

УДК 535.37

Высокоэффективный излучатель на основе пленок желатина с модифицированной структурой

© 2019 г. Ю. Д. ЛАНТУХ, канд. физ.-мат. наук; С. Н. ЛЕТУТА, доктор физ.-мат. наук;
С. Н. ПАШКЕВИЧ, канд. физ.-мат. наук; Э. К. АЛИДЖАНОВ, канд. физ.-мат. наук;
Г. А. ТИХОНОВ, аспирант

Оренбургский государственный университет, Оренбург

E-mail: lantukh@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.02.2019

DOI:10.17586/1023-5086-2019-86-09-63-67

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 («кооперативное полиэлектролитное взаимодействие»). Использование желатин-хитозановой матрицы позволило существенно повысить выход люминесценции красителей, введенных в биополимер, что обусловлено более эффективным заполнением молекулами красителей соответствующих сайтов связывания на желатине и, как следствие, минимизацией концентрационного тушения флуоресценции. В пленочных образцах «желатин-хитозановая матрица – краситель» получена эффективная суперлюминесценция сульфородамина В.

Ключевые слова: желатин, хитозан, биополимерные пленки, полиэлектролитное взаимодействие, комплексы краситель-полимер, акридиновый оранжевый, сульфородамин В, флуоресценция, суперлюминесценция.

Коды OCIS: 300.6290, 250.2080

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что полимерные активные среды (АС) лазеров на красителях имеют определенные преимущества по сравнению с жидкостными. Это меньшие термооптические искажения, удобство в работе (возможность легкой замены активного элемента, эксплуатационная безопасность и др.) [1]. К числу основных проблем при работе с лазерами на красителях следует отнести недостаточную лучевую стойкость АС, причинами которой являются фотохимическое разложение молекул красителей и разрушение матрицы в результате пиролиза из-за тепловыделения на поглощающих излучение накачки микровключениях. Для оценки последнего обстоятельства было предложено ввести условный коэффициент (θ), учитывающий потенциальную возможность избыточного тепловыделения в среде на углеродсодержащих молекулах матрицы [1]. В этой же работе показано, что использование полимеров с меньшим модулем упругости или пла-

стифицированных полимеров в качестве матриц АС ведет к увеличению их лучевой стойкости.

Лазеры с АС в виде тонких активированных пленок с распределенной обратной связью [2] являются важным элементом в интегральной оптике. Применение тонких пленок позволяет существенно расширить круг полимеров, использование которых перспективно в лазерах на красителях, поскольку в этом случае отпадает необходимость получения блочного образца. В качестве матрицы могут быть использованы прозрачные полимерные пленки, среди которых есть материалы с отрицательным коэффициентом θ , например хитозан¹.

Желатин в виде геля [3] или пленки [2] использовался в качестве матрицы АС еще в первые десятилетия развития лазерной техники. Этому способствовали важные свойства желатина: нетоксичность,

¹ Хитозан — катионный полисахарид основного характера.

растворимость в воде, высокая гелеобразующая способность, способность к пленкообразованию, биосовместимость. Эти качества обуславливают и основные сферы технологических применений желатина: фотография и голография, медицина и косметология, биотехнологии, пищевая индустрия [4].

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 обеспечения постоянства и воспроизводимости свойств таких систем. Например, в работе [5] сообщается о создании компактного лазера со стационарной распределенной обратной связью и повышенной температурной стабильностью длины волны генерации на основе среды — желатиновый гель, допированный красителем и наночастицами SiO_2 .

Фактором, снижающим генерационные характеристики лазера на красителях, является образование ассоциатов (чаще всего димеров) молекул используемых люминофоров при увеличении концентрации последних в АС [6]. Объединение молекул красителей в ассоциаты, как правило, приводит к потере ими люминесцентной способности [7].

Ранее нами в работах [8, 9] были предприняты попытки управления свойствами полимерных функциональных материалов посредством введения в их структуру пластификатора (глицерина). Так, в работе [8], 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 системы, а также приводит к полному разрушению голограмм-решеток после окончания записи. В работе [9] предложен способ управления мономер-димерным равновесием в биополимерных пленках дезоксирибонуклеиновой кислота — 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 и использование таких систем в качестве матрицы для АС лазеров на красителях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались биополимеры — фотографический желатин марки А, хитозан из панцирей креветок со степенью деацетилирования не ме-

нее 75% (MP Biomedicals). Дополнительная очистка красителей акридиновый оранжевый (АО) и сульфородамин В (СПВ) (*Sigma-Aldrich*), также использованных в эксперименте, не проводилась.

Желатин заливался дистиллированной водой (10% по массе), после его набухания и нагревания (60 °C) получался однородный золь. Хитозан растворялся в слабой уксусной кислоте. Для приготовления растворов желатина с хитозаном соответствующие растворы смешивались в нужной пропорции. Затем в эти растворы вводились водные растворы красителей. Для изготовления пленок раствор полимеров поливался на стеклянные пластинки. Толщина пленок определялась исходя из объема раствора и площади пластинки (а также измерялась микрометрическим индикатором). В экспериментах с красителями в желатиновой, хитозановой и хитозан-желатиновой матрицах толщина пленок поддерживалась одинаковой. Содержание красителей в сухой пленке оценивалось расчетным методом.

Спектры поглощения и флуоресценции пленок регистрировались на оптоволоконном спектрометре *AvaSpec 2048 (Avantes)*, работающем в режиме полихроматора. Возбуждение флуоресценции проводилось излучениями DPSS cw лазеров KLM-532/SLN (532 нм) и KLM-473 (473 нм) (ФТИ-Оптроник), в качестве импульсного источника использовался YAG:Nd-лазер LQ-129 (532 нм) (Солар ЛС). Схема возбуждения флуоресценции образца — фронтальная.

Для исследования суперлюминесценции образцов использовалась схема с поперечной накачкой, подобная схеме из работы [10]. Пучок излучения импульсного лазера накачки фокусировался цилиндрической линзой на поверхности образца. Область возбуждения имела форму полоски шириной менее миллиметра. Флуоресценция регистрировалась с торца пленки (рис. 1).

Все измерения проводились при комнатной температуре (20 °C).

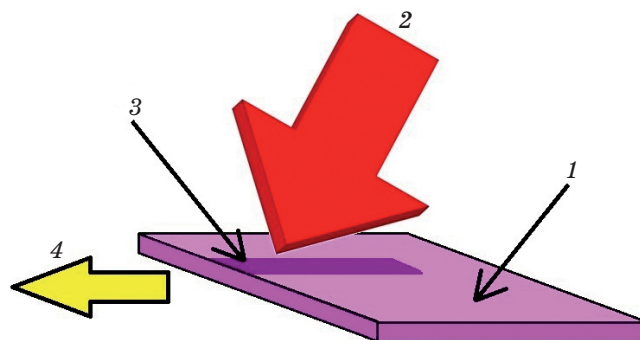


Рис. 1. Схема эксперимента по возбуждению суперлюминесценции красителя. 1 — пленка полимер-краситель, 2 — излучение накачки, 3 — область возбуждения, 4 — флуоресценция.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры поглощения и флуоресценции пленочных образцов АО-биополимер представлены на рис. 2.

Из рис. 2а видно, что в пленке при добавлении хитозана к желатину значение плотности коротковолнового максимума на длине волны 476 нм падает, что свидетельствует об уменьшении количества димеров красителя в системе. Интенсивность (I) флуоресценции (рис. 2б) АО в хитозан-желатиновой матрице (кривая 3) почти в 2 раза выше, чем в желатиновой матрице. Низкая эффективность флуоресценции катионного АО в пленке хитозана («кислотный» полимер) объясняется локализацией АО в зонах «свободного» объема полимера с преобладанием димерной формы красителя (рис. 2а, кривая 2).

Характерной особенностью эффективного люминофора — анионного красителя СРВ является

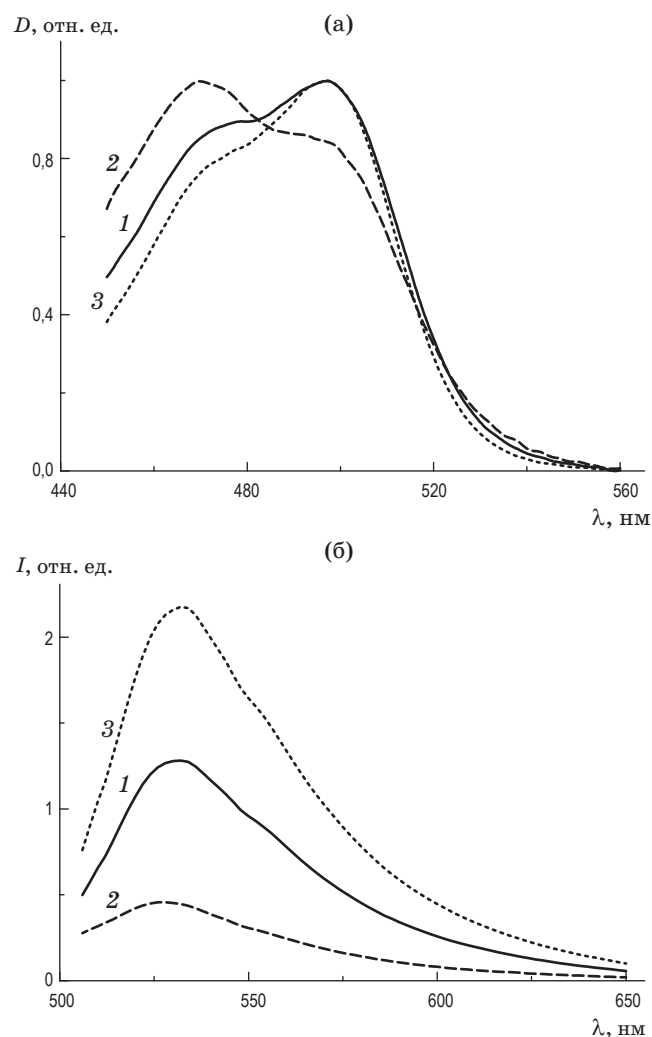


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения (оптическая плотность) АО (а) и спектры флуоресценции АО (б); возбуждение излучением длиной волны 473 нм, концентрация АО в пленках $1,5 \times 10^{-2}$ моль/л, массовое отношение хитозан/желатин в пленке 0,2. 1 — желатин, 2 — хитозан, 3 — смесь хитозан + желатин.

его высокая способность к образованию ассоциатов в водных растворах. Это существенно снижает интенсивность люминесценции красителя.

На рис. 3 представлены спектры флуоресценции пленочных образцов СРВ-биополимер.

Из спектров на рис. 3 видно, что в смешанной хитозан-желатиновой матрице (кривая 3) интенсивность люминесценции СРВ увеличивается на 30% по сравнению с люминесценцией этого красителя в желатиновой матрице.

Рост интенсивности люминесценции СРВ при добавлении хитозана в желатиновую матрицу можно объяснить следующим образом. Желатин имеет в своем составе как основные, так и кислотные ионогенные группы (аминокислотные остатки), он может связывать активные центры с зарядами разного знака (в том числе молекулы органических красителей). Поэтому желатин 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 [11]. По этой причине контакт молекул красителя с соответствующими сайтами внутри клубка затруднен и на его периферии образуются димеры красителя. Это является одной из причин эффекта концентрационного тушения флуоресценции при попытке получить эффективный люминофор на базе системы краситель-желатин за счет увеличения концентрации красителя.

Для обеспечения доступа молекул красителей к «внутренним зонам» желатиновых клубков нами предложено модифицировать структуру молекул желатина путем их связывания с молекулами хитозана. Для этого был использован принцип самосборки по типу «молекулярного узнавания» [12]:

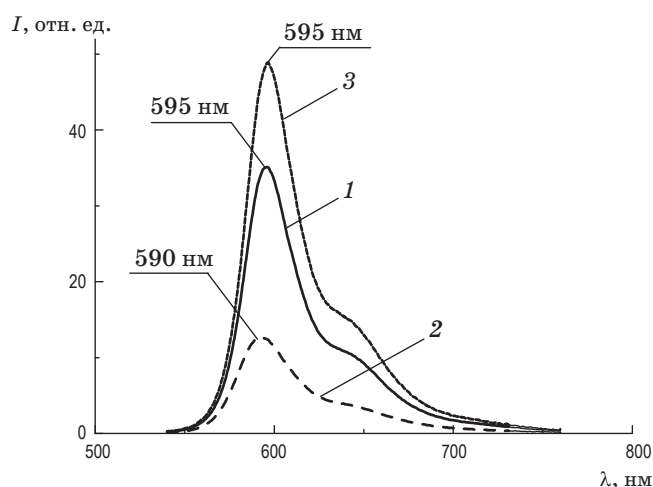


Рис. 3. Спектры флуоресценции СРВ в биополимерных матрицах. Массовое отношение хитозан/желатин в пленке 0,1, концентрация СРВ $0,8 \times 10^{-2}$ моль/л; возбуждение излучением длиной волны 532 нм. 1 — желатин, 2 — хитозан, 3 — смесь хитозан + желатин.

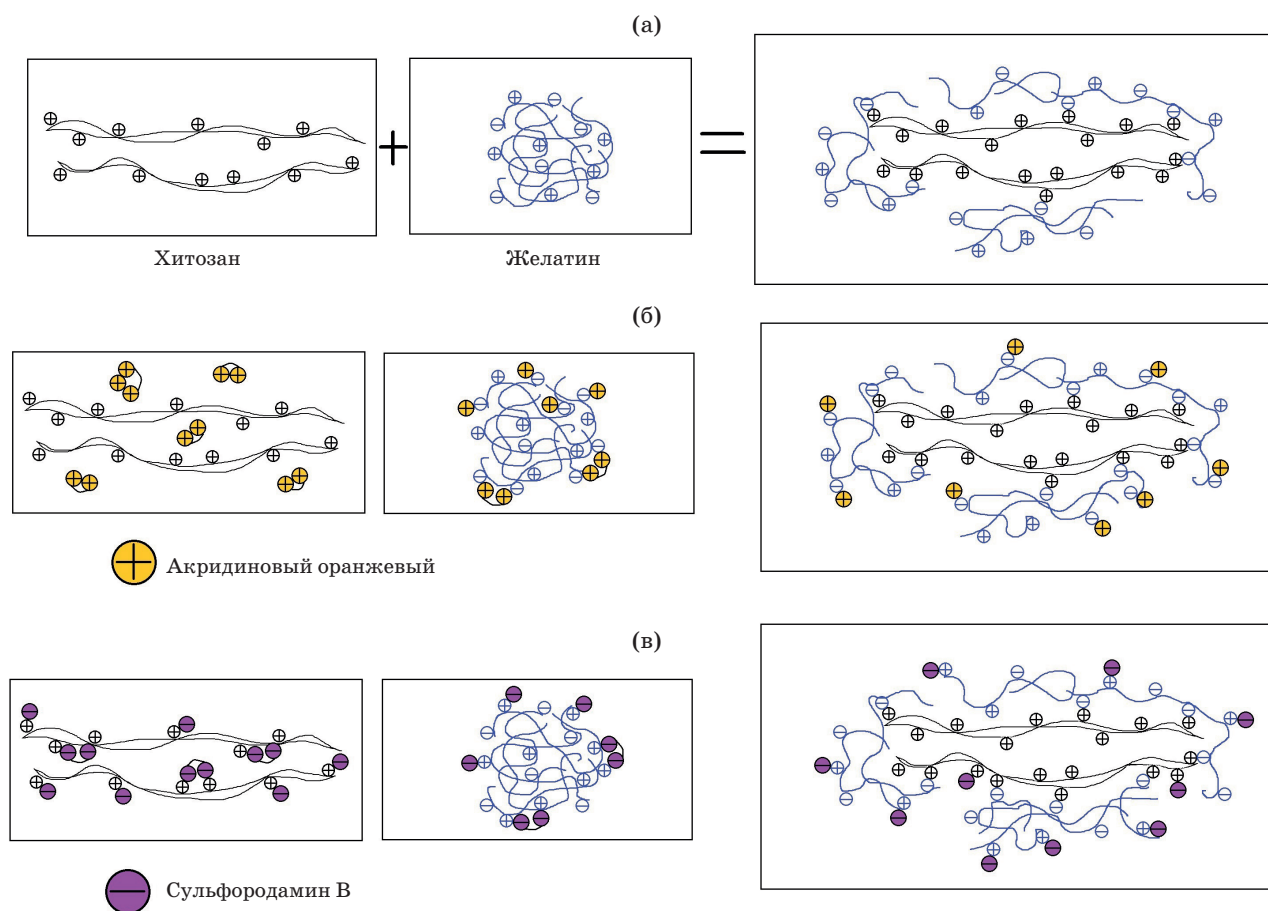


Рис. 4. Схемы молекул хитозана, желатина и полимолекулярного комплекса хитозан-желатин (а) и связывания молекул красителей АО (б) и СРВ (в) с биополимерами в таком комплексе.

образование (био)полимолекулярных комплексов между желатином и хитозаном за счет взаимодействия основных глутаминовых (Glu) и аспарагиновых (Asp) аминокислотных остатков в желатине и кислотных аминогрупп в структуре хитозана («кооперативное полиэлектролитное взаимодействие»). Предлагаемый способ модификации структуры желатиновых молекул иллюстрирует рис. 4.

Макромолекулы хитозана в кислой среде (раствор уксусной кислоты, $\text{pH} = 3,5$) 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 (Glu и Asp кислот) желатина. Это проявляется как последовательное заполнение «матрицы» хитозана раскрытыми клубками желатина. Оптимальный диапазон концентраций полисахарида от 0,03 до 0,5 % [13].

Использование желатин-хитозановой матрицы позволило существенно повысить выход люминесценции исследуемых красителей. Такой результат

обусловлен, по мнению авторов настоящей статьи, более эффективным заполнением молекулами красителей соответствующих сайтов связывания на желатине, уменьшением количества димеров и, как следствие, снижением концентрационного тушения флуоресценции.

Сульфородамин В в смешанной желатин-хитозановой пленке может взаимодействовать как с хитозаном, так и с желатином. Однако положение максимумов флуоресценции СРВ в спектрах на рис. 3 показывает, что СРВ связан в основном с положительными аминокислотными остатками желатина. Объяснение этого факта требует дополнительных исследований.

На рис. 5 представлены результаты измерения суперлюминесценции красителя СРВ в модифицированной желатин-хитозановой пленке. Из рисунка видно, что по мере увеличения энергии импульсов возбуждения (около 0,04 мДж) рост интенсивности свечения становится нелинейным (рис. 5в). При этом в эксперименте наблюдается сужение спектра люминесценции и ее индикатрисы. Интенсивность суперлюминесценции СРВ в желатин-хитозановой матрице (рис. 5а) значительно

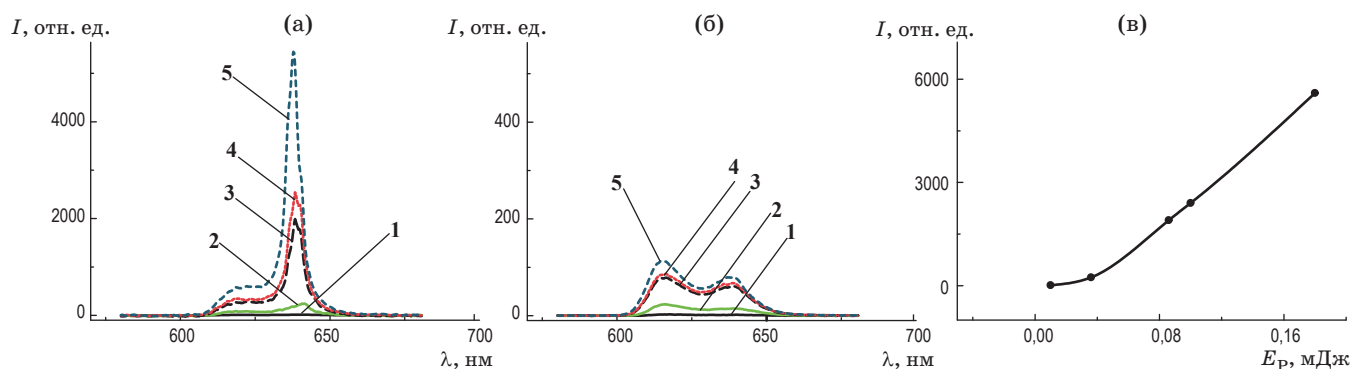


Рис. 5. Спектры суперлюминесценции СРВ в желатин-хитозановой матрице (а) и в матрице желатина (б). Зависимости интенсивности суперлюминесценции СРВ от энергии импульса накачки 0,01 (1), 0,036 (2), 0,086 (3), 0,1 (4), 0,18 (5) мДж; возбуждение излучением длиной волны 532 нм (в).

(в 50 раз) превышает интенсивность суперлюминесценции красителя в матрице желатина (рис. 5б). Помимо этого видно, что суперлюминесценция СРВ осуществляется на двух конкурирующих модах (616 и 638 нм), смещенных в длинноволновую область относительно максимума спектра обычной флуоресценции красителя. Это объясняется параметрами пленки-волновода, схе-

мой возбуждения суперлюминесценции и типично для подобных экспериментов [2, 14, 15]. Задача детального исследования особенностей суперлюминесценции в данной системе в работе не ставилась.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Земский В.И., Колесников Ю.Л., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005. 176 с.
2. Дерюгин Л.Н., Овчаренко О.И., Сотин В. Е. и др. Тонкопленочный лазер на родамине 6Ж на волноводе с гофрированной подложкой // Квант. электрон. 1975. Т. 2. № 9. С. 2073–2075.
3. Hansch T., Pernier M., Schawlow A. Laser action of dyes in gelatin // J. Quantum Electron. 1971. V. 7. № 1. P. 45–46.
4. Calixto S., Ganzherli N., Gulyaev S., et al. Gelatin as a photosensitive material // Molecules. 2018. V. 23. № 8. P. 1–22.
5. Эфендиев Т.Ш., Катаркевич В.М., Рубинов А.Н. и др. Компактный лазер на красителях со стационарной распределенной обратной связью на основе нанокомпозитной среды // VIII Междунар. научн. конф. «Лазерная физика и оптические технологии» / под ред. Орловича В.А. Минск, 2010. Т. 1. С. 21–24.
6. Южаков В.И., Салецкий А.М., Ужинов Б.М. и др. Ассоциация и ее влияние на генерацию смешанных растворов родамина 6Ж и оксазина 17 // Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1664–1667.
7. Южаков В.И. Ассоциация молекул красителей и ее спектроскопическое проявление // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 11. С. 2007–2033.
8. Лантух Ю.Д., Кеце Г.А., Пашкевич С.Н. и др. Использование среды тиазинный краситель – поливиниловый спирт для записи голограмм // Оптический журнал. 2006. Т. 73. № 7. С. 70–74.
9. Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н., Летута С.Н. и др. Спектроскопические свойства биополимерных пленок ДНК – акридиновый оранжевый // Опт. спектр. 2011. Т. 110. № 6. С. 932–937.
10. Kawabe Y. Thin-film lasers based on dye-deoxyribonucleic acid-lipid complexes // Appl. Phys. Lett. 2002. V. 81. P. 1372–1374.
11. Измайлова В.Н., Деркач С.Р., Сакварелидзе М.А. и др. Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46. № 12. С. 2216–2240.
12. Изумрудов В.А. Явления самосборки и молекулярного «узнавания» в растворах (био)полиэлектролитных комплексов // Успехи химии. 2008. Т. 74. № 4. С. 401–415.
13. Воронько Н.Г., Деркач С.Р., Соколан Н.И. Взаимодействие желатины с хитозаном: влияние концентрации полисахарида // Вестник МГТУ. 2015. Т. 18. № 1. С. 80–89.
14. Yu Z., Li W., Hagen J.A., et al. Photoluminescence and lasing from deoxyribonucleic acid thin films doped with sulforhodamine // Appl. Opt. 2007. V. 46. № 9. P. 1507–1513.
15. Лантух Ю.Д., Пашкевич С.Н. Суперлюминесценция в пленочных системах ДНК-краситель // Вестник ОГУ. 2012. № 12. С. 113–116.