



Национальный
исследовательский

**Томский
государственный
университет**



Радиофизический
факультет



8-я Международная научно-практическая конференция
**Актуальные проблемы радиофизики
АПР 2019**

Сборник трудов конференции



РОССИЙСКИЙ ФОНД
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

1-4 октября 2019 года
г. Томск

Спонтанное и вынужденное излучение молекул-сенсоров на пары нитротолуола

Бердыбаева Ширин Тальгардовна

Тельминов Евгений Николаевич, Солодова Татьяна Александровна, Никонова Елена Николаевна,

Копылова Татьяна Николаевна

Томский государственный университет

E-mail: sheirn@mail.ru

В настоящее время проявляется большой интерес к химическим сенсорам для обнаружения различных вредных соединений при мониторинге окружающей среды. В регионах, где находятся крупные химические предприятия, идентифицировано множество токсичных органических соединений различных классов, содержащихся в промышленных отходах. Типичными соединениями, загрязняющими почву, являются алкилбензолы, нитросоединения и хлоруглеводороды [1]. В настоящее время предложен ряд способов обнаружения следовых количеств этого класса соединений, которые подробно описаны в обзоре [2]. Метод, основанный на тушении флуоресценции органических соединений в присутствии аналита, является более простым и достаточно чувствительным. Азотсодержащие соединения являются типичными детектируемыми веществами (аналитами) для фотолюминесцентных методов благодаря способности образовывать стабильные и обратимые комплексы с переносом заряда с веществами, которые содержат слабо связанные электроны.

Данные комплексы образуются из двух молекул, одна из которых является донором и содержит слабосвязанные электроны, а вторая – акцептором, обладающим высоким сродством к электронам. В таком комплексе происходит перенос электронного заряда от донора к акцептору и молекула донора (сенсора) теряет способность излучать свет. Комплексы с переносом заряда в литературе еще называют π -комплексами, т.к. электроны донора обычно занимают π -орбитали [2]. Нитрогруппы принимают электроны при донорно-акцепторной связи, изменяя люминесцентные свойства флуорофора (молекулы сенсора).

Переход от режима флуоресценции (спонтанное излучение) к режиму пороговой лазерной генерации (переход от усиленного спонтанного к вынужденному излучению) является одним из способов повышения чувствительности оптических молекулярных сенсоров [3-6]. Такой переходный режим излучения очень зависим от изменения окружения лазерно-активной среды, и наличие небольшого количества вещества (ppb), вызывающего тушение люминесценции может привести к полному срыву лазерной генерации.

В данной работе в качестве флуорофоров были выбраны поли[9,9 – диоктилфлуоренил-2,7-ди-ил] с концевыми группами диметилфенил (ADS129), поли[9,9 – диоктилфлуоренил-2,7-ди-ил] с концевыми группами полисилсексвиоксан (ADS229) так как в работах [5,7-9] показана перспектива данных соединений в использовании для обнаружения нитросоединений (Рисунок 1).

В качестве анализируемого нитросодержащего вещества был выбран нитротолуол (NT).

Ранее была опубликована работа [9], где представлен флуоресцентный метод исследования сенсора на основе ADS129 при воздействии паров NT. Настоящая работа является продолжением по исследованию сенсорных свойств флуорофоров, перспективных в детектировании нитросоединений, в режиме лазерной генерации.

Эксперимент

В представленной работе исследовались сенсорные свойства флуорофоров при воздействии паров нитротолуола. Образцы для исследования изготавливались следующим образом: выбранные флуорофоры растворяли в хлороформе (ХЛФ) и толуоле в концентрации 10^{-3} М, полученные растворы наносились на стеклянные подложки методом центрифугирования.

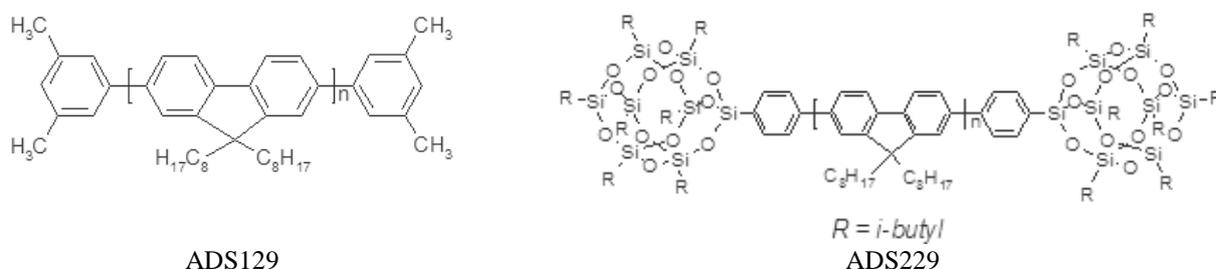


Рис. 1 Структура молекулы - флуорофоров

Схема эксперимента представлена на рисунке 2. Накачка проводилась излучением 3-й гармоники (355 нм) YAG-Nd³⁺. Спектры генерации регистрировались на спектрометре AvaSpec-2048.

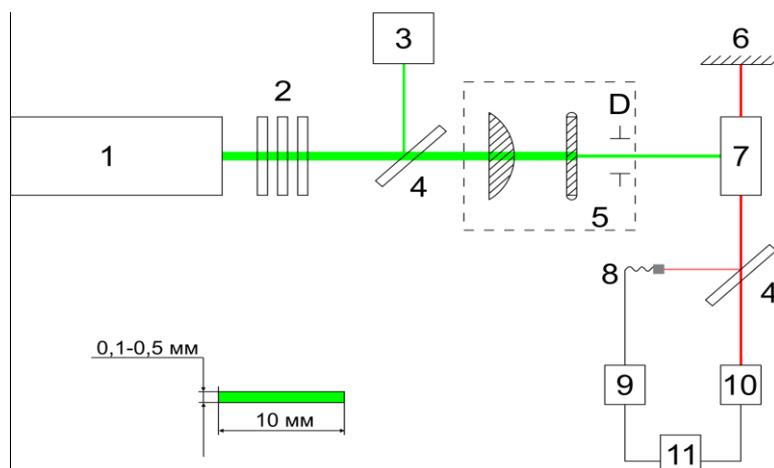


Рис. 2 Схема установки для измерения спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик 1 – YAG-Nd³⁺ лазер ($\lambda=355$ нм), 2 – система неселективных светофильтров, 3 – измеритель энергии Gentec EO ED-100A-UV, 4 – светоделительная пластина, 5 – оптическая система формирующая геометрию пучка накачки, состоящая из двух цилиндрических линз и диафрагмы, 6 – кювета, 7 – пленка, 8 – оптоволокно, 9 – Спектрометр AvaSpec-2048, 10 – измеритель энергии Ophir NOVA II, 11 – персональный компьютер, 12 – геометрия накачки

Методика исследования сенсорных свойств флуорофоров заключалась в следующем. В кювету помещалась пленка сенсора; до начала регистрации спектров генерации, кювета продувалась аргоном, спустя 3 минуты регистрировали спектр генерации; далее в кювету добавляли пары аналита.

Пары нитротолуола получались путем выдержки порошка NT [7] в закрытом сосуде в течение суток. Затем, насыщенные пары аналита впрыскивались в кювету с исследуемым образцом. Регистрация интенсивности генерации проводилась через 30 секунд после добавления паров нитротолуола.

Для исследования восстановления пленок после воздействия парами нитротолуола, через кювету снова продувался аргон в течение 1 минуты, после чего наблюдалось восстановление сенсорных свойств исследуемых образцов.

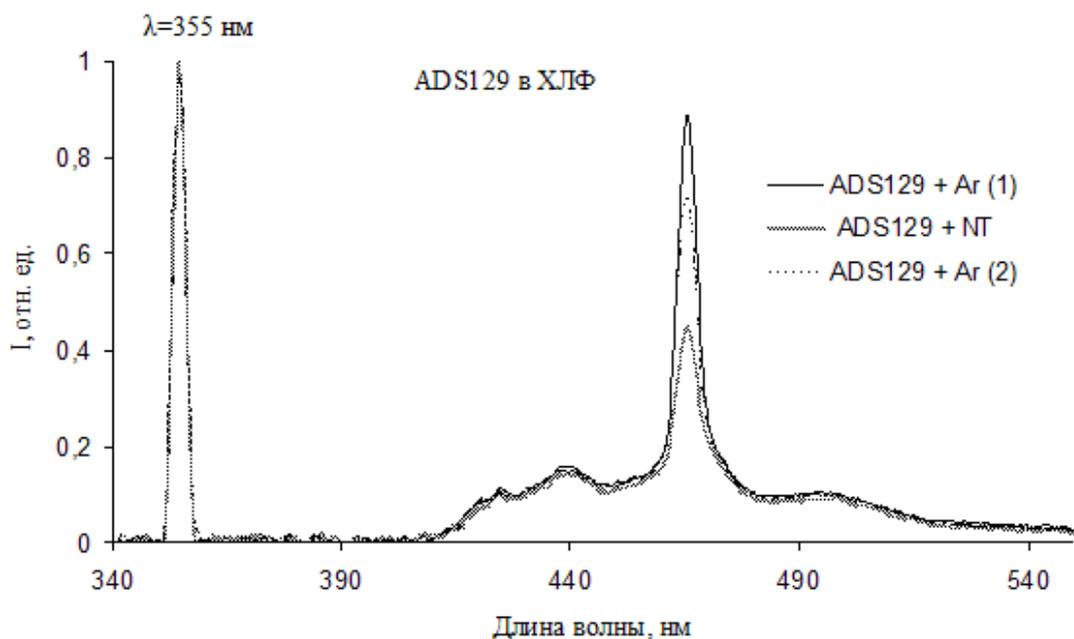
Результаты и их обсуждение

В результате исследований получены спектры генерации исследуемых пленок сенсора при воздействии паров NT. Генерация образцов на основе ADS129 в ХЛФ наблюдалась на длине волны 466 нм, а на основе ADS129 в толуоле и ADS229 в толуоле – 447 нм.

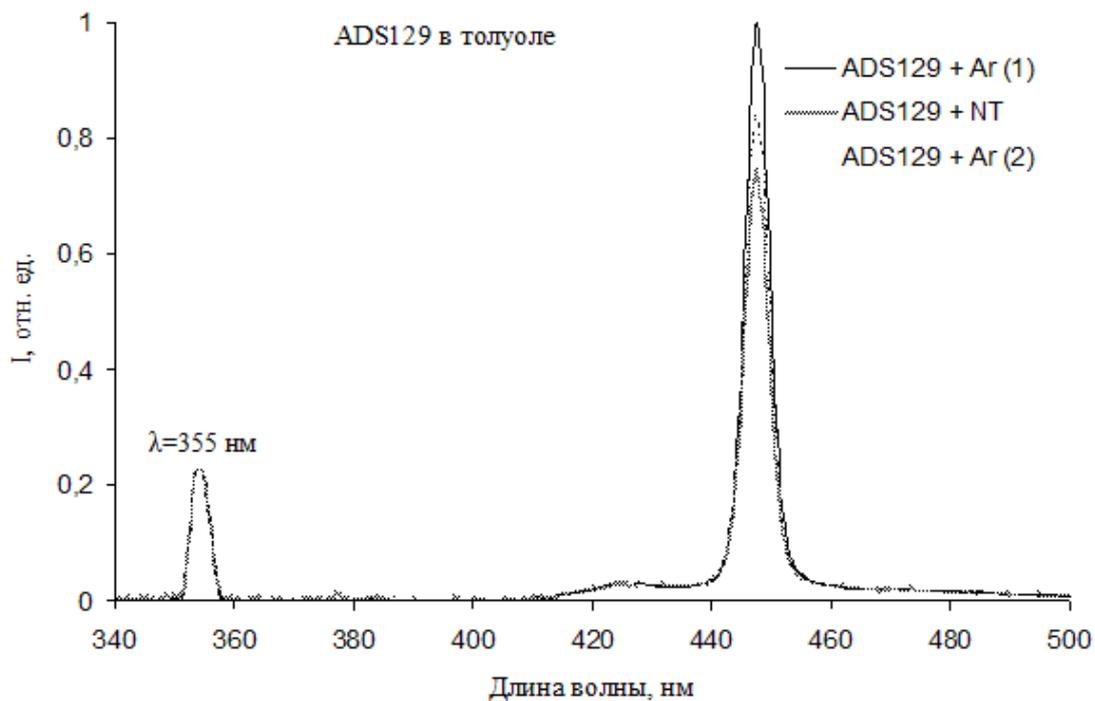
Получено, что у образца на основе ADS129 в ХЛФ интенсивность генерации после воздействия паров NT составляет 50% от начального значения. Восстановление данной пленки составило 80% от начальной интенсивности (Рисунок 3а).

В случае исследования пленки на основе ADS129 в толуоле интенсивность генерации при взаимодействии с аналитом упала на 25% (Рисунок 3б).

На рисунке 4 показано циклическое изменение интенсивности генерации пленки на основе ADS229 при взаимодействии NT, а также восстановление после продувки кюветы аргоном.



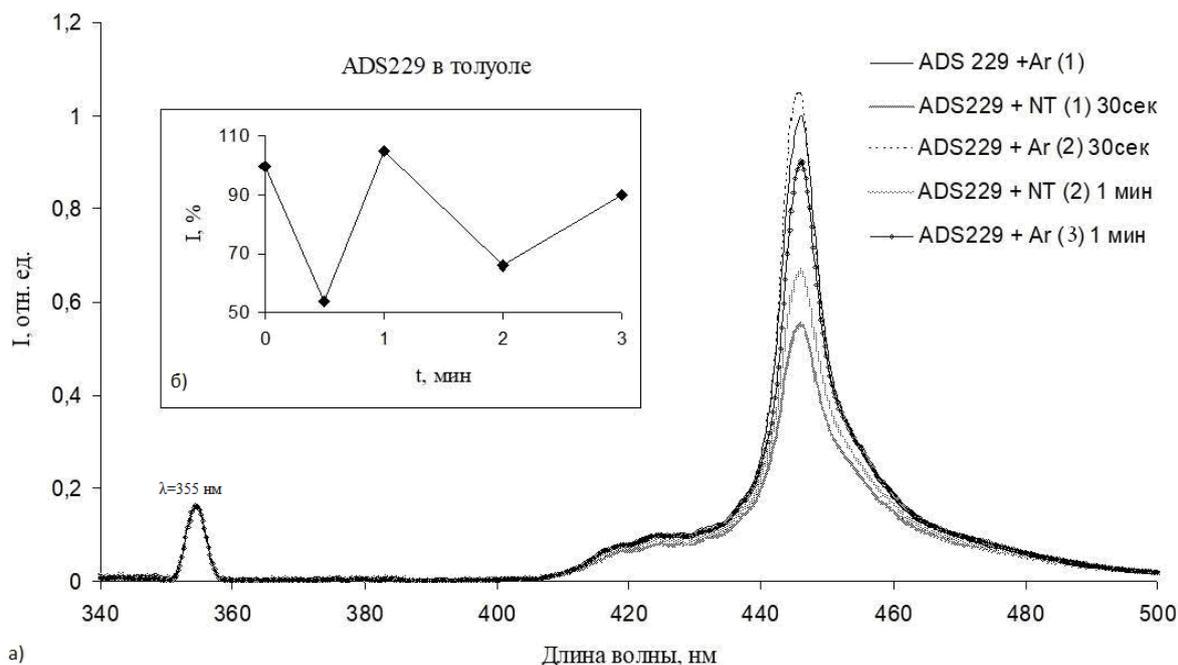
а)



б)

Рис. 3 Спектры изменения генерации исследованных флуорофоров на стеклянной подложке при воздействии парами NT а) – ADS129 в ХЛФ, б) - ADS129 в толуоле

Получено падение интенсивности генерации на 46% при первом добавлении аналита в кювету с пленкой. Затем интенсивность генерации восстановилось до первоначального уровня. После повторного воздействия парами аналита наблюдалось падение интенсивности генерации до 66%, с дальнейшим восстановлением до 90% от начального уровня интенсивности генерации.



а) Рис. 4 а) Спектры изменения интенсивности генерации исследованного соединения ADS229 в толуоле на стеклянной подложке при воздействии парами NT;
б) динамика изменения интенсивности генерации во времени

В образце на основе ADS129 зарегистрировано падение интенсивности генерации на 50% от начального уровня интенсивности генерации после воздействия NT в течение 30 секунд, что существенно быстрее по сравнению с результатами, представленными в работе [9], где тушение флуоресценции образца на основе исследуемого флуорофора составило 43% после 2 минут воздействия паров NT.

Работа выполнена в рамках научного проекта, выполненного при поддержке Программы повышения конкурентоспособности ТГУ.

Список публикаций:

- [1] Другов Ю. С., Родин А. А. // М.: БИНОМ. 2013. С. 893.
- [2] Зырянов Г.В., Колчук Д. С. // Успехи химии. 2014. No. 9. С. 783.
- [3] Rose A., Zhu Z., Madigan C. F., et. al. // Nature. 2005. Vol.434. P. 876-879.
- [4] Richardson S., Barcena H. S., Turnbull G. A., et. al. // Appl. Phys. Lett. 2009. Vol.95. P. 063305.
- [5] Wang Y., Yang Y., Samuel I. D. W, Turnbull G. A.// Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2012. Vol.554. P. 103-110.
- [6] Gillanders R. N., Samuel I. D. W, Turnbull G. A. // In Proceedings of the 6th International Conference on Photonics, Optics and Laser Technology (PHOTOPTICS). 2018. P. 323-327.
- [7] Yang Y., Samuel I. D. W, Turnbull G. A.// Adv. Funct. Mater. 2010. Vol.20. P. 2093-2097.
- [8] Gillanders R. N., Samuel I. D. W, Turnbull G. A. // Sensors and Actuators B: Chemical. 2017. Vol. B245. P. 334-340.
- [9] Бердыбаева Ш. Т., Самсонова Л.Г., Тельминов Е. Н., Копылова Т. Н. // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т.62. №1. С. 148-152.
- [10] Moor D. S // Rev. Sci. Instrum. 2004. Vol.75. No.8. P. 2499-2512.