

58. Модификация структуры желатиновых пленок для создания голографических регистрирующих сред и других оптоэлектронных материалов

Ю. Д. Лантух, С. Н. Летута, С. Н. Пашкевич, Э. К. Алиджанов, Г. А. Тихонов
Оренбургский государственный университет, Оренбург, Россия

В работе предложен способ физико-химической модификации структуры желатиновых пленок. С этой целью использован принцип самосборки по типу «молекулярного узнавания»: образование (био)полимолекулярных комплексов между желатином и хитозаном за счет взаимодействия основных аминокислотных остатков в желатине и кислотных аминогрупп в структуре хитозана. Использование желатин-хитозановой матрицы позволило повысить дифракционную эффективность голограмм-решеток в образцах краситель-биополимер, а также выход люминесценции красителей. В плёночных образцах «желатин-хитозановая матрица-краситель» получена эффективная суперлюминесценция сульфородамина В.

Ключевые слова: желатин, хитозан, биополимерные пленки, полиэлектролитное взаимодействие, метиленовый голубой, сульфородамин В, голографические решетки, суперлюминесценция.

Цитирование: Лантух, Ю. Д. Модификация структуры желатиновых пленок для создания голографических регистрирующих сред и других оптоэлектронных материалов / Ю. Д. Лантух, С. Н. Летута, С. Н. Пашкевич, Э. К. Алиджанов, Г. А. Тихонов // HOLOEXPO 2019 : XVI международная конференция по голографии и прикладным оптическим технологиям : Тезисы докладов. — М. : МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2019. — С. 318–323.

Введение

Желатин широко используется в индустрии оптоэлектронных материалов. Этому способствуют важные свойства желатина: нетоксичность, растворимость в воде, высокая гелеобразующая способность, способность к пленкообразованию, биосовместимость. Эти качества обуславливают и основные сферы технологических применений желатина: фотография (фотоэмульсии), голография (бихромированный желатин), медицина и косметология, биотехнологии, пищевая индустрия [1].

Одной из проблем использования желатина как функционального материала является недостаточная стабильность технологических свойств. По этой причине усилия разработчиков оптоэлектронных устройств на основе систем краситель-желатиновая матрица направлены на отыскание способов обеспечить постоянство и воспроизводимость свойств таких систем.

Желатин в виде геля [2] или пленки [3] использовался в качестве матрицы активной среды лазеров на красителях еще в первые десятилетия развития лазерной техники.

Фактором, снижающим генерационные характеристики лазера на красителях, является образование ассоциатов (чаще всего димеров) молекул используемых люминофоров при увеличении концентрации последних в активной среде [4]. Объединение молекул красителей в ассоциаты, как правило, приводит к потере ими люминесцентной способности [5].

Ранее нами в работах [6, 7] были предприняты попытки управления свойствами полимерных функциональных материалов посредством введения в их структуру пластификатора (глицерина). Так, в работе [6], посвященной установлению механизма фотообесцвечивания тиазиновых красителей в твердой пленке поливинилового спирта при записи голограмм He-Ne лазером, показано, что добавление в пленки малых количеств глицерина позволяет управлять соотношением констант скоростей реакционной схемы, а также приводит к полному разрушению голограмм-решеток после окончания записи. В [7] предложен способ управления мономер-димерным равновесием в биополимерных пленках ДНК – акридиновый оранжевый и реализован принцип «гость–хозяин» для получения оптического материала с заранее заданными свойствами.

Цель настоящей работы — разработка метода модификации структуры желатиновых пленок путем формирования полимолекулярных комплексов желатин-хитозан для создания новых материалов оптоэлектроники.

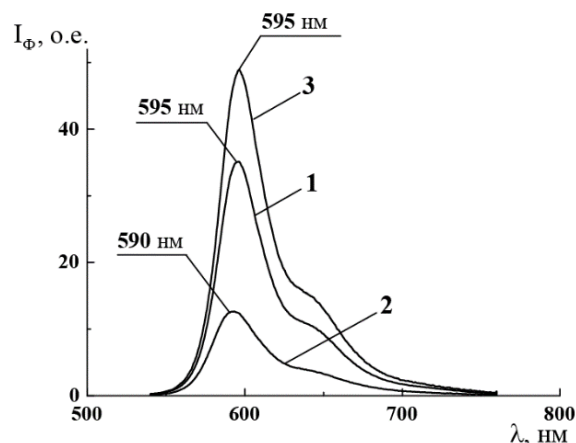
Экспериментальная часть

В работе использовались биополимеры фотографический желатин марки А, хитозан из панцирей креветок со степенью деацетилирования $\geq 75\%$ (MP Biomedicals). Красители (Кр) метиленовый голубой (МГ) и сульфородамин В (СРВ) (Sigma-Aldrich) использовали без дополнительной очистки.

Желатин (Ж) заливали дистиллированной водой (10 % по массе), после набухания получали однородный золь при 60°C. Хитозан (Х) растворялся в слабой уксусной кислоте. Для приготовления смеси желатина с хитозаном растворы желатина и хитозана смешивались в нужной пропорции. В растворы полимеров вводили растворенные в воде красители. Пленки готовили методом полива на стеклянные пластинки. Толщину пленок определяли исходя из объема и площади (а также измеряли микрометрическим индикатором), и в сравнительных экспериментах по измерению люминесценции Кр в матрицах Ж, Х и Х/Ж поддерживали одинаковой. Концентрацию красителей в сухой пленке оценивали расчетным методом.

Спектры поглощения и флуоресценции пленок регистрировали на оптоволоконном спектрометре AvaSpec 2048 (Avantes), работающем в режиме полихроматора. Для возбуждения флуоресценции и голографической записи использовали DPSS cw лазер KLM-532/SLN (532 нм) (ФТИ-Оптроник). В качестве импульсного источника возбуждения флуоресценции использовали YAG-Nd лазер LQ-129 (532 нм) (Солар ЛС). Для измерения энергетических параметров лазеров использовали измеритель мощности и энергии Fieldmaster GS (Coherent).

Голографические решетки с периодом 27 мкм на образцах МГ-биополимер записывались на длине волны 532 нм на установке, аналогичной описанной в работе [8].



1 — желатин; 2 — хитозан; 3 — смесь X/Ж,
 массовое отношение X/Ж в плёнке 0,1 скр в плёнках $0,8 \times 10^{-2}$ моль/л; $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм

Рис. 1. Спектры флуоресценции СРВ в биополимерных матрицах

Для исследования суперлюминесценции образцов использовалась схема с поперечной накачкой, подобная схеме из работы [9]. Пучок излучения импульсного лазера накачки фокусировался цилиндрической линзой на поверхности образца. Область возбуждения имела форму полоски шириной менее миллиметра. Флуоресценция снималась с торца пленки.

Результаты и обсуждение

Характерной особенностью эффективного люминофора анионного красителя сульфородамина В является его высокая способность к образованию ассоциатов в водных растворах. Это существенно снижает выход люминесценции красителя.

На рисунке 1 представлены спектры флуоресценции пленочных образцов СРВ-биополимер.

Из спектров на рисунке 1 видно, что в смешанной X/Ж матрице (кривая 3) интенсивность люминесценции СРВ увеличивается на 30 % по отношению к матрице желатина.

Рост интенсивности люминесценции красителя при добавлении хитозана к желатину можно объяснить следующим образом. Желатин имеет в своем составе как основные, так и кислотные ионогенные группы (аминокислотные остатки), может связывать активные центры с зарядом разного знака (в том числе молекулы органических красителей), и поэтому широко используется при создании оптоэлектронных материалов. Однако при комнатной температуре полипептидные цепи желатина в зольных растворах находятся в форме плотного клубка, лишь частично проницаемого для молекул растворителя [10]. По этой причине контакт молекул красителя с соответствующими сайтами внутри клубка затруднен и на его периферии образуются димеры Кр. Это является одной из причин эффекта концентрационного тушения флуоресценции при попытке получить эффективный люминофор на базе системы краситель-желатин за счет увеличения концентрации Кр.

Для обеспечения доступа молекул красителей к «внутренним зонам» желатиновых клубков нами предложено модифицировать структуру молекул желатина путем связывания с молекулами хитозана. Для этого мы использовали принцип самосборки по типу «молекулярного узнавания» [11]: образование (био)полимолекулярных комплексов между желатином и хитозаном за счет взаимодействия основных Glu и Asp аминокислотных остатков в желатине и кислотных аминогрупп в структуре хитозана («кооперативное полиэлектролитное взаимодействие»).

Макромолекулы хитозана в кислой среде (раствор уксусной кислоты, pH = 3,5) сильно вытянуты благодаря электростатическому отталкиванию положительно заряженных аминогрупп. Биополиэлектролитные комплексы формируются в результате электростатических взаимодействий между положительно заряженными аминогруппами хитозана и отрицательно заряженными аминокислотными остатками (глутаминовой Glu и аспарагиновой Asp кислот) желатина. Это проявляется как последовательное заполнение «матрицы» хитозана раскрытыми клубками желатина. Оптимальный диапазон концентраций полисахарида от 0,03 до 0,5 % [12].

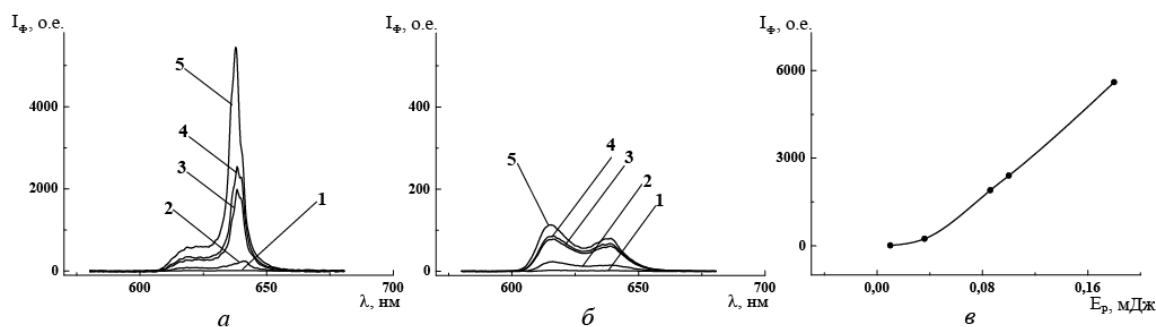
Использование желатин-хитозановой матрицы позволило существенно повысить выход люминесценции исследуемых красителей. Такой результат обусловлен, по нашему мнению, более эффективным заполнением молекулами красителей соответствующих сайтов связывания на желатине, уменьшением количества димеров и, как следствие, снижением концентрационного тушения флуоресценции.

Тиазиновые красители (метиленовый голубой, тионин и др.) отличаются специфическими фотохимическими свойствами [13] и используются в качестве генераторов синглетного кислорода, инициаторов фотополимеризации, светочувствительных компонентов в полимерных регистрирующих средах.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по голографической записи в биополимерных пленках Ж, Х и смеси желатина с хитозаном, содержащих краситель метиленовый голубой. Голографические решетки записывались излучением непрерывного (532 нм) лазера по схеме в попутных пучках (равной интенсивности) на пространственной частоте 360 см^{-1} . Измерялась интенсивность I пучка в первом порядке самодифракции, дифракционная эффективность (η) оценивалась как отношение I к интенсивности I_0 одного из записываемых пучков. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Тип записи — амплитудный вследствие фотохимического обесцвечивания красителя. Ранее нами был предложен механизм фотообесцвечивания тиазиновых красителей в твердой гидроксилсодержащей пленке [6], который заключается в образовании лейкоформы красителя через стадию образования протонированного семихинона.

Более высокая эффективность голограмм-решеток в пленке МГ-Х/Ж с массовым отношением Х/Ж равным 0,05 по сравнению с МГ-Ж достигнута, по нашему мнению, как и в случае с



(а) в желатин-хитозановой матрице, (б) в матрице желатина. Энергия импульса накачки: 1 — 0,01 мДж; 2 — 0,036 мДж; 3 — 0,086 мДж; 4 — 0,1 мДж; 5 — 0,18 мДж. $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм. (в) Зависимость интенсивности суперлюминесценции СРВ от энергии импульса накачки

Рис. 2. Спектры суперлюминесценции сульфородамина В

Таблица 1. Результаты экспериментов по голографической записи в биополимерных плёнках Ж, Х и смеси желатина с хитозаном, содержащих краситель метиленовый голубой

Образец	Концентрация	Оптическая плотность	I_0 , мВт	η , %
	красителя в сухой пленке, моль/литр	на длине волны записи, D_{532}		
МГ-Ж	$1,2 \times 10^{-2}$	0,45	6,5	$0,8 \times 10^{-5}$
МГ-Х/Ж	$1,2 \times 10^{-2}$	0,28	6,5	$0,9 \times 10^{-6}$
МГ-Х	$4,4 \times 10^{-2}$	0,5	6,5	—

флуоресценцией образцов СРВ-Х/Ж, также благодаря эффективному заполнению молекулами красителей соответствующих сайтов связывания на желатине и уменьшением количества димеров. Отметим, что в образце МГ-хитозан фотохимические голограммы не записывались.

На рисунке 2 представлены результаты измерения суперлюминесценции красителя СРВ в модифицированной желатин-хитозановой пленке.

Из рисунка 2 видно, что по мере увеличения энергии импульсов возбуждения (в районе 0,04 мДж), рост интенсивности свечения становится нелинейным (рисунок 2в). При этом в эксперименте наблюдается сужение спектра люминесценции и ее индикатрисы. Интенсивность суперлюминесценции сульфородамина В в желатин-хитозановой матрице (рисунок 2а) значительно (в 50 раз) превышает интенсивность суперлюминесценции красителя в матрице желатина (рисунок 2б). Помимо этого, видно, что суперлюминесценция СРВ осуществляется на двух конкурирующих модах (616 нм и 638 нм), смещенных в длинноволновую область относительно максимума спектра обычной флуоресценции. Это объясняется параметрами пленки-волновода, схемой возбуждения суперлюминесценции и является типичным для подобных экспериментов [3, 14, 15]. Задача детального исследования особенностей суперлюминесценции в данной системе нами не ставилась.

Следует также отметить, что модифицированные по предложенной методике пленки желатина испытывают существенно меньшую (до 80 %) усадку после обработки в водных растворах.

Благодарность

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 3.6358.2017/БЧ.

Список источников

- [1] **Calixto, S.** Gelatin as a Photosensitive Material / S. Calixto, N. Ganzherli, S. Gulyaev // *Molecules*. — 2018. — Vol. 23. — № 8. — P. 1–22.
- [2] **Hansch, T.** Laser action of dyes in gelatin / T. Hansch, M. Pernier, A. Schawlow // *Journal of Quantum Electronics*. — 1971. — Vol. 7. — № 1. — P. 45–46.
- [3] **Дерюгин, Л. Н.** Тонкопленочный лазер на родамине 6Ж на волноводе с гофрированной подложкой / Л. Н. Дерюгин, О. И. Овчаренко, В. Е. Сотин // *Квантовая электроника*. — 1975. — Том 2. — № 9. — С. 2073–2075.
- [4] **Южаков, В. И.** Ассоциация и ее влияние на генерацию смешанных растворов родамина 6Ж и оксазина 17 / В. И. Южаков, А. М. Салецкий, Б. М. Ужинов // *Журн. физ. химии*. — 1985. — Том 59. — № 7. — С. 1664–1667.
- [5] **Южаков, В. И.** Ассоциация молекул красителей и её спектроскопическое проявление / В. И. Южаков // *Успехи химии*. — 1979. — Том 48. — № 11. — С. 2007–2033.
- [6] **Лантух, Ю. Д.** Использование среды тиазиновой краситель-поливиниловый спирт для записи голограмм / Ю. Д. Лантух, Г. А. Кецле, С. Н. Пашкевич // *Оптический Журнал*. — 2006. — Том 73. — № 7. — С. 70–74.
- [7] **Лантух, Ю. Д.** Спектроскопические свойства биополимерных пленок ДНК — акридиновый оранжевый / Ю. Д. Лантух, С. Н. Пашкевич, С. Н. Летута // *Оптика и спектроскопия*. — 2011. — Том 110. — № 6. — С. 932–937.
- [8] **Лантух, Ю. Д.** Голографическая запись в среде ДНК — органический краситель / Ю. Д. Лантух, С. Н. Пашкевич, С. Н. Летута, Э. К. Алиджанов // *Труды 7-й Международной конференции ГОЛОЭКСПО-2010*. — 2010. — С. 122–127.
- [9] **Kawabe, Y.** Thin-film lasers based on dye-deoxyribonucleic acid-lipid complexes / Y. Kawabe // *Appl. Phys. Lett.* — 2002. — Vol. 81. — P. 1372–1374.
- [10] **Измайлова, В. Н.** Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе / В. Н. Измайлова, С. Р. Деркач, М. А. Сакварелидзе // *Высокомолекулярные соединения*. — 2004. — Том 46. — № 12. — С. 2216–2240.
- [11] **Изумрудов, В. А.** Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов / В. А. Изумрудов // *Успехи химии*. — 2008. — Том 74. — № 4. — С. 401–415.
- [12] **Воронько, Н. Г.** Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида / Н. Г. Воронько, С. Р. Деркач, Н. И. Соколан // *Вестник МГТУ*. — 2015. — Том 18. — № 1. — С. 80–89.
- [13] **Кричевский, Г. Е.** Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов / Г. Е. Кричевский—М.: Химия, 1986. — 248 с.
- [14] **Yu, Z.** Photoluminescence and lasing from deoxyribonucleic acid thin films doped with sulforhodamine / Z. Yu, W. Li, J. Hagen // *Applied Optics*. — 2007. — Vol. 46. — № 9. — P. 1507–1513.
- [15] **Лантух, Ю. Д.** Суперлюминесценция в пленочных системах ДНК-краситель / Ю. Д. Лантух, С. Н. Пашкевич // *Вестник ОГУ*. — 2012. — № 12. — С. 113–116.