

**Влияние диффузии аналита в полимерном чувствительном слое  
на колебания люминесцентного сигнала**

*С. А. Павлов, А. С. Павлов, Е. Ю. Максимова, А. В. Алексеенко,  
А. В. Павлов, А. Д. Зеленская, Е. М. Антипов*

*При использовании в составе люминесцентного сенсора чувствительного слоя из сополимера винилиденфторида с этиленом с иммобилизованными в нем полупроводниковыми люминофорами на основе халькогенидов кадмия и цинка обнаружен эффект колебания интенсивности люминесцентного сигнала на стадии достижения его равновесного значения. Колебания имеют затухающий характер с периодом колебания несколько минут. Наблюдаемый эффект был связан нами с особенностями диффузии исследуемого аналита, в качестве которого использовали эффективный тушитель люминесценции квантовых точек – бромформ. Было предположено, что наблюдаемые особенности механизма диффузии обусловлены зависимостью сорбционно-диффузионных характеристик процесса от концентрации определяемых веществ.*

*Ключевые слова:* квантовые точки, фотолюминесценция, чувствительный слой, диффузия, концентрационно-зависимый коэффициент диффузии, люминесцентные сенсоры.

**Ссылка:** Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Зеленская А. Д., Антипов Е. М. // Прикладная физика. 2020. № 1. С. 47.

**Reference:** S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko, A. V. Pavlov, A. D. Zelenskaya, and E. M. Antipov, Applied Physics, No. 1, 47 (2020).

**Введение**

В последнее время отмечается возрастание интереса к разработке оптических сенсоров на основе люминофоров, иммобилизован-

ных в пленках из полимеров различной природы и выбираемых в зависимости от природы определяемых молекул. Важным аспектом работы такого сенсора является процесс диффузии аналита и, возможно, содержащей его среды в полимерный чувствительный слой. При этом следует полагать, что факторами, определяющими основные аналитические аспекты работы таких сенсоров, являются сорбционно-диффузионные характеристики используемых полимерных слоев. Аналитами здесь, как правило, являются вещества, представляющие собой эффективные тушители фотолюминесценции для использованных люминофоров. Перспективным здесь является использование нового класса люминофоров, основанных на коллоидных полупроводниковых материалах CdSe/CdS/ZnS, которые могут быть иммобилизованы в различных полимерных матрицах [1]. Зависимость интенсивности люминесценции от времени определяет целый

---

**Павлов Сергей Алексеевич**, профессор, д.х.н.  
**Павлов Алексей Сергеевич**, инженер, к.х.н.  
**Максимова Елена Юрьевна**, зав. лаб.  
**Алексеенко Антон Владимирович**, инженер.  
**Павлов Александр Валерьевич**, ассистент.  
**Зеленская Александра Дмитриевна**, техник.  
**Антипов Евгений Михайлович**, профессор,  
зав. кафедрой, д.х.н.  
РХТУ им. Д. И. Менделеева.  
Россия, 125047, Москва, Миусская пл., 9.  
Тел. +7(499)978-97-18.  
E-mail: chemlab.info@yandex.ru;  
maksimovalkm@yandex.ru

*Статья поступила в редакцию 28 октября 2019 г.*

---

© Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю.,  
Алексеенко А. В., Павлов А. В., Зеленская А. Д.,  
Антипов Е. М., 2020

ряд практически важных аналитических параметров, таких как постоянная времени анализа и стабильность работы сенсора.

Важно отметить, что несмотря на то, что использование чувствительных элементов трансдьюсеров сенсоров на основе квантовых точек, иммобилизованных в полимерных матрицах, приобретает все больше распространение в технологии оптических сенсоров, их свойства изучены недостаточно. Так, в частности, одним из неизученных факторов, влияющих на формирование аналитического сигнала сенсора, является воздействие особенностей диффузии аналитов в использованной полимерной матрице. Вместе с тем, регистрация аналитического люминесцентного сигнала позволила нам наблюдать интересное и неизученное ранее явление колебаний интенсивности в области установления стационарного значения. Принимая во внимание существующие представления в области теории люминесценции можно предположить, что эти колебания связаны именно с особенностями процесса диффузии как аналита, так и анализируемой среды. Нами впервые было проведено изучение кинетики диффузии, которое подтвердило роль диффузионных факторов в формировании наблюдаемых закономерностей.

### Экспериментальная часть

В работе были использованы квантовые точки, синтез которых проводили на основе халькогенидов кадмия и цинка в обратных мицеллах в некоординирующем высококипящем растворителе по методике, аналогичной приведенной в работе [2].

Измерение проводили в специальной ячейке, описанной нами ранее в работе [3]. Конструкция ячейки (рис. 1) позволяет регистрировать интенсивность фотолюминесценции полимерного слоя в среде различных газовых сред. В качестве аналита были использованы пары эффективного органического тушителя люминесценции квантовых точек – бромформа. Давление паров бромформа над поверхностью слоя поддерживали 45 мм рт.ст. Для изготовления иммобилизации квантовых точек была использована непористая матрица из фторсодержащего сополимера винилиденфторида с этиленом. Концентрация квантовых точек в полимере составляла 1,0 мг/г. Для получения чувствительного слоя полимер с иммобилизованными квантовыми точками был нанесен на кремневую пластину, толщина слоя составляла 40 мкм. Кинетическая кривая интенсивности люминесцентного сигнала приведена на рис. 2. Рисунок показывает, что в процессе сорбции бромформа интенсивность люминесценции падает, в процессе десорбции – возрастает.

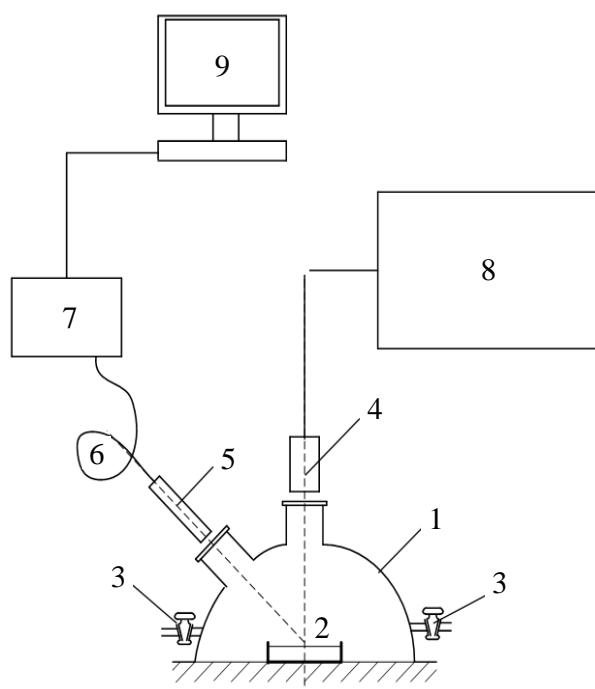
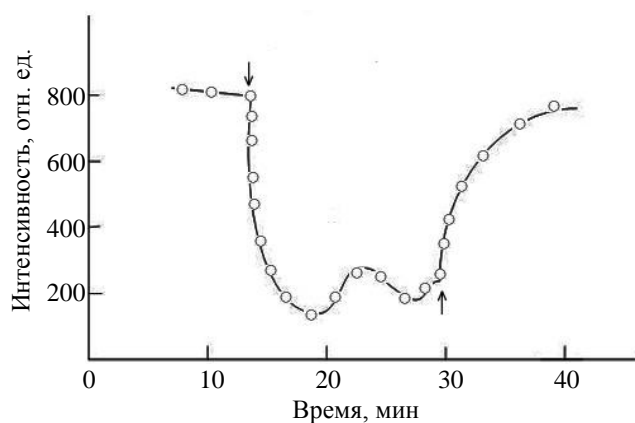


Рис. 1. Устройство ячейки для испытания сенсора с чувствительным элементом на основе квантовых точек: 1 – сосуд для создания необходимой газовой среды; 2 – кювета для размещения чувствительного элемента в газовой или жидкой среде; 3 – краны для введения паров  $I_2$ ; 4 – источник возбуждающего излучения; 5 – приемник люминесцентного излучения; 6 – световод; 7 – блок спектрометра FLAME-S-UV-VIS; 8 – блок питания источника излучения; 9 – компьютер.



**Рис. 2.** Экспериментально наблюдаемое временное поведение интенсивности люминесценции чувствительного слоя на основе квантовых точек CdSe/CdS/ZnS, иммобилизованных в полимерной матрице из сополимера винилиденфторида и этилена. Стрелками отмечены моменты ввода и удаления паров бромформа.

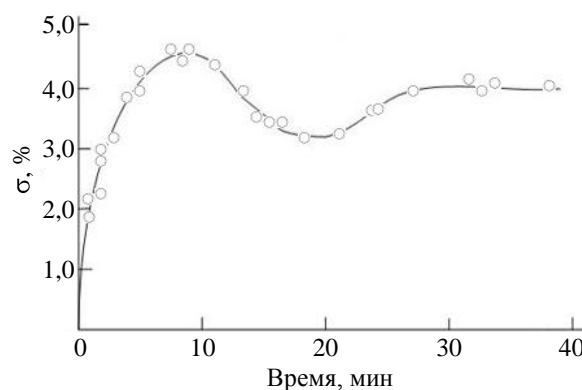
Особенностью формирования люминесцентного сигнала явилось наблюдение возникновения колебаний интенсивности вблизи равновесного значения. Для уточнения причин этого явления мы исследовали кинетику сорбции бромформа в пленке сополимера винилиденфторида и этилена толщиной 40 мкм. Для исследования сорбции использовали традиционные вакуумные пружинные микровесы, аналогичные описанным в [4]. Для измерения давления адсорбата в требуемом диапазоне применяли датчик давления Honeywell 24PCB.

### Результаты и обсуждение

Сопоставление кинетических кривых тушения люминесценции и сорбции, измеренной независимым способом, дает нам возможность предположить, что колебания вблизи состояния равновесия обусловлены особенностями кинетики сорбции. Рассмотрим этот вопрос подробнее.

Ранее мы наблюдали колебательное изменение концентрации низкомолекулярного сорбента (2-бутонола) в вокруг равновесного значения его сорбции в слое ПВХ, причем одновременно наблюдали синхронные колебания интенсивности люминесценции иммобилизованного в слое люминофора [5]. В данном случае 2-бутанол, будучи полярным соединением, является эффективным тушителем люминесценции данного люминофора.

Ранее мы наблюдали колебания интенсивности люминесценции слоя из СПЛ тетрафторэтилена и винилиденфторида, содержащего квантовые точки, в процессе сорбции эффективных тушителей люминесценции – молекулярного йода и йодфенила. В настоящей работе мы наблюдали похожие колебания люминесценции в процессе сорбции бромформа в матрице СПЛ винилиденфторида и этилена. Объяснения наблюдаемого эффекта, по нашему мнению, следует связывать с особенностями процесса диффузии исследуемых соединений в используемых полимерных слоях. Для уточнения этого обстоятельства в настоящей работе была изучена кинетика сорбции бромформа в пленке СПЛ винилиденфторида с этиленом (Ф-20). Кинетическая кривая сорбции приведена на рис. 3. Видно, что кинетическая кривая делает, как минимум, два-три колебания вокруг равновесного значения.



**Рис. 3.** Кинетическая кривая сорбции бромформа в пленке сополимера винилиденфторида и этилена.

Согласно существующим представлениям, основной причиной аномалий сорбционного процесса является зависимость коэффициента диффузии  $D(c)$  от концентрации диффузанта  $c$  (см., например, работы [6, 7]). Предполагаются различные причины возникновения зависимости  $D(c)$ , которые, в основном, связаны с изменением свойств полимера с изменением концентрации низкомолекулярного компонента. При этом зависимость  $D(c)$  может быть достаточно сильной. Так, факты зависимости коэффициентов диффузии от концентрации диффузанта были отмечены в ранних работах [8, 9], в частности, для диффузии ацетона тетрагидрофурана в производных целлюлозы [10], для пластификаторов в нитрате целлюлозы [11], акриловой кислоты в СПЛ стирола и

бутадиена [12], органических растворителей в каучуках и ПВХ [13]. Так, по данным работы [15] коэффициент диффузии ацетона в ПВХ возрастает на 2–3 порядка при увеличении его концентрации от 1 до 10 % вес. В работе [14] была изучена сорбция и диффузия ацетона во фторсодержащих сополимерах (в частности, в СПЛ этилена и тетрафторэтилена, винилиденфторида и перфторпропилена). Установлено, что с ростом объемной доли сорбированного ацетона от 0,05 до 0,25 коэффициент диффузии возрастает на 3 порядка. При этом систем такого типа характерно формирование локальных диффузионных зон, продвигающихся в процессе сорбции вглубь полимера. Для описания подобного типа «концентрационно-зависимой» диффузии целесообразно использовать т. н. квазилинейное диффузионное уравнение типа [8]

$$(c)_t = (D(c)(c)_x)_x, \quad (1)$$

которое получается при использовании диффузионного потока в виде

$$J = -D(c)(c)_x. \quad (2)$$

При этом уравнение (1) имеет решение в виде бегущей волны, продвигающейся с определенной скоростью вглубь материала [15, 16]. Такой механизм процесса сорбции описан для целого ряда систем, упомянутых, в частности, в работе [8]. Вместе с тем важно отметить, что в ряде систем наблюдаемые изменения физических свойств полимера в процессе диффузии (в том числе изменение  $D$ ) происходят не мгновенно, но с неким временем релаксации  $\tau$ , при этом выражение для потока приобретает вид

$$J = -D(c)c_x - \tau(J)_t. \quad (3)$$

Решения уравнение диффузии, полученные с применением (3), предсказывает интересный эффект суперпозиции двух диффузионных волн в центре полимерного слоя, где происходит их смыкание. При этом иногда наблюдаются концентрационные колебания именно на стадии установления сорбционного равновесия. В литературе такую кинетику иногда называют «аномальной» (см., например, [17]) и связывают с возможностью некой структурной релаксации полимера в ходе сорбции. Используя обе предпосылки, т. е. как о релаксационном характере процесса, так и о существовании концентрационной зависимо-

сти коэффициента диффузии, получаем уравнение диффузии

$$\tau \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial t^2} + \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D(c) \frac{\partial c(x,t)}{\partial x} \right], \quad (4)$$

где  $\tau$ , как и в (3) – время релаксации [18], которое также имеет решение в виде диффузионной волны:

$$c = c(z), \quad z = kx + \lambda t, \quad (5)$$

здесь  $k$  и  $\lambda$  – произвольные постоянные, а функция  $c(z)$  – удовлетворяет обыкновенному дифференциальному уравнению

$$\lambda^2 c(z) + \tau \lambda c'(z) = k^2 D(c) c'(z)'. \quad (6)$$

Следует отметить, что аналитическое решение (6) является весьма громоздким и неудобно для практического использования. Поэтому далее воспользуемся численными решениями, полученными с помощью программы FlexPDE (PRO Version 5.0.21). В процессе численного решения мы использовали различные значения  $\tau$ , а также квадратичную зависимость  $D(c) \sim c^2$ . Результаты моделирования колебаний кинетических кривых вокруг положения равновесия приведены на рис. 4. Рисунок показывает возникновение колебаний значения сорбции вблизи равновесного значения. Видно, что период (и амплитуда) колебаний зависит от времени релаксации  $\tau$ .

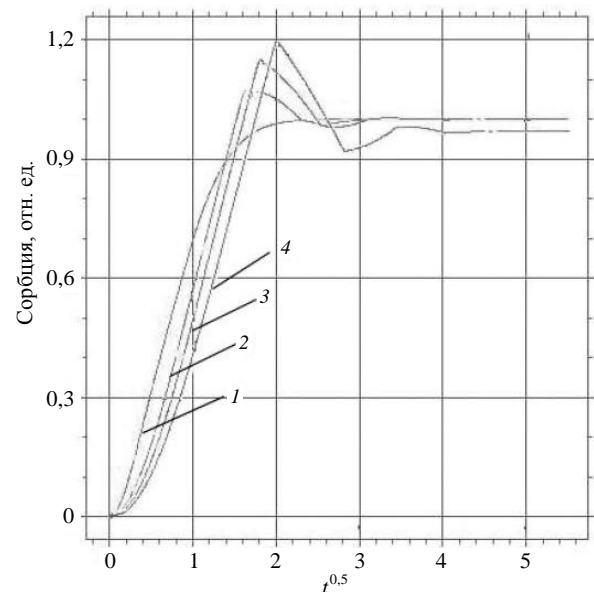


Рис. 4. Результаты компьютерного моделирования кинетических кривых сорбции в соответствии с численными решениями уравнения (4) со следующими временами релаксации  $\tau$ : 1 – 0,1; 2 – 0,7; 3 – 1,0; 4 – 1,5.

## Заключение

Таким образом, приведенные в данной работе результаты изучения процесса сорбции в чувствительном слое, а также применение современных представлений о концентрационно-зависимой диффузии показали, что наиболее вероятными причинами наблюдаемых колебаний интенсивности люминесценции являются особенности протекания процесса в нем диффузии тушителей. Можно полагать, что установленные в настоящей работе закономерности будут полезны для разработки нового поколения оптических люминесцентных сенсоров на основе квантовых точек.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, Соглашение о предоставлении субсидии 14.574.21.0185 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57417X0185)

## ЛИТЕРАТУРА

1. Павлов С. А., Крикушенко В. В., Антипов Е. М., Воронец Н. Б., Максимова Е. Ю., Шершнева Н. Е., Корякин С. Л. // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 119. № 2. С. 153.
2. Дежуров С. В., Трифонов А. Ю., Ловыгин М. В., Рыбакова А. В., Крыльский Д. В. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5–6. С. 69.
3. Павлов С. А., Павлов А. С., Максимова Е. Ю., Алексеенко А. В., Павлов А. В., Зеленская А. Д., Антипов Е. М. // Прикладная физика. 2018. № 5. С. 60.
4. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии. / Под ред. А. В. Киселева и В. П. Древинга. – М.: Изд-во МГУ, 1973.
5. Павлов С. А., Антипов Е. М., Павлов А. С. / Современные научные исследования: методология, теория, практика. Материалы XIV Межд. научно-практ. конференции, 18 августа 2017 г. – С.-П.: Астерион, 2017. С. 79.
6. Галямов М. О. Диффузия в полимерах. Визуализация решений типичных задач диффузии. – М.: URSS, 2014.
7. Павлов С. А., Антипов Е. М., Максимова Е. Ю., Шершнева Н. Е., Корякин С. Л. Особенности диффузии в полимерных материалах: нелинейные эффекты и концентрационные волны. Актуальные исследования гуманитарных, естественных, общественных наук. – Новосибирск. 2016. С. 29–44.
8. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. – М.: Мир, 1968.
9. Чалых А. Е., Злобин В. Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 903.
10. Чалых Т. И. Диффузионные явления в полимерах. Ч. 1. – Рига. 1977.
11. Михайлов Ю. М., Чалых А. Е., Лотменцев Ю. М. Диффузионные явления в полимерах. Ч. 1. – Рига. 1977. С. 90.
12. Тимофеева В. Д., Чалых А. Е., Ребчикова Г. Г. Диффузионные явления в полимерах. Ч. 1. – Рига. 1977. С. 129.
13. Чалых Т. И. // Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. № 2. С. 126.
14. Wang P., Schneider N. S., Sung N.-H. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. Vol. 71. P. 1525.
15. Павлов С. А., Антипов Е. М., Павлов А. С. / Современные научные исследования: методология теория практика. Матер. XIV Междунар. науч.-практ. конференции, 18 августа 2017 г. Санкт-Петербург: Астерион, 2017. С. 79.
16. Павлов С. А., Антипов Е. М., Павлов А. С. Достижения и проблемы современной науки. – Санкт-Петербург: Глобус, 2018. С. 155.
17. Разговорова В. М., Герасимов В. К., Беляев М. В., Чалых А. Е. // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские чтения. 2001. № 4.
18. Полянин А. Д., Сорокин В. Г., Вязьмин А. В. // Мат. моделиров. и числ. методы. 2014. Вып. 4. С. 53.

PACS: 07.07.Df, 07.07.Mp, 81.07.-b, 78.20.-e, 78.67.Hc

## Observation of the phenomenon of fluctuations in the signal intensity of a luminescent sensor on quantum dots and its connection with the peculiarities of the diffusion of the analyte in the polymer sensitive layer

S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, A. V. Alekseenko,  
A. V. Pavlov, A. D. Zelenskaya, and E. M. Antipov

Mendeleev University of Chemical Technology of Russia  
9 Miusskaya sq., Moscow, 125047, Russia

*Received October 28, 2019*

*When using a sensitive layer made of a copolymer of vinylidene fluoride with ethylene and immobilized therein by double-conductor phosphors based on cadmium and zinc chalcogenides as part of a fluorescent sensor, the effect of fluctuation of the luminescent signal intensity at the stage of reaching its equilibrium value is observed. The oscillations have a damping character with a period of oscillation of several minutes. The observed effect was associated with the peculiarities of the diffusion of the analyte under study, which was used as an effective quenching agent of luminescence of quantum dots-bromoform. It was assumed that the observed features of the diffusion mechanism are due to the dependence of the sorption-diffusion characteristics of the process on the concentration of the determined substances.*

*Keywords:* quantum dots, photoluminescence, sensitive layer, diffusion, concentration-dependent diffusion coefficient, fluorescent sensors.

### REFERENCES

1. S. A. Pavlov, V. V. Krikushenko, E. M. Antipov, et al., *Opt. Spectrosc.* **119** (2), 153 (2015).
2. S. V. Dezhurov, A. Yu. Trofimov, M. V. Lovygin, et al., *Russ. Nanotekhnol.* **11** (5–6), 69 (2016).
3. S. A. Pavlov, A. S. Pavlov, E. Yu. Maksimova, et al., *Prikl. Fiz.*, No. 5, 60 (2018).
4. A. V. Kiselev and V. P. Dreving, (ed.) *Experimental Methods in Adsorption* (Moscow, MGU, 1973) [in Russian].
5. S. A. Pavlov, E. M. Antipov, and A. S. Pavlov, in *Proc. XIV Intern. Conf. on Modern Researches*, (SPb., Asterion, 2017). P. 79.
6. M. O. Galyamov, *Diffusion in Polymers* (Moscow, URSS, 2014) [in Russian].
7. S. A. Pavlov, E. M. Antipov, E. Yu. Maksimova, et al., in *Book: Actual Researches* (Novosibirsk, 2016). P. 29–44. [in Russian].
8. K. Rodjers, *Problems of Physics and Chemistry of Solid State* (Moscow, Mir, 1968) [in Russian].
9. A. E. Chalykh and V. B. Zlobin, *Advances in Chemistry* **57** (6), 903 (1988).
10. T. I. Chalykh, in *Book: Diffusion Effects in Polymers. Part I* (Riga, 1977) [in Russian].
11. Yu. M. Mikhailov, A. E. Chalykh, and Yu. M. Lotmentsev, in *Book: Diffusion Effects in Polymers* (Riga, 1977) [in Russian]. P. 90.
12. V. D. Timofeeva, A. E. Chalykh, and G. G. Ryabchikova, in *Book: Diffusion Effects in Polymers* (Riga, 1977) [in Russian]. P. 129.
13. T. I. Chalykh, *Chemistry and Technology* **43** (2), 126 (2000).
14. P. Wang, N. S. Schneider, N.-H. Sung, *J. Appl. Polym. Sci.* **71**, 1525 (1999).
15. S. A. Pavlov, E. M. Antipov, and A. S. Pavlov, in *Proc. XIV Intern. Conf. on Modern Researches*, (SPb., Asterion, 2017).
16. S. A. Pavlov, E. M. Antipov, and A. S. Pavlov, in *Book: Advances and Problems of Modern Sciences* (SPb., Globus, 2018) P. 155 [in Russian].
17. V. M. Razgovorova, V. K. Gerasimov, M. V. Belyaev, and A. E. Chalykh, in *Book: Chemistry and Comp. Modeling* (2001) [in Russian].
18. A. D. Polyandin, V. G. Sorokin, and A. V. Vyaz'min, *Math. Modeling and Digital Methods*, No. 4, 53 (2014).