

УДК 535.373.2

ФОТОХРОМНЫЕ ЛБ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАРБОЦИАНИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Г. В. Попова¹, Халид Махер¹, С. Л. Палто², С. Г. Юдин²,
А. С. Аверюшкин, А. Г. Витухновский

Оптическими методами исследованы полученные по ленгмюровской технологии перспективные полимерные пленки полиглутаминовой кислоты, содержащие карбоцианиновые красители. С помощью спектрально-флуоресцентного анализа сделан вывод о наличии у трех полимерных звеньев одной молекулы красителя. Интенсивное УФ облучение приводит к деструкции агрегатов в образце и, как результат, наблюдается мономерная люминесценция.

Интерес к фотохромным органическим соединениям в последние годы резко возрос. Синтезируются органические вещества для применения в разных областях молекулярной электроники, где есть реальные перспективы создания принципиально новых устройств для ввода/вывода и обработки оптических сигналов, а также создания элементов памяти [1]. Сочетание технологии Ленгмюра – Блуджетт (ЛБ) для получения упорядоченных монослоев органических молекул с целенаправленным синтезом фотохромных полимеров на базе полиглутаминовой кислоты дает возможность получить новые материалы с интересными оптическими свойствами.

Выбор полиглутаминовой кислоты (ПГК) обусловлен в первую очередь ее строением, во многом моделирующим реальные биологические системы [2]. Как правило, эти

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва.

²Институт кристаллографии РАН, Москва.

системы способны существенно изменять свои свойства под действием света, температуры, давления, электрических и магнитных полей. Способность образовывать на поверхности раздела фаз устойчивые монослои позволяет переносить эти полимерные монослои на различные подложки, что крайне важно для практического использования, в частности, в качестве эффективного фоторезиста. В данной работе проведено исследование оптических свойств полимерных пленок с красителями, полученных по ленгмюровской технологии.

Полиглутаминовая кислота была получена согласно методике [3]. Синтез ПГК осуществлялся в условиях, определенных ранее для получения полиаминокислоты с молекулярной массой 5200 и степенью полимеризации $n = 40$. В дальнейшем осуществлялась конденсация ПГК с красителями оксикарбоцианином и аминокарбоцианином (соответственно KP_1 и KP_2). Структурные формулы ПГК с красителями представлены на рис. 1.

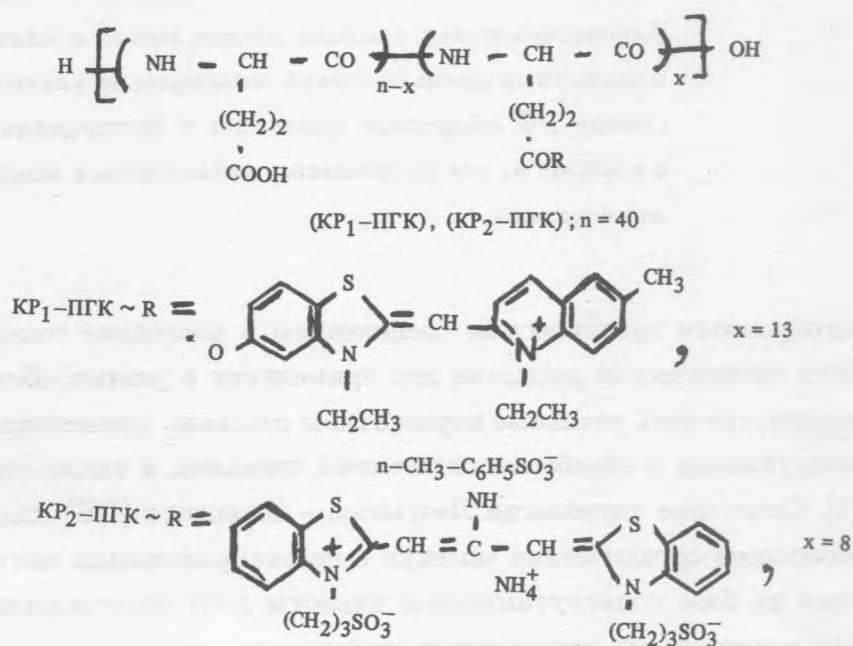


Рис. 1. Структурные формулы сополимеров полиглутаминовой кислоты с окси- (KP_1 -ПГК) и аминокарбоцианином (KP_2 -ПГК).

ЛБ пленки получены на автоматизированной двухванновой установке УНМ-7 [4],

позволяющей измерять поверхностное натяжение с точностью до $0,1 \text{ дин/см}$. Измерения спектров поглощения проводились на компьютеризированной установке на базе монохроматора МДР-23. Люминесцентные измерения были проведены на автоматизированной спектрально-кинетической установке ТАИР-1 [5]. В качестве источника возбуждения использовалась ртутная лампа высокого давления ДРШ-500. Для возбуждения использовалась линия 436 нм , выделяемая монохроматором. Контроль и сбор данных с ФЭУ, работающего в режиме счета фотонов, осуществлялся с помощью системы КА-МАК и компьютера.

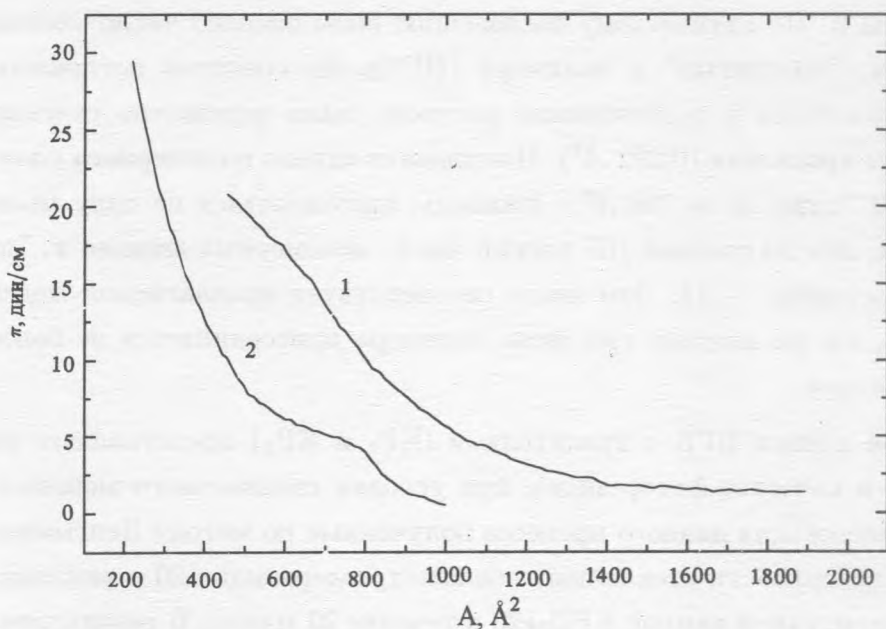


Рис. 2. Зависимость поверхностного давления π от площади A , приходящейся на молекулу, для систем КР₁-ПГК (1) и КР₂-ПГК (2).

Зависимости поверхностного давления монослоя на поверхности воды π от площади A , приходящейся на молекулу, представлены на рис. 2 для двух соединений КР₁-ПГК и КР₂-ПГК (соответственно кривые 1 и 2). Эти изотермы показывают согласующиеся с молекулярной моделью значения площадей, приходящихся на одну молекулу. Так, например, у молекул КР₁-ПГК максимальная площадь, определенная по модели Стюарта – Бриглеба [6], дает величину 2600 Å^2 , а минимальная площадь – 750 Å^2 может быть получена, исходя из изотермы при наклонном положении молекул на поверхности воды. Фазовые переходы, наблюдались при давлениях 13 и 4 дин/см . Их можно, по-

видимому, отнести к различным конформационным состояниям полимерных соединений в монослое на поверхности воды. Одно из возможных объяснений состоит в том, что при малых давлениях – ниже давлений перехода, как полимерная цепь, так и молекулы красителя лежат в плоскости воды. По мере сжатия, при достижении упаковки, молекулярные фрагменты красителя начинают вытесняться из плоскости поверхности воды. В рамках такой модели различные значения давлений отмеченных переходов могут отражать разную степень взаимодействия фрагментов красителя с молекулами воды.

Мультимолекулярные пленки для двух типов красителей были получены толщиной в несколько десятков слоев. Основные оптические измерения проводились для системы КР₁-ПГК. По оптическому поглощению было оценено число мономерных звеньев красителя, "пришитых" к полимеру (ПГК). Из спектров поглощения чистого цианинового красителя в разбавленном растворе было определено сечение поглощения σ молекулы красителя ($0,292 \text{ \AA}^2$). Поглощение одного полимерного слоя составило $\sigma/A_1 = 3,9 \cdot 10^{-4}$, где $A_1 = 750 \text{ \AA}^2$ – площадь, приходящаяся на одну молекулу КР₁. Таким образом, для 20-слойной ЛБ пленки число мономерных звеньев x , "пришитых" к полимеру, составило ~ 13 . Это число соответствует предлагаемой модели Стюарта – Бриглеба, т.е. на каждые три звена полимера присоединяется не более чем одна молекула красителя.

Полимерные пленки ПГК с красителями (КР₁ и КР₂) представляют интерес для использования в качестве фоторезиста, при условии специального мощного УФ облучения. Для исследования данного процесса полученные по методу Ленгмюра – Шефера структуры на поверхности стеклянных подложек, содержащих 20 монослоев, подвергались облучению ртутной лампой КРД-120 в течение 20 минут. В результате облучения происходило изменение цвета образцов. Результаты исследования спектров поглощения и люминесценции необлученных и облученных образцов системы КР₁-ПГК представлены на рис. 3. Дополнительно были исследованы спектры люминесценции красителя в растворе с низкой концентрацией. При этих условиях возможна тривиальная молекулярная люминесценция красителя, что и нашло отражение в спектре, представленном на рис. 3б (спектр 3). Максимум спектра люминесценции красителя КР₁ имеет длину волны $\lambda = 638 \text{ нм}$.

При рассмотрении спектров, представленных на рис. 3, выделяется существенный стоксов сдвиг спектра люминесценции красителя для необлученного образца (максимум на $\lambda = 668 \text{ нм}$). Максимум спектра люминесценции облученного образца расположен в коротковолновой области ($\lambda = 639 \text{ нм}$) и практически совпадает со спектром моно-

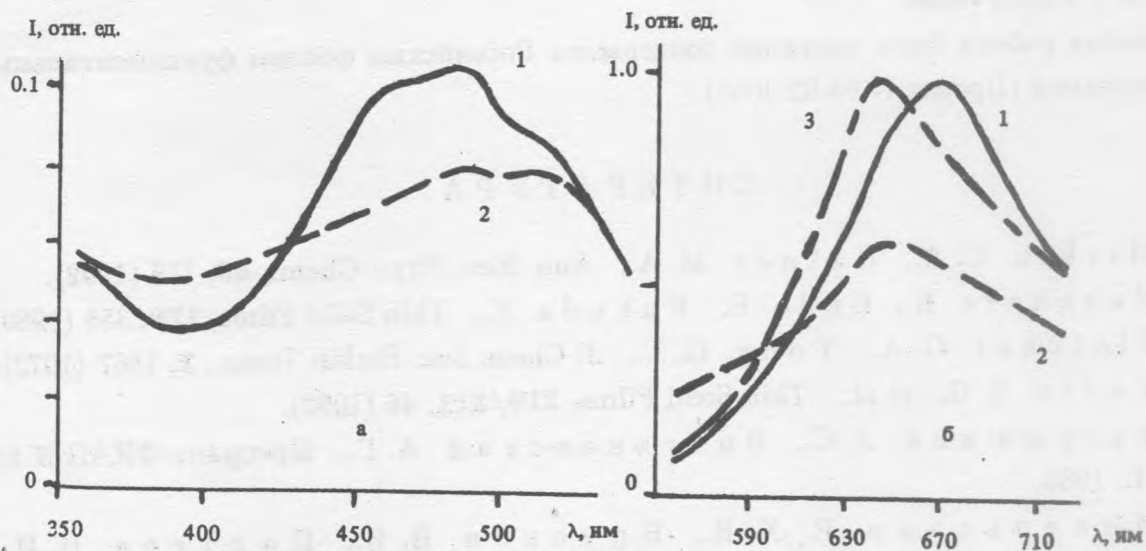


Рис. 3. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) необлученных (1) и облученных УФ (2) образцов KP_1 -ПГК и спектр люминесценции красителя KP_1 (3).

мерной люминесценции. Спектр поглощения облученного образца сдвигается в длинноволновую область. Интенсивность люминесценции облученного образца уменьшилась. Аналогичный результат получен для системы KP_2 -ПГК: максимум спектра люминесценции облученного образца сдвинут в коротковолновую область. Можно предположить, что в результате УФ облучения происходит деструкция агрегатов (в первую очередь, димеров), влияющих на спектр люминесценции необлученных образцов. В нашем предположении форма спектров поглощения и люминесценции полимерных пленок с красителями обусловлена наличием мономеров красителя и также их агрегатов – димеров, тримеров и т. п.

Таким образом, продемонстрирована возможность получения надежных многослойных (до 60 слоев) структур по ленгмюровской технологии на основе ПГК с карбоцианиновыми красителями. Проведенные исследования спектров поглощения полимерных пленок и растворов позволили сделать выводы о структуре ПГК с красителями: на три полимерных звена ПГК приходится одна молекула карбоцианинового красителя. Сопоставление спектров поглощения и люминесценции облученных УФ и необлученных

пленок позволило сделать вывод о сложном характере люминесценции необлученных систем, который меняется на мономерный в результате деструкции агрегатов под действием УФ излучения.

Данная работа была частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Проект N 93-02-3656).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Mirkin C. A., Ratner M. A., Ann. Rev. Phys. Chem., **43**, 719 (1992).
- [2] Nakahara H., Endo E., Fukuda K., Thin Solid Films, **178**, 355 (1989).
- [3] Fletcher G. A., Yong G. T., J. Chem. Soc. Perkin Trans., **1**, 1867 (1972).
- [4] Yudin S. G. et al., Thin Solid Films, **210/211**, 46 (1992).
- [5] Аверюшкин А. С., Витухновский А. Г., Препринт ФИАН N 61, М., 1985.
- [6] Микельсаар Р.-Х. Н., Брусков В. И., Полтеев В. И., Информационный материал, Пушкино-1985, ИЦБИ АН СССР, с. 40.

Поступила в редакцию 28 декабря 1993 г.