

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika-keemiateaduskond
Keemilise Füüsika Instituut

KRISTI ÕIGE
**FIIBER-OPTILISE ANDURI
HAPNIKUTUNDLIKU KIHII OPTIMEERIMINE**

Füüsikaline ja analüütiline keemia
Magistritöö

Juhendajad: vanemteadur, füüs.-mat. kand. ARTUR SUISALU
teadur, keem. kand. TEA AVARMAA
lektor, keem. kand. LILLI PAAMA

Tartu 2004

SISUKORD

Töös kasutatavad lühendid	4
1. Sissejuhatus	5
2. Kirjanduse ülevaade	6
2.1. Metalloporfüriinid	6
2.2. Hapnikutundlike molekulide spektraalomadused	7
2.2.1. Neeldumisspektrid	7
2.2.2. Luminestsents	8
2.2.3. Luminestsentsspektrid	10
2.2.4. Ergastatud oleku eluiga	10
2.2.5. Stern-Volmeri koefitsient	12
2.3. Porfüriini kapseldamiseks kasutatavad materjalid	13
2.4. Difusioon	15
2.5. Värvainete ajaline, optiline ja keskkonna taluvus	19
2.6. Dopeeritud membraanide vanandamine	20
3. Praktiline osa	22
3.1. Kasutatud kemikaalid ja optiliste mõõtmiste meetodika	22
3.1.1. Kasutatud reaktiivid	22
3.1.2. Optiliste mõõtmiste aparatuur	23
3.2. Hapnikutundlike kilede omaduste optimeerimine	24
3.2.1. Kiledele esitatavad nõuded	24
3.2.2. Metalloporfüriini valik	25
3.2.2.1. Neeldumisspektrite võrdlemine	25
3.2.2.2. Luminestsentsspektrite võrdlemine	26
3.2.2.3. Ergastatud oleku eluigade võrdlemine	27
3.2.2.4. Stern-Volmeri koefitsiendi võrdlemine	28
3.2.3. Värvainega aktiveeritud kilede valmistamine	29
3.2.4. Polümetüülmetakrülaadi molekuli molaarmassi mõju tundlikkusele ja stabiilsusele	30
3.2.5. Plastifikaatori mõju membraanile	32
3.2.6. Reageerimis- ja taastumisaegade sõltuvus kile paksusest, temperatuurist ja alusest	32

3.3. Membraani füüsikaline vanandamine	35
3.4. Fiibrite katmine hapnikutundliku kilega	40
3.4.1. Fiibri iseloomustus ja kastmismetoodika väljatöötamine	40
3.4.2. Hapnikubarjääri loomine	41
3.4.3. Hapnikutundliku kile kandmine fiibrile	42
3.4.4. Vettpidava ja optilise tõkke loomine	43
3.4.5. Valgust mitteläbilaskva kihi loomine	43
3.5. Fotostabiilsus	44
4. Kokkuvõte	45
5. Kasutatud kirjandus	46
6. Summary	49
Lisad	50

TÖÖS KASUTATAVAD LÜHENDID

Br₃TMP – tetramesitüül-β-oktabromoporfüriin

CAB – tselluloos atsetaat butüraat

CPP – koproporfüriin

DCE – 1,2-dikloroetaan

DCM – dikloormetaan

DMF – dimetüülformamiid

NMP – N-metüül-2-pürrolidoon

OEP – oktaetüülporfüriin

OEPDK – oktaetüülporfiindiketoon

OEPK – oktaetüülporfüriinketoon

PAN – polüakrüülonitriil

pFTPP – 5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-penta-fluorofenüül)-porfüriin

PMMA – polümetüülmetakrülaat

polü-IBM-ko-TFEM – polü(isobutüülmetakrülaat-ko-trifluoroetüülmetakrülaat

polü-IBM-ko-TFPM – polü(isobutüülmetakrülaat-ko-tetrafluoropropüül metakrülaat)

polü-IBM – polü(isobutüül metakrülaat)

pPEGMA – polü(etüleenglükool)etüül eeter metakrülaat

PS – polüstürool

PVC – polüvinüülkloriid

TBF – tributüülfosfaat

TBP – tertrabensoporfüriin

TCF – trikresüülfosfaat

TDCPP – tetra(diklorofenüül)porfüriin

Teflon AF – 4,5-difluoro-2,2-bis(trifluorometüül)-1,3-dioksool-teflon

TFMPP – tetra[bis(trifluorometüül)fenüül]porfüriin

THF – tetrahüdrofuraan

TNP – tetraaftaloporfüriin

TPP – tetrafenüülporfüriin

TPPBr – 5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenüül)-porfüriin

TPPC – tetrakarboksüfenüülporfüriin

TPTBP – tetrafenüültetrabensoporfüriin

1. SISSEJUHATUS

Optiliste sidevahendite võidukäik tänapäeva infoühiskonnas on soodustanud optiliste mõõtmismeetodite arengut. Läbimurre optoodide tehnoloogias saavutati pärast plastikust optiliste fiibrite kasutuselevõttu, mis tagas odava ja töökindla valgustrakti mõõtmisobjekti ja registraatori vahel. Keskkonna optilisel monitooringul on üks oluline eelis elektriliste mõõtmiste ees – ta on immuunne elektriliste mürade suhtes. Optilisel meetodil, kus signaali saadakse teatud protsessi jälgivast luminescentskiirgusest, on põhimõtteliselt piiramatu tundlikkus. Näiteks, luminescentsmikroskoopia kasutamisega bioloogias on jõutud ühe molekuli jälgimise tasemele.

Optilised hapnikuandurid on tänapäeval juba kasutusel. Arendustegevus jätkub uute ja paremate materjalide juurutamise alal, mis oli ka käesoleva uurimuse objektiks. Fotoluminescentsi kustutamisel põhineva hapnikuanduri konstrueerimisel tuleks teha õige valik luminesceerivate molekulide hulgast. Põhilisteks valikukriteeriumiteks on: tugev valguse neeldumise ristlõige, hea fosforescentsi kvantsaagis ja suhteliselt pikk ergastatud seisundi eluiga. Viimatinimetatud tegur on oluline eelkõige tehnilistel põhjustel, kui soovitakse konstrueerida andurit, mis mõõdab hapniku kontsentratsiooni luminescentsi kustumisaegade põhjal. Pikk ergastatud seisundi eluiga on kasulik ka tundlikkuse mõttes, kui kasutatakse värvaine kapseldamiseks tahket maatriksit, kus hapniku tasakaaluline kontsentratsioon on madal. Eelpooltoodud kriteeriumitele vastavad Pd- ja Pt-porfüriinid, kus on tugev sinise valguse (ca. 400 nm) neeldumine ja kiirgus on oluliselt nihutatud valguse punasesse piirkonda (ca. 700 nm), mis teeb lihtsaks ergastava ja kiirguva valguse spektraalse eristamise.

Hapnikuanduri oluliseks konstruktsioonelemendiks on membraani või kile materjal, kuhu värvaine kapseldatakse. Traditsiooniliselt kasutatakse siin PMMA-d, mis tagab madala gaasi sisalduse ja sellest johtuvalt lihtsa mehhanismi gaaside sorptsiooniks. Polümeerkilede pikaajalise kasutuse puuduseks on nende füüsikaline ja keemiline vananemine. Käesoleva uurimuse teiseks eesmärgiks oli vastata küsimusele, kas on võimalik polümeerkilet ette vanandada, et järgneval kasutamisel hapnikuanduri tundlikkuse muutus jääks teatud piiridesse.

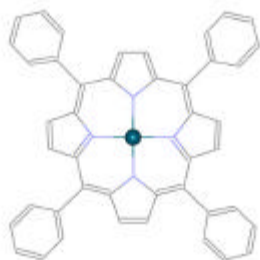
Käesoleva töö rakenduslikuks eesmärgiks oli uuritud materjalide baasil fiiber-optilise hapnikuanduri prototüübi mõõte-optoodi valmistamine, mis toimus Eesti Tehnoloogia Agentuuri poolt finantseeritud projekti raames (projektijuht R. Jaaniso).

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Metalloporfüriinid

Käesolevas töös on kasutatud hapnikutundlike molekulidena porfüriine. Need on orgaanilised ühendid, mida võib leida näiteks toorõlist, taimedest ja elusorganismidest. Nad pakuvad huvi molekulaarbioloogias, sest neil on oluline roll biokeemilistes süsteemides, näiteks biokeemilise energia muundamisel, hapniku transpordil veres ja fotosünteesilise energia konversioonil taimedes. Tuntumad porfüriinid on heemi molekul hemoglobiinis ja klorofüllü molekul kloroplastides [1].

Porfüriinid on makrotsüklilised tetrapürroolid. Porfiini sisemine π -konjugatsiooni ring koosneb 18 π -elektronist, kuhu kuuluvad 12 süsiniku ja 4 lämmastiku aatomit. Metalliaatom asub makroringi keskel. Porfüriini lahused neelavad valgust nähtavas ja ultravioletses spektripiirkonnas, millest viimane omab intensiivseimat neeldumisriba. Metalloporfüriinid omavad ka suhteliselt intensiivset fosforesentskiirgust. Hapnikutundliku materjali valmistamiseks on neid värvaineid viidud polümeerkilesse, milles on tagatud piisav hapniku difusioon tundliku molekuli juurde [2].



Joonis 1. Tetrafenüülpörfüriini molekuli kompleks metalliga.

Porfüriine võib jagada regulaarseteks, mille metallidel on täidetud orbitaalid, ja ebaregulaarseteks, mille metallidel on osaliselt täidetud orbitaalid. Ebaregulaarsete metalloporfüriinide metallide orbitaalidel on suurem mõju neeldumisele ja kiirgumisele [2].

Kirjanduses leidub palju informatsiooni porfüriinide kohta, mis sisaldavad plaatina või pallaadiumi, mis antud töö raames pakuvad kõige rohkem huvi. Peamiselt uuritakse TPP (Joonis 1), TPTBP, OEP ja OEPK kompleksühendeid.

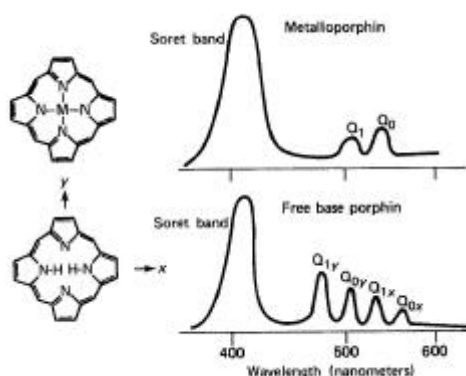
Metalloporfüriine iseloomustatakse peamiselt neeldumisspektrites erinevate neeldumisribadega, ka luminesentsi kiirguse intensiivsusega ja selle kustutamisega

ning Stern-Volmeri parameetriga. Samuti on oluline hapnikutundliku värvaine vastupidavus keskkonnamõjutustele ja oksüdeerumisele.

2.2. Hapnikutundlike molekulide spektraalomadused

2.2.1. Neeldumisspektrid

Värvaineid iseloomustavad kindlatel lainepikkustel tekkivad neeldumisribad (Joonis 2). Metalloporfüriidele on iseloomulikud Q, B, N, L ja M ribad [2].



Joonis 2. Metalloporfüriini ja metallivaba porfüriini neeldumisspektrid.

Kaks nähtavat riba on 500 ja 600 nm vahel. Madalama energiaga riba, mida nimetatakse ka α -neeldumisribaks, on ergutatud singlettseisund elektroni algallikas $Q(0,0)$. Kõrgema energiaga riba, mida kutsutakse veel β -neeldumisribaks, sisaldab ühte võnkeergastust ja tähistatakse $Q(1,0)$, mis on paljude erinevate võnkumiste liitumine [2].

Intensiivne neeldumine, mida nimetatakse Soret ribaks, ilmneb 380 ja 420 nm vahel. See on teise ergastatud singletse seisundi algallikas, mida tähistatakse $B(0,0)$. Paremini lahutatud spekter mõnikord näitab ühte piiki sinisemas piirkonnas, mis on ühe lisa vibroonse ergastuse tunnus ning tähistatakse $B(1,0)$ [2].

Soret ribast väiksema lainepikkusega piirkonnas näeb metalloporfüriinidel nõrgemat N riba 325 nm ja M riba 215 nm juures. Nende kahe vahele satub nõrk L riba [2].

Erinevate metalloporfüriinide spektrites esineb nõrk lainepikkuse suurenemine vastavalt: $\text{Pd(II)} < \text{Co(II)} < \text{Ni(II)} < \text{Cu(II)} < \text{Zn(II)} < \text{Mg(II)}$ [2].

Metalloporfüriinide spektrid, mille metallil on vaba d orbitaal on nihutatud sinise lainepikkuse suunas ning nad omavad väikest $Q(0,0)$ piiki, nagu Zn kompleks. IVa grupi metalloporfüriinide spektrites, nagu Pb kompleks, on palju intensiivsem

Madalaima võnkenivooga ergastatud seisundist S_1 on võimalikud nii kiirguseta kui ka kiirguslikud siirded põhiolekusse S_0 . Juhul kui kiirguseta siirded on vähem tõenäolised, siis on tegemist luminesitseeruva molekuliga [6].

Fluorestsents on lühikese elueaga kiirgus, kus toimub elektronsiire singletsete seisundite vahel ($S_1 \rightarrow S_0$). Fluorestsentsi kustumisaeg on tavaliselt 10^{-9} - 10^{-7} s.

Mittekiirgusliku või kiirgusliku siirde kõrval on võimalik kolmas moodus ergastatud seisundi S_1 kustumiseks: interkombinatsiooniline siire madalama energiaga triplettolekusse (T_1). Üldiselt, tripletsel (T_1) seisundil on väiksem energia kui singletsel (S_1) seisundil. Kuna siire tripletest seisundist molekuli põhiseisundisse on spinniga keelatud üleminek, siis võib molekul üsna kaua viibida ergastatud tripletses seisundis.

Fosforestsentsiks nimetatakse kiirguslikku siiret metastabiilsest tripletest seisundist põhiolekusse. Kirjeldatud üleminek toimub väikese tõenäosusega, millele vastab pika kustumisajaga kiirgus 10^{-5} -10 s. Tavaliselt toimub fosforestsents pikematel lainepikkustel võrreldes fluorestsentsiga. Kuna tripletses seisundis on molekulidel pikk eluiga, on nad eriti tundlikud teiste molekulide suhtes, mida tuntakse kiirguse kustutamiseks. Fosforestsentsi kiiratud footonite arvu suhe aine poolt neelatud footonite arvu nimetatakse fosforestsentsi kvantsaagiseks (f_p). Ta avaldub fosforestsentsi kiirgumise suhtelise tõenäosuse (q_p) ja oleku T_1 tekkimise kvantsaagise (f_T) korrutisena:

$$f_p = q_p \times f_T . \quad (1)$$

Aine luminescentsi kustutamine väliste mõjurite toimel on üks viis ergastatud oleku, nii singletse kui tripletse kiirguseta desaktiveerimiseks. Ainet, mis kiirendab ergastatud oleku üleminekut madalamasse ergastatud olekusse või põhiolekusse nimetatakse kustutajaks. Kustutamine on bimolekulaarne protsess, mis sisaldab kahe molekuli kokkupõrget. Seda võib jagada kahetüübiliseks – fotofüüsikaline ja fotokeemiline. Kui fotofüüsikalist kustutamist põhjustavad sama tüüpi molekulid, siis nimetatakse seda kontsentratsiooniliseks kustutamiseks, keemiliselt erinevate molekulide puhul, nagu värvaine molekul ja hapnik, on tegemist lisandkustutamisega [6].

2.2.3. Luminestsentspektrid

Kõige rikkalikumat informatsiooni värvaine molekulide hapnikutundlikkuse kohta saab kiirgusspektritest. Erinevatest porfüriinidest ja sinna seotud metallist sõltub kui suur on luminestsentsi saagis.

Paardumata elektroniga metalli kompleksid annavad tugeva luminestsentsi, nagu näiteks Cu(II) ühendid. Kõrgeid kvantsaagiseid on saadud Pt ja Pd kompleksidega. Võrreldes Pt ja Pd porfüriine, on esimestel alati tunduvalt lühem eluiga ja märkimisväärselt suurem kvantsaagis. Kehtib seaduspärasus, et kui metalli aatomnumber suureneb, siis fluorestsents väheneb ja fosforestsents suureneb [2,7].

Pd ja Pt porfüriinidel on tugev hapnikust sõltuv fosforestsents. Pd-TBP kiirgusmaksimum asub 767 nm ja Pd-TPTBP oma 785 nm juures [8].

Pt- ja Pd-OEPDK näitasid nõrka fosforestsentsi toatemperatuuril ning praktiliselt mitte mingit fluorestsentsi. Metalliga OEPDK fosforestsentsi spekter on nihutatud punasesse spektripiirkonda 110-150 nm võrra võrreldes OEPK-ga. OEPK kvantsaagis on suurem 8-12 korda OEPDK omast. [4].

Uuritud on niiskuse mõju Pt-CPP kiirgusele – selgub, et niiskuse tõstmisel signaali tugevus langeb [9].

Kirjanduses on palju viidatud Pt ja Pd porfüriini komplekside tugevale fosforestsentsile ning on saadud, et Pt kompleks annab ligikaudu kümme korda suuremat kvantsaagist võrreldes Pd ühendiga. Porfüriinide fosforestsents sõltub temperatuurist [3].

Pt metallide, samuti ka tsingi porfüriinide fosforestsentsile avaldab tugevat mõju hapniku molekul, toimub kiirguse kustutamine.

Metalloporfüriinide kiirgusspektrite kohta põhjalikumad andmed on toodud minu bakalaureuse töös [5].

2.2.4. Ergastatud oleku eluiga

Hapnikutundlikel porfüriinidel on tripleti eluead erinevad, seepärast tuleb kõrvutada paljude värvaine molekulide parameetreid, et leida sobiv, mille eluiga oleks piisavalt pikk mugavaks mõõtmiseks.

Eeldades, et kustutavate molekulide arv on alati suurem kui ergastatud molekulide arv, mida kustutatakse, siis korrutise $k_Q[Q]$, kus k_Q on Stern-Volmeri

koefitsient ja $[Q]$ kontsentratsioon, võib võtta konstantseks, sest $[Q]$ pole mõjutatud kustutamise protsessi ajal. Tripletsse seisundi eluiga kustutaja juuresolekul on:

$$t_{T^o} = \frac{1}{(k_p + k_{is}^{TS} + k_Q[Q])}, \quad (2)$$

kus k_p on tripleti kiirguslik ja k_{is}^{TS} on tripleti mittekiirguslik lagunemise kiirus. Fosforestsentsi pikk eluiga muudab kustutamise väga efektiivseks. Fosforestsentsi meetodid suudavad hapniku tuvastada suurema tundlikkusega kui fluorestsents. Fosforestsentsi intensiivsuse mõõtmisel on tõsised piirangud hapniku määramisel, millest saab üle fosforestsentsi eluea mõõtmisega. Eluiga pole mõjutatud valguse signaali amplituudi muutusest, mida põhjustab luminescentsi molekuli osaline fotolagunemine ning ergastava valguse intensiivsuse muutumine või mõõtva süsteemi konstruktsioonilised muutused [6].

Värvaine ergastatud oleku kustutamine hapniku poolt toimub energia ülekandena:



kus 3L tähistab värvaine molekuli ergastatud olekus, 3O_2 on tripletses põhiolekus hapnik, 1L on värvaine molekul põhiolekus ja 1O_2 on ergastatud olekus singletne hapnik [10].

Pika elueaga indikaatorid on tundlikumad hapniku suhtes võrreldes lühikese elueaga värvainetega [11].

Porfüriinide eluigadel esineb hapnikuvabas keskkonnas temperatuurist sõltuvus. Pt-OEPK puhul olid eluead 63 ja 55 μ s ning Pd-OEPK-1 502 ja 410 μ s PS-s vastavalt 7 ning 77°C juures [3].

Pt-OEK ja Pd-OEK eluead hapnikuvabas keskkonnas PS-i maatriksis on saadud vastavalt 0,091 ja 0,99 ms [12].

Ergastatud oleku eluead Pt-OEP ja Pd-OEP jaoks on küllalt erinevad – 0,091 ja 0,99 ms. Võrdluseks on toodud hapnikutundlikud tris(2,2'-bipüridiül)ruteeniumi ja tris(4,7-difenüül-1,10-fenantroliin)ruteeniumi molekulid, mille ergastatud seisundi eluiga on lühike, vastavalt 0,6 ja 5,34 μ s [13].

Pd-CPP-d on mõõdetud kolmes keskkonnas – silikoonis, PS-s ja PMMA-s, kus eluead on saadud vastavalt 0,8; 1,06 ja 0,91 ms [12].

Pd-TBP, Pd-TPTBP ja Pd-TNP eluead on vastavalt 260, 250 ja 81 μ m [8,14].

Uuritud on niiskuse mõju eluigadele, millest selgub, et kuivas õhus on metalloporfüriinide eluead pikemad kui vees. Pt komplekside eluead võivad erineda ligi kaks korda, kuid Pd komplekside puhul on erinevused kahekümne kordsed [9].

Rohkem informatsiooni ergastatud oleku eluigade kohta leidub minu bakalaureuse töös [5].

2.2.5. Stern-Volmeri koefitsient

Stern-Volmeri sõltuvus kirjeldab luminesentsi integraalse signaali sõltuvust hapniku kontsentratsioonist. Lisaks on võimalik hapnikuga fosforestsentsi kustutamist kirjeldada veel kiirguse kustumisaegade kaudu. Viimast eelistatakse praktilistes rakendustes kuna kustumise ajad on stabiilsemad.

Sama Stern-Volmeri sõltuvus fosforestsentsi intensiivsuste ja kustumisaegade jaoks:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{t_0}{t} = 1 + K_{SV} \times [O_2], \quad (4)$$

kus I_0 ja t_0 ning I ja t on kiirguse intensiivsused ja eluead vastavalt hapniku puudumisel ja juuresolekul. K_{SV} on Stern-Volmeri koefitsient. Mikroheterogeenses süsteemis on Stern-Volmeri graafik tavaliselt mittelineaarne [15] suuruse K_{SV} dispersiooni tõttu.

Tahkes maatriksis võivad värvaine molekulid asuda erinevates mikroümbrustes, millel on erinevad fosforestsentsi kustutamise parameetrid. Mikroheterogeensus põhjustab multieksponeentsiaalset fosforestsentsi kustumist ja mittelineaarset Stern-Volmeri graafikut. Sellisel puhul rakendatakse kahe Stern-Volmeri parameetriga mudelit, kus fluorofoor on jaotatud maatriksis kahte homogeensesse omavahel ühendatud vormi, mille kirjeldamiseks kasutatakse erinevaid kustutamise konstante K_{SV1} ja K_{SV2} ning kaalu faktoreid f_1 ja f_2 [11]:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1}{\left(\frac{f_1}{(1 + K_{SV1}[Q])} + \frac{f_2}{(1 + K_{SV2}[Q])} \right)}. \quad (5)$$

Modifitseeritud Stern-Volmeri sõltuvust esitatakse ka kujul:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1 + A[O_2] + B[O_2]^2}{(1 + b[O_2])}, \quad (6)$$

mida kasutatakse langevate kumerustega kõverate puhul, kus parameetrite A , B ja b väärtused saadakse andmete numbrilisel lähendamisel [12].

Stern-Volmeri koefitsient K_{SV} avaldub bimolekulaarse kustutamise konstandi k_q kaudu järgmiselt:

$$K_{SV} = k_q \times S \times t_0, \quad (7)$$

kus S on hapniku lahustuvus polümeeris. Kui kustutamine toimub värvaine ja hapniku molekulide igal kokkupõrkel, siis k_q võrdub kokkupõrgete tõenäosuse e. kiirusega k_d . Parameeter k_d on seotud hapniku difusiooni konstandiga D Smoluchowski võrrandi kaudu:

$$k_d = 4p \times N_A \times R \times D / 1000, \quad (8)$$

kus N_A on Avagadro arv, R on efektiivne kokkupõrke raadius, mis avaldub hapniku $R_{O_2}=0,2$ nm ja metalloporfüriinide $R_{porph}=0,35$ nm raadiuste summana. Tegelikult on tripleti kustutamise tõenäosus väiksem kokkupõrke tõenäosusest, mida iseloomustakase kustutamise efektiivsuse g abil:

$$g = \frac{k_q}{k_d}. \quad (9)$$

Teoreetiliselt võttes asub kustutamise efektiivsus vahemikus $1/9 \leq g \leq 4/9$.

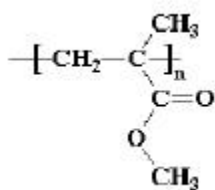
Stern-Volmeri graafik, kus Pt-OEP on fikseeritud polü-IBM-ko-TFPM-is, polü-IBM-is ja PS-is, on sirge kõigi plastmasside korral ning K_{SV} väärtused arvatati vastavalt 0,85, 0,68 ja 0,035%⁻¹. Nimetatud polümeerid erinevad funktsionaalse rühma suuruse ja jääkuse poolest. Polü-IBM-ko-TFPM puhul pindmised molekulide vahelised jõud gaasi faasi ja pinna vahel on madalamad võrreldes polü-IBM-i ja PS-iga. Suur hapniku läbitungivus polü-IBM-ko-TFPM-is on seotud madalama pinnaenergiaga ja suurema elektronegatiivsusega, mille tingib fluor võrreldes kahe teise polümeeriga [16].

PVC matiksis annavad Pt- ja Pd-OEPK lineaarsed Stern-Volmeri graafikud, PS-s aga mittelineaarsed. Plastifikaatori lisamisega PVC-le muutuvad Stern-Volmeri sõltuvused mittelineaarseteks. PS on kõrgema tundlikkusega hapniku suhtes kui PVC [17].

2.3. Porfüriini kapseldamiseks kasutatavad materjalid

Hapnikutundliku molekuli maatriksina kasutatakse erinevaid materjale. Kirjanduses on palju andmeid, kus värvaine on asetatud lahustisse, kuid on ka tehtud tahkeid membraane. Peamiselt tahke membraani valmistamisel on kasutusel polümeerid, mille koostis on väga erinev, sest võimalik on varieerida polümeeri

molekulmassi, plastifikaatori olemasolu ning kontsentratsiooni. Hapnikutundliku materjali maatriksina kasutatakse sagedamini: PMMA-d (Joonis 4), PVC-d ja PS-i.



Joonis 4. Polümetüülmetakrülaadi molekul.

Porfüriini ühendeid pallaadiumiga on kapseldatud PMMA-sse ja on mõõdetud luminesentsi eluiga toatemperatuuril, milleks on saadud 1 ms [6].

Kuna orgaanilised värvid interakteeruvad polümeeri molekulidega, siis optiliselt tundlikud membraanid sõltuvad tugevalt polümeermaatriksi omadustest. Hapnikku läbilaskvad madala difusioonibarjääriga ja kiirguse suhtes kõrge stabiilsusega polümeerid on hinnatud. Esitatud parameetritele vastavad fluorpolümeerid, sest neil on suur hapniku läbilaskvus, fluori elektronegatiivsus on suur ning fluor grupid polümeeris on stabiilsed fotooksüdatsiooni suhtes. Pt-OEP neeldumisspekter on mõõdetud polü-IBM-ko-TFPM-s ja toluenis, kus neeldumismaksimumid kattusid, mis viitab värvaine homogeensele jaotusele mainitud plastmassis ning elektrilise vastasmõju puudumisele porfüriini ja plastmassi vahel põhiolekus [16].

Membraani tundlikkuse väljendamiseks kasutatakse suhet I_0/I_{100} , kus I_0 on intensiivsus hapnikuta ja I_{100} on intensiivsus hapniku keskkonnas. Hapniku määramiseks peab see suhe olema suurem kolmest. Kui Pt-OEP oli kapseldatud polü-IBM-ko-TFPM, polü-IBM ja PS, siis saadi intensiivsuste suhete väärtusteks vastavalt 86,4; 69,3 ja 4,5. Seega esimese membraani tundlikkus on kõige suurem, millele aitab kaasa TFPM lisamine polümeerile. Samades maatriksites mõõdeti ka Stern-Volmeri sõltuvust, mis saadi lineaarne [16].

Uuritud on fluori sisaldavaid polümeere: polü-IBM-ko-TFEM-i ja polü-stüreen-ko-TFEM-i. Väidetakse, et nimetatud polümeerid on stabiilsed fotooksüdatsiooni suhtes just fluori tõttu. Värvainena kasutati Pt-OEP-d. [18].

Zn- ja Pd-TPTBP-d on uuritud kserogeelis ning osutus, et esimese värvaine keemiline stabiilsus on madalam. Juba kuu aega peale sünteesi oli Zn kompleksi demetallisatsiooni tase märkimisväärselt tõusnud, samas Pd kompleksi neeldumisspektris ei ilmnenud muutusi. Järelikult on Zn kompleksi jaoks kserogeeli keskkond ebasobiv [19].

Uuritud on Pt- ja Pd-OEPK-d PVC ja PS-i maatriksites ning ka plastifikaatori mõju membraanidele. Plastifikaator teeb plastmassi urbsemaks ja seega hapniku ligipääsu värvainele hõlpsamaks. Ilma plastifikaatorita Pt kompleksiga on Stern-Volmeri sõltuvused PVC keskkonnas lineaarsed, ka PS-i maatriksiga objektidele kahekomponendilist mudelit rakendades saadakse täpsemaid tulemusi. Pd kompleksiga saadi ka lineaarne sõltuvus PVC keskkonnas, PS-i korral aga kergelt mittelineaarne. Kõige suurem hapnikutundlikkus saadi Pd kompleksil PS-i maatriksis, millele polnud lisatud plastifikaatorit. Plastifikaator parandab küll hapniku läbitavust polümeeris, kuid muudab PVC keskkonnas Stern-Volmeri sõltuvuse mittelinearseks. Jäiga struktuuriga PS annab vastupidiselt PVC-le märkimisväärse kustumisaja suurenemise [17].

Pt-OEP kapseldatud CAB-i on tundlik hapniku suhtes. Pt-OEP-d sisaldavate CAB-i, PMMA ja PVC tundlikkust saab tõsta plastifikaatori lisamisega, mis tõstab gaasi difusiooni koefitsienti, suurendades sellega polümeeri segmentide liikuvust ja hapniku läbitavust. Hapniku läbitavus PMMA-l on väiksem kui CAB-il. Plastifikaatori mõju on suurem PMMA korral võrreldes CAB-ga. Pt- ja Pd-OEP on suhteliselt sõltumatud polümeersest ümbriest, suuremat mõju avaldab plastifikaator [12].

Võrreldud on PMMA ja CAB-i maatriksites Ru kompleksi, kus selgub, et PMMA-s on värvaine molekuli ergastatud oleku eluiga pikem võrreldes CAB-i maatriksiga. Jõutud on järeldusele, et liiga lühikese ergastatud oleku elueaga värvaine ei sobi väga tundliku hapniku anduri jaoks, samuti ei peeta sobivaks madala hapniku lahustuvusega maatriksit. Välja on toodud hapniku lahustuvus viies maatriksis, kus on näha, et lahustuvus kahaneb reas: silikoon>CAB>CA>PMMA>PVC [20].

2.4. Difusioon

Difusiooni võib käsitleda disperseeritud süsteemide molekulaarkineetilise omadusena. Difusiooni defineeritakse kui soojusliikumisest tingitud isevoolulist ionide, molekulide või disperseeritud osakeste kontsentratsioonide ühtlustumist süsteemis.

Kui kahe faasi vahel on kontsentratsiooni erinevus, siis toimub osakeste liikumine kontsentreeritumast faasist lahjemasse. Seega difusiooni liikumapanevaks jõuks on kontsentratsiooni gradient ja difusiooni ulatus on proportsionaalne kontsentratsiooni erinevusega. Difusioon sõltub temperatuurist ja seda kiirem on

protsess, mida kõrgem on temperatuur. Kuna koostisosakeste jaotus on tõenäoliselt ühtlane kogu lahuses, siis on difusioon isevooluline protsess ning pöördumatu osakeste kontsentratsioonide täieliku ühtlustumiseni, seega tendents suurendada süsteemi entroopiat [21,22].

Statsionaarset difusiooni kirjeldab Ficki I seadus, mis ütleb, et massivoog J läbi ühikulise pindalaga pinna ajaühikus mingis suunas x on võrdeline kontsentratsiooni gradiendiga dC/dx selles suunas [22,23]:

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x}, \quad (10)$$

kusjuures võrdetegurit D nimetatakse difusioonikoefitsiendiks. Miinusmärk võrrandis näitab, et difusiooniprotsess kulgeb kontsentratsiooni kahanemise suunas.

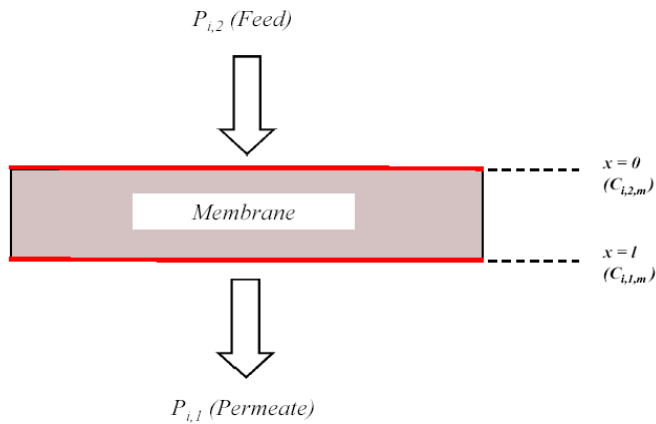
Einsteini difusiooniprotsessi teooria võimaldab arvutada difusioonikoefitsiendi väärtust difusioonikeskkonna viskoossuse η , absoluutse temperatuuri T ja difundeeruvate osakeste raadiuse r funktsioonina [22]:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}, \quad (11)$$

Kus R on universaalne gaasikonstant, N_A on Avagadro arv. Võrrand kehtib molekulaar- ja kolloiddispergeeritud süsteemide korral, kuid kolloidosakeste suuruse tõttu on nende difusioon tunduvalt aeglasem võrreldes molekulide ja aatomitega.

Difusioonikoefitsient sõltub kõige rohkem difusioonikeskkonnast, vähem difundeeruvast ainest ja temperatuurist. Gaasifaasis difundeeruvad ained kiiresti – $D \sim 0,1-1 \text{ cm}^2/\text{s}$; mõõdukalt kiire on difusioon ka vedelates lahustes – $D \sim 10^{-4}-10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$; tahketes ainetes on difusioonikiirus väga väike [22].

Gaaside difusioon polümeerides on hoopis komplitseeritum (Joonis 5): tuleb arvestada kahe dünaamiliselt erineva faasiga – tahke polümeer ja liikuv gaas. Klaasistunud polümeer koosneb liikumatust polümeeri peahelast (**a**-relaksatsioon on kinni külmunud) ja võnke-liikumises külghelatest (**b**-relaksatsioon toimib). Gaaside difusioon polümeeris saab toimuda tänu **b**-relaksatsioonile ja vaba ruumala olemasolule, mis tekib polümeeri mittetasakaalulisel klaasistumisel.



Joonis 5. Gaasi läbilaskvuse põhimõtte skeem polümeeride jaoks.

Gaas tungides polümeeri kõigepealt lahustub pealmises kihis c_0 , seejärel tekib tasakaal kahe faasi vahel. Peale seda lahustunud molekulid tungivad läbi polümeeri membraani ja desorbeeruvad väliselt pinnalt c_1 . Seega gaasi läbilaskvus P on protsess, mis hõlmab nii lahustumist S kui difusiooni koefitsiendi D [23,24]:

$$P = D \times S. \quad (12)$$

Läbitavus P näitab kui kiiresti suudetakse gaasi transportida läbi membraani. Difusiooni koefitsient on gaasi mobiilsuse mõõt polümeeris ja väljendatakse cm^2/s . Reaktsiooniaeg on kiirem õhemates ja vastavalt aeglasem paksemates kiledes. Difusiooni koefitsiendi D väärtus sõltub vaba ruumala hulgast polümeeris, polümeeri külghelate mobiilsusest, gaasi molekuli kujust ja suurusest. Difusiooni koefitsient väheneb drastiliselt gaasi molekuli suuruse kahanedes. Sfääriliste molekulide difusioon on takistatud võrreldes lapikute ja lineaarsetega. Temperatuuri tõusuga kaasneb difusiooni koefitsiendi suurenemine, mida iseloomustab Arrheniuse tüüpi sõltuvus [25]:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{RT}\right), \quad (13)$$

kus E_D on difusiooni aktivatsiooni energia ja iseloomustab keskkonda, kus toimub gaasi difusioon. Aktivatsioonienergia vähenedes difusiooni kiirus etteantud temperatuuril kasvab.

Gaaside difusiooni ajalist sõltuvust membraanis kirjeldab Ficki II seadus:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}, \quad (14)$$

mille lahend lühikestel ja mõõdukatel aegadel avaldub kujul [26]:

$$\frac{C(x,t) - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \operatorname{erfc} \frac{(2k+1)d - x}{2\sqrt{Dt}} + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \frac{(2n+1)d + x}{2\sqrt{Dt}}, \quad (15)$$

kus d on kile paksus, C_1 on gaasi kontsentratsioon kiles alghetkel $t=0$, C_0 on gaasi kontsentratsioon väliskeskkonnas, mis omab konstantset väärtust ja $\operatorname{erfc}(z) = 1 - \operatorname{erf}(z)$ on

komplementaarne veafunktsioon. Integreerides suurust $C(x,t)$ üle kile paksuse saame difusiooniprotsessi ajalise sõltuvuse $C(t)$, kus efektiivne reaktsiooniaeg on võrdelises sõltuvuses kile paksuse ruudust d^2 . Gaaside difusiooni modelleerimine muutub mitteanalüütiliseks juhul kui difusioonikoefitsient sõltub gaasi kontsentratsioonist polümeeris.

Kiire reaktsioonijaga hapnikutundlike materjalidena eelistatakse hapnikku läbilaskvaid, madala difusioonibarjääriga ja stabiilseid polümeere. Uuritud on reaktsiooniaegu Pt-OEP-ga aktiveeritud erinevaid maatrikseid [16], muutes gaasikeskkonda 100% argooni sisaldusest 100% hapniku sisalduseni. Reaktsiooniaegadeks mõõdeti polü-IBM-ko-TFPM-i, polü-IBM-i ja PS-i jaoks vastavalt 6,1; 7,0 ja 35 s ning pöördreaktsiooni aegadeks saadi vastavalt 45,3; 100 ja 100 s. Võib märgata, et fosforesentsi signaali ajaline käik on erinev hapniku sisse- ja väljaminekul.

Uuritud on Pt-TFMPP värvaine kilet silikooniga, mille paksus oli 0,2 mm. Hapniku toimet luminesentsi intensiivsus langes 95% vähema kui 10 s jooksul ning täielikuks lämmastiku välja tõrjumiseks kulus ligi 14 s. Kuid lämmastikuga hapniku väljatõrjumiseks kulus 200 s, mis kinnitab, et hapniku kilest väljasaamine on aeganõudvam. Uuriti ka kile paksusest tingitud reaktsiooniaega ja saadi, et kile õhendamine parandab reaktsiooniaega, kuid alandab ka kiirguse intensiivsust. Seega tuleb leida kompromiss kiirguse intensiivsuse ja reaktsiooniaja vahel [15].

Plastifitseeritud PVC maatriksiga aktiveeritud värvainega kiled on huvipakkuvad andurites, kuna plastifikaatori lisamisega saab varieerida tundlikkust ja reaktsiooniaega. Kuigi ilma plastifikaatorita PVC kilet oleks parem kalibreerida anduri jaoks, ei ole ta sobiv oma parameetrite poolest [17].

Märgitakse ära plastifikaatori kasulikkus: kui tõsta plastifikaatori kogust, siis tõuseb hapniku läbilaskvus. Plastifikaator tõstab gaasi difusioonikoefitsienti ja polümeeride segmentide mobiilsust. Difusiooni koefitsiendi vähendamisega lühendame reageerimis- ja taastumisaegu. Sensori tundlikkuse tõstmisega saavutame lühema reaktsiooniaja ning pikema taastumisaega. Uuritud on kahte värvainet kahes erinevas maatriksis ja plastifikaatori mõju difusioonile. Kui Pt-OEP on asetatud PMMA-sse saame reageerimisajaks 193 s ja taastumisaajaks 337 s ning plastifikaatori lisamisega 3,7 ja 24,3 s vastavalt. Kui on tegemist Pd-OEP-ga PMMA maatriksis, siis saame reageerimisaja 46,4 s ja taastumisaaja 360 s, kuid plastifikaator muudab vastavad ajad 1,7 ja 63,1 s. Nendest tulemustest järeldub, et plastifikaator vähendab nii reageerimis- kui taastumisaega. Hapniku läbilaskvusele on suurem mõju plastifikaatoril ning

väiksemat mõju avaldab polümeeri valik [12].

Kokkuvõtvalt võib öelda, et difusioon sõltub: 1) temperatuurist – seda kiirem on protsess, mida kõrgem on temperatuur; 2) keskkonna viskoossusest – selle kasvades difusiooni kiirus aeglustub; 3) difundeeruvate osakeste suurusest – raadiuse kasvades difusioon aeglustub; 4) difundeeruvate osakeste kujust – kui molekulil on palju ja suuri kõrvalrühmi, siis on difusioon takistatud. Üldiselt on fosforestsentsi reaktsioon hapniku väljumisel polümeeri kilest aeglasem kui sisenemisel. Erinevus on seda suurem, mida suurem on fosforestsentsi kustutamise efekt.

2.5. Värvainete ajaline, optiline ja keskkonna taluvus

Väga oluline omadus on hapnikutundliku värvaine stabiilsus ümbritseva keskkonna suhtes. Paljud metalloporfüriinid kipuvad lagunema aja jooksul ning moodustavad metallivaba kompleksi, seda võib põhjustada lahus, kus ainet lahustatakse. Ka ebasobivas maatriksis pole värvaine püsiv, millele lisandub veel liiga kõrge temperatuurist tingitud demetalliseerumine ja ergutava valguse toime metalloporfüriini stabiilsusele.

Porfüriinide fluorineerimine võib märkimisväärselt parandada nende fotostabiilsust, näiteks on Pt- ja Pd-pFTPP hoopis kõrgema fotostabiilsusega võrreldes teiste kompleksidega. Samade metallidega kloori kompleksid näitavad ka fosforestsentsi, kuid on vähe stabiilsed [8].

Pt-OEP fotostabiilsuse uurimiseks polü-IBM-ko-TFPM-i maatriksis mõõdeti kile fosforestsentsi intensiivsuse muutust korduval kiiritamisel 150 W volframlambiga argooniga küllastatud keskkonnas ööpäeva jooksul. Mõõdetud kile on fotostabiilne polümeeris sisalduva fluor-grupi mõjul, sest ilmnes ainult 1,8%-line intensiivsuse halvenemine [16].

Pt-OEP, Pd-OEP ja Ru-OEP fotokeemilist stabiilsust on uuritud pPEGMA maatriksis. Tulemuseks saadi, et kiirguse intensiivsus kahanes tunnis Ru-OEP-l 10%, Pd-OEP-l 6% ja Pt-OEP-l 1%. Seega kõige suurema fotostabiilsusega on Pt-OEP, mis on autorite kinnitusel hästi kooskõlas teiste uurimisgruppide tulemustega [27].

Zn-TPTBP üldine keemiline stabiilsus kserogeelis on madalam kui Pd-TPTBP-l. See väljendus Zn-TPTBP neeldumisspektris metallivaba kompleksi piikide intensiivsuse kasvamisega 500 ja 700 nm juures kuu peale sünteesi ning objektide järk-

järgulises värvituks muutumises, mille tingis porfüriini tuuma fotooksidatsioon. Pd-TPTBP proovid näitasid kõrgemat stabiilsust – visuaalselt polnud märgata muutusi neeldumisspektris peale sama perioodi [19].

Pt porfüriinide fotostabiilsus tehti kindlaks 90 W elavhõbeda lambiga kile valgustamisel 15 cm kauguselt 48 h jooksul. Kiirguse intensiivsused mõõdeti enne ja peale 48 tundi. Tulemusena saadi Pt-TPP, Pt-TDCPP, Pt-TFMPP ja Pt-Br₈TMP ühendite kiirguse säilimiseks vastavalt 43, 52, 87 ja 93%. Metalloporfüriinide halogeenimine tõstab fotostabiilsust, aga rasked halogeeni aatomid, näiteks broom, põhjustab kvantsaagise ja eluea langust, seega oleks fluori kasutamine fotostabiilsuse saavutamiseks parim valik [15].

Tüüpilistel fosforestsents molekulidel, nagu metalloporfüriinid, on puudusi, nagu näiteks halb fotostabiilsus. Porfiin-ketoonide metallkompleksid pakuvad eeliseid paranenud keemilise ja fotokeemilise stabiilsuse näol [17].

2.6. Dopeeritud membraanide vanandamine

Füüsikaline vananemine on spontaanne relaksatsiooni protsess, mis toimub mittetasakaalulises olekus klaasjates materjalides [28].

Kile omaduste stabiilsus sõltub oluliselt kile valmistamise tehnoloogiast, kuna amorfne PMMA kile vananeb ajas. Kile ajalise ja termilise stabiilsuse tõstmiseks hoitakse neid valmistamise käigus teatud aja klaasistumistemperatuurist natuke madalamal temperatuuril. Füüsikalise vananemise käigus väheneb korrapäratu polümeeri vaba ruumala ja entalpia ning suureneb tihedus. Muutuvad omadused hapnikutundlikkuse suhtes, eelkõige hapniku difusioonikiirus aines. Puhta PMMA klaasistumistemperatuur on 110-120°C, kusjuures plastifikaatori, lahusti või teiste lisandite olemasolul klaasistumistemperatuur alaneb. Füüsikalise vanandamise käigus tõstetakse PMMA kile klaasistumistemperatuuri, millega kasvatatakse hapnikutundliku elemendi termilist stabiilsust kõrgematel temperatuuridel.

Värskelt valmistatud polümeeri klaasjates piirkondades on makromolekuli peaahele liikumine takistatud, eksisteerib mittetasakaaluline olek – entalpia, entroopia ja vaba ruumala on suured. Polümeeri viimisel klaasistumistemperatuuri lähedale aga suurendab kõrvalahelate liikuvust ning vähendab entalpiat, entroopiat ja ruumala. Ruumala väheneb tavaliselt mitte rohkem kui 1%. Mida väiksem on vahe

vanandamistemperatuuri ja klaasistumistemperatuuri vahel, seda kiiremini toimub vananemine polümeeriahelate suure mobiilsuse tõttu, kuid seda väiksem on lõplik muutus. Füüsilise vanandamise tee mõjub polümeeri mehhaanilisi, termilisi, elektrilisi ja optilisi omadusi. Füüsikaline vanandamine, vastupidiselt keemilisele vanandamisele, on pööratav protsess – materjal tuleb viia klaasistumistemperatuurist kõrgemale. Madalamal temperatuuril saabub tasakaal aeglasemalt ruumalal kui entalpiaal [28].

Uuritud on 10-200 nm paksuste polüstürooli kilede vanandamist 70 ja 80°C juures. Autorid jaotavad polümeerse kile kolmeks: 1) nn. surnud kiht asub – aluse peal, kus molekulaarne liikumine on takistatud aluse ja polümeeri vahel tekkinud interaktsioonide tõttu; 2) mahtuvuse kiht, mis asub keskel; 3) vedeliku sarnane kiht, mis asub vabal pinnal ning kus molekulide liikumine on suur, mis põhjustab heterogeenset klaasistumistemperatuuri. Kile pinnal on klaasistumistemperatuur palju madalam, kui kile sees. Õhemate kilede puhul klaasistumistemperatuuri vahemik kasvab võrreldes paksemate kiledega. Ka kilede relaksatsiooniaeg pikeneb kile õhenedes. Mittetasakaalulises olekus on klaas külmutatud, kuid hoides piisavalt pikka aega polümeeri allpool klaasistumistemperatuuri toimub aeglane relaksatsioon tasakaalulise oleku poole [29].

Üheks huvipakkuvaks meetodiks polümeerse kile vanandamist lahusti keskkonnas. Autorid väidavad, et vanandamine metanoolis on andnud PMMA korral häid tulemusi. Metanool tungib polümeeri madala korrastatusega struktuuri kaudu, kus pehmedab plastmassi ning lahusti välja auramisel polümeer saavutab suurema homogeensuse [30].

Uuringud [31, 32] on näidanud, et kilede vanandamisel nende läbitavus väheneb, kusjuures paksuse vähenedes läbitavuse langus suureneb. On püstitatud hüpotees, et klaasjas materjalis vaba ruumala elimineeritakse aja jooksul difusiooni tüüpi protsessi käigus kilede pinnalt. On leitud tõendeid, et võre jäikus ja konfiguratsioon mängivad füüsilisel vanandamisel samuti olulist rolli.

3. PRAKTILINE OSA

3.1. Kasutatud kemikaalid ja optiliste mõõtmiste meetodika

3.1.1. Kasutatud reaktiivid

Hapnikutundlike kilede valmistamiseks kasutatud reaktiivid on koondatud Tabelisse 1, kus on lisatud ka aine lühend vältimaks pikkade keemiliste nimede korduvkasutust.

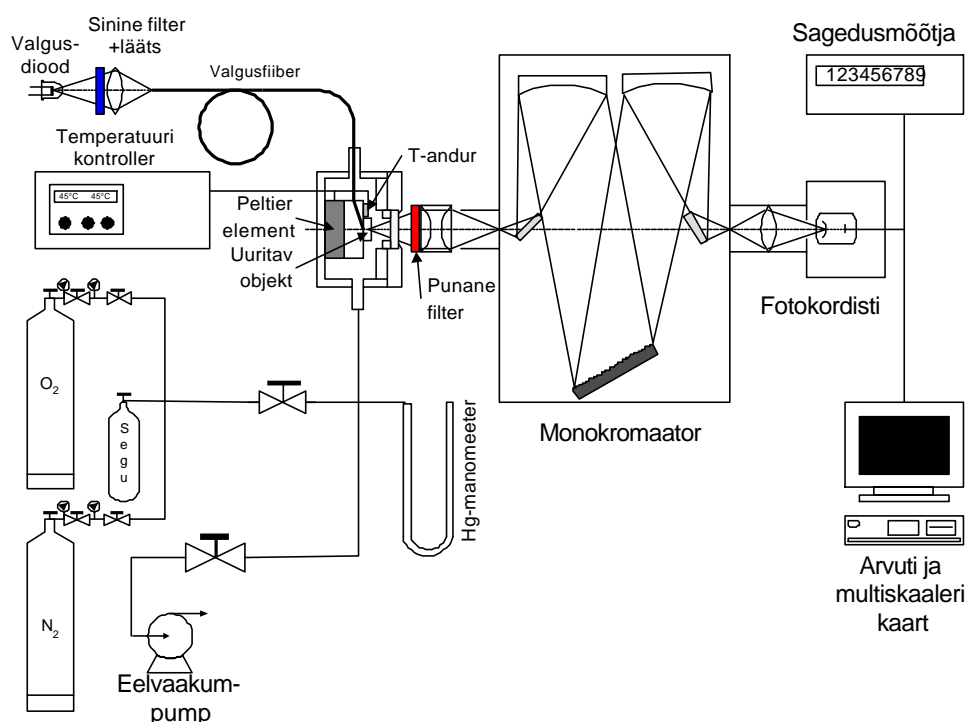
Tabel 1. Kasutatud reaktiivid.

Aine nimetus	Aine valem	Lühend	Molekulmass	Puhtus	Valmistaja
5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorofenüül)-porfüriin-Pt-(II)	C ₄₄ H ₈ F ₂₀ N ₄ Pt	Pt- pFTPP	1167,65 g/mol	98%	Porpyrin Systems
2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaetüülporfüriin-Pt-(II)	C ₃₆ H ₄₄ N ₄ Pt	Pt-OEP	727,87 g/mol	98%	Porpyrin Systems
meso-Tetrafenüülporfüriin-Pt-(II)	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Pt	Pt-TPP	807,81 g/mol	98%	Porpyrin Systems
5,10,15,20-Tetrakis-(4-karboksüfenüül)-porfüriin-Pt-(II)	C ₄₈ H ₂₈ N ₄ O ₈ Pt	Pt-TPPC	983,85 g/mol	98%	Porpyrin Systems
meso-Tetrafenüülporfüriin-Pd-(II)	C ₄₄ H ₂₈ N ₄ Pd	Pd-TPP	718,13 g/mol	98%	Porpyrin Systems
5,10,15,20-Tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorofenüül)-porfüriin-Pd-(II)	C ₄₄ H ₈ F ₂₀ N ₄ Pd	Pd-pFTPP	1078,96 g/mol	98%	Porpyrin Systems
5,10,15,20-Tetrakis-(4-bromofenüül)-porfüriin-Pd-(II)	C ₄₄ H ₂₄ Br ₄ N ₄ Pd	Pd-TPPBr	1034,74 g/mol	98%	Porpyrin Systems
5,10,15,20-Tetrakis-(4-karboksüfenüül)-porfüriin-Pd-(II)	C ₄₈ H ₂₈ N ₄ O ₈ Pd	Pd-TPPC	894,11 g/mol	98%	Porpyrin Systems
Tribütüülfosfaat	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	TBF	266,32 g/mol	99%	Fluka
Trikresüülfosfaat	C ₂₁ H ₂₁ O ₄ P	TCF	368,37 g/mol	-	Fluka
N,N-dimetüülformamiid	C ₃ H ₇ NO	DMF	73,1 g/mol	99%	Aldrich
Tetrahydrofuraan	C ₄ H ₈ O	THF	72,11 g/mol	99,9%	Riedel-deHaen
Diklorormetaan	CH ₂ Cl ₂	DCM	84,93 g/mol	99,8%	Riedel-deHaen
1,2-dikloroetaan	C ₂ H ₄ Cl ₂	DCE	98,96 g/mol	-	Rathburn
Polü[4,5-difluoro-2,2-bis(trifluorometüül)-1,3-dioksool]-kottetrafluoroetüleen	[-(FCOC(CF ₃) ₂ OCF) _x ((CF ₂ -CF ₂)) _y -]	Teflon AF	-	1%	DuPond
Silikoon	C ₇ H ₈ OSi	-	-	-	-
Heptaan	C ₇ H ₁₆	-	100,2 g/mol	-	-
N-metüül-2-pürrolidoon	C ₅ H ₉ NO	NMP	99,1 g/mol	99,5%	Aldrich
Polüakrülonitril	[-C(CN)HCH ₂ -] _n	PAN	86200 g/mol	-	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	[-CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)-] _n	PMMA	15000 g/mol	-	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	[-CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)-] _n	PMMA	101000 g/mol	-	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	[-CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)-] _n	PMMA	120000 g/mol	-	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	[-CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)-] _n	PMMA	350000 g/mol	-	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	[-CH ₂ C(CH ₃)(CO ₂ CH ₃)-] _n	PMMA	996000 g/mol	-	Aldrich

3.1.2. Optiliste mõõtmiste aparatuur

Valmistatud objektide neeldumis- ja peegeldusspektrite mõõtmiseks kasutati firma Jasco spektrofotomeetrit, mudel V-570. Neeldumist mõõdeti vahemikus 300-700 nm, kiirtekimbu lauseks valiti 2 nm, punkte registreeriti 1 nm järel ja registreerimiskiiruseks võeti 200 nm/min. Peegeldusspektri mõõtmisvahemik oli 190-800 nm, kiirtekimbu laius ja punktide registreerimise kaugus valiti võrdselt 1 nm ning spektri registreerimiskiirust varieeriti paremate tulemuste saamiseks korduvalt.

Luminesentsi kiirgusspektreid ja kiirguse kustumist mõõdeti Füüsika Instituudis loodud spektromeetril (Joonis 6).



Joonis 6. Luminesentsi spektro-kronograaf hapnikutundlike kilede mõõtmiseks.

Mõõteseade koosnes: monokromaatorist MDR-2 (LOMO), fotokordistist H6240-01 (Hamamatsu), mis töötab footonite loendamise režiimis ja PC-arvutisse paigaldatud multiskaalari blokist TOF882-2 (Fastcomtec). Luminesentsi ergastamiseks kasutati argoon laserit INNOVA-70 (Coherent), kusjuures laserikiirest eraldati difraktsioonivõre abil spektrijoon lainepikkusega 514 nm ja kiire intensiivsust alandati 1 kuni 10 mW-ni. Teise ergastusallikana kasutati firma Ledtronics violetset valgusdiodi L200CUV405-12D kiirgusmaksimumiga 405 nm. Ergastava diodvalguse puhastamiseks kasutati sinist filtrit C3C-22. Luminesentsi täiendav eraldamine ergastava valguse foonist toimus punase filtriga KC-13. Mõõtmiseks asetati objekt

termostateeritud vaakumkambrisse, kus soojendamiseks või jahutamiseks kasutati Peltier elementi. Kuumutamise ja jahutamise protsessi juhtis temperatuurikontroller CN77000 (Micromega). Temperatuuri mõõdeti Pt-anduriga, mille takistus oli 100 Ω 0°C juures. Termostateeritud vaakumkambrist pumbati õhk välja eelvaakumpumbaga ja vajadusel täideti etteantud O₂ ja N₂ gaaside seguga.

Stern-Volmeri sõltuvuse määramiseks oli Füüsika Instituudis valmistatud portatiivne mõõteriist, mis registreeris integraalset luminesentsi. Seade koosnes karbist, kuhu oli paigutatud sinine valgusdiod HLMP-CB15 (Farnell, $\lambda_{\max}=435$ nm), miniatuurne optika ergastava valguse fokuseerimiseks ja katsekehalt luminesentsi kogumiseks, fotodiod S2386 (Hamamatsu) ja operatsioonivõimendi, mille ülesandeks oli voolu muutmine pingeks. Seadmega oli ühendatud voltmeeter B7-22A, millega oli võimalik registreerida signaali näit. Seade oli paralleelselt ühendatud sülearvutiga analoog-digitaalmuunduri PP10-A108 kaudu.

3.2. Hapnikutundlike kilede omaduste optimeerimine

3.2.1. Kiledele esitatavad nõuded

Hapnikutundlike kilede valmistamisel kasutatakse värvainena metalloporfüriine, mille fosforestsentsi hapnik kustutab. Metalloporfüriin vajab sobivate parameetritega maatriksit enda ümber, milles oleks tagatud efektiivne hapniku difusioon. Sõltuvalt valitud ainetest tuleb leida sobivad lahustid, kus lahustuks polümeer ja porfüriin. Viimase puhul on oluline, et lahusti ei tekitaks metalloporfüriinist metallivaba kompleksi.

Kilele esitatud põhinõuded on selle piisav tundlikus hapniku suhtes ning hapniku kontsentratsioonimuudule reageerimise piisav kiirus. Esimese tagab sobivate materjalide valik, värvaine piisav kontsentratsioon (optiline tihedus 0,5 Soret ribas), vajadusel plastifikaatori lisamine ja hapnikutundliku kile küllaldane paksus. Teine nõue on vastuolus signaali suurendamisega tundliku kihi paksuse suurendamise läbi, kuna hapniku difusiooniaeg suureneb võrdeliselt kile paksuse ruuduga. Seega tuleb kiled valmistada nii, et nende geomeetriline paksus ei oleks väga suur, sest vastasel korral on hapniku difusiooniaeg kilesse või sellest välja liiga pikk. Oluline on samuti, et kile tundlikkus vastaks mõõdetava hapniku kontsentratsioonile uuritavas keskkonnas, sest ülitundliku kilega ei saa mõõta suuri hapniku kontsentratsioone, kuna luminesents on

põhiliselt juba kustutatud.

Kvaliteetse kile saamiseks peaks olema lähtelahuse viskoossus suhteliselt väike, sest nii on võimalik saada ühtlasema pinnastruktuuriga membraan. Ühe kihi peale kandmisega, tuleb kasutada viskoosemat lahust, mis annab mittehomoogeense ja ebahomogeense kile. Homogeense kile saamiseks tuleb aga kanda mitu õhukest kihti, et saada piisava optilise tihedusega objekt.

Mõõteriistas hapnikutundliku kile kasutamisel on oluline veel ajaline ja termiline stabiilsus. Selle tõstmiseks on välja töötatud vanandamise meetodika, mille käigus valmistatud objekti kuumutatakse kindlaks määratud temperatuuril teatud aja jooksul, nii et membraani omadused enam ajas ei muutuks.

3.2.2. Metalloporfüriini valik

Õigete parameetritega metalloporfüriini valik hapnikutundliku materjali jaoks on kõige olulisem kogu protseduuri juures ja sellepärast uuriti kokku kaheksat erinevat metalloporfüriini: Pt-pFTPP, Pt-TPPC, Pt-OEP, Pt-TPP, Pd-TPP, Pd-pFTPP, Pd-TPPBr ja Pd-TPPC. Neil kõigil mõõdeti neeldumisspekter, luminesentsi kiirgusspekter, luminesentsi kustumisajad ja Stern-Volmeri sõltuvus, mille tulemuste põhjal tuleks valida kõige sobivam metalloporfüriin töö eesmärki silmas pidades.

3.2.2.1. Neeldumisspektrite võrdlemine

Erinevate metalloporfüriinide võrdluseks mõõdeti objektide neeldumisspektreid. Peamiseks uurimise ja võrdlemise parameetrina neeldumisspektris käsitletakse Soret riba. Töös käigus selgitati välja, et piisava intensiivsuga kiirguse tagavad kiled, mille optilise tiheduse väärtus on ligikaudu 0,5.

Erinevate metalloporfüriinide Soret neeldumismaksimumide asukohad ja optiliste tiheduste väärtused on koondatud Tabelis 2. Pt-TPP oli kõige intensiivsema maksimumiga võrreldes teiste Pt kompleksidega. Pt-OEP neeldumisspekter oli hoopis erinev võrreldes teiste mõõdetud metalloporfüriinidega: Soret neeldumisriba väikest kühmu võis aimata 380 nm lainepikkuse väärtuse juures. Kirjandusest on andmeid, et nimetatud maksimum ilmneb 377 nm juures [16].

Tabel 2. Erinevate metalloporfüriinide Soret neeldumismaksimumide lainepikkused ja optilised tihedused.

Värvaine	Pt-TPP	Pt-pFTPP	Pt-OEP	Pt-TPPC	Pd-TPP	Pd-pFTPP	Pd-TPPC	Pd-TPPBr
Soret maksimumi asukoht (nm)	400	390	380	402	416	406	418	416
Neeldumine	0,527	0,306	-	0,158	0,698	0,323	0,667	0,319

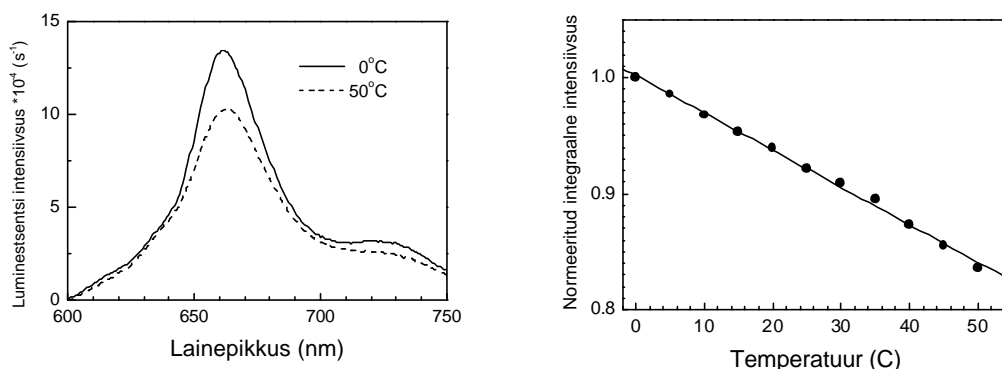
Soret riba asukoha järgi neeldumisspektris saab valida kas sobivat värvainet etteantud valgusallika jaoks või vastupidi. Tänapäeval on kättesaadavad violetsed valgusdiodid, mis sobivad Soret ribas luminesentsi ergastamiseks.

Pd kompleksid on sobivamad oma pikema eluea ja suurema tundlikkuse tõttu väiksemate hapniku kontsentratsioonide kindlaks tegemiseks, Pt sisaldavad värvained aga suurema hapniku sisalduse määramiseks normaaltingimustes.

3.2.2.2. Luminesentsispektrite võrdlemine

Kõige rikkalikumat informatsiooni kilede hapnikutundlikkuse kohta saab kiirgusspektritest. Seetõttu mõõdeti erinevate kilede kiirgusspektreid vaakumis ja õhus.

Kontsentratsioonil 4 mg Pt-TPP-d 1 g PMMA kohta valmistati viiekihiline kile ning uuriti luminesentsi kiirguse intensiivsuse sõltuvust temperatuurist. Selleks mõõdeti luminesentsi kiirguskõveraid 11 erineval temperatuuril 0-50°C, 5 kraadise sammuga. Kiirgusmaksimum asus 662 nm juures. Tulemustest järeldub, et luminesentsi termiline kustutamine on olemas ja antud temperatuuride vahemikus on integraalne intensiivsus interpreteeritav lineaarse sõltuvusena tõusuga -0.0032 deg^{-1} .



Joonis 7. Pt-TPP/PMMA kiirgusspektrid vaakumis temperatuuridel 0 ja 50°C (vasakul) ja integraalse kiirguse temperatuurisõltuvus (paremal).

Ülejäänud seitsmest metalloporfüriinist valmistati kolmekihilised kiled, mille kontsentratsioon oli 12 mg värvainet 1 g PMMA kohta. Tabelisse 3 on koondatud kilede fosforestsentsi kiirgusmaksimumide vaakumis ja õhus väärtused ning nende Stern-Volmeri koefitsiendid, mis on arvatud valemi (4) kohaselt.

Tabel 3. Metalloporfüriinide kiirgusmaksimumid ja Stern-Volmeri koefitsient.

	λ_{vaak} (nm)	$\lambda_{\text{õhk}}$ (nm)	K_{SV} (Torr ⁻¹)
Pd-TPP	695	696	0,017
Pd-pFTPP	672	671	0,021
Pd-TPPC	691	691	0,026
Pd-TPPBr	693	693	0,019
Pt-pFTPP	653	652	0,008
Pt-OEP	647	646	0,003
Pt-TPPC	661	660	0,004
Pt-TPP	661	649	0,016

Saadud tulemustest võib järeldada, et Pd komplekside kiirgusspektrites on maksimumid nihutatud suuremate lainepikkuste suunas võrreldes Pt värvainetega. Vaakumis ja õhu käes mõõdetud spektrite intensiivsuste vahe oli suurem Pd porfüriinide puhul. Pt-OEP kiirgusspekter oli erinev võrreldes teistega, nimelt oli tekkinud spektrisse lisariba, mis on iseloomulik metallivaba kompleksi fluorestsentsile.

3.2.2.3. Ergastatud oleku eluigade võrdlemine

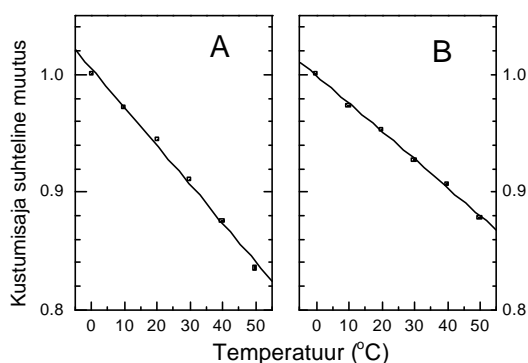
Kõigil kaheksal värvainel mõõdeti luminesentsi kustumiskõveraid nii õhu käes kui vaakumis, et välja arvutada kõigile metalloporfüriinidele omane eluiga. Vaakumis on kustumine kirjeldatav üheeksponentsiaalse kõveraga, kuid õhu käes mõõdetud kiirguse kustumine on keerulisem ning on tavaliselt kirjeldatav kaheeksponentsiaalse kõveraga, kuid mõnede värvainete puhul sobib ka ühe-eksponentsiaalne lähendus.

Kustumisajad erinevate metalloporfüriinide jaoks vaakumis ja õhus ning vastavad Stern-Volmeri koefitsiendid, mis on arvatud valemi (4) järgi, on koondatud Tabelisse 4. Pt-OEP fosforestsentsi kustumise mõõtmist segas tugev metallivaba porfüriini fluorestsents ja vastavad kustumisajad ei olnud usaldusväärsed. Pd-TPPC kustumiskõverad vaakumis ja õhus on toodud Lisas 1.

Tabel 4. Metalloporfüriinide luminesstsentsi kustumisajad vaakumis ja õhus

	Pd-TPP	Pd-pFTPP	Pd-TTPC	Pd-TTPBr	Pt-pFTPP	Pt-TTPC
Kustumisaeg vaakumis (μs)	899	1000	805	808	70,4	78,8
Kustumisaeg õhus (μs)	246	285	213	241	34,0	50,4
Kaheeksponentsiaalse kustumise ajad (panused) õhus (μs)	-	190(70%) 423(30%)	129(72%) 347(28%)	167(70%) 368(30%)	-	-
Stern-Volmeri koefitsient (Torr^{-1})	0,017	0,016	0,017	0,015	0,007	0,004

Pt-TPP-1 mõõdeti luminesstsentsi kustumist kuuel erineval temperatuuril 0-50°C, 10 kraadise sammuga vaakumis ja lämmastiku keskkonnas (Joonis 8). Kustumisaegade termiline muutus lämmastikus $-0,33\% \text{ deg}^{-1}$ on mõneti suurem vastavast suuruselt vaakumis $-0,24\% \text{ deg}^{-1}$. Viimane suurus ei lange kokku luminesstsentsi integraalse intensiivsuse muutusega vaakumis ($-0,32\% \text{ deg}^{-1}$) ja võib olla seotud kustumiskõverate selektiivse mõõtmisega läbi monokromaatori.

**Joonis 8.** Pt-TPP/PMMA fosforestsentsi kustumisaegade suhtelise muutuse sõltuvus temperatuurist, A - lämmastikus ja B - vaakumis.

Kõrvutades aga Pd ja Pt komplekse on selgelt märgata eluigade erinevust, Pd sisaldavad metalloporfüriinide eluiga ületab ligi kümne kordselt Pt komplekside eluead.

Pd-TPP fosforestsentsi kiirguse eluiga on õhus üle 4 korra väiksem kui vaakumis. Samuti ilmneb, et kui hapnikuvabas keskkonnas on kustumine väga heas lähenduses eksponentsiaalne, siis hapniku juuresolekul ilmneb kõrvalekalle eksponentsiaalsest seadusest.

3.2.3.4. Stern-Volmeri koefitsientide võrdlemine

Eespool kirjeldatud kilesid karakteriseeriti veel Stern-Volmeri koefitsiendiga, mis kirjeldab luminesstsentsi integraalse intensiivsuse (Tabel 3) või kustumisaja (Tabel 4) sõltuvust hapniku kontsentratsioonist.

Mõõtmistulemustest järeldub, et Stern-Volmeri koefitsiendid langevad mõlema mõõtmisviisi jaoks kokku, kui fosforesentsi kustumine on hapniku juuresolekul eksponentsiaalne. Kustumise mitteeksponentsiaalsus on tingitud luminesseeruva kile heterogeensusest ehk Stern-Volmeri koefitsiendi dispersioonist.

3.2.3. Värvainega aktiveeritud kilede valmistamine

Hapnikutundliku materjali valmistamiseks kasutati põhinaena PMMA-d ja selle lahustina alguses DCM-i ning hiljem DCE-d, sest viimane lahustab põhinaet aeglasemalt võrreldes esimesega. Uue lahusti kasutuselevõtt aitas vähendada kihiliste kilede taaslahustumist.

Värvainetena uuriti kaheksat erinevat metalloporfüriini, mis on toodud Tabelis 1. Kuut värvainet: Pt-pFTPP, Pt-OEP, Pt-TPP, Pd-TPP, Pd-pFTPP ja Pd-TPPBr lahustati THF-is, aga nn. vees-lahustuvaid porfüriine: Pt-TPPC ja Pd-TPPC lahustati DMF-is. Värvaine jääkide täielikuks ja kiiremaks lahustumiseks töödeldi lahuseid 10 minutit ultrahelivannis. PMMA ja porfüriini lahustumise järel segati kaks lahust kokku ja lisati Pt-komplekside kasutamisel plastifikaatorit 0,5 ml 1 g PMMA kohta.

Kiled valmistati plaadikujulistele pleksiklaasist alustele, kuna sellised objektid lubavad mõõta spektreid täpsemalt ja paremini uurida materjalide ja kilede põhikarakteristikuid. Kile valmistamine toimus vurr-katturis rotatsioonmeetodiga kiirusel 2000 pööret minutis.

Vajaliku paksuse saavutamiseks oli vaja alusele kanda mitu kihti. Värskest sadestatud plastmassi taaslahustumise vältimiseks kuivatati igat kihti pealekandmise järel 5 minutit 50°C juures. Kihtide vahel kuivatamine andis kiled, mille neeldumise intensiivsus kasvas proportsionaalselt kihtide arvuga.

Kontsentratsiooni uuringutel kasutati värvainena Pt-TPP-d. Valmistati kilesid kontsentratsiooniga 2, 4, 8 ja 12 mg Pt-TPP 1 g PMMA kohta. Värvaine liialt suure kontsentratsiooni korral hakkavad tekkima värvaine molekulide agregaadid. Viimaste spekter paikneb suurematel lainepikkustel ja seetõttu hakkab ergastuste energia kanduma üle agregaatidele, mis vähendab monomeerse värvaine luminesentsi eluiga. Suurtel kontsentratsioonidel ei saa enam korralikult eristada hapniku ja värvaine agregaatidest tingitud luminesentsi kustutamise efekte.

Vähimal kontsentratsioonil Q(1,0) neeldumisriba juures assotsiaatidele vastavat lisariba ei olnud märgata. Seejärel tõsteti kontsentratsioon kahekordseks: 4 mg Pt-TPP

1 g PMMA kohta; kusjuures uute kilede neeldumisspektrites ei ilmnenud lisapiiki.

Edasine kontsentratsiooni tõstmine samade lahuste ja sama meetodiga polnud otstarbekas, kuna lahusti hulga suurendamine oleks liialt vedelaks muutnud lõpplahuse. Seetõttu töötati välja uus tehnoloogia suurema värvaine kontsentratsiooniga kilede valmistamiseks. Selleks valmistati lahus, kus oli 8 mg Pt-TPP 1 g PMMA kohta, mida oli võimalik teha ühe lahustiga. Metalloporfüriin lahustati topeltkoguses lahustis ja peale hapnikutundliku värvaine lahustumist lisati PMMA. Plastmassi jääkide lahustuvuse kiirendamiseks töödeldi lahuseid alati ultrahelivannis 15 minuti jooksul. Kui eelnevalt lahustati värvaine THF-s ja PMMA DCE-s, siis nüüd kasutati lahustina ainult THF-i. Uue meetodiga valmistatud kilel mõõdeti neeldumis- ja kiirgusspekter (Lisa 2) – kumbki ei näidanud kontsentratsioonilist üleküllastust.

Kuna uue meetodiga polnud saavutatud võimalikku maksimaalset värvaine kontsentratsiooni, siis suurendati veel Pt-TPP hulka kuni 12 mg-ni 1 g PMMA kohta. Ka nüüd uuriti kilede neeldumisspektreid, kus polnud samuti märki värvaine ülehulgast. Kuid edasist kontsentreerimist piiras värvaine lahustuvus.

Uue meetodi rakendamisel ilmnes üks puudus, nimelt lahustub polümeer THF-s aeglasemalt kui DCM-s või DCE-s ning seetõttu peab lahus seisma ühe ööpäeva. Mõõdetud neeldumisspektrist on näha, et selle ajaga tekib lahuses metallivaba porfüriin, mis väljendub Soret ribas, kuhu on tekkinud punane lisaõlg.

Metalloporfüriini kontsentratsiooni tõstmine kuni 12 mg 1 g PMMA kohta oli lõplik ja luminesentsi intensiivsuse suurendamiseks piisav. Kontsentreerimisega oli võimalik vähendada kihtide arvu ja saada seega õhemaid kilesid, mis suurendas hapniku difusioonikiirust kiles.

3.2.4. Polümetüülmetakrülaadi molekulmassi mõju tundlikkusele ja stabiilsusele

Töö käigus on uuritud põhjalikult materjali termilist stabiilsust. Mõõteelemendi hapnikutundlikkus ja stabiilsus võivad oluliselt sõltuda lähtematerjali polümerisatsiooniastmest. Seetõttu katsetati erinevate molekulmassidega PMMA-sid: 15 000, 101 000, 120 000, 350 000 ja 996 000 g/mol hapnikutundlike kilede valmistamiseks. Erinevate molekulmassidega PMMA lahustel oli erinev viskoossus, mida kinnitasid ka Pt-TPP neeldumisspektrid. Värvaine hulk kõigis lahustes oli sama, aga neeldumisspektri ribade intensiivsused varieerusid sama kihtide arvu puhul, mis

viitab viskoossusest tingitud kihtide erinevale paksusele. PMMA molekulmassiga 996000 g/mol lahus oli nii viskoosne, et kile valmistamiseks tuli kasutada topelt kogust lahustit. Seega kilede valmistamisel on oluline teada millise molekulmassiga PMMA-ga on tegemist ja vastavalt sellele valida sobiv meetodika.

Uuriti temperatuuri mõju värvainele erinevas PMMA keskkonnas. Kilesid kuumutati ahjus 5 ööpäeva 50°C juures. Peale kuumutamist polnud märgata ei visuaalseid muutusi, ega ka neeldumisspektrite teisenemist, kilede puhul, kus kasutati PMMA-d molekulmassidega 15 000, 101 000, 120 000 ja 350 000 g/mol. Kuid suurima PMMA molekulmassiga – 996 000 g/mol – kile oli muutunud pärast kuumutamist tunduvalt tumedamaks, neeldumisspektris oli värvaine neeldumismaksimumi intensiivsus Soret ribas langenud ja juurde tekkinud metallivabale porfüriinile omane neeldumisriba.

Suure molekulmassiga PMMA molekulid võivad lahustis pundumise käigus siduda lahusti molekule kõvasti enda külge ning lahusti väljaauramine valmistatud kilest võib olla aeglasem. Tavaliselt lagunevad metalloporfüriinid metallivabaks kompleksiks lahusti mõjul aegamööda. Võib oletada, et ülisuure molekulmassiga polümeer polnud enne kuumutamist piisavalt kuiv, mis põhjustas metallokompleksi lagunemise.

Paralleelselt uuriti samal ajal ja samades tingimustes valmistatud kuumutamata objekti, mis oli seisnud toatemperatuuril ligi kolm kuud. Selgus, et aja jooksul on metalloporfüriin lagunenud ja tekkinud juurde metallivaba kompleksi. See väljendus selgesti mõõdetud neeldumisspektris, kus Pt-TPP iseloomulik Soret neeldumisriba oli kahanenud ja juurde oli tekkinud selgesti eristatav metallivabale porfüriinile omane neeldumisriba. Muutus polnud küll nii suur kui koheselt kuumutatud objektil, kuid selgelt märgatav. Järelikult pole hästi suure molekulmassiga PMMA-sse kapseldatud värvaine ka ajas püsiv. Edasise uuringu käigus pandi kirjeldatud objekt 70°C juurde üheks ööpäevaks, et selgusele jõuda ebastabiilsuse põhjustes. Peale kuumutamist ei olnud neeldumisspektris märgata lisamuutusi võrreldes eelnevalt mõõdetud neeldumisspektriga. PMMA molekulmassiga 996 000 g/mol kilesid ei kasutatud edaspidistes tundlikkuse uuringutes.

Uuriti hapniku tundlikkust kolme erineva molekulmassiga PMMA-s: 15 000, 101 000, 350 000 g/mol, kus värvaineks oli valitud Pt-TPP ning lisatud oli ka plastifikaatorit. Selleks mõõdeti värskelt valmistatud objektide Stern-Volmeri sõltuvusi, mis saadakse luminesentsi intensiivsuste mõõtmisel erinevatel hapniku

partiaalarõhkudel. Stern-Volmeri koefitsientideks saadi 0,0080; 0,0132 ja 0,0249 Torr⁻¹ vastavalt PMMA molekulmassidega 15 000, 101 000 ning 350 000 puhul. Siit järeldub, et erineva molekulmassiga plastmass tingib teistsuguse keskkonna hapnikutundliku värvaine jaoks. Mida suurema molekulmassiga PMMA-ga on tegemist, seda suurem on Stern-Volmeri koefitsient ning hõredam on keskkond ja hapniku ligipääs porfüriinile on parem. Seega on oluline alati kasutada kindla molekulmassiga PMMA, sest nende omadused on erinevad.

3.2.5. Plastifikaatori mõju membraanile

Plastifitseeriv lisand vähendab plastmassi rabedust, pikendab eluiga ja muudab tiheda polümeeri poorsemaks. Viimane suurendab hapniku lahustuvust polümeeris ja aitab hapnikul pääseda paremini hapnikutundliku värvaine juurde, kiirendades tema luminesentsi kustutamist.

Uuriti kahe plastifikaatori mõju kilede parameetritele: TBF ja TCF. Esimesena märgitud plastifikaator tõstab kõige efektiivsemalt hapniku lahustuvust. TCF eeliseks TBF ees on selle madalam aururõhk, mis oleks hea kile termilisele stabiilsusele, kuid puudusteks on suurem viskoossus, väiksem lahustuvus ja tervist kahjustav toime inimesele. Läbiviidud uuringute põhjal selgus, et TBF või TCF lisamisel ei ole olulist vahet kile hapnikutundlikusele ning seetõttu valiti plastifikaatoriks TBF.

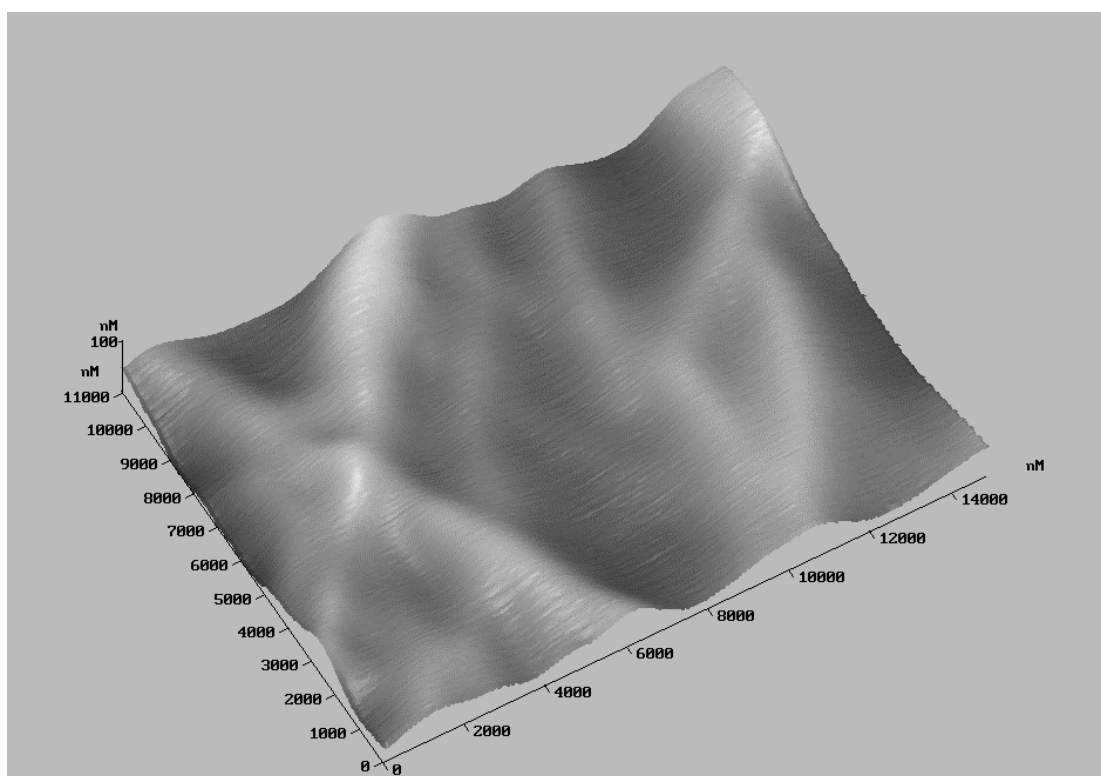
Plastifikaatori kontsentratsiooni määramisel lähtuti kirjanduse andmetest ning eeskujuna kasutati Millsi ja Lepre meetodikat [12].

Pd-molekulide kasuks kõneleb asjaolu, et vastavad objektid on valmistatud ilma plastifikaatorit kasutamata, sest nende tundlikkus on optimaalne puhtas PMMA-s. Plastifikaatorit kasutati ainult Pt-komplekside korral. Plastifikaatorit sisaldavatel Pt-objektidel oli värvaine aastase seismise järel teataval määral lagunenu, ilmselt hapniku parema juurdepääsu tõttu. Pt-porfüriine ei saa aga plastifikaatorita kasutada, sest vastasel juhul on hapnikutundlikkus lühikese ergastatud seisundi eluea tõttu oluliselt väiksem optimaalsest.

3.2.6. Reageerimis- ja taastumisaegade sõltuvus kile paksusest, temperatuurist ja alusest

Membraani reageerimisaeg on võrdeline kile paksuse ruuduga, seega peaks kile

olema suhteliselt õhuke, et võimaldada küllalt kiiret hapniku difusiooni kilesse või sellest välja. Siledade kilede paksust saab hinnata kile läbilaskvusspektritesse tekkivate interferentsi maksimumide järgi. Vurr-katturiga valmistatud polümeerkilede pinnad ei oma aga piisavat siledust, nagu võib näha Jooniselt 9, kus on toodud ühe kvartsalusel asuva 3-kihilise kile pinnaprofiil, mis oli mõõdetud TÜFI aatomjõu mikroskoobiga (AFM). Meie käsutuses olnud AFM polnud suuteline mõõtma samasse kilesse kraabitud vao sügavust. Tänu Rootsi kolleegide abile saime hinnata vao sügavuseks 2,6 kuni 2,7 μm kasutades pinna profileomeetrit Alfa Step.

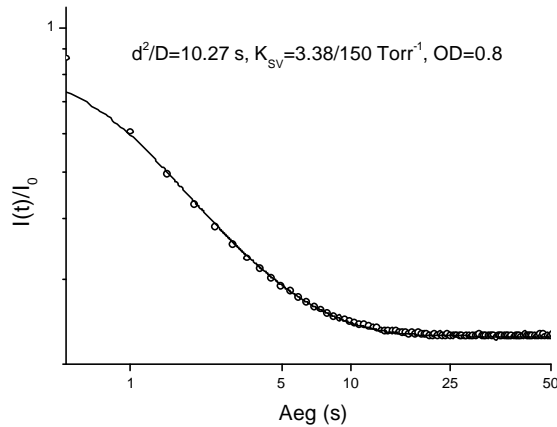


Joonis 9. Aatomjõu mikroskoobi pilt ühest kvartsalusel asuvast 3-kihilise Pd-TPP/PMMA kile pinnareljefist.

Hindasime vaadeldava kile paksust ka värvaine neeldumise järgi. Võttes värvaine kontsentratsiooniks 4 mg 1 g PMMA kohta, ekstinktsioonikoefitsiendiks Soret ribas $3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ja sama riba neeldumiseks 0,2; saime kile paksuseks 2,3 μm . Antud paksuse väärtus on hinnanguline, sest värvaine lõppkontsentratsioon mitmekihilises kiles võis mõneti erineda värvaine lahuse algkontsentratsioonist ja ekstinktsioonikoefitsiendi väärtus vastas Zn-TPP lahusele toluoolis.

Vaadeldava 2,6 μm kile hapniku sorptsiooni kineetika, mõõdetuna fosforestsentsi kiirguse kustutamise kaudu, on toodud Joonisel 10. Difusiooni kineetika simulatsioon on sooritatud Mathcadi keskkonnas (Lisa 3) kasutades Ficki II seaduse lahendit (15).

Kile, mis oli 136 päeva 50°C juures vanandatud, andis difusioonikoefitsiendi väärtuseks 20°C juures $D=0.5 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, mis on üsna lähedal kirjanduses toodud väärtusele $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ 22°C juures [33]. Siinkohal tuleb märkida, et difusiooni koefitsient sõltub polümeeri vanandamise astmest, mida käsitleme edaspidi punktis 3.3.



Joonis 10. 136 päeva 50°C juures vanandatud 2.6 µm paksuse PMMA kile hapniku sorptsiooni kineetika (ringikesed) mõõdetuna Pd-TPP fosforestsentsi kaudu 25°C juures. Kineetika modelleerimisel (pidev joon) on arvestatud kile neeldumist $OD=0.8$ ja fosforestsentsi ergastamist difusiooniga vastassuunast.

Järgnevalt iseloomustame hapniku sorptsiooni kiirusi kilesse efektiivse difusiooniajaga $t_{ef} = d^2/D$, kuna täpsed kilede paksused on meil teadmata.

Uuritud on difusiooni kineetikaid erinevatel alustel: kvarts (Lisa 4) ja PMMA (Lisa 5) plaatidel. Erinevatele alustele olid valmistatud samades tingimustes samasugused kiled – kolme kihilised ja sama lahusega. Kuna PMMA on hapnikku läbilaskev ning hapnik tungib ka alusplaati, siis difusiooniaeg võrreldes kvartsiga on palju suurem, sest kvartsis hapnik ei lahustu. Suur erinevus on just tingitud alusplaadist, kuna kile paksuseks saadi hinnanguliselt 2,5 µm, aga aluse paksus on kolme suurusjärgu võrra suurem, ligi 1 mm. Seega hapnik difundeerub ka alusesse ja see teeb reaktsiooniaja pikaks.

Antud töö käigus tunti huvi ka difusiooni kiiruse võimaliku varieerumise vastu temperatuuri muutmisel. Selle alaseid mõõtmisi teostati kolmel erineval temperatuuril 0, 20 ja 50°C (Lisa 4 ja 5) ning saadi vastavalt õhu sisselaskmisel reaktsiooniajad kvartsalusel: 3,4; 1,3 ja 0,6 s ning vaakumi rakendamisel ehk õhu välja difundeerumisel ajad vastavalt: 4,1; 1,6 ja 0,9 s. Kvarts alusel on difusioon väga kiire ning 50°C juures on difusiooniaeg nii väike, et selle mõõtmist piirab juba seadmete ehitus. PMMA alusel on õhu sisselaskmisel difusioonaaeg ühe minuti piires temperatuuril 0°C; kõrgematel temperatuuridel lühem.

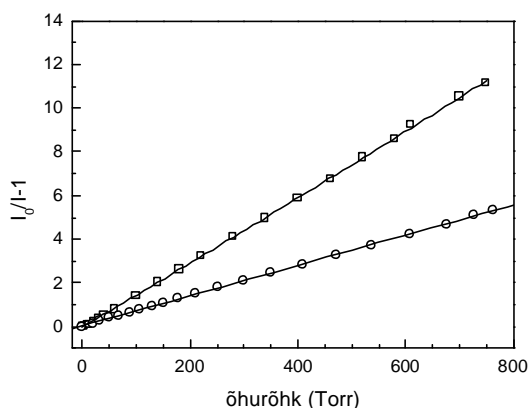
Tulemustest järeldub, et difusioon muutub kiiremaks kõrgemal temperatuuril. Difusioonaaeg on lühem õhu sisse laskmisel, vaakumi rakendamisel aga pikem. Mida

hapnikutundlikum on kile, seda suuremaks reaktsiooniaja eelkirjeldatud ebasümmeetria muutub. Optiliselt tihedama kile korral reaktsiooniajad veidi pikenevad, kuid see pikenedamine on suhteliselt väike. Optilisest tihedusest oleneb põhiliselt signaali absoluutne väärtus.

3.3. Membraani füüsikaline vanandamine

Kile omaduste stabiilsus sõltub lisaks värvainest ja PMMA molekulmassist ka kile valmistamise tehnoloogiast, kuna amorfne PMMA kile vananeb ajas. Selleks et tõsta nii kile ajalisi kui ka termilisi stabiilsusi, on vaja neid valmistamise käigus füüsikaliselt vanandada, s.t. hoida teatud aja klaasistumistemperatuurist natuke madalamal temperatuuril. Füüsikalise vananemise käigus väheneb korrapärase polümeeri vaba ruumala (suureneb tihedus) ja entalpia. Muutuvad ka omadused hapnikutundlikkuse suhtes, eelkõige hapniku difusioonikiirus aines. Anduri valmistamise korral on oluline, et need muutused oleks nii väikesed kui võimalik ja võimalusel etteprognoositavad. Puhta PMMA klaasistumistemperatuur on vahemikus 110-120°C, kusjuures plastifikaatori, lahusti või teiste lisandite olemasolul on klaasistumistemperatuur toodud väärtusest madalam. Füüsikalise vanandamise mõtteks on tõsta olemasoleva PMMA kile klaasistumistemperatuuri ja sellega ühtlasi kasvatada hapnikutundliku elemendi termilist stabiilsust kõrgematel temperatuuridel.

Füüsikalise vanandamise vajadus selgus, kui võrreldi plastifikaatorita Pd-TPP objektile pooleaastase ajavahega tehtud mõõtmiste tulemusi. Esialgsete Stern-Volmeri sõltuvuste mõõtmisel muutus intensiivsus kaksteist korda võrreldes vaakumiga ja õhuga. Stern-Volmeri koefitsiendiks arvutati 0,069 Torr⁻¹. Pooleaastase seismise järel mõõdeti kiirguse intensiivsuste vahet samal objektile uuesti ja siis saadi Stern-Volmeri konstandiks 0,033 Torr⁻¹ (Joonis 11). Selgus, et kile fosforesentsi intensiivsus vaakumis ja õhus on kuus korda erinev, seega oli intensiivsus kahanenud kaks korda, kuid sõltuvus (4) oli lineaarne. Seega toimus tahtmatult kile füüsikaline vananemine toatemperatuuril, mis osutas vajadusele uurida kilede ette vanandamise võimalusi kõrgemal temperatuuril.



Joonis 11. Stern-Volmeri sõltuvused Pd-TPP/PMMA värskes (ruudud) ja pool aastat seisnud (ringid) kiles.

Töö käigus uuriti erinevate PMMA molekulmassidega: 15 000, 101 000 ja 350 000 objektide vananemist, mis olid aktiveeritud Pt-TPP värvainega. Vanandamisprotsessi kirjeldamiseks kasutati Stern-Volmeri sõltuvust, mõõdeti luminesentsi intensiivsust erinevatel hapniku partsiaalrõhkudel. Kõigepealt mõõdeti värskelt valmistatud objektide luminesentsi intensiivsusi erinevatel rõhkudel, millest arvutati Stern-Volmeri koefitsiendid: 0,0080; 0,0132 ning 0,0249 Torr⁻¹ vastavalt PMMA molekulmassidega 15 000, 101 000 ja 350 000 jaoks. Seejärel asetati objektid 70°C juurde üheteistkümneks ööpäevaks ahju ning sama sõltuvust mõõdeti viiendal ja viimasel päeval. Korrati eelpool mainitud mõõtmisprotseduuri kaks korda ning saadi Stern-Volmeri koefitsientideks viiendal päeval: 0,0030; 0,0057 ja 0,0062 Torr⁻¹ ning viimasel päeval: 0,0027; 0,0050 ja 0,0057 Torr⁻¹ vastavalt PMMA molekulmasside 15 000, 101 000 ja 350 000 korral.

Tulemustest on näha, et kiled muutusid temperatuuri mõjul tihedamaks, Stern-Volmeri koefitsient muutus väiksemaks. Muutus oli suurem esimese viiepäevase kuumutamise järel (Lisa 6). Ka võis täheldada graafikul Stern-Volmeri sõltuvuse muutumist lineaarsemaks, mis viitab kilede muutumist homogensemaks füüsikalise vanandamise käigus. Veel võib märgata, et vanandamise mõju on tugevam suurema molekulmassiga PMMA korral, kus täheldati suuremat Stern-Volmeri koefitsiendi kahanemist.

Järelikult on füüsikaline vanandamine vajalik hapnikutundliku kile stabiilsuse tõstmiseks. Hapnikutundliku värvaine maatriksiks sobib kõige paremini keskmise molekulmassiga PMMA, sest väga kõrge molekulaarmassiga kile valmistamisel pole võimalik vältida metalloporfüriini lagunemist ja liiga madala molekulmassiga

polümeermaatriks võib olla liialt tihe ning hapnik ei pääse nii efektiivselt värvainele ligi.

Seetõttu viidi läbi pikaajalised füüsikalise vanandamise uuringud. Joonisel 12 on toodud kokkuvõtvad andmed kahe objekti jaoks (Pd-pFTTP/PMMA ja Pd-TTP/PMMA), mida vanandati kolmel erineval temperatuuril: toatemperatuur, 50°C ja 70°C.

Jooniste ordinaattelgedel on toodud fosforesentsi kustutamise keskmine kiirus õhus 25°C juures. Need suurused on saadud mõõdetud fosforesentsi kustumiskõveratest järgmiselt. Kustumiskõveraid lähendati funktsiooniga:

$$I(t) = A \cdot \exp \left[-\frac{t}{t_0} - \left(\frac{t}{t_q} \right)^b \right] + B, \quad (16)$$

milles varieeritavateks parameetriteks olid A , B , t_q ja b . Suurused t_0 on fosforesentsi kustumisaeg hapnikuvabas keskkonnas, mis vanandamisel ei muutu ja t_q on seotud bi-molekulaarse kustutamiskiirusega k_q järgmiselt: $t_q^{-1} = k_q S [O_2]$.

Toodud funktsiooni nimetatakse 'venitatud eksponendiks' ja seda võib interpreteerida, kui teatud kustumiskonstantide jaotusega värvimolekulide ansambli kustumisseadust. Kuna katselised kustumiskõverad on hapniku juuresolekul mitteeksponentsiaalsed, siis tuleb suuruse t_q jaotuse olemasolu arvestada.

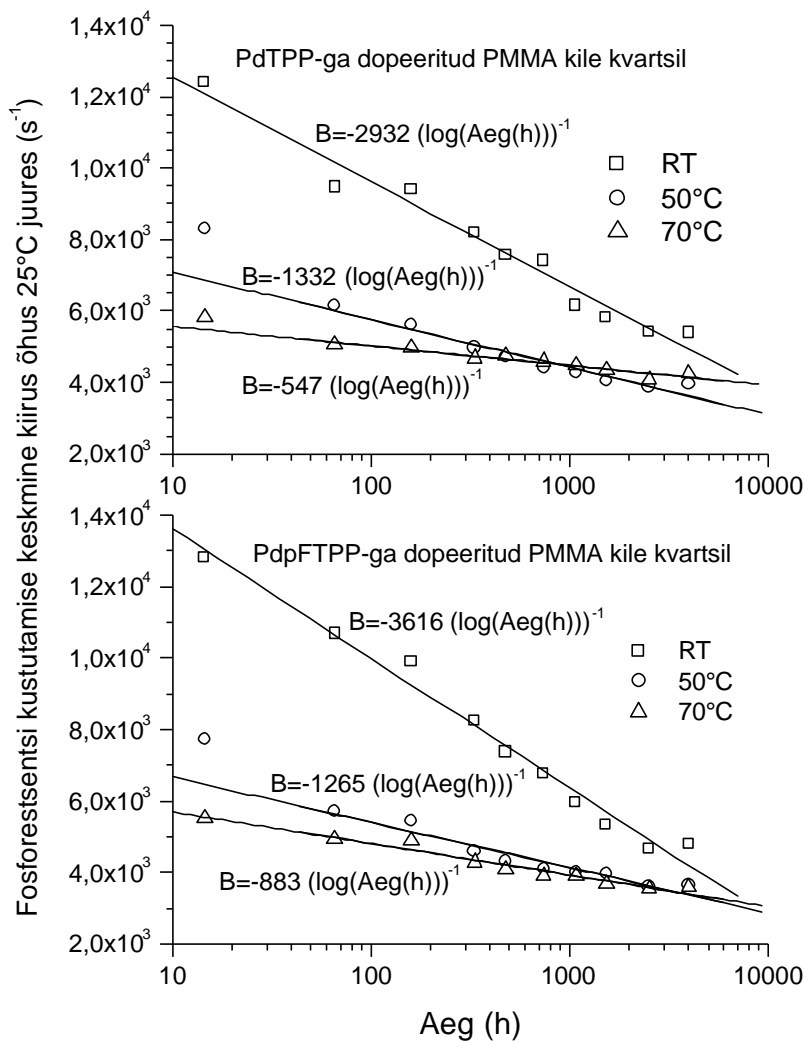
Keskmine kustutamise kiirus on avaldatav suuruste t_q ja b kaudu järgnevalt:

$$\bar{k}_q = t^{-1} \cdot \frac{b}{\Gamma(b^{-1})}, \quad (17)$$

kus $\Gamma(x)$ on gamma-funktsioon.

Nagu Jooniselt 12 näha, toimub ajas aeglane, heas lähenduses logaritmiline kustumiskiiruste vähenemine. Kuna kustumiskiirused hapnikuvabas keskkonnas vananemisel ei muutunud, kujutavad joonisel toodud andmed otseselt hapnikutundlikkuse vähenemist.

Kõrgemal temperatuuril (70°C juures) toimunud 'kiirendatud' vanandamisel on hapnikutundlikkuse muutus Pd-TTP korral ~10% ja Pd-pFTTP korral ~20% aja dekaadi kohta. Võib prognoosida, et kuu aja jooksul vanandatud aine hapnikutundlikkus väheneb järgmise aasta jooksul 70°C juures vastavalt ~10% ja ~20%. Need hinnangud on käsitletavad muutuse ülempiirina, sest kui ainet hoitakse järgneva aasta jooksul toatemperatuuril, peaks muutus olema oluliselt väiksem.



Joonis 12. Pd-porfüriinidega dopeeritud kilede hapnikutundlikkuse muutus ajas sõltuvalt hoidmistemperatuurist. RT – toatemperatuur. Suurused B kujutavad endast lähendussirgetest leitud tundlikkuse vähenemist ühe aja dekaadi jooksul.

Samas on jooniselt ka näha, et erinevatel temperatuuridel vanandatud ainete kustumiskiiruste lähenduskõverad lõikuvad ligikaudu 10 000 h juures. Milline on edasine hapnikutundlikkuse muutus, on seetõttu pea võimatu ennustada. Üldistest kaalutlustest lähtudes võib eeldada sarnast või väiksemat vananemise kiirust.

Lisas 7 on toodud erinevatel vanandamise etappidel mõõdetud kilede reaktsiooniaja mõõtmised hapnikukontsentratsiooni järsul muutusel. On näha, et pärast 2 kuud vanandamist muutub difusioonikiirus vaid 1% piires ja anduri usaldusväärne näit on saavutatav ~10 s jooksul.

Lisas 8 on toodud neeldumisspektrite mõõtetulemused vanandamise alguses ja lõpus (s.o. 136 päeva pärast). Muutustest on kõige ilmekam 400 nm juures asuva nn.

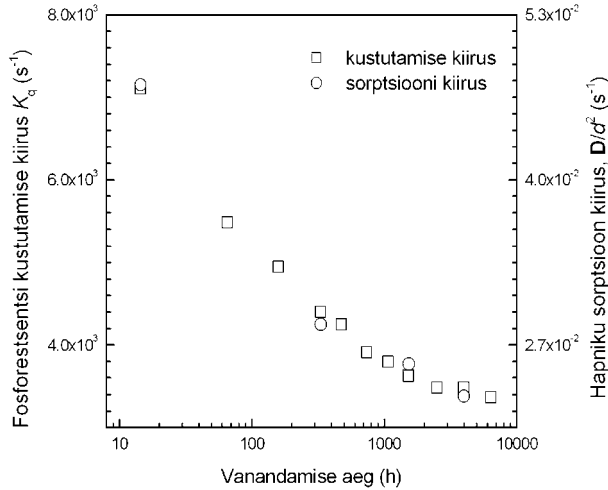
Soret neeldumise vähenemine (~15% toatemperatuuril ja ~30% 70°C juures). Pd-pFTPP molekulide korral on märgatav ka spektri kollases osas olevate väiksemate ribade muutus samas proportsioonis. Seega võib oletada molekulide arvu vähenemist so. nende lagunemist vastaval 15% ja 30% ulatuses. Pd-TPP korral 520 nm juures asuva riba optiline tihedus aga muutunud ei ole (pigem suurenenud toatemperatuuril hoitud objekti korral). Kuna mõlemad ribad tulenevad sama molekuli erinevatest energianivoodest, siis molekulide arvu muutusel peaks ribade muutus olema sarnane. Seega võib Pd-TPP korral muutusi pigem tõlgendada kui vananemise käigus lisandimolekuli ja tiheneva polümeermaatriksi vastasmõju muutust. Kokkuvõttes on Pd-TPP stabiilsem molekul. See on mõneti vastuolus kirjanduse andmetega, milles on väidetud Pd-pFTPP suurt stabiilsust.

Kui arvestada halvimal juhul jätkuvat optilise tiheduse kadu samas tempos (15% 4 kuu jooksul), siis väheneb optiline tihedus 3 aasta jooksul 23%-ni algväärtusest. Neljakordne signaali kadu on veel igati talutav eluigade piisava täpsusega mõõtmiseks anduris. Kui muutus on tingitud aga polümeeri vananemisest ja mitte värvaine molekulide lagunemisest, peaks ajas logaritmiliselt toimuv optilise tiheduse muutus olema palju aeglasem ja vastavalt hapnikutundliku elemendi eluiga palju pikem kui 3 aastat.

Vanandamise esimeses etapis (< 20 h) toimub kõrgematel temperatuuridel suhteliselt kiire suhte t_0/t vähenemine. Ilmselt on tegemist nn. keemilise vananemisega, mille käigus aurab objektidest välja valmistamise käigus kasutatud lahusti. Järgnev ajaline käik kulgeb suhteliselt aeglaselt, logaritmilise seaduse järgi. Tegemist on nn. füüsikalise vanandamisega, mille käigus polümeeri tihedus suureneb ja vastavalt hapniku läbilaskvus väheneb. Ekstrapoleerides graafikul toodud tulemusi, võib hinnata, et toatemperatuuril olevad objektid "jõuavad" kõrgemal temperatuuril 500 h jooksul vanandatud objektidele "järele" alles ~1 aasta pärast.

Fosforestsentsi kustumisaeg hapnikuvabas keskkonnas t_0 vanandamisel praktiliselt ei muutu. Tegemist on maksimaalselt 4% suuruste erinevustega, mis võivad osaliselt tuleneda meetodilistest vigadest. Viimased andmed, 500 h vanandatud objektide korral, langevad kokku alla 0,5% täpsusega. Antud kustumisaeg on molekuli iseloomustav suurus ning ei tohiks ka üldiste kaalutluste põhjal eriti vanandamisel muutuvast keskkonnast sõltuda.

Pd-TPP fosforestsentsi bimolekulaarse kustutamise ja hapniku sorptsiooni ühtne difusioonilik päritolu selgub kui võrrelda vastavaid protsesside kineetikaid iseloomustavate suuruste paralleelset käitumist vanandamisel (Joonis 13).



Joonis 13. Pd-TPP fosforestsentsi kustutamise kiiruse ja hapniku sorptsiooni kiiruse võrdlev käitumine PMMA kile vanandamisel 50°C juures.

On viidud lõpule hapnikutundliku materjali stabiilsuse uuringud, konservatiivsed hinnangud annavad materjali elueaks töötavas anduris 3 aastat ja/või 10 miljonit mõõtmist. Vanandatud materjaliga anduri tundlikkuse vähenemine aasta jooksul on kindlasti väiksem kui 10%.

Kokkuvõttes on selge, et vähemalt 500 h jooksul on anduri hapnikutundlikke elemente vajalik kõrgemal temperatuuril vanandada. Ekstrapoleerides antud tulemusi, võib ennustada, et sellise vanandamisaja korral muutub hapnikutundlikkus järgmise aasta jooksul vähem kui ~10%.

3.4. Fiibrite katmine hapnikutundliku kilega

3.4.1. Fiibri iseloomustus ja kastmismetoodika väljatöötamine

Anduri prototüübis (Joonis 14) asub hapnikutundlik kile 5 meetri pikkuse optilise kiu otsas. Valguskiu südramiku 1 mm diameeter on optimaalne, sest väiksema diameetri korral ei õnnestu kiudu koondada piisavalt valgusdiodi kiirgust ja suurema südramiku korral muutub kiud jäigaks. Kasutatakse plastkiudu, sest 1 mm kvartskiud on liiga jäik. Suhteliselt pika kiu korral on oluline sobiv fiibri mark, mille kaod spektri sinises osas (~400 nm) oleksid suhteliselt väikesed. Antud töös on kasutatud Toray Industries, PFU-CD1001-22-E marki fiibrit.



Joonis 14. Fotol on kujutatud anduri prototüüp. Näha on 5 meetri pikkune optiline kiud, mille otsas on hapnikutundlik element ja must karbike, milles paikneb elektro-optiline osa. Hapnikutundlik element on asetatud mõõtmiseks vette.

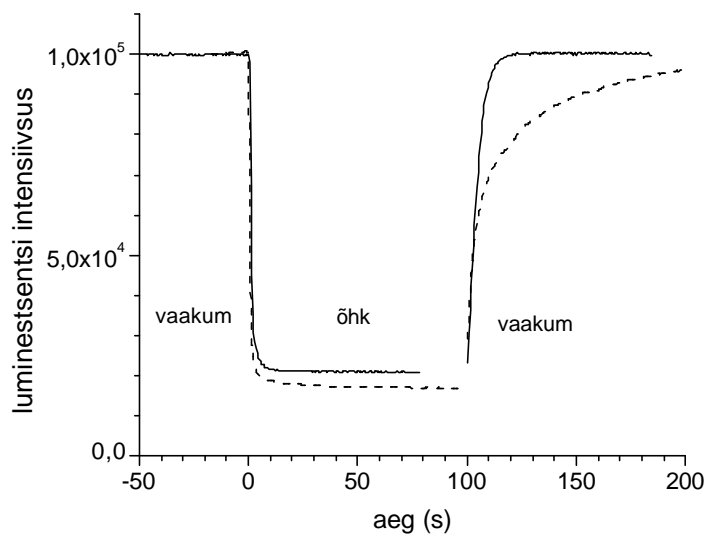
Hapnikutundlik element formeeritakse vahetult plastikust valguskiu otsa. Selleks kooritakse esiteks mehaaniliselt fiibri must polümeerne kate. Seejärel kooritakse lahustisse kastes valguskiu 30 μm paksune kiu südamikust väiksema murdumisnäitajaga kate – vastasel korral ei pääse valgusdiodi ergastav valgus pealekantud hapnikutundliku kileni. Koorimiseks kasutati kastmismeetodit, et fiibri ots jääks terav ja sile, millest viimase tagab ühtlane kastmine. Sile fiibri pind tagab valguse ühtlase levimise. Fiibri koorimiseks ja kile pealekandmiseks konstrueeriti spetsiaalne fiibri muudetava režiimiga kastmise automaat, mille tööd juhtis arvutiprogramm.

Peale koorimist võib valguskiule põhimõtteliselt peale kanda hapnikutundliku kile, kuid sellisel juhul on anduri reaktsiooniaeg suhteliselt pikk hapniku difusiooni tõttu alusmaterjalist, antud juhul kiu PMMA südamikust. Seetõttu on vaja kasutada hapnikubarjääri.

3.4.2. Hapnikubarjääri loomine

Liiga pika difusiooniaja vältimiseks hapniku väljumisel kilest peab hapnikutundliku materjali hapniku lahustuvus ja difusioonikonstant olema vähemalt suurusjärgu võrra suuremad kui alusmaterjalil või tuleb kasutada hapnikku väheläbilaskvat barjääri kile ja alusmaterjali vahel.

Hapniku difusiooni tõttu kile alusmaterjalist kasutati antud töös hapnikubarjääri. Enne hapnikutundliku kile pealekandmist kaetakse kooritud kiu ots õhukese hapnikku väga halvasti läbilaskvast materjalist kilega. Viimase materjali valikul on oluline, et selle murdumisnäitaja oleks sama suur või veidi suurem kui PMMA-l, et sisepeegelduse tõttu ei oleks takistatud valguse läbipääs kiu südamikust hapnikutundliku kileni. Antud töös kasutati hapnikubarjäärina polüakrüülonitriili.



Joonis 15. Hapniku difusiooni kõverad juhul, kui hapnikutundlik kile on kantud otse PMMA-st valguskiu südamikule (katkendlik joon) juhul, kui vahel on hapnikubarjäär (pidev joon).

Joonisel 15 on toodud näide hapnikutundliku elemendi reaktsiooni kohta mõõtmistel, kus: 1) andur on asunud vaakumis ja seejärel on sisse lastud õhk; 2) õhk on kiiresti välja pumbatud. Toodud on kahe mõõtmise tulemused: esimesel juhul koos ja teisel ilma hapnikubarjäärita. Viimasel juhul on reaktsiooniaeg pikem, eriti oluliselt õhu väljapumpamisel. Hapnikutundlikuks kileks oli Pd-TPP molekulidega aktiveeritud PMMA, mõõtmised 25°C juures.

3.4.3. Hapnikutundliku kile kandmine fiibrile

Tagamaks hapnikutundliku kile kiiret reaktsiooniaega kui ka stabiilset ja korduvat hapnikutundlikkust peab hapnikutundlik kile olema võimalikult ühtlase paksusega. Kiudude katmise tehnoloogiast tingituna on äsja valmistatud kiudude tipu otsas kattekiht paksem. Seda asjaolu illustreerib Lisa 9. Mõõdetud on fosforesentsi signaali tugevust, kusjuures kiudu on järk-järgult ~1 mm kaupa lühemaks lõigatud. On näha, et pärast esimest lõikamist toimub signaalis järsk hüpe – järelkult lõigati maha suhteliselt paksu kilega tükk. Edasi on signaali vähenemine ühtlane, kuid ka kaetud kiu teises otsas esines käsitsi kastetud kiudude korral vahel paksem ala.

Lisas 10 on kujutatud reaktsiooniaja mõõtmised kahel juhul – algselt valmistatud kiuga ja pärast ~1 mm pikkuse otsa mahalõikamist. Lõikamata kiudude korral on näha, et kõvera kiirelt muutuvale algusele järgneb aeglane muutus. Viimane signaal tuleb ilmselt tipu otsast asuvalt paksust kihist. Kuna difusiooniaeg on võrdeline kile paksuse ruuduga, siis annab juba 3 korda paksema kile 9 korda pikema

reaktsioonaja. Mahalõigatud tipuga kiudude korral on aeglane osa kadunud. Nagu jooniselt näha, on eriti kiire reaktsiooniga hapnikubarjääriga kaetud kiud.

3.4.4. Vettpidava ja optilise tõkke loomine

Värvainega aktiveeritud hapnikutundlik kile kaetakse veel kahe kattedkihiga. Hapnikutundliku kile peal oleval õhukesel kilel on kaks funktsiooni. Esiteks on see optiliseks katteks hapnikutundliku kile ja pealmise kile vahel, mis takistab valguse neeldumist pealmises kihis ning suunab sisepeegeldusega valguse edasi piki kiu otsikut. Teiseks kaitseb kiht PMMA-st hapnikutundlikku kilet vettimise eest. Seega peab optilise tõkke kiht olema väiksema murdumisnäitajaga kui PMMA, hea hapniku läbilaskvusega ja halva veeimavusega.

Kirjeldatud kiht ei tohi olla väga paks, ehkki see materjal on suhteliselt suure hapniku läbilaskvusega, pikeneb paksema kihi korral anduri reaktsiooniaeg. Lisas 11 on demonstreeritud kihi mõju reaktsiooniajale: $\sim 1 \mu\text{m}$ paksuse kihi korral, mis on piisav optiliseks katteks, muutub andur veidi aeglasemaks, kuid see muutus jääb talutavuse piiridesse. Antud töös kasutati vettpidava ja optilise tõkkena amorfset teflonit.

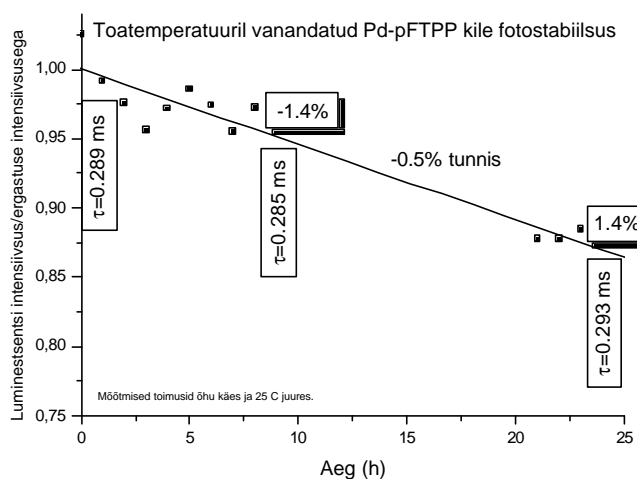
3.4.5. Valgust mitteläbilaskva kihi loomine

Kõige pealne kate on must kiht, mis ei lase andurisse välisvalgust. Kasutama peab siin hapnikku hästi läbilaskvat materjali, näiteks antud töös kasutati mustaks värvitud akvaariumisilikooni.

Nagu eelmine kiht ei tohi ka nimetatud kiht olla väga paks, kuigi materjal on suhteliselt suure hapniku läbilaskvusega, tekib paksema kihi korral nn. pudelikaelaefekt ja anduri reaktsiooniaeg pikeneb. Lisas 12 on näidatud kihi paksuse mõju: kolmekordselt pealekantud kile korral muutub reaktsiooniaeg liiga pikaks. Valguse tõkestamiseks piisab ühest kihist.

3.5. Fotostabiilsus

Fotostabiilsust katsetati eelnevalt kõrgemal temperatuuril vanandatud kiledel. Valgusdiodi täisvõimsusel (voolutugevus 20 mA) saadud andmeid iseloomustab Joonis 16, kus on näha, et pideva valgustuse korral väheneb anduri signaal ~0,5% tunnis. Anduris on võimalik kasutada väiksemat voolu (5 mA), mille korral on tegemist 4 korda väiksema valguse intensiivsusega kui fotostabiilsuse uuringutel. Et üks hapniku kontsentratsiooni mõõtmine täpsusega 2% võtab umbes sekundi ja selle aja jooksul on hapnikutundlik element valgustatud 0,25 sekundi jooksul, siis on kokkuvõttes võimalik teostada $\sim 10^7$ mõõtmist seni, kuni signaal langeb fotolabiilsuse tõttu pooleni algsignaalist.



Joonis 16. Signaali vähenemine ajas Pd-pFTPP/PMMA kile pideval valgustamisel valgusdiodi maksimumvõimsuse korral. Joonisel on toodud ka fosforesentsi kustumisaegad õhus kolmel eri ajamomendil.

Paralleelselt fosforesentsi intensiivsuse registreerimisega toimusid ka kustumisaegade mõõtmised (Joonis 16). Fosforesentsi intensiivsuse vähenemisega ei kaasnenud kustumisaegade muutust. Järelikult kustumisaegadel põhinev andur ei vaja värvaine fotolagunemisest tingitud ümberkalibreerimist. Signaali tugevuse kahanemise negatiivseks tulemiks on kustumisaegade määramise täpsuse langus. Fotostabiilsuse küsimus vajab edasisi kestvamaid või tugema valgusega mõõtmisi. Juhul kui fotostabiilsus on seotud Pd-TTP kahefotoonse neeldumisega $S_0 \rightarrow S_1$ ja $T_1 \rightarrow T_n$ tuleks anduris kasutada nõrgemat valgusdiodi valgust vähendamaks $T_1 \rightarrow T_n$ neeldumisega kaasnevat võimalikku värvaine lagunemist.

4. KOKKUVÕTE

Käesolev uurimus on jätkuks bakalaureusetööle “Fosforestsentsi kustutamisel põhineva hapnikutundliku materjali uurimine”, jõudes praktilisele rakendusele – fiiber-optilise hapnikuanduri prototüübi loomisele.

Hapnikuanduri väljatöötamisel jõuti järgmiste oluliste järeldusteni:

- Fosforestsentsi kustumisaegade mõõtmisel põhineva hapnikuanduri aktiivelemendi sobivaimaks värvaineaks on Pd-TPP, mis garanteerib:
 - a) piisavalt tugeva ergastava sinise valguse neeldumise,
 - b) tugeva fosforestsentskiirguse valguse punases spektripiirkonnas,
 - c) piisavalt pika luminesentsi kustumisaja PMMA maatriksis.
- Hapnikumembraani sobivaimaks materjaliks on keskmise molekulmassiga PMMA, mis võimaldab anduri tundlikkuse lihtsat taatlemist, kuna:
 - a) hapniku lahustuvus on madal ja allub Henry tüüpi sorptsiooni mudelile,
 - b) Stern-Volmeri sõltuvus on lineaarne,
 - c) anduri reaktsiooniajad on määratud Ficki tüüpi difusiooniga,
 - d) PMMA kilet on võimalik teda ette vanandada kuumutades teda 50°C juures ca 500 h jooksul säilitamiseks anduri tundlikkust ja stabiilsust pikema kasutusperioodi jaoks.
- Anduri fiiber-optoodi disainis tuleb kasutada hapniku barjääri, et vältida hapniku leket fiibri südamikust.
- Fiiber-otsiku vee ja valguse kaitsekihtide lisamine ei muuda oluliselt hapnikuanduri tundlikkust ja reaktsiooniaega.
- Hapnikuanduri materjali puuduseks on küllaltki suur tundlikkuse ja reaktsiooniaja sõltuvus temperatuurist.
- Värvaine Pd-TPP fotolagunemine ei ilmne kustumisaegade mõõtmisel põhineva hapnikuanduri kalibratsioonis.

Töö autor tänab oma juhendajaid Artur Suisalu, Tea Avarmaad ja Lilli Paamat ning Raivo Jaanisod abi eest.

5. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Kim, B.F., Bohandy, J. Spectroscopy of porphyrins. *Johns Hopkins APL Technical Digest*, 1981, **2**, 153-163.
2. Gouterman, M. *Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings*. Academic Press, New York, 1978.
3. Papkovsky, D.B., Ponomarev, G.V., Trettnak, W., O'Leary, P. Phosphorescent complexes of porphyrin ketones: optical properties and application to oxygen sensing. *Anal. Chem.* 1995, **67**, 4112-4117.
4. Papkovsky, D.B., Ponomarev, G.V. Spectral-luminescent study of the porphyrin-diketones and their complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, 2001, **57**, 1897-1905.
5. Õige, K. *Fosforesentsi kustutamisel põhineva hapnikutundliku materjali uurimine*, Tartu Ülikool, 2002.
6. Gewehr, P.M., Delpy, D.T. Optical oxygen sensor based on phosphorescence lifetime quenching and employing a polymer immobilised metalloporphyrin probe. *Med. & Biol. Eng. & Comput.*, 1993, **31**, 2-10.
7. Eastwood, D., Gouterman, M. Porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1970, **35**, 359-375.
8. Vinogradov, S.A., Wilson, D.F. *Extended porphyrins*. Oxygen Transport to Tissue XVIII, 1997, 597-603.
9. Papkovsky, D.B., Ponomarev, G.V., Chernov, S.F., Ovchinnikov, A.N., Kurochkin, I.N. Luminescence lifetime-based sensor for relative air humidity. *Sensors and Actuators B*, 1994, **22**, 57-61.
10. Douglas, P., Eaton, K. Response characteristics of thin film oxygen sensors, Pt and Pd octaethylporphyrins in polymer films. *Sensors and Actuators B*, 2002, **82**, 200-208.
11. Potyrailo, R.A., Hieftje, G.M. Oxygen detection by fluorescence quenching of tetraphenylporphyrin immobilized in the original cladding of an optical fiber. *Analytica Chimica Acta*, 1998, **370**, 1-8.
12. Mills, A., Lepre, A. Controlling the response characteristics of luminescent porphyrin plastic film sensors for oxygen. *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 4653-4659.

13. Watts, R.J., Grosby, G.A. Spectroscopic characterisation of complexes of ruthenium and iridium with 4,4'-Diphenyl-2,2-bipyridine and 4,7- diphenyl-1,10-phenantroline. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, **93**, 3184 –3188.
14. Ono, N., Ito, S., Wu, C.H., Chen, C.H., Wen, T.C. Nonlinear light absorption in meso-substituted tetrabenzoporphyrin and tetraarylporphyrin solutions. *Chemical Physics*, 2000, **262**, 467-473.
15. Lee, W.W-S., Wong, K-Y., Li, X-M., Leung, Y-B., Chan, C-S., Chan, K-S. Halogenated platinum porphyrins as sensing materials for luminescence-based oxygen sensors. *J. Mater. Chem.* 1993, **3**, 1031-1035.
16. Amao, Y., Miyashita, T., Okura, I. Novel optical oxygen sensing material: platinum octaethylporphyrin immobilized in a copolymer film of isobutyl methacrylate and tetrafluoropropyl methacrylate. *Reactive & Functional Polymers*, 2001, **47**, 49-54.
17. Hartmann, P., Trettnak, W. Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen sensors based on porphyrin ketone complexes. *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 2615-2620.
18. Amao, Y., Asai, K., Miyashita, T., Okura, I. Novel optical oxygen sensing material: platinum porphyrin-fluoropolymer film. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, **11**, 705-709.
19. Brunel, M., Chaput, F., Vinogradov, S.A., Campagne, B., Canva, M., Boilot, J.P., Brun, A. Reverse saturable absorption in palladium and zinc tetraphenyltetrabenzoporphyrin doped xerogels. *Chemical Physics*, 1997, **218**, 301-307.
20. Mills, A. Controlling the sensitivity of optical oxygen sensors. *Sensors and Actuators B*, 1998, **51**, 60-68.
21. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Publishing, New York, 1992.
22. Palm, U., Past, V. *Füüsikaline Keemia*. Valgus, Tallinn, 1974.
23. Vieth, W.R. *Diffusion In and Through Polymers*. Oxford University Press, New York, 1991.
24. Cornelius, C.J. *Physical and Gas Permeation Properties of a Series of Novel Hybrid Inorganic-Organic Composites Based on a Synthesized Fluorinated Polyimide*. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2000.

25. Laot, C.M. *Gas Transport Properties in Polycarbonate – Influence of the Cooling Rate, Physical Aging, and Orientation*. Dissertation, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2001.
26. Crank, J. *The Mathematics of Diffusion*. Cambridge Press, Cambridge, 1975.
27. DiMarco, G., Lanza, M. Optical solid-state oxygen sensors using metalloporphyrin complexes immobilized in suitable polymeric matrices. *Sensors and Actuators B*, 2000, **63**, 42-48.
28. Perera, D.Y. Physical ageing of organic coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2003, **47**, 61-76.
29. Kawana, S., Jones, R.A.L. Effect of physical ageing in thin glassy polymer films. *The European Physical Journal E*, 2003, **10**, 223-230.
30. Etienne, S., David, L., Surovtsev, N., Duval, E. Physical ageing and nanostructure of poly(methyl methacrylate): effect of methanol. *Journal of Chemical Physics*, 2001, **114**, 4685-4689.
31. Dorkenoo, K.D., Pfromm, P. H., Accelerated physical aging of thin poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] film, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3747-3751.
32. Zhou, C., Chung, T., Wang, R., Goh, S.H., A governing equation for physical aging of thick and thin fluoropolyimide films, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, **92**, 1758-1764.
33. Charlesworth, J.M., Gan, T.H. Kinetics of quenching of ketone phosphorescence by oxygen in a glassy matrix. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 14922-14927.

6. SUMMARY

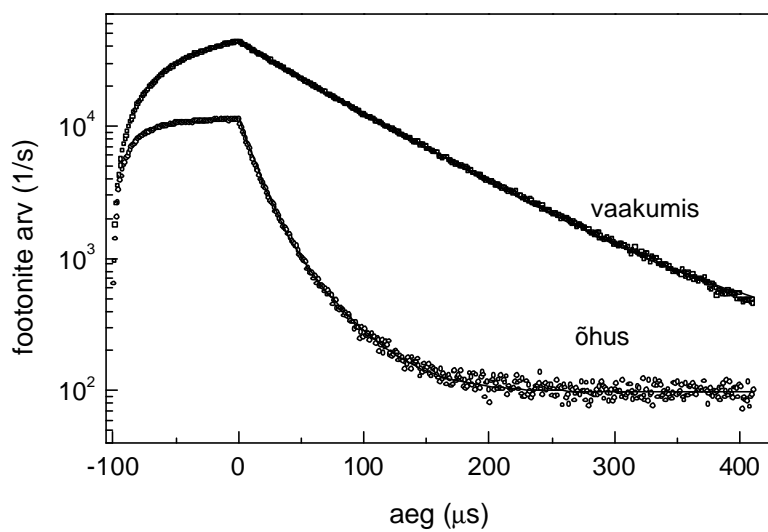
Optimisation of oxygen-sensitive layer for fibre-optical sensor

Current investigation is a continuation of my bachelor work “Study of oxygen sensitive material’s based on phosphorescence quenching”, approaching to the practical appliance – creation of the prototype of fibre-optical oxygen sensor.

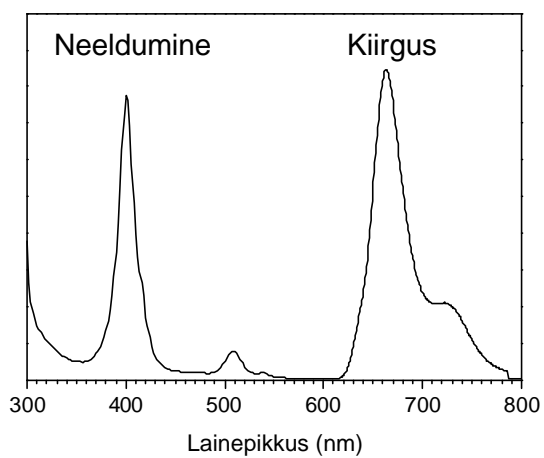
As the result, the following conclusions can be drawn:

- Pd-TPP is the best dye for the active element of oxygen sensor based on phosphorescence quenching measurements. That guarantees:
 - a) strong absorption for the stimulating blue light;
 - b) strong phosphorescence emission in the red spectral region;
 - c) sufficiently long luminescence decay time for PMMA matrix.
- The most suitable material for the oxygen membrane is an average molecular weight PMMA, which enables simple calibration of the sensor sensitivity, because:
 - a) oxygen solubility is low and it corresponds to the Henry type sorption model;
 - b) the Stern-Volmer dependency is linear;
 - c) reaction times of the sensor are ruled by the Fickian diffusion;
 - d) the pre-ageing of a PMMA film is possible by heating it at 50°C during 500 h to maintain the sensor sensitivity and stability for the longer period of use.
- The oxygen barrier is required in the design of fibre-optode, to prevent oxygen leak into/from the fibre core.
- Creation of water and light protective layers in fibre-optode does not significantly change sensitivity and reaction time of the oxygen sensor.
- Drawback of the oxygen sensor material is strong temperature dependence of sensitivity and reaction time.
- Photodegradation of Pd-TPP dye does not appear in the calibration of oxygen sensor based on decay-time measurement.

LISAD



Lisa 1. Pd-TPPC/PMMA kustumiskõverad toatemperatuuril vaakumis ja õhus.



Lisa 2. Kontsentreeritud (8 mg Pt-TPP/1 mg PMMA) kolmekihiline kile neeldumis- ja fosforesentsi spektrid.

Hapniku difusiooni kineetika analüüs

Ficki II seaduse lahend lühikestel ja mõõdukatel aegadel:

$$DC(y, t, d, D) := \left[\sum_{k=0}^5 (-1)^k \cdot \left[\operatorname{erfc} \left[\frac{(2 \cdot k + 1 - y)}{2 \cdot \sqrt{t \cdot \frac{D}{d^2}}} \right] + \operatorname{erfc} \left[\frac{(2 \cdot k + 1 + y)}{2 \cdot \sqrt{t \cdot \frac{D}{d^2}}} \right] \right] \right]$$

Olgu ajahetkel $t=0$ O_2 partsiaalrõhk kiles: $C1 := 0$ ja rõhu muutus väljas: $dC := 150$ Torr

Hapniku kontsentratsiooni muutused kile sügavusel y ja ajahetkel t on:

$$Cin(y, t, d, D) := C1 + dC \cdot DC(y, t, d, D) \quad Cout(y, t, d, D) := dC - dC \cdot DC(y, t, d, D)$$

Kile optiline tihedus: $\beta := 0.8$ ja Stern-Volmeri tegur (Torr^{-1}): $K := \frac{4.5}{150}$

Arvutame fosforesentsi signaali alghetkel S_0 ja pärast hapniku sisenemist S_{in} või väljumist S_{out}

$$S_0 := \int_0^1 \frac{\exp(-\beta \cdot y)}{1 + K \cdot C1} dy$$

$$Sin(t, d, D) := \frac{\int_0^1 \frac{\exp(-\beta \cdot y)}{1 + K \cdot Cin(y, t, d, D)} dy}{S_0}$$

Loeme sisse eksperimendi andmed:

$$Sout(t, d, D) := \frac{\int_0^1 \frac{\exp(-\beta \cdot y)}{1 + K \cdot Cout(y, t, d, D)} dy}{S_0}$$

Exp :=



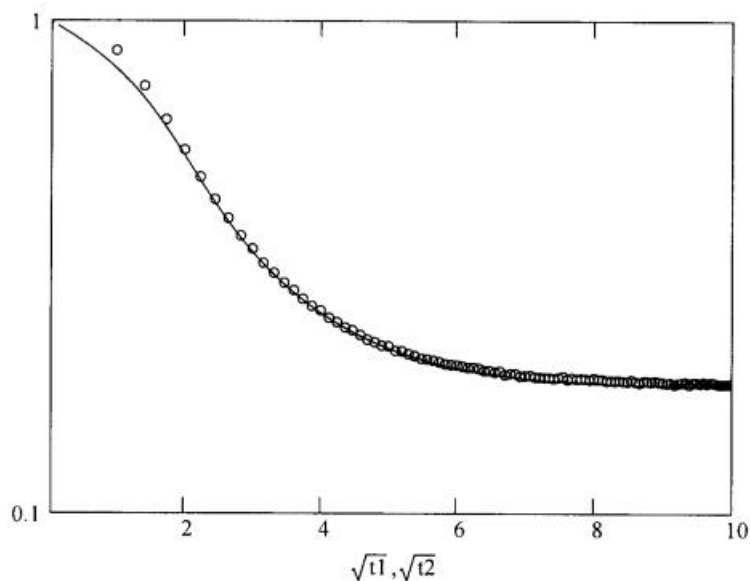
C:\.Data1.DAT

Olgu ajaintervallid: $t_2 := 0 \dots \text{rows}(\text{Exp})$ $t_1 := 0.02, 0.04 \dots 200$

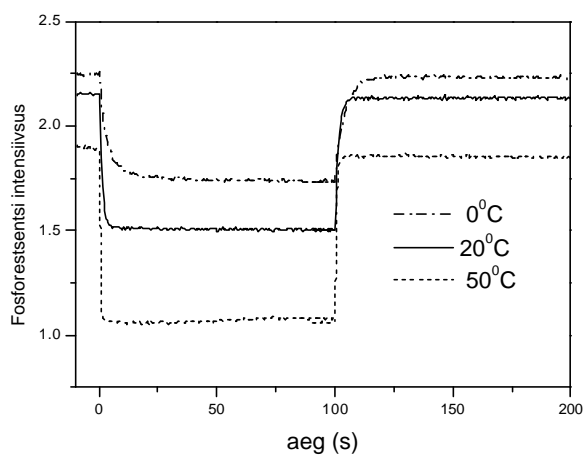
Ein(t) := Exp_t

$$\frac{\text{Sin}(t_1, 4.9 \times 10^{-4}, 0.6 \cdot 10^{-8})}{\text{Ein}(t_2)}$$

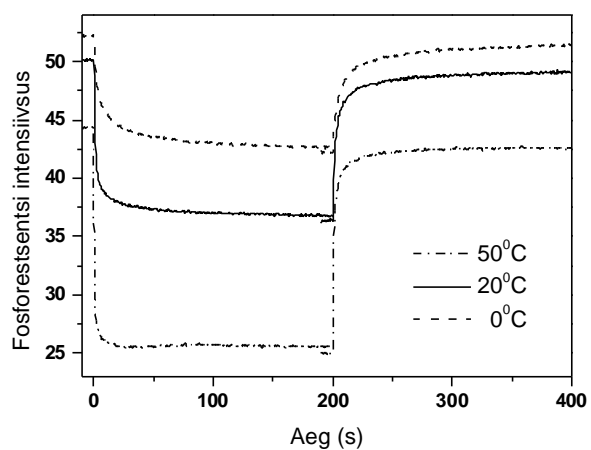
○○○



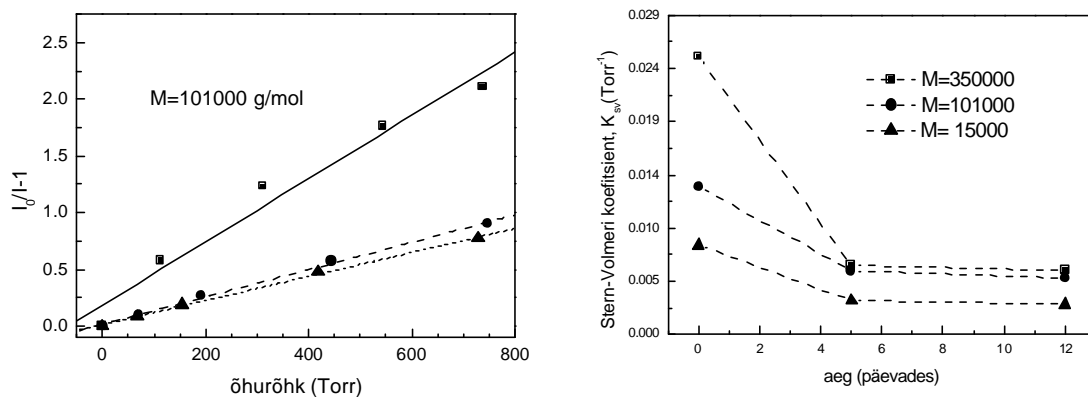
Lisa 3. Mathcad'i dokument eksperimentaalsete difusiooni kõverate analüüsiks.



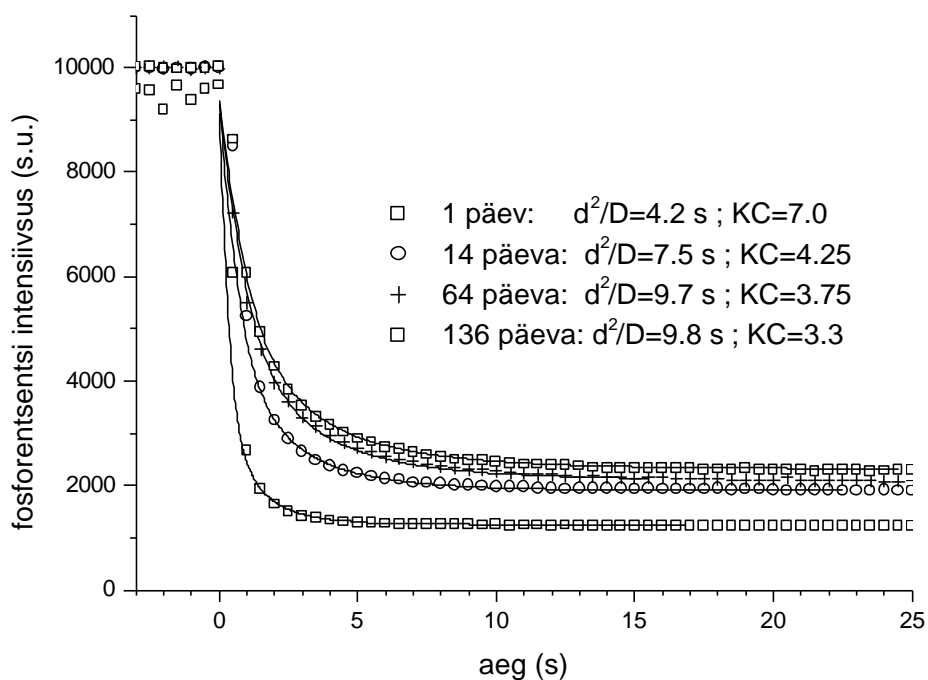
Lisa 4. Hapniku difusioon kvartsalusel olevas PMMA kiles erinevatel temperatuuridel. Ajamomendil $t=0$ lastakse õhk sisse ja $t=100$ s pumbatakse välja.



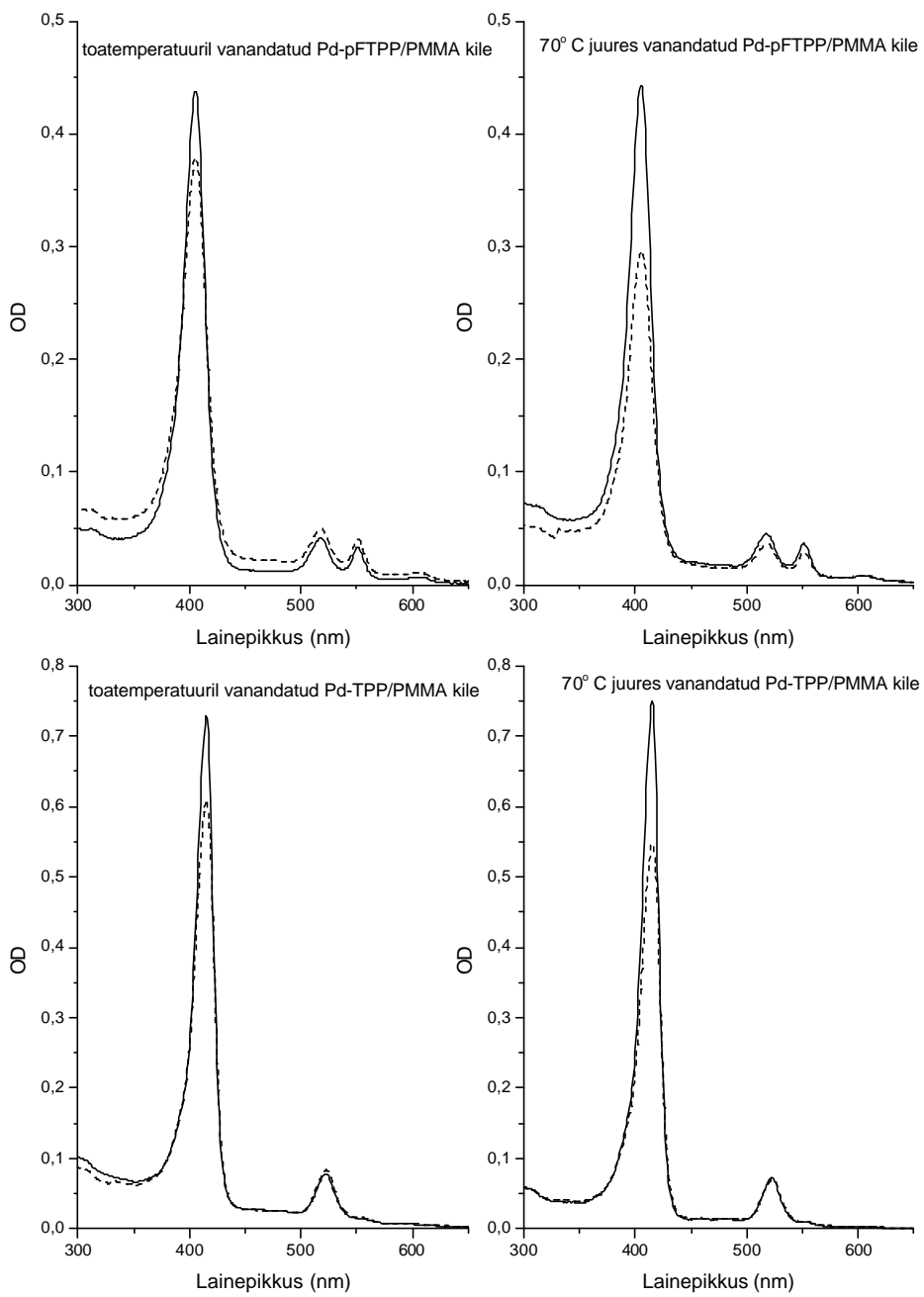
Lisa 5. Hapniku difusioon 1 mm paksuse pleksiklaasil olevas PMMA kiles erinevatel temperatuuridel. Ajamomendil $t=0$ lastakse õhk sisse ja $t=200$ s pumbatakse välja.



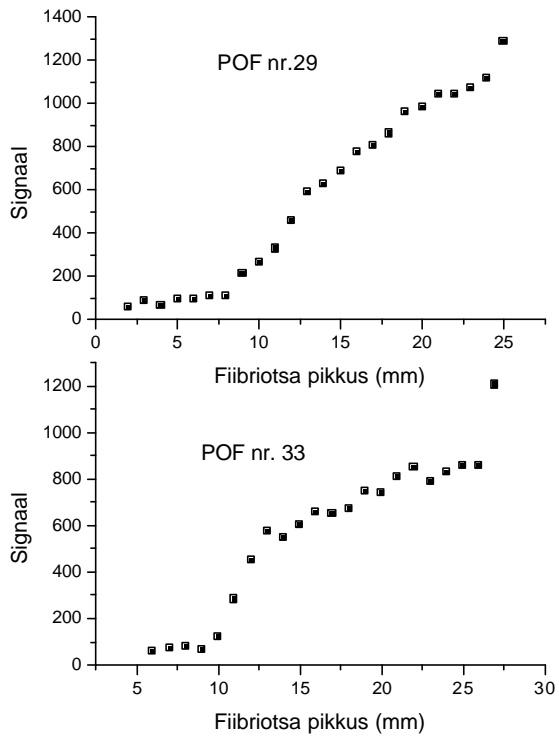
Lisa 6. Füüsilise vanandamise kajastumine Stern-Volmeri sõltuvuses (vasakul) ja Stern-Volmeri koefitsiendi sõltuvus vanandamise ajast erineva molekulmassiga PMMA jaoks (parem).



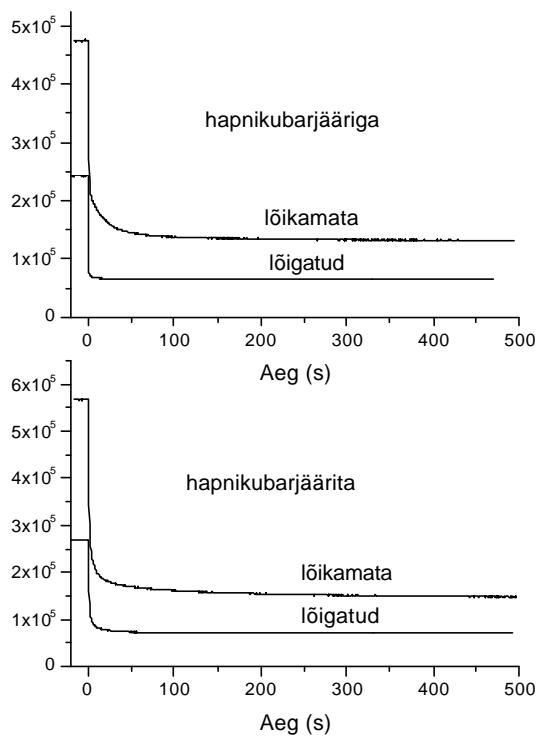
Lisa 7. 50°C juures vanandatud Pd-TPP/PMMA kile reaktsioon hapniku kontsentratsiooni muutustele (ajahetkel $t=0$ muudeti kontsentratsiooni nullist kuni hapniku kontsentratsioonini õhus).



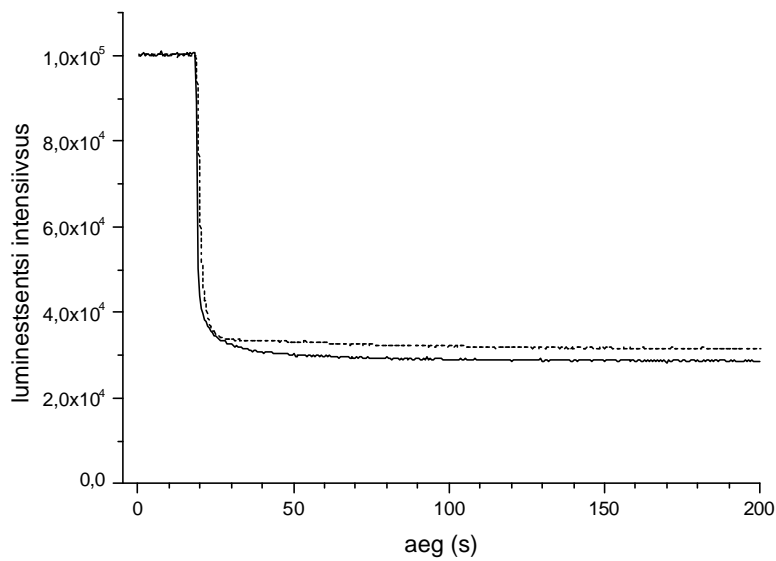
Lisa 8. Pd-pFTPP ja Pd-TPP neeldumisspektrid enne vanandamist (pidev joon) ja peale vanandamist (katkendlik joon).



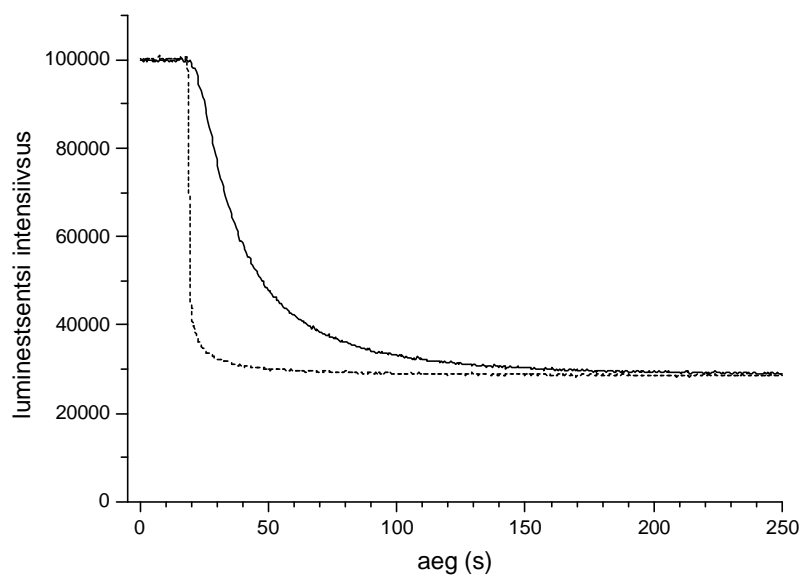
Lisa 9. Signaali suuruse sõltuvus kaetud valguskiu otsa pikkusest.



Lisa 10. Hapnikutundliku kiu otsiku reaktsioonikõverad äsjavalmistatud kiududel ja pärast kiu otsa ärälõikamist.



Lisa 11. Hapnikutundliku kiu otsiku reaktsioonikõverate mõõtmised koos vett pidava ning optilise tõkkega (pidev joon) ja ilma tõkketa (katkendlik joon).



Lisa 12. Hapniku difusiooni mõõtmiste kõverad juhul, kui valgust mitteläbilaskvat kihti kanti peale 1-kordse (katkendlik joon) ja 3-kordse (pidev joon) kastmisega.

Diffusion-Controlled Optical Response of Oxygen Sensitive Pt- and Pd-Porphyrin-Doped Polymer Films

Kristi Õige, Tea Avarmaa, Artur Suisalu, Raivo Jaanislo
 Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, Tartu 51014, Estonia
 kessuko@ut.ee

The phosphorescence of several metalloporphyrins is effectively quenched by oxygen, which makes these molecules attractive for novel optical oxygen sensors [1]. In principle, oxygen concentration can be determined in water or in gaseous environments and in a wide range of oxygen concentrations by using porphyrin-doped polymer membranes. However, for practical applications of metalloporphyrins or other compounds (e.g. Ru phenanthroline complexes) it is necessary to have stable optode materials with optimised optical signal and response time.

In the present work, several Pt- and Pd-porphyrins were studied as oxygen sensitive compounds in plastic films. The phosphorescence decay characteristics were measured and Stern-Volmer coefficients were determined from the relation $\tau/\tau_0 = 1 + K_{sv}[O_2]$.

Response curves of oxygen sensitive films were measured at different temperatures, using the substrates with different permeabilities to oxygen. The influence of ageing to the properties of plastic films was investigated.

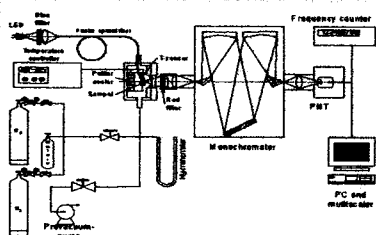


Fig. 1. Set-up for measuring of emission spectra and decay curves in gas atmosphere.

Oxygen sensitive material was Pt- or Pd-TPP-doped PMMA. Thin plastic films were prepared by using spin coating technology. Every layer was dried separately in oven and finally, the multilayer films were heated in oven at 50°C for several hours.

The experimental set-up for measuring the emission spectra and lifetimes at different oxygen partial pressures is shown in figure 1. The main criteria for oxygen sensitive materials are sufficient oxygen sensitivity, stability at ambient temperatures and photochemical stability. Response of the films to the change in oxygen concentration is controlled by gas diffusion in the polymer (figure 2). This is strongly temperature-dependent process and demands systematic study.

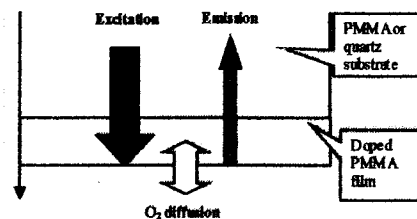


Fig. 2. Principal scheme for optical detection of oxygen.

The results of kinetic measurements to air inlet or employing of vacuum at several temperatures are demonstrated in figure 3. Phosphorescence intensities as well as response times decrease at higher temperatures due to increasing rate of oxygen diffusion. The oxygen sensitive films do not maintain their permeability in time, which is caused by tightening of polymer via cross-linking of chains during ageing. The temperature pre-treatment enables to enhance the stability of the material, whereas the ageing process is most intensive during first 100 hours. The properties of the films treated at 50 and 70°C do not change significantly after 1000 hours (figure 4).

Theoretical curves shown in Figure 5 are calculated with the following formula:

$$S(t) = A \int_0^d dx \cdot \frac{\exp[-\alpha x]}{1 + KC(x,t)}$$

where α is absorption coefficient at the wavelength of the exciting light, d is thickness of the film, K_{sv} is Stern-Volmer coefficient, and $C(x,t)$ is oxygen concentration.

The concentration $C(x,t)$ can be found from Fick's II law, which solution for a plain plate depicted in Figure 2 can be given by a formula [2]:

$$\frac{C(x,t) - C_2}{C_0 - C_1} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2k+1)d - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2k+1)d + x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

where C_1 is initial (uniform) oxygen concentration in the film, and C_0 is oxygen concentration at $t=0$ in the environment, and D is diffusion coefficient. Both the Stern-Volmer coefficient (K_{sv}) and the characteristic time of diffusion (d^2/D) could be found by fitting the theoretical curves to the experimental data (figure 5). The influence of substrate on diffusion kinetics was also investigated (figure 6). The films on PMMA substrates have longer response times in comparison with films on quartz substrates. This is caused by oxygen diffusion into the PMMA substrate. The experiments carried out for optimisation of oxygen sensitive material properties enable to design stable oxygen sensors and to maintain their good response parameters.

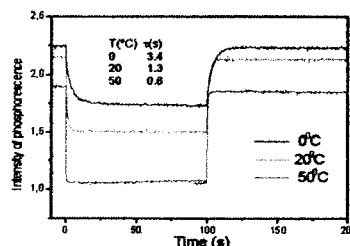


Fig. 3. Temperature-dependent response curves of Pt-TPP doped PMMA film on quartz substrate.

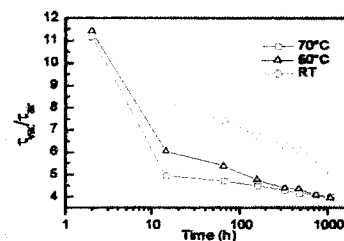


Fig. 4. Dependence of oxygen sensitivity on aging at three different temperatures.

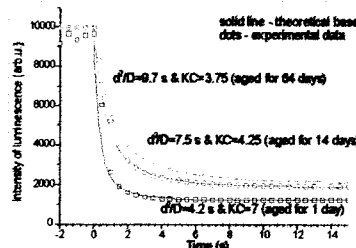


Fig. 5. Increase of the response time for physically aged Pd-TPP-doped PMMA film on quartz plate at 50°C.

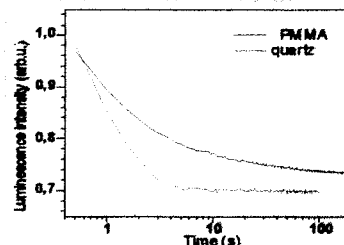


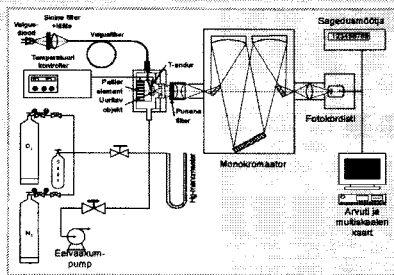
Fig. 6. Diffusion kinetics for different substrates.

1. J. Kavandi et al., Rev. Sci. Instrum. 61 (11), 1990
2. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, 2nd edn., Clarendon Press, Oxford, 1975

Pd- ja Pt-porfüriinidega aktiveeritud polümeerkilede hapnikutundlikkuse ning selle ajalise stabiilsuse uurimine

Kristi Õige*, Tea Avarmaa, Artur Suisalu, Raivo Jaaniso
*Tartu Ülikooli füüsika-keemiateaduskond
Tartu Ülikooli Füüsika Instituut

Palladiumi- ja platinaporfüriinidele on omane tugev fosforestsentskiirgus, mida on võimalik kasutada triplekse põhiolekuga hapniku molekulid. See asjaolu võimaldab neid porfüriine kasutada aktivaatoritena hapnikutundlike (polümeer)materjalide valmistamiseks [1]. Praktiliste rakenduste seisukohalt on seejuures oluline arvestada materjalide vananemisega ajas, mille käigus muuhulgas väheneb materjali hapnikutundlikkus ja pikeneb hapniku kontsentratsiooni muutusest tingitud fosforestsentskiirguse koste.



Joon. 1. Eksperimentaalne seade hapnikutundlike kilede kiirgusspektrite ja kustumiskõverate mõõtmiseks.

Uuringuteks valmistati erinevate tetrafenüülporfüriini derivaatidega legeritud polümetüülmetakrülaadist kiled ning vanandati neid pikaajaliselt kolmel erineval temperatuuril: toatemperatuuril, 50°C ja 70°C juures. Vanandamise kestel mõõdeti kilede fosforestsentsi kustumisaegu ning hapniku kontsentratsiooni muutuse järgset kostet. Joonisel 3. toodud fosforestsentsi kustutamiskiirused on arvatud seosest $K=1/\tau-1/\tau_0$, kus τ ja τ_0 on fosforestsentsi kustumisajad hapnikuvabas keskkonnas ja õhus.



Joon. 2. Hapniku optilise mõõtmise skeem.

Kostekõverate teoreetisel kirjeldamisel võeti arvesse hapniku difusiooniseadust [2] ning ergastava valguse neeldumist kile ristisuunal. Joonisel 4 on teoreetiliselt arvutatud kõverad kasutades järgmist võrrandit:

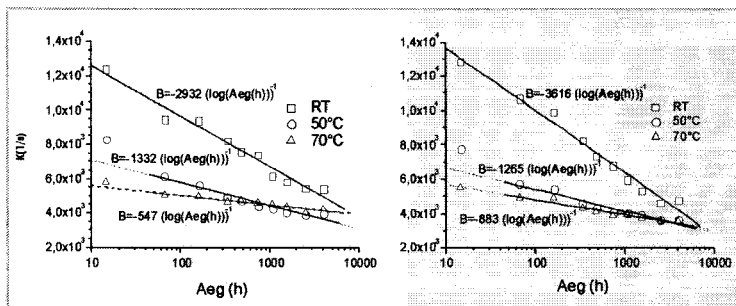
$$S(t) = A \int_0^d dx \cdot \frac{\exp[-\alpha x]}{1 + KC(x, t)}$$

kus α on ergastava valguse neeldumiskoeffitsient, d on kile paksus, K_v on Stern-Volmeri koeffitsient ja $C(x, t)$ on hapniku kontsentratsioon. Kontsentratsiooni $C(x, t)$ võib leida Ficki II seadusest [2]:

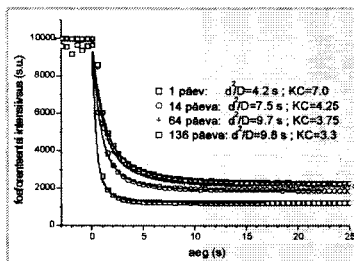
$$\frac{C(x, t) - C_1}{C_0 - C_1} = \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \operatorname{erfc} \left(\frac{(2k+1)d - x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{erfc} \left(\frac{(2k+1)d + x}{2\sqrt{Dt}} \right)$$

kus C_1 on algne hapniku kontsentratsioon kiles ja C_0 on hapniku kontsentratsioon, kui $t > 0$ ja D on difusioonikoeffitsient. Materjalide vananemisel olid eristatavad kolm etappi. Esimeses etapis toimus tundlikkuse suhtelisel kiire vähenemine ~10 tunni jooksul lahusti väljaaurumise tõttu. Teises etapis (10 - 10⁴ tundi) toimus aeglasem, ajas logaritmiline tundlikkuse vähenemine, mis on seletatav polümeeri füüsikalise vananemisega.

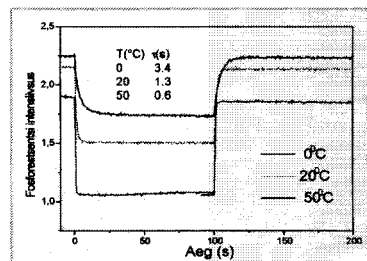
On huvipakkuv, et erinevatel temperatuuridel vanandatud kilede tundlikkusandmete lähenduskõverad lõikuvad ~10⁴ tunni juures. Seega eristub pikematel aegadel veel üks, tõenäoliselt erineva füüsikalise-keemilise tagapõhjaga vananemise staadium.



Joon. 3. Hapniku tundlikkuse vähenemine Pd-TPP-ga (vasak) ja Pd-pFTPP-ga (parem) legeritud PMMA kilede vanandamisel.



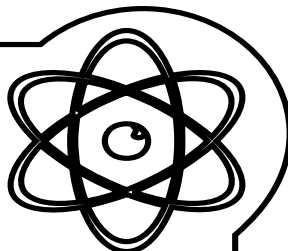
Joon. 4. Difusioonitajavuse suurendamine Pd-TPP-ga legeritud PMMA kiles sõltuvalt vanandamise astmest.



Joon. 5. Kostekõverad Pt-TPP-ga legeritud PMMA kiles sõltuvalt temperatuurist.

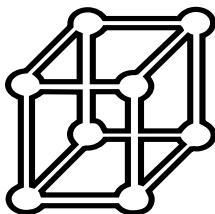
[1] M. Gouterman, in *The Porphyrins*, Academic Press, New-York, 1978.
[2] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1993.

EESTI FÜÜSIKA SELTS



**EESTI
FÜÜSIKA SELTSI
AASTARAAMAT
2002**

XIII
aastakäik



TARTU 2003

**AINE „FÜÜSIKALINE MAAILMAPILT“ TARTU ÜLIKOOLIS ANTAVA
FÜÜSIKAHARIDUSE ALUSENA**

**Kalev Tarkpea^a, Henn Voolaid^b, Kari Hinnov^c (^aTÜ FKEE, ^bTÜ FKMF
koolifüüsika keskus, ^cTartu Descartes'i Lütseum)**

TÜ uued 3+2-süsteemsed õppekavad näevad ette füüsikaõppe kontsentriilist struktuuri, mille aluseks on 1. semestril ca 300-le üliõpilasele õpetatav aine „Füüsikaline maailmapilt“. See on uus, 21. sajandi nõuetele vastav füüsikakursus, mis kuulajate varasemaid füüsikateadmisi eeldamata viib nad kiiresti kaasaegse füüsika põhiideedeni (aine ja välja erisused, absoluutkiiruse printsiip, dualismiprintsiip, fermionide ja bosonite eristamine spinni alusel jne). Aine annab füüsikast tervikliku ülevaate ja loob lingid järgnevate füüsikakursuste jaoks. Märksõnadeks on üleminek füüsika reduktsionistlikult käsitlemiselt holistlikule, faktikeskselt õppelt seosekesksele, 100 aastat vana maailmapilti tutvustavalt õppelt kaasaegse maailmapildi õpetamisele. Kuulajate teadvuses püütakse tekitada füüsikaliste protsesside olemust peegeldavaid kujutluspilte. Matemaatiliste meetodite rakendamise kohta füüsikas tuuakse vaid markantseid näiteid (diferentseerimine ja integreerimine, harmooniline, astme- ja eksponentfunktsioon, kompleksmeetod). Käsitluse üldine matemaatiline rangus pole eesmärgiks. Üliõpilastel on võimalik valida kolme erineva loenguvoo ru vahel, mille esitajad on ka käesoleva teksti autoriteks.

Ettekande sihiks on tutvustada kõnealuse aine õpetamisel sügissemestril 2002 saadud kogemusi ja tagada Eesti füüsikaüldsuse suurem osavõtt loenguprogrammide jätkuvast korrigeerimisest. Viljakas kaasalöömine diskussioonis eeldab tutvumist seniste programmide ja lisamaterjalidega aadressil <http://www.physic.ut.ee/fk/oppekavad/uued/fmp.html>.

**PD- JA PT-PORFÜRIINIDEGA AKTIVEERITUD POLÜMEERKILEDE
HAPNIKUTUNDLIKKUSE NING SELLE AJALISE STABIILSUSE
UURIMINE**

**Kristi Õige^a, Tea Avarmaa^b, Artur Suisalu^b, Raivo Jaaniso^b (^aTÜ
füüsika-keemiateaduskond, AS Treng, ^bTÜ FI)**

Palladiumi- ja platinaporfüriinidele on omane tugev fosforesentskiirgus, mida on võimalik kustutada triplete põhiolekuga hapniku molekulid. See asjaolu võimaldab neid porfüriine kasutada

aktivaatoritena hapnikutundlike (polümeer)materjalide valmistamiseks [1]. Praktiliste rakenduste seisukohalt on seejuures oluline arvestada materjalide vananemisega ajas, mille käigus muuhulgas väheneb materjali hapnikutundlikkus ja pikeneb hapniku kontsentratsioon muutusest tingitud fosforestsentskiirguse koste. Vastavaks uurinuks valmistati erinevate tetrafenüülporfüriini derivaatidega legeeritud polümetüül-metakrülaadist kiled ning vanandati neid pikaajaliselt kolmel erineval temperatuuril: toatemperatuuril, 50°C ja 70°C juures. Vanandamise kestel mõõdeti kilede fosforestsentsi kustumisaegu ning hapniku kontsentratsiooni muutuse järgset kosta. Hapnikutundlikkust iseloomustati suhtega τ_0/τ , kus τ_0 ja τ on fosforestsentsi kustumisajad hapnikuvabas keskkonnas ja õhus. Kostekõverate teoreetilisel kirjeldamisel võeti arvesse hapniku difusiooniseadust [2] ning ergastava valguse neeldumist kile ristisuunal. Materjalide vananemisel olid eristatavad kolm etappi. Esimeses etapis toimus tundlikkuse suhteliselt kiire vähenemine ~ 10 tunni jooksul lahusti väljaurumise tõttu. Teises etapis ($10 - 10^4$ tundi) toimus aeglasem, ajas logaritmiline tundlikkuse vähenemine, mis on seletatav polümeeri füüsikalise vananemisega. On huvipakkuv, et erinevatel temperatuuridel vanandatud kilede tundlikkusandmete lähenduskõverad lõikuvad $\sim 10^4$ tunni juures. Seega eristub pikematel aegadel veel üks, tõenäoliselt erineva füüsikalise-keemilise tagapõhjaga vananemise staadium.

1. M. Gouterman, in *The Porphyrins*, Academic Press, New-York, 1978
2. J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 1993.