушной среде при температуре 22 ± 2 °C и влажности 40–50 %. Использовались кантилеверы марки HA_C/Pt (NT-MDT SI) с зондом, покрытым платиной и имеющим радиус закругления 30 нм. Коэффициент жесткости кантилеверов определялся методом Садера и составлял в среднем 0,59 Н/м. Электрические измерения в контактах зонд/HOPG и зонд/Hb/HOPG производились в контактном режиме путем регистрации токовых кривых подвода зонда к подложке и к индивидуальным молекулам Hb при напряжении 0,3 В, а также регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) контактов при фиксированной силе прижатия зонда 50 нН.

Результаты. На рис. 1а представлено типичное АСМ изображение поверхности HOPG с иммобилизованными молекулами Hb, полученное в полуконтактной моде сканирования во избежание существенной деформации молекул. На рис. 1б, в качестве примера, показаны профили поперечного сечения АСМ изображений индивидуальных молекул Hb, на основе которых определялась высота молекул над подложкой. Среднее значение высоты молекулы Hb составило $H = 5,91 \pm 0,27$ нм, что близко к величине диаметра глобулы Hb [6].

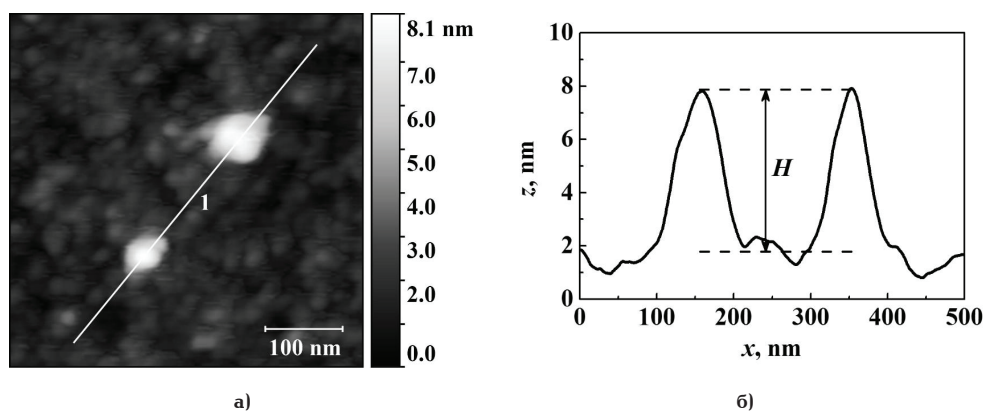


Рис. 1. АСМ изображение индивидуальных молекул Hb, иммобилизованных на поверхности HOPG (а), профиль поперечного сечения АСМ изображения, построенный вдоль линии 1 (б)

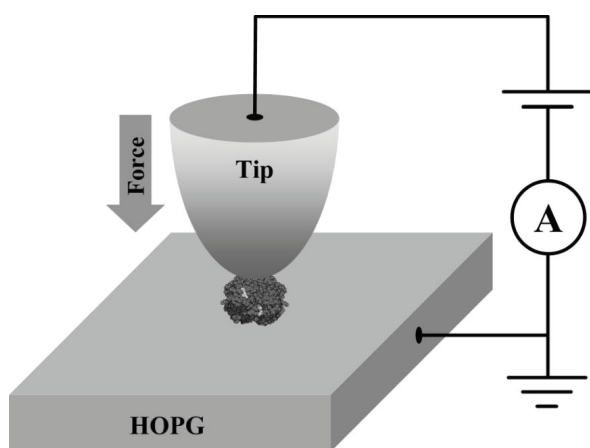


Рис. 2. Схематичное представление экспериментальной установки для измерения проводимости индивидуальной молекулы Hb

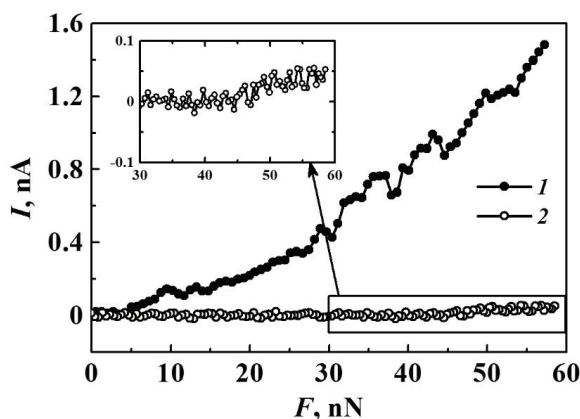


Рис. 3. Зависимость силы тока, протекающего в контактах зонд/HOPG (1) и зонд/Hb/HOPG (2) при напряжении 0,3 В, от силы прижатия зонда

На рис. 2 представлено схематичное изображение установки для измерения тока через индивидуальную молекулу Нб. Установка позволяет проводить измерения тока, протекающего в контакте зонд/Нб/НОРГ, при фиксированной величине электрического напряжения и различной силе прижатия зонда к молекуле (регистрация токовых кривых подвода зонда), а также измерения тока при различных величинах напряжения и фиксированной силе прижатия зонда (регистрация вольт-амперных характеристик), контролируемой с помощью высокочувствительной системы обратной связи. На рис. 3 представлены типичные зависимости силы тока, протекающего в контактах зонд/НОРГ и зонд/Нб/НОРГ от силы прижатия зонда. Представленные зависимости показывают, что с момента касания зондом поверхности НОРГ сила тока постепенно возрастает вследствие увеличения площади контакта и величины деформации поверхности с ростом силы прижатия зонда. В то же время при контакте зонда с молекулой Нб рост величины тока начинается с силы прижатия зонда порядка 45 нН (рис. 3, вставка). Под действием приложенной силы молекула Нб деформируется, с увеличением нагрузки высота молекулы над подложкой уменьшается. Таким образом, появление тока в контакте зонд/Нб/НОРГ при силе 45 нН обусловлено достижением оптимального расстояния между зондом и подложкой за счет сжатия молекулы белка.

На основе классического решения задачи Герца для контакта двух шаров [7] была проведена оценка зависимости высоты молекулы Нб от силы прижатия зонда (рис. 4). При расчетах в качестве радиуса молекулы Нб бралась половина высоты молекулы над подложкой, величины модуля Юнга и коэффициента Пуассона для покрытого платиной зонда принимались равными 170 ГПа и 0,38, для молекулы белка — 10 ГПа и 0,5 соответственно. Согласно полученной зависимости (рис. 4), при силе 45 нН высота молекулы составляет 4,5 нм, а глубина деформации молекулы — 1,4 нм.

На рис. 5 представлены типичные ВАХ контактов зонд/НОРГ и зонд/Нб/НОРГ, полученные при силе прижатия зонда 50 нН. ВАХ имеют нелинейный характер, являются симметричными относительно начала координат. Величина тока в контакте зонд/Нб/НОРГ на четыре порядка меньше, чем в контакте зонд/НОРГ.

Поскольку на ВАХ контакта зонд/Нб/НОРГ отсутствуют какие-либо особенности, например, участки с отрицательным дифференциальным сопротивлением, связанные с резонансным туннелированием через редокс-центры [8], полученные ВАХ анализировались с использованием транспортной модели, описывающей нерезонансное туннелирование электронов из электрода в электрод через молекулу [4, 9, 10]. Зависимость туннельного тока от напряжения задается выражением

$$I=GV,$$

где G — линейная проводимость, описываемая формулой Ландауэра

$$G = \left(\frac{2e^2}{h} \right) T_{tot},$$

где e — заряд электрона, h — постоянная Планка, T_{tot} — полная эффективность передачи электронов

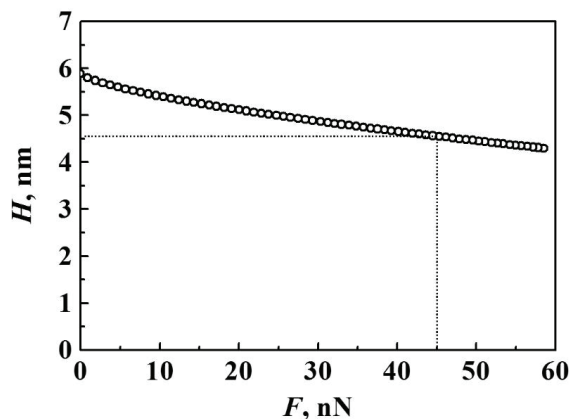


Рис. 4. Зависимость высоты молекулы Нб от силы прижатия зонда

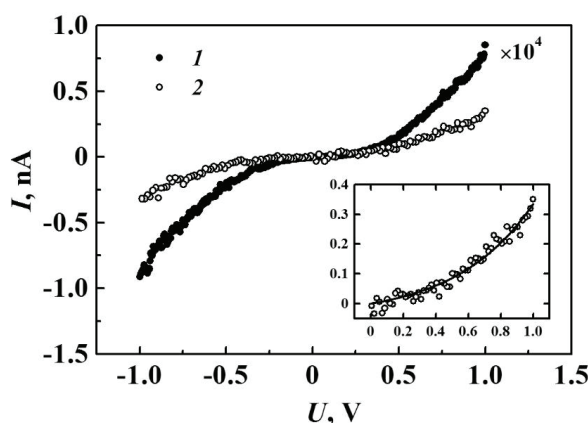


Рис. 5. ВАХ контактов зонд/НОРГ (1) и зонд/Нб/НОРГ (2) при силе прижатия зонда 50 нН. На вставке: пример подгонки модельной ВАХ (сплошная линия) к экспериментальной (точки) для контакта зонд/Нб/НОРГ

из подложки в зонд. T_{tot} задается произведением эффективностей передачи через верхний контакт (зонд), нижний контакт (НОРГ) и молекулу белка. Электронный транспорт через молекулу рассматривается как нерезонансное туннелирование через прямоугольный потенциальный барьер и эффективность передачи через молекулу запишется через

$$T_{mol} = e^{-\beta L},$$

где L — ширина барьера, а параметр затухания β задается выражением

$$\beta = \frac{4\pi}{h} \sqrt{2m^* \alpha \left(\Phi - \frac{eV}{2} \right)},$$

где m^* — эффективная масса электрона ($m^* = 0,16m_0$ [9]), α — параметр, описывающий асимметрию профиля электрического потенциала в контакте зонд/Нб/НОРГ (в случае симметричного профиля $\alpha = 1$).

Путем подгонки методом наименьших квадратов модельных ВАХ к экспериментальным, определялись параметры потенциального барьера Φ и L , а также параметры α и β . На вставке на рис. 5 показан пример подгонки модельной ВАХ к экспериментальной при положительном смещении на зонде. Полученная ширина потенциального барьера $L = 2,48 \pm 0,11$ нм, что меньше высоты дефор-

мированной молекулы Hb (4,4 нм) на подложке, т.е. расстояния, разделяющего зонд и подложку. Высота барьера при туннелировании электронов через молекулу Hb составила величину $2,88 \pm 0,1$ эВ.

Заключение. Таким образом, методом проводящей атомно-силовой микроскопии получены экспериментальные вольт-амперные характеристики контакта «зонд/Hb/НОРГ». Путем подгонки модельных ВАХ экспериментальным определены параметры модели электронного транспорта через индивидуальную молекулу Hb, иммобилизованную на НОРГ. Показано, что перенос заряда через молекулу Hb осуществляется путем электронного туннелирования через потенциальный барьер высотой 2,8 эВ и шириной 3 нм.

Библиографический список

1. Guo Ch., Hu F., Li Ch. M. [et al.]. Direct electrochemistry of hemoglobin on carbonized titania nanotubes and its application in a sensitive reagentless hydrogen peroxide biosensor // *Biosensors and Bioelectronics*. 2008. Vol. 24, Issue 4. P. 819–824. DOI: 10.1016/j.bios.2008.07.007.
2. Sun W., Wang D., Li G. [et al.]. Direct electron transfer of hemoglobin in a CdS nanorods and Nafion composite film on carbon ionic liquid electrode // *Electrochimica Acta*. 2008. Vol. 53. P. 8217–8221.
3. Hong J., Zhao Y. X., Xiao B. L. [et al.]. Direct electrochemistry of hemoglobin immobilized on a functionalized multi-walled carbon nanotubes and gold nanoparticles nanocomplex-modified glassy carbon electrode // *Sensors*. 2013. Vol. 13, Issue 7. P. 8595–8611. DOI: 10.3390/s130708595.
4. Andolfi L., Bizzarri A. R., Cannistraro S. Electron tunneling in a metal-protein-metal junction investigated by scanning tunneling and conductive atomic force spectroscopies // *Applied Physics Letters*. 2006. Vol. 89, Issue 18. P. 183125. DOI: 10.1063/1.2385223.
5. Amdursky N., Marchak D., Sepunaru L. [et al.]. Electronic transport via proteins // *Advanced materials*. 2014. Vol. 26. P. 7142–7161.
6. Fournier R. L. Basic transport phenomena in biomedical engineering. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, Taylor & Francis Group, 2012. 483 p. ISBN 978-1-4398-2670-6.
7. Popov V. L. Contact mechanics and friction. Physical principles and applications. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2010. 345 p. DOI: 10.1007/978-3-642-10803-7.
8. Maruccio G., Marzo P., Krahn R. [et al.]. Protein conduction and negative differential resistance in large-scale nanojunction arrays // *Small*. 2007. Vol. 3, Issue 7. P. 1184–1188. DOI: 10.1002/sml.200600600.

9. Salomon A., Cahen D., Lindsay S. [et al.]. Comparison of electronic transport measurements on organic molecules // *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15, Issue 22. P. 1881–1890. DOI: 10.1002/adma.200306091.

10. McCreery R. L. Molecular electronic junctions // *Chemistry of Materials*. 2004. Vol. 16. P. 4477–4496. DOI: 10.1021/cm049517q.

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур Омского научно-го центра СО РАН (ОНЦ СО РАН).

SPIN-код: 6152-0060

AuthorID (РИНЦ): 34940

СОКОЛОВ Денис Витальевич, младший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 7611-7730

AuthorID (РИНЦ): 771031

ЗИМБОВИЧ Екатерина Андреевна, магистрант гр. ФФМ-501-О-24 физического факультета Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского.

МОСУР Евгений Юрьевич, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

AuthorID (РИНЦ): 34936

ЛОБОВ Иван Андреевич, инженер-технолог лаборатории физики наноматериалов и гетероструктур ОНЦ СО РАН.

SPIN-код: 4327-6797

AuthorID (РИНЦ): 894358

Адрес для переписки: LI__87@mail.ru

Для цитирования

Давлеткильдеев Н. А., Соколов Д. В., Зимбович Е. А., Мосур Е. Ю., Лобов И. А. Изучение процесса переноса заряда в системе «гемоглобин – электрод» на уровне индивидуальных молекул // Омский научный вестник. 2018. № 3 (159). С. 71–74. DOI: 10.25206/1813-8225-2018-159-71-74.

Статья поступила в редакцию 15.03.2018 г.

© Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов, Е. А. Зимбович, Е. Ю. Мосур, И. А. Лобов