

05;11
©1994

ФОРМИРОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНО-УПОРЯДОЧЕННЫХ МОНО- И МУЛЬТИСЛОЕВ ОГРАНИЧЕННО РАСТВОРИМЫХ АНАЛОГОВ ФОСФОЛИПИДОВ МЕТОДОМ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ

*А.Н. Дунаев, П.П. Карагеоргиев,
В.В. Карагеоргиева, В.В. Лучинин, Ю.М. Таиров*

Синтетические аналоги природных фосфолипидов представляют интерес как для биофизики (при моделировании мембранных процессов), так и для молекулярной электроники — эти материалы, в силу своей высокой сенсорности, способны обнаруживать сверхмалые концентрации различных веществ в газовой и жидкой фазах. Значительному повышению сенсорности способствует амфифильный характер молекул большинства фосфолипидов, позволяющих формировать на их основе пленки Ленгмюра–Блоджетт (ПЛБ) — практически двумерные кристаллы, для которых отношение активной адсорбционной поверхности к объему увеличивается во много раз.

К сожалению, как правило, необходимым условием для технологии Ленгмюра–Блоджетт (ЛБ), помимо амфифильности вещества, является его низкая растворимость в субфазе (воде). Обычно значение этого параметра находится в пределах $10^{-7} - 10^{-10} M$.

Целью работы являлось получение методом ЛБ высокоупорядоченных структур — молекулярных сверхрешеток на основе нового класса ограниченно-растворимых аналогов природных фосфолипидов. В качестве исходного материала был использован гексадецилфосфатидилхолин (ГФХ) $C_{16}H_{33}-HPO_4-C_2H_4-N(CH_3)_3$.

Известное значение критической концентрации мицеллообразования ГФХ ($C_{ккм} = 5.9 \cdot 10^{-6}$) предполагает невозможность получения мультислоев ЛБ чистого ГФХ, так как при каждом последующем погружении в субфазу подложки с ранее нанесенным слоем этот будет растворяться. Эта проблема была разрешена при одновременном обеспечении следующих условий: стабилизации монослоев ГФХ на поверхности субфазы, увеличении их адгезии к подложке и уменьшении вероятности повторного растворения.

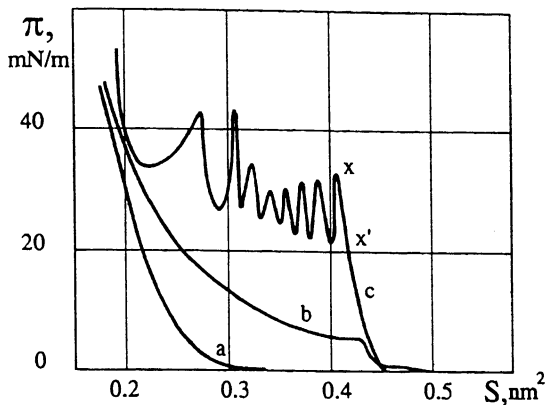


Рис. 1. Изотермы сжатия *a*, *b*, *c* пленок ЛБ стеарата свинца при увеличении концентрации ионов Pb^{2+} в субфазе от *a* к *c* соответственно.

Первоначально технологию обрабатывали, используя в качестве исходного материала стеариновую кислоту (StH) при добавлении в субфазу солей разновалентных металлов. Цель экспериментов с StH заключалась в минимизации количества дефектов сверхрешетки ПЛБ путем оптимизации параметров процесса нанесения монослоев. Это предполагает, с одной стороны, устранение обычных факторов возмущений — механических и температурных колебаний, с другой — работу с твердофазными монослоями при максимальном сжатии, приводящем к увеличению плотности упаковки.

Ионы металлов позволяют: а) стабилизировать слои как на поверхности субфазы, так и на твердых подложках; б) увеличить контрастность дифракционных картин малоуглового рентгеноструктурного анализа и электронографии. Стабилизация слоев ЛБ осуществляется за счет уменьшения степени свободы молекул, связанных ионом металла, и последующего изменения механических свойств системы. Увеличение контрастности дифракционных картин происходит при присоединении к головкам амфифильных молекул ионов металлов, имеющих значительно большую электронную плотность по сравнению с остальной, относительно однородной, частью молекул.

Эксперименты проводились на лабораторной ванне Ленгмюра (размеры $10 \times 50 \times 2$ см, объем 2.2 л) с подвижным барьером и гидравлическим механизмом перемещения образца (скорость движения образца 1 мм/мин). Поверхностное натяжение регистрировалось при помощи весов Вильгельми с точностью 0.1 мН/м. В качестве субфазы использовалась деионизованная вода ($\rho \approx 18$ МОм).

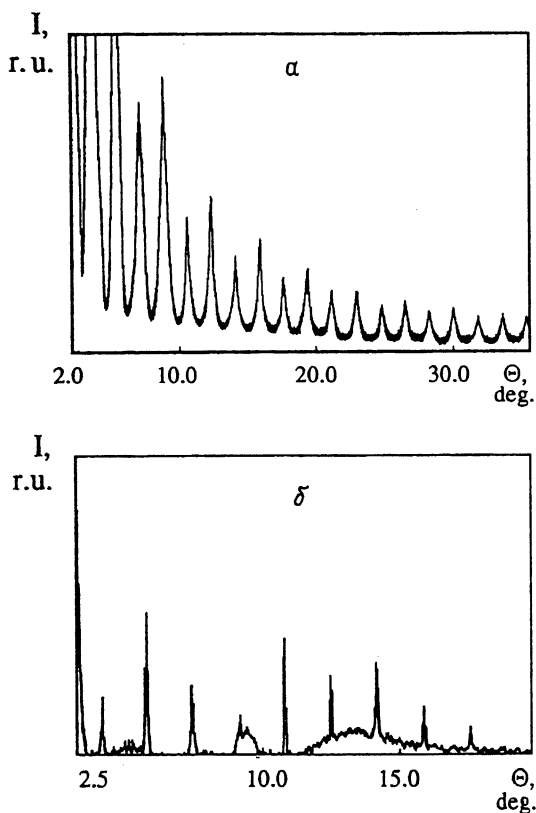


Рис. 2. Дифракционные кривые малоуглового рентгеноструктурного анализа: *a* — от 6 слоев стеарата свинца, *b* — от 6 слоев ГФХ с Pb^{2+} .

На рис. 1 приведены изотермы сжатия Pb_nSt ($0 \leq n \leq 0.5$) при различных концентрациях ионов Pb^{2+} в субфазе. По кривым *a*, *b*, *c* прослеживается вытеснение участков квазигазообразного и квазижидкого состояний твердой фазой. На графике *c* участок $X - X'$ соответствует пережатию состоянию монослоя. С нашей точки зрения, получение мультиструктур в данном интервале поверхностного натяжения и данной концентрации Pb^{2+} предполагает наименьшую концентрацию дефектов сверхрешетки.

Толщина и показатель преломления полученных структур измерялись на эллипсометре ЛЭФ-3М по известной методике [2]. Малоугловой рентгеноструктурный анализ проводился на установке "RIGAKU". На рис. 2, *a* представле-

на дифракционная кривая от 6 слоев PbSt_2 . Наблюдается ярко выраженный характер структуры типа сверхрешетки с параметром 50.95 \AA . Количество наблюдаемых дифракционных максимумов достигало 24. Принимая во внимание полуширину пиков и характер спада интенсивности, можно судить о высоком качестве сверхрешетки.

Применяя принципы данной технологической схемы и учитывая особенности конкретного материала, нам удалось решить проблему получения монослоев ограниченно растворимых веществ при обычных условиях на примере ГФХ.

Известно, что состояние системы вода-ГФХ-воздух определяется процессом адсорбции (десорбции) из объема субфазы (вода) на границу раздела, т.е. термодинамическим процессом распределения. Равновесное состояние зависит не только от площади межфазной границы раздела, но и от концентрации вещества в объеме. С другой стороны, в процессе формирования ПЛБ ГФХ имеет место адсорбция-десорбция молекул ГФХ из объема фазы на поверхность подложки. Десорбция приводит к образованию "рыхлых" структур, а при адсорбции наряду с участками ПЛБ появляются области мелкокристаллической фазы, что препятствует получению качественных мультислоев. Полностью исключить оба эти процесса невозможно, но, изменяя концентрации ГФХ и Pb^{2+} в субфазе и подбирая режимы нанесения монослоев, мы свели к минимуму их влияние.

На рис. 2, б показана дифрактограмма образца с шестью слоями $\text{Pb}_n(\text{ГФХ})$, полученными в области низких концентраций ГФХ при поверхностном давлении выше равновесного. Видно, что образец имеет слоистую структуру достаточно высокого для подобных материалов качества (количество дифракционных максимумов — 10). Параметры полученной сверхрешетки — 50.1 \AA .

Таким образом, практически удалось доказать возможность получения периодических молекулярно-упорядоченных структур типа сверхрешеток на основе ограниченно растворимых аналогов фосфолипидов методом Ленгмюра-Блоджетт, что определяет перспективы дальнейшего их использования в сенсорике и молекулярной электронике.

Авторы выражают благодарность Н.А.Коровниковой, Н.И.Долотову и Е.Э.Михеевой за помощь в работе и участие в обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] *Сривастава В.К.* В кн.: Физика тонких пленок / Ред. Дж. Хаас, М.Х. Франкомб, Р.У. Гофман. М.: Мир, 1977. Т. 7. 443 с.
- [2] *Tronin A.Y., Konstantinova A.F.* // Thin Solid Films. 1989. V. 177. P. 305-314.

Поступило в Редакцию
15 февраля 1994 г.

Санкт-Петербургский
государственный технический
университет
