

УДК 538.958

ВЛИЯНИЕ РАДИОЧАСТОТНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИНАМИКУ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ ПРИ УФ-ВОЗБУЖДЕНИИ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СУБМИКРОННЫХ ЧАСТИЦ

Н. Ф. Бункин^{1,2}, П. Н. Болоцкова¹, М. В. Саргсян³, В. А. Козлов^{1,2}

В работе изучена временная динамика интенсивности люминесценции в спектральном максимуме с поверхности полимерной мембраны Нафiona. Люминесценция возбуждалась непрерывным диодным лазером с длиной волны $\lambda = 369$ нм. Полимерная мембрана набухала в деионизованной воде с содержанием дейтерия 157 прт, а также в воде, обедненной по дейтерию (содержание дейтерия 3 прт). В экспериментах по фотолюминесцентной спектроскопии полимерная мембрана Нафiona облучалась радиочастотной электромагнитной волной на частоте 3 МГц. В жидкие образцы добавлялись субмикронные частицы коллоидного золота. Оказалось, что при добавлении таких частиц в деионизованную воду и при облучении радиочастотной волной появляются стохастические скачки интенсивности люминесценции. Этот эффект отсутствует при добавлении субмикронных золотых частиц в обедненную по дейтерию воду. Предложена качественная модель, связывающая скачки интенсивности люминесценции с эффектами поглощения радиочастотного излучения на металлических субмикронных частицах и возникновением конвекционного противотока вблизи мембраны за счет рэлеевской неустойчивости.

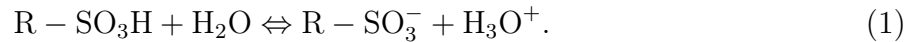
Ключевые слова: полимерная мембрана, фотолюминесцентная спектроскопия, субмикронные металлические частицы, радиочастотное излучение.

¹ МГТУ им. Н. Э. Баумана, 105005 Россия, Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

² ИОФ РАН, 119991 Россия, Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: nbunkin@mail.ru.

³ ФГУП «ВНИИФТРИ», 141570 Россия, Московская обл., Солнечногорск, рабочий пос. Менделеево.

Введение. В работе исследованы особенности взаимодействия полимерной мембраны НаффонаTM с водой в зависимости от ее изотопного состава. Интерес к таким исследованиям обусловлен тем, что Наффон используется в низкотемпературных водородных топливных элементах [1]. При изучении взаимодействия Наффона с водой необходимо учитывать диссоциацию концевых сульфогрупп на границе полимер–вода в соответствии с формулой:



Как следует из (1), полимерные волокна с сульфогруппами на концах могут быть либо нейтральными (в случае отсутствия реакции (1)), либо заряженными отрицательно.

Для исследования Наффона широко используются методики люминесцентной спектроскопии, см. недавний обзор [2]. Как показано в работах [2, 3], центрами люминесценции являются концевые сульфогруппы. В [2] получено, что при набухании полимера полимерные волокна разматываются в объем жидкости, не отрываясь от поверхности мембраны и формируя в объеме жидкости область, заполненную размотанными волокнами. Оказалось, что эффект разматывания проявляется при вымачивании мембраны в деионизованной воде (содержание дейтерия 157 ppm [4]), но отсутствует при вымачивании в обедненной по дейтерию воде (deuterium depleted water, DDW, содержание дейтерия 1 ppm).

В настоящей работе изучалось возбуждение люминесценции с поверхности Наффона при набухании в исследуемых жидкостях при одновременном облучении радиочастотной электромагнитной волной, падающей нормально на поверхность полимера. Эти исследования развивают начатые нами эксперименты по облучению поверхности Наффона двумя ультразвуковыми волнами, направленными навстречу друг другу поперек размотанных волокон [5]. Оказалось, что по мере набухания мембраны в деионизованной воде возникают случайные скачки интенсивности люминесценции; этот эффект отсутствовал при набухании в DDW. Эффект связывался с поглощением ультразвука в слое размотанных волокон и генерацией встречных акустических течений, которые направлены в центральную область мембраны. Эти течения приводят к турбулентным вихрям в этой области мембраны, что вызывает скачки плотности концевых сульфогрупп (центров люминесценции). Поскольку именно в этой области возбуждается люминесценция, было высказано предположение, что скачки плотности сульфогрупп вызывают скачки интенсивности люминесценции. Возникает вопрос, можно ли возбудить стохастический режим люминесценции при облучении мембраны электромагнитной волной? Следуя модели [5], скачки интенсивности люминесценции связаны с турбулентным перемеши-

ванием. Такое перемешивание может возникать за счет рэлеевской неустойчивости в жидкости, обусловленной неоднородным нагревом внутри слоя размотанных волокон. В этом случае положения сульфогрупп на размотанных полимерных волокнах могут меняться за счет конвективного перемешивания, возбуждаемого при нагреве металлических частиц радиочастотным излучением. Такое излучение не поглощается в воде (см. недавнюю работу [6]), но поглощается в металлах. Коэффициент поглощения пропорционален волновому числу, то есть нагрев, обусловленный поглощением радиоизлучения, не будет большим. В то же время, излучение в радиодиапазоне не попадает в полосу используемого в нашем эксперименте спектрометра (180–1080 нм), то есть излучение в радиодиапазоне не будет проявляться в спектре сигнала люминесценции.

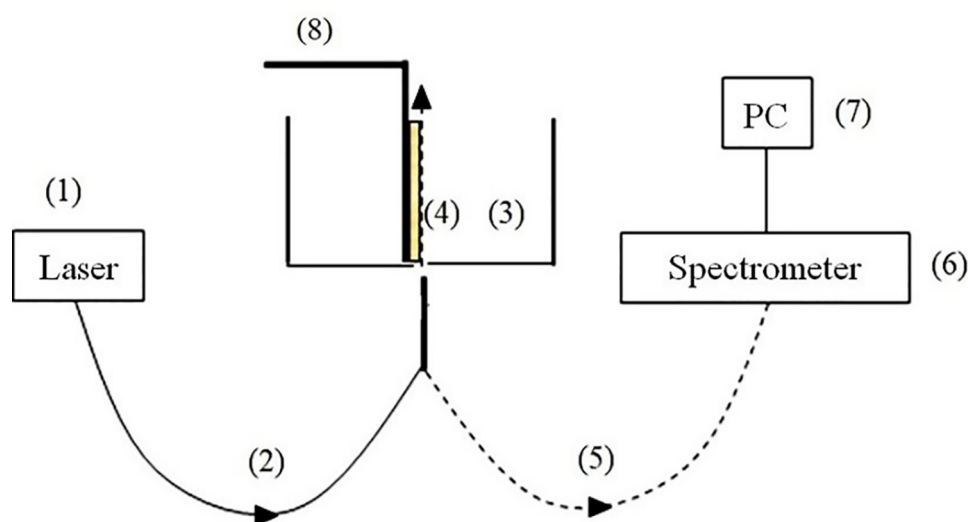


Рис. 1: *Схема экспериментальной установки: (1) непрерывный лазерный диод ($\lambda = 369$ нм); (2) и (5) многомодовые оптические волокна; (3) кювета; (4) пластина Нафиона; (6) спектрометр; (7) компьютер; (8) шаговый двигатель для юстировки пластины Нафиона.*

Материалы и методы. Были исследованы пластины Нафиона N117 толщиной 175 мкм и площадью 1×1 см². Нафион вымачивался в деионизованной воде с удельным сопротивлением $18 \text{ M}\Omega \times \text{см}$ при температуре 25°C , очищенной от ионной примеси с помощью аппарата Milli-Q, а также в DDW. Экспериментальная установка по люминесцентной спектроскопии показана на рис. 1. Излучение непрерывного лазерного диода (1) с длиной волны $\lambda = 369$ нм и мощностью 1 мВт (накачка) направлялось в оптическое волокно (2) с диаметром сердцевины 50 мкм, которое передает излуче-

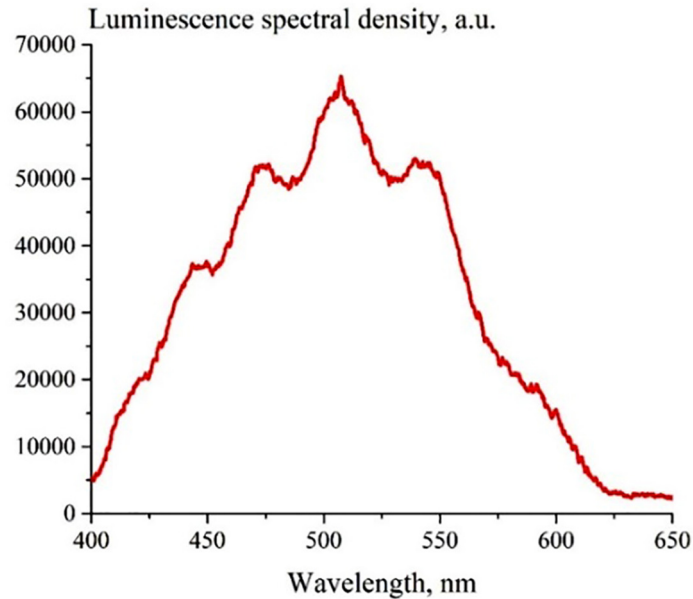


Рис. 2: Спектральная плотность сигнала люминесценции с поверхности Нафиона.

ние накачки в прозрачную для излучения в радиочастотном диапазоне тефлоновую цилиндрическую кювету (3) (ее радиус 2 см), заполненную жидкостью и содержащую вертикально ориентированную пластинку Нафиона (4). Накачка облучала поверхность Нафиона в геометрии скользящего падения. Диаметр пучка накачки (с учетом расходимости) составлял $\varnothing \approx 200$ микрон. Оптическое волокно (5), аналогичное волокну (2), передавало сигнал люминесценции на вход спектрометра (6) со спектральным диапазоном 180–1080 нм и разрешением 2 нм. Канал, содержащий волокно (5), включал рефокусатор и оптический фильтр (на рис. 1 не показаны) для отсечки интенсивного излучения накачки от входа спектрометра. Спектр люминесценции в каждый момент времени обрабатывался с помощью персонального компьютера (7). Спектральная плотность люминесценции с поверхности Нафиона, возбуждаемой излучением накачки, приведена на рис. 2; регистрируемая мощность сигнала люминесценции $\sim 10^{-2}$ мВт.

Нафион также облучался радиочастотной электромагнитной волной на частоте 100 МГц. Мы использовали генератор сигналов N5183AMXG и штыревую антенну Antenna 100 MHz. Для измерения мощности излучения был использован спектрометр R&S®FSV30. Ширина линии излучения на уровне полувысоты спектрального максимума ~ 1.25 МГц. Интенсивность радиоволны на поверхности полимера ~ 50 мВт/см². Как упоминалось в предыдущем разделе, в эксперименте мы пытались реализовать конвективное перемешивание. Для этого в исследуемую жидкость добавлялись

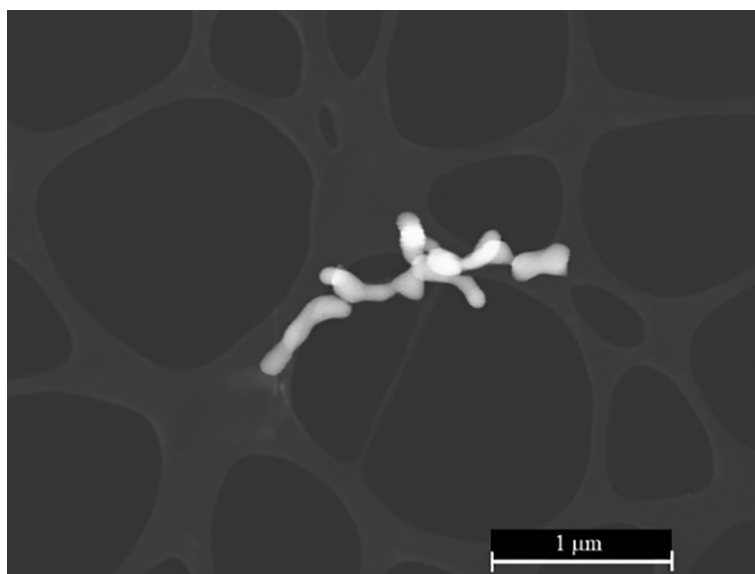


Рис. 3: Субмикронные частицы коллоидного золота.

субмикронные частицы коллоидного золота, полученные лазерной абляцией твердых мишеней в жидкости, см. [7–9] и охарактеризованные с помощью туннельного электронного микроскопа Libra 200 FEHR (рис. 3). Для определения объемной доли субмикронных золотых частиц эти частицы растворялись в воде объемом 50 мл. Полученная суспензия заливалась в кварцевую кювету и просвечивалась излучением на длине волны $\lambda = 532$ нм (длина оптического пути 10 см). Объемная доля частиц уменьшалась путем разбавления до достижения оптической плотности $D = 0.01$. Затем суспензия заливалась в кювету (элемент (3) на рис. 1) для экспериментов по фотолюминесцентной спектроскопии.

Экспериментальные результаты. На рис. 4 представлена временная зависимость интенсивности люминесценции $I(t)$ в спектральном максимуме ($\lambda = 506$ нм, см. рис. 2) при облучении суспензии радиочастотной волной. Здесь t – время набухания полимерной мембраны; момент $t = 0$ соответствует погружению Нафиона в воду и началу облучения радиочастотной волной. Суспензии были приготовлены на основе деионизованной воды и DDW. Приведена зависимость $I(t)$ для деионизованной воды без золотых частиц. Видно, что для суспензий частиц в деионизованной воде в поведении $I(t)$ наблюдаются случайные скачки, которые не повторялись в последующих измерениях. При добавлении золотых частиц в DDW случайные скачки отсутствовали, а интенсивность люминесценции уменьшалась экспоненциально, см. вставку. Наконец, если в жидкость

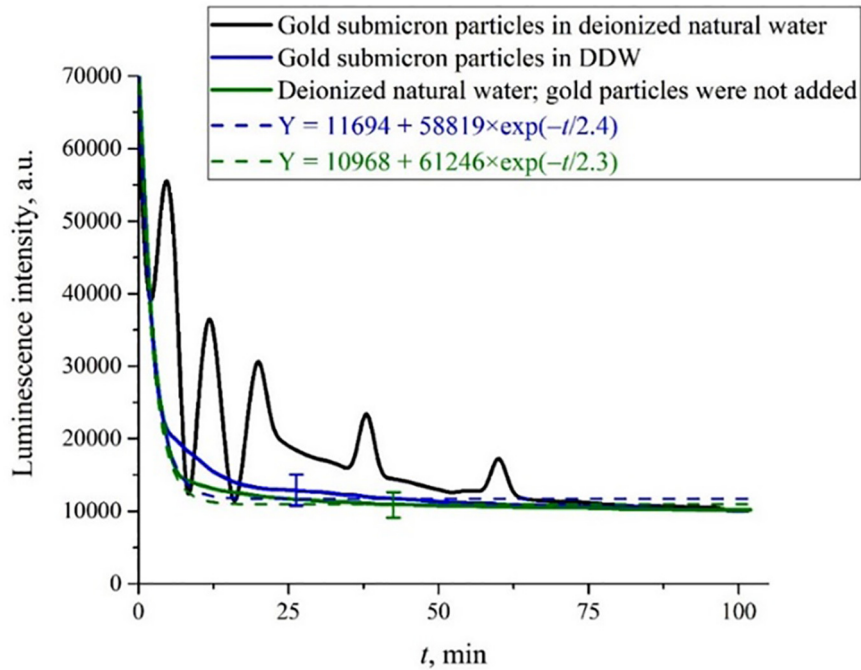


Рис. 4: Зависимость $I(t)$ в деионизованной воде и DDW, содержащих частицы коллоидного золота, при облучении на частоте 100 МГц. Черная кривая: частицы коллоидного золота в деионизованной воде. Красная кривая: те же частицы в DDW. Зеленая кривая: деионизованная вода без частиц.

(неважно, деионизованная вода или DDW) не добавлялись золотые частицы, то скачки $I(t)$ также не наблюдались. В отсутствие скачков зависимости $I(t)$ аппроксимировались экспонентами, см. вставку на рис. 4.

Обсуждение. Приведенные на рис. 3 цилиндрические частицы аппроксимировались сферами с радиусом $r_0 = 500$ нм (получено из условия равенства объемов цилиндра и сферы). Нетрудно убедиться, что для золотых частиц субмикронного размера можно пренебречь их оседанием на дно кюветы в течение всего эксперимента, т. е. взаимодействие радиочастотной волны с такими частицами является стационарным процессом. В рамках модели, применяемой для сферических частиц в жидкости (размер частиц много меньше длины волны излучения), коэффициент поглощения на частоте ω определяется выражением (см., напр., монографию [10]):

$$\alpha(\omega) = 9 \frac{f\omega\varepsilon(\omega)^{3/2}}{c} \frac{\varepsilon_2(\omega)}{(\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon(\omega))^2 + (\varepsilon_2(\omega))^2}, \quad (2)$$

где $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, $\varepsilon_1 = \varepsilon'_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_\tau^2}$, $\varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \omega_\tau}{\omega^3 + \omega \omega_\tau^2}$, $\varepsilon'_\infty \approx 1$ – диэлектрическая проницаемость металла при $\omega \rightarrow \infty$, f – объемная доля металлических частиц. Здесь ω_p – плазменная частота, $\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m^* \varepsilon'_\infty}\right)^{1/2}$ (N и m^* – объемная плотность и эффективная масса электрона в металле), ω_τ – частота столкновения электронов в металле, $\omega_\tau = 1/\tau$, где τ – время затухания колебаний электронов в плазме. Воспользовавшись данными [11], имеем для золота $\omega_p = 7.2 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, $\omega_\tau = 2.16 \cdot 10^2 \text{ см}^{-1}$, и для излучения на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ $\alpha(532 \text{ нм}) = 4.8 \cdot 10^4 \text{ фсм}^{-1}$. Оценим объемную долю f золотых частиц из данных эксперимента по поглощению излучения на длине волны $\lambda = 532 \text{ нм}$ в суспензии таких частиц в кювете объемом 50 мл. Для оптической плотности суспензии $D = 10^{-2}$ (см. выше) получаем $\alpha(\lambda = 532 \text{ нм}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-1}$, т.е. $f \approx 0.4 \cdot 10^{-7}$. Таким образом, в исходном объеме 50 мл растворены золотые частицы с радиусом $r_0 = 500 \text{ нм}$ (объем одной частицы $\sim 5.2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3$) и общим объемом $2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3$. Полное число частиц в исходной суспензии (объемом 50 мл) $N = 4 \cdot 10^6$ и их числовая концентрация $n = 8 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Среднее расстояние между частицами $l = \frac{1}{\sqrt[3]{n}} \approx 0.2 \text{ мм}$.

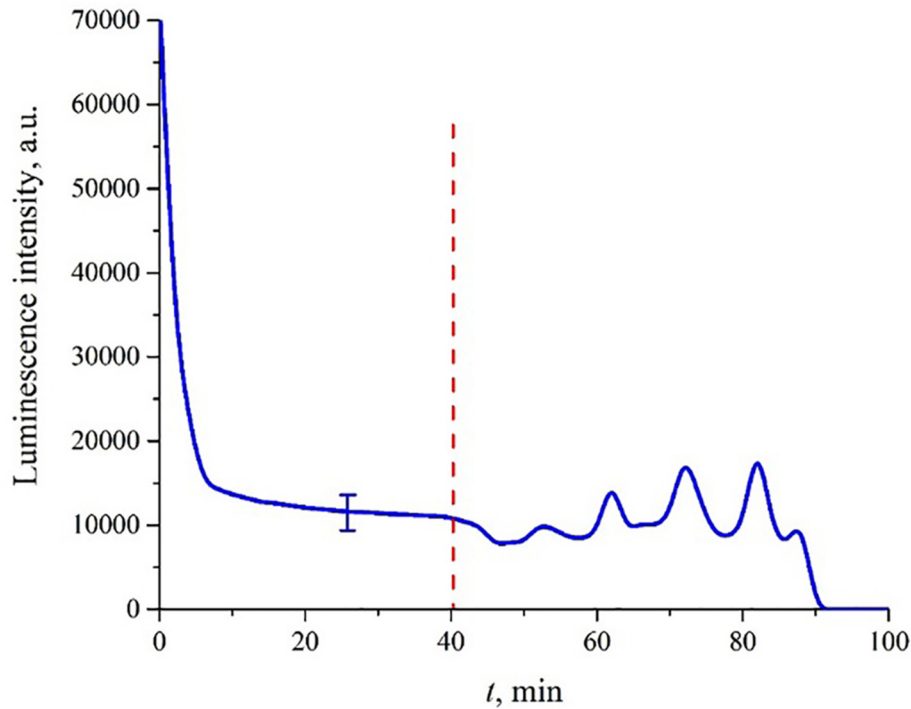


Рис. 5: Зависимость $I(t)$ в деионизованной воде; воздух закачивали после 40 мин набухания.

Оценки $\alpha(\omega)$ для золота при $f = 1$ на частоте $\omega = 100$ МГц и на длине волны $\lambda = 369$ нм дают $\alpha(\omega = 100 \text{ МГц}) = 190 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha(\lambda = 369 \text{ нм}) = 3.6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$, т. е. нагрев частиц более эффективен при облучении в видимом/ближнем УФ-диапазоне. Однако, при облучении в ближнем УФ-диапазоне и при необходимой для нагрева мощности ~ 1 мВт мы не сможем зарегистрировать сигнал люминесценции, спектр которого изображен на рис. 2, поскольку люминесценция будет слабее УФ-излучения. Именно поэтому мы использовали излучение в радиодиапазоне; это излучение не поглощается в воде и в стенках тефлоновой кюветы и не попадает в спектральную полосу спектрометра. Оценим нагрев сферической частицы золота за секунду без учета теплоотвода в воду на частоте 100 МГц при интенсивности $50 \cdot 10^{-3} \text{ Вт/см}^2$. В этом случае поглощенная интенсивность $100 \cdot 10^{-5} \text{ Вт/см}^2$ и нагрев за секунду $dT/dt = 20 \text{ К/сек}$. Рассчитаем далее максимальный нагрев ΔT_{\max} излучением на длине волны $\lambda = 369$ нм. Принципиальное отличие от нагрева радиочастотным излучением заключается в том, что радиоволна облучает весь жидкий объем, в то время как излучение на длине волны $\lambda = 369$ нм облучает объем жидкости в пределах диаметра пучка накачки $\varnothing \approx 200$ микрон, см. комментарий к рис. 1. Полагая скорость частицы золота $v \sqrt{\frac{kT}{m}}$, где $T = 300 \text{ К}$, получаем $v \approx 0.6 \text{ мм/сек}$, т. е. такая частица пересечет пучок накачки за ~ 300 мсек. При интенсивности накачки 1 мВт/см^2 получаем $\Delta T_{\max} \approx 600 \text{ К}$, т. е. в 30 раз больше, чем при нагреве на частоте 100 МГц за секунду. Однако уже через минуту нагрев на частоте 100 МГц превысит ΔT_{\max} . Поскольку скачки $I(t)$ возникают на 4 минуте (см. рис. 3), можно далее не учитывать нагрев излучением накачки.

Рассмотрим две частицы золота со средним расстоянием между ними $l = 0.2 \text{ мм}$, которые нагреваются радиочастотным излучением. При этом на расстоянии $l_0 = 0.1 \text{ мм}$ температура жидкости между этими частицами минимальна, т. е. в пределах l_0 возникает градиент температуры. Для оценки скорости числа Рэлея (см. [12]) $\frac{dRa}{dt} = \frac{g\beta(dT/dt)l_0^3\rho}{\eta\chi}$, связанного с этим градиентом, необходимо совместно решить уравнения теплопроводности и Навье–Стокса для заданного пространственного распределения золотых частиц. Здесь g – ускорение свободного падения, β – коэффициент теплового расширения воды, ρ – ее плотность, η – динамическая вязкость, χ – температуропроводность. Приближенное решение может быть найдено в пренебрежении теплоотводом в окружающую жидкость и уменьшением вязкости с ростом температуры $\eta \sim C \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$, см. [12]. В итоге получаем $dRa/dt = 117 \text{ сек}^{-1}$, т. е. рэлеевская неустойчивость (превышение числа Рэлея над критическим значением $Ra_{\text{crit}} = 1100 - 1700$) rea-

лизуется только через определенное время нагрева. Как следует из графика на рис. 2, особенности в поведении $I(t)$ начинают проявляться при $\Delta t = 240$ сек; при этом число Рэлея $Ra = 28 \cdot 10^3 \approx 16.5 Ra_{\text{crit}}$. Известно [12], что при $Ra > 11.01 Ra_{\text{crit}}$ конвекция становится турбулентной, т.е. оценки dRa/dt согласуются с экспериментальными результатами. Для подтверждения гипотезы о влиянии гидродинамических возмущений на зависимость $I(t)$ был сделан эксперимент, в котором пластинка Наффона вымачивалась в деионизованной воде, а золотые частицы не добавлялись. В кювету (элемент (3) на рис. 1) вставляли капилляр радиусом 0.5 мм (не показан на рис. 1), через который спустя 40 мин после начала вымачивания полимера накачивался атмосферный воздух. Это сопровождалось генерацией всплывающих пузырьков; при этом возникала генерация поверхностных капиллярных волн и конвекция в объеме жидкости. На рис. 4 показана зависимость $I(t)$ для этого случая. Видно, что до начала прокачки воздуха через капилляр кривая $I(t)$ не содержит никаких особенностей. Как только воздух начинал прокачиваться через капилляр, появлялись скачки $I(t)$. Можно сказать, что режим люминесценции в слое размотанных в объем жидкости полимерных волокон очень чувствителен к медленным гидродинамическим возмущениям.

Как показано на вставках на рис. 3 (см. также [2]), интенсивность $I(t)$ в отсутствие скачков может быть аппроксимирована формулой

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_0). \quad (3)$$

Здесь t – время набухания мембраны, τ_0 – время уменьшения плотности сульфогрупп в приповерхностном слое за счет проникновения молекул воды внутрь этого слоя при набухании. Предполагается, что расстояние x_0 между сульфогруппами, локализованными на концах соседних полимерных волокон, размотанных в объем жидкости, остается неизменным. Представим, что расстояние x_0 столь мало, что становится возможен перенос электрона с одной сульфогруппы (донор) на соседнюю сульфогруппу (акцептор). Перенос электрона с донора на акцептор является общепринятой моделью химических реакций, см. обзор [13]. Мы впервые рассматриваем перенос электрона от донора к акцептору применительно к соседним центрам люминесценции. Гармонические потенциалы донора U_d и акцептора U_a имеют вид

$$U_d = \frac{m\omega^2}{2}x^2 + U_0, \quad U_a = \frac{m\omega^2}{2}(x - x_0)^2 + U_0. \quad (4)$$

Пусть пересечение потенциалов донора и акцептора происходит в точке $x' < x_0$: $U_d(x') = U_a(x')$. Если энергия электрона, поглотившего квант накачки, превышает энер-

гию активации $E_A = U_d(x') - U_d(0)$, то электрон переходит на уровень акцептора. Следуя [13],

$$E_A = \frac{1}{4} \left(\frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) e^2 \left(\frac{1}{2r_a} + \frac{1}{2r_d} - \frac{1}{x_0} \right). \quad (5)$$

Здесь $\varepsilon_\infty = 1.77$ – диэлектрическая проницаемость воды в оптическом диапазоне, $\varepsilon_0 = 81$ – статическая диэлектрическая проницаемость воды, r_d и r_a – радиусы донора и акцептора (в нашем случае можно считать $r_d \approx r_a$). Как следует из (5), величина E_A снижается при уменьшении x_0 . Переход электрона от одного центра люминесценции к другому может приводить к тушению люминесценции, см. монографию [14].

Заключение. Обнаружены случайные скачки интенсивности фотолюминесценции с поверхности Нафиона в процессе набухания в природной деионизованной воде (содержание дейтерия 157 ppm) при добавлении в воду золотых субмикронных частиц и при одновременном облучении жидкости электромагнитной волной в радиочастотном диапазоне. Скачки не наблюдаются при набухании полимера в DDW. Эффект связан с разматыванием полимерных волокон в объем природной деионизованной воды и возбуждением рэлеевской неустойчивости, обусловленной нагревом частиц золота радиочастотной волной. При набухании Нафиона в DDW полимерные волокна не разматываются в объем жидкости, чем и объясняется отсутствие эффекта в этом случае.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ (грант № 22-22-00649).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] A. Kusoglu, A. Z. Weber, Chem. Rev. **117**(3), 987 (2017). DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00159.
- [2] B. W. Ninham, M. J. Battye, P. N. Bolotskova, et al., Polymers **15**(10), 2214 (2023). DOI: 10.3390/polym15092214.
- [3] N. F. Bunkin, A. V. Shkirin, V. A. Kozlov, et al., Chem. Phys. **149**(16), 164901 (2018). DOI: 10.1063/1.5042065.
- [4] H. Craig, Science **133**(3467), 1833 (1961). DOI: 10.1126/science.133.3467.1833.
- [5] N. F. Bunkin, M. E. Astashev, P. N. Bolotskova, et al., Polymers **14**(13), 2542 (2022). DOI: 10.3390/polym14132542.
- [6] A. Angulo-Sherman, H. Mercado-Uribe, Chem. Phys. Lett. **503**(4-6), 327 (2011). DOI: 10.1016/j.cplett.2011.01.027.

- [7] S. Vadavalli, S. Valligatla, B. Neelamraju, et al., *Front. Phys.* **2**(57), 1 (2014). DOI: 10.3389/fphy.2014.00057.
- [8] A. Letzel, S. Reich, T. Rolo, et al., *Langmuir* **35**(8), 3038 (2019). DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01585.
- [9] A. V. Simakin, M. E. Astashev, I. V. Baimler, et al., *J. Phys. Chem. B* **123**(8), 1869 (2019). DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b11087.
- [10] F. Wooten, *Optical Properties of Solids* (Academic Press, New York, 1972).
- [11] M. A. Ordal, L. L. Long, R. J. Bell, et al., *Appl. Opt.* **22**(7), 1099 (1983). DOI: 10.1364/ao.22.001099.
- [12] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Курс теоретической физики, т. 6, Гидродинамика* (М., Наука, 1986).
- [13] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochimica et Biophysica Acta* **811**(3), 265 (1985). DOI: 10.1016/0304-4173(85)90014-X.
- [14] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy. Chapter 8*, pp. 277–330 (Springer: Boston, MA, USA, 2006). DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.

Поступила в редакцию 10 августа 2023 г.

После доработки 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 27 октября 2023 г.