

09;14

## Изучение процесса ориентирования биобъектов нематическими жидкими кристаллами

© Ю.А. Зубцова<sup>1</sup>, А.А. Каманин<sup>2,¶</sup>, Н.В. Каманина<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> АО „Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова“, Санкт-Петербург

<sup>2</sup> Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. академика И.П. Павлова

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова

¶ E-mail: Chozenone@mail.ru; alexkamanin@yandex.ru; nvkamanina@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 декабря 2016 г.

Исследована возможность жидкокристаллической матрицы визуализировать и ориентировать молекулы ДНК. Представлено усовершенствование рельефа поверхности раздела между жидкокристаллической мезофазой и проводящим контактом без наличия дополнительного полимерного высокоомного ориентирующего слоя. Спектральными и эллипсометрическими методами установлено изменение рефрактивных и структурных свойств изучаемых композитов. Результаты работы могут быть востребованы для создания устройств экспрестирования ДНК при сохранении формы биоструктур.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.10.44621.16622

В последние 5–7 лет в области исследований и разработок, связанных с изучением спектральных, рефрактивных, проводниковых свойств нано- и биобъектов, а также их использования в приборостроении и биомедицине, четко виден акцент на доминирование биобъектов за счет их нетоксичности и возобновляемости из Мирового океана. Биоструктурированные матрицы стали применяться при создании устройств солнечной энергетики, систем поглощения газов и примесей, общих схемных решений телекоммуникационных систем [1,2]. При этом в качестве матричной среды приоритет отдается жидкокристаллическим материалам. Это обусловлено тем, что одной из важных особенностей жидких кристаллов (ЖК), не имеющих центров трансляционной

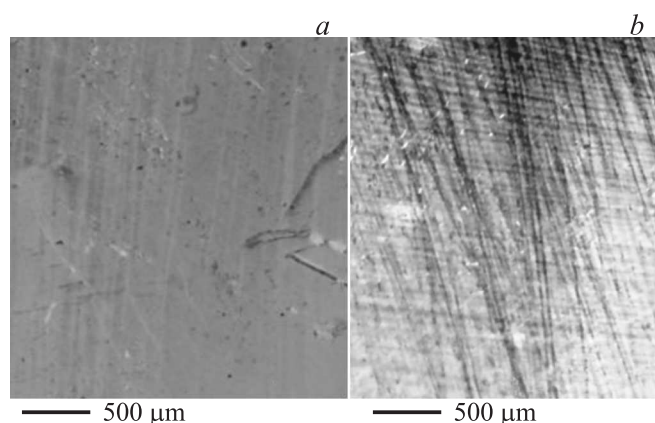
симметрии, является их ориентирующая способность, широко применяемая для создания композитных материалов. Возможность жидких кристаллов ориентировать частицы веществ, введенных в них, за счет межмолекулярных связей представляет огромный фундаментальный и практический интерес для изучения и использования этих свойств ЖК [5,6].

Ранее нами была показана возможность ориентировать в нематической ЖК-среде эритроциты крови человека [5–7]. Установлено, что остаточная величина потенциала оболочки эритроцитов способствовала их эффективному взаимодействию с нескомпенсированными ЖК-диполями, что вызывало выстраивание клеток крови вдоль директора ЖК.

Основной задачей данной работы является изучение ДНК-структур в плане их визуализации и ориентирования в нематическом жидком кристалле, а также исследование рефрактивных свойств ЖК-композита с ДНК.

Первые эксперименты по исследованию рефрактивных параметров ЖК с ДНК и проводящего покрытия с углеродными нанотрубками, выполняющего роль ориентанта, были выполнены в работах [8,9], что дало возможность продолжить таковые исследования и предложить использование ЖК-среды для визуализации и ориентирования таких биообъектов, как молекулы ДНК.

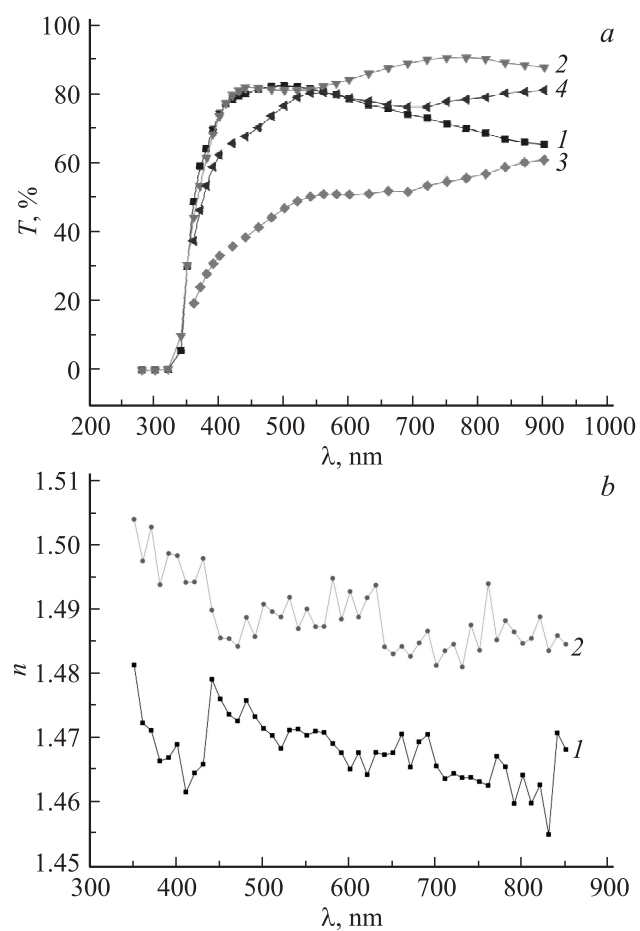
Стоит заметить, что известны различные способы ориентации жидких кристаллов, но наиболее часто применяемым, например, в дисплейных технологиях является способ натирки прозрачного полимера, нанесенного на стеклянную подложку. Таким способом создают рельеф — тончайшие бороздки с распределенным потенциалом между горбами и впадинами натертой поверхности. Вытянутые молекулы ЖК в слое, непосредственно соприкасающемся с поверхностью, ориентируются вдоль такого рельефа, а межмолекулярные силы способствуют тому, что все остальные молекулы в объеме мезофазы принимают подобную ориентацию. Однако такой способ создания рельефа может привести к различным дефектам на ориентирующей поверхности. Кроме того, часто используемый в качестве ориентирующего слоя полиимидный материал довольно токсичен, так как частично содержит в себе растворитель. Поэтому в условиях лаборатории, при ручной сборке ЖК-ячеек такой способ является крайне нежелательным.



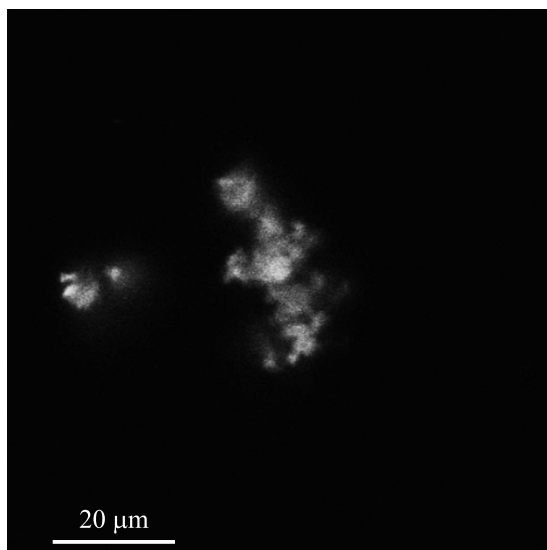
**Рис. 1.** Структура чистой ЖК-ячейки (*a*) и ЖК-матрица с введенными в нее молекулами ДНК (*b*).

В настоящей работе использован принципиально другой способ создания рельефа, а именно: создание рельефа за счет бесконтактного лазерного метода нанесения покрытий [10,11]. Применяется метод лазерного осаждения углеродных нанотрубок, обработанных поверхностной электромагнитной волной (ПЭВ), на подложку с предварительно нанесенным на нее проводящим покрытием на основе гетероструктуры окислов индия и олова — ИТО. Рельеф, созданный таким способом, позволяет ориентировать ЖК-молекулы без применения прямого ориентирующего полимерного покрытия, а также выполняет функцию проводящих контактов, что позволяет существенно снизить сопротивление проводящих слоев, уровень приложенного напряжения питания, повысить прозрачность ЖК-элемента и сдвинуть спектр пропускания ячейки в целом в ИК-область. К примеру, последний эффект влияния инновационного рельефа на ЖК с лантаноидными наночастицами показан нами в публикации [12].

Для исследования ЖК-матрицы, в плане возможности ее применения для визуализации и ориентирования молекулы ДНК, в работе использовались десяти-микронные ЖК-ячейки на основе нематического ЖК из класса цианобифенилов, собранные в *S*-конфигурации. Соотношение ЖК к водному раствору ДНК (с концентрацией  $\sim 4.72 \text{ gL}^{-1}$ )



**Рис. 2.** *a* — спектры пропускания различных ЖК-ячеек: *1* — ячейка на основе чистого ЖК, *2* — ячейка на основе ЖК, структурированного квантовыми точками, *3* — комплекс ЖК–ДНК, *4* — комплекс ЖК–ДНК с использованием квантовых точек в качестве люминофоров; *b* — спектральная зависимость показателя преломления: *1* — ячейка на основе чистого ЖК, *2* — ячейка на основе ЖК, сенсibilизированного ДНК.



**Рис. 3.** Изображение ДНК-молекулы в объеме ЖК.

составляло 5 : 1. Рельеф поверхности ИТО для ориентирования ЖК-молекул был модифицирован углеродными нанотрубками (УНТ), дополнительно обработанными ПЭВ. Для данной процедуры использовался  $\text{CO}_2$ -лазер мощностью 30 W. В качестве люминофоров, для улучшения визуализации молекул ДНК, использовались квантовые точки (QDs) на основе структуры CdSe/ZnS. Заметим, что ранее были получены данные о том, что введение квантовых точек в структуру ЖК приводило к существенному ускорению переориентации молекул ЖК из планарного в гомеотропное положение при включении управляющего воздействия [13].

В ходе исследований были зафиксированы четкие изменения структуры жидкого кристалла с введенными в него молекулами ДНК относительно структуры чистого ЖК, а также переход ЖК из нематической в квазисмектическую фазу. На рис. 1 показаны фотографии как чистого ЖК, так и ЖК с введенными в него молекулами ДНК. Видно, что на фотографии *a* молекулы ЖК вытянуты в одном направлении, но нет

разбивки по слоям, а на фотографии *b* видна разбивка ЖК-структуры на кластеры.

Кроме изменений в структуре также были зафиксированы изменения в спектрах пропускания; причем реализован сдвиг в ближнюю ИК-область. Результаты спектральных экспериментов представлены на рис. 2, *a*. Для измерения спектров пропускания использовался спектрофотометр СФ-26 с калиброванными светофильтрами на рабочих длинах волн в области 250–1200 nm. Дополнительно, с использованием эллипсометра Horiba Jobin Yvon Uvisel, были получены данные по увеличению показателя преломления для композитной системы ЖК–ДНК. Результаты представлены на рис. 2, *b*. Структурирование ЖК матрицы ДНК привело к увеличению показателя преломления, что обусловлено ростом параметра порядка и не противоречит ранее полученным данным по увеличению лазерно-индуцированной добавки к показателю преломления. Кроме того, на высокоразрешающем микроскопе лазерной системы LMS 510 META было получено изображение ДНК-молекулы в объеме ЖК при использовании ориентирующего рельефа с УНТ и ПЭВ. Результат эксперимента представлен на рис. 3.

Итак, приведенные исследования и представленное усовершенствование наноструктурированного рельефа показали перспективность использования ЖК-матрицы в качестве фиксирующей среды для ориентирования и визуализации не только эритроцитов крови человека, как было показано ранее, но и молекул ДНК. Это может быть использовано для создания устройств экспресс-диагностики клеток крови и ДНК, где наличие токсичного растворителя при поливе полимерных ориентантов препятствует сохранению формы живых клеток, что приводит к искажению информации об их свойствах. Также полученный опыт дает возможность предположить успешное использование жидких кристаллов для ориентирования, фиксации и, возможно, визуализации других биообъектов.

Работа выполнена в отделе „Фотофизика сред с нанобъектами“ АО „ГОИ им. С.И. Вавилова“ и была поддержана грантом РФФИ № 13-03-00044 (2013–2015), проектом BIOMOLEC по FP7 Program, Marie Curie Action (2011–2015), а также ОКР „Нанокоатинг-ГОИ“ (2012–2015). Авторы выражают признательность своим французским и румынским коллегам, а также профессору Agnieszka Pawlicka (Instituto de Química de São Carlos, São Carlos, Brazil) за помощь в работе и ее обсуждение на разных этапах проведения экспериментов.

**Список литературы**

- [1] *Yang Li, Ka-Di Zhu* // *Nanoscale Res. Lett.* 2012. V. 7. P. 660.
- [2] *Backer Adam S., Lee Maurice Y., Moerner W.E.* // *Optica.* 2016. V. 3. N 6. P. 659–666.
- [3] *Ouskova E., Vapaavuori Ja., Kaivola M.* // *Opt. Mat. Express.* 2011. V. 1. N 8. P. 1463–1470.
- [4] *Blanc Ch., Coursault D., Lacaze E.* // *Liq. Cryst. Rev.* 2013. V. 1. N 2. P. 83–109. <http://dx.doi.org/10.1080/21680396.2013.818515>
- [5] *Каманина Н.В., Кудалов В.Н.* // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 14. С. 39–42.
- [6] *Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. В. 23. С. 7–15.
- [7] *Kamanin A.A., Kamanina N.V.* // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 486. P. 50–56.
- [8] *Kamanina Natalia V., Serov Sergey V., Zubitsova Yulia A. et al.* // *J. Nanotechnol. Diagnos. Treatment.* 2014. V. 2. N 1. P 2–5.
- [9] *Каманина Н.В., Кухарчик А.А., Кужаков П.В.* и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2015. Т. 15. № 3. С. 109–118.
- [10] *Каманина Н.В., Васильев П.Я.* Оптическое покрытие на основе углеродных нанотрубок для оптического приборостроения и наноэлектроники: Патент России № 2355001 (RU 2 355 001 C2), приоритет от 09.01.2007; зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 10.05.2009.
- [11] *Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студенов В.И.* Оптическое покрытие на основе ориентированных в электрическом поле углеродных нанотрубок для оптического приборостроения, микро- и наноэлектроники при нивелировании границы раздела сред: твердая подложка–покрытие: Патент России № 2405177 (RU 2 405 177 C2), приоритет от 23.12.2008; зарегистрирован в Гос. реестре изобретений РФ 27.11.2010.
- [12] *Kamanina N.V., Zubitsova Yu.A., Kukharchik A.A. et al.* // *Opt. Express.* 2016. V. 24. N 2. 6p.
- [13] *Шурно Н.А., Вахитейн М.С., Каманина Н.В.* // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. В. 7. С. 54–59.