

Fenyeres Tamás¹

A LÉZERINDUKÁLT KONJUGÁLT POLIMEREK ALKALMAZÁSAI²

A robbanószer detektálásának területén a fluoreszcens konjugált polimerek használatával egy új technológiához juthatunk. Ennek a rövid ideig tartó, nagy érzékenységgel elvégezhető vizsgálatnak az alapja a ma divatos „elektromosan vezető műanyagok” alkalmazása. Az elektrontranszfer fluoreszcencia emisszió teszi lehetővé a veszélyes robbanóanyagok gőzeinek (pl.: TNT, DNT, stb.) kimutatását. Ezt az eljárást már sikeresen tesztelték különböző körülmények között úgy, mint a gépjárművek átvizsgálásánál, az aknafelderítés során, sőt a víz alatti aknafelderítéskor is.

APPLICATION OF THE AMPLIFIED FLUORESCENT POLYMERS

In the field of detection of explosives the fluorescent conjugated polymers leads to a new technology. The basis of this short, highly sensitive test is the use of the currently fashionable “conductive plastics”. The emission of the electron transfer fluorescence makes it possible to reveal the vapor of dangerous, hazardous, and contaminating explosives. This procedure has already been successfully tested under different circumstances such as during checking, and screening mine clearance, even underwater explosive detection.

1. BEVEZETÉS A KONJUGÁLT POLIMEREK KÉMIÁJÁBA

A dolgozatomban egy lézerindukált konjugált polimerből készült robbanóanyag detektáló eszközt szeretnék bemutatni. A berendezés működésének az alapjául a konjugált polimerek szolgálnak, amely alkalmas lehet a kritikus infrastruktúra védelmére.

Ezzel az eszközzel, a nitroaromás robbanóanyagok (pl.: TNT, és DNT, stb.) észlelhetők különböző körülmények között. Lezárt konténereken, műanyag fóliákon, vagy akár üvegen keresztül is elvégezhető a vizsgálat. Felhasználható a biztonsági ellenőrző pontokon, az IED és lőszermentesítés során, és a kiemelt védett személyek biztosításakor, vagy a beavatkozó egységek (fegyveres és rendvédelmi szerveknél) tevékenysége során.

Ha az eszközt önálló egységként működtetjük, akkor is a leegyszerűsített mintabevitel, pontos érzékelés, jelszóval védett konfigurációs beállítás, alkalmas az eszköz biztos használatára.

Az eszköz segítségével kialakított integrált rendszer alkalmas arra, hogy:

- valós idejű, pontos ismeretekkel rendelkezünk a helyszínen lévő robbanóanyagokról;
- képes legyen értékelni, és rangsorolni a fenyegetéseket (pl.: ábrával elkövetett szabotázsról, vagy TNT-vel elkövetett terrorfenyegetésről van szó), valamint képes felismerni a rendszerben lévő biztonsági réseket;
- egyszerű, és jól védett kommunikációs felülettel rendelkezzen.

A legfrissebb tudományos fejlesztéseket felhasználva alakították ki a robbanószer detektáló

¹ tamas.fenyeres@gmail.com

² Lektorálta: Prof. Dr. Lukács László ny. mk. alezredes, egyetemi tanár, Nemzeti Közszolgálati Egyetem, lukacs.laszlo@uni-nke.hu

berendezések legújabb generációját. Az ehhez szükséges „elektromosan vezető műanyagok” egyre nagyobb teret hódítanak maguknak.

Polimernek nevezzük az ismétlődő egységekből, (Pl. szénhidrogénekből), monomerekből felépülő nagyméretű molekulákat. A polimerek lehetnek természetesek (cellulóz, fehérje stb.), természetes alapú mesterséges anyagok (például viszkóz), vagy a természetben nem előforduló, mesterségesen létrehozott vegyületekből szintetizált polimerek.

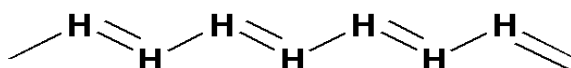
A szerves polimerek szigetelő anyagokként éltek a köztudatban, mígnem az 1970-es években Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid és Hideki Shirakawa sikeresen előállítottak nagy vezetőképességű fajtákat. Habár már korábban is születtek tanulmányok, amelyekben különböző módokon szintetizált polimereket elméleti, illetve kísérleti úton vezetőnek mutattak, mégis igazi érdeklődést Shirakawa poliacetilén szintézise és annak nagy vezetőképességének kimutatása váltott ki. Ekkor több kutatócsoport dolgozott hasonló anyagok előállításán, a vezetés mechanizmusának megértésén, végül Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid és Hideki Shirakawa 2000-ben Nobel-díjat kaptak az elektromosan vezető polimerek felfedezéséért, és fejlesztéséért.

A vezető polimerek kifejezés tulajdonképpen egy gyűjtőnév, hiszen több alcsoportot ismerünk. Egyik lehetséges csoportosítási módja a vezető polimereknek:

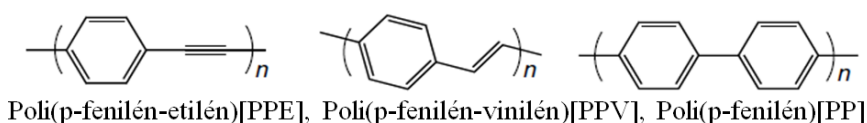
- **ionos vezető polimerek:** Az ionosan vezető polimerek semleges polimer vázzal rendelkeznek, ebben az esetben a polimer láncon belül elmozduló ionok vezetik az áramot. Az ionosan vezető polimereknél a polimer ellenionjának mozgásából származik az elektromos vezetés, mint például a polietilén oxidban lévő lítium ionok;
- **redoxi polimerek:** ezen polimerek vázán belül redoxi centrumok találhatóak, melyek között elektronugrással valósul meg az elektromos vezetés. A redoxi polimerek esetében a kötött redoxi központok közötti elektronátlépés adja az áramot;
- **elektromosan vezető polimerek:** A harmadik nagy csoport, az elektromosan vezető polimerek, amelyek saját szerkezetük miatt vezetnek az elektromos áramot, az ilyen polimerek konjugált kettős kötések tartalmazzák. A dolgozat témája, az utóbbi csoporttal kapcsolatos. Vezető polimer alatt szokás csak ez utóbbi csoportot érteni. A konjugált polimerek is vihetők redoxi reakciókba, ám ennek eredménye az egész polimerre kiterjedő töltésátrendeződés, azaz a vezetés jellege teljesen más, mint az elektronátlépéses esetben, és inkább hasonlít a fémekéhez.

A konjugált polimerek olyan szerves félvezetők, amelyekben a polimer láncban felváltva egyes, (szigma), ill. kettős (Pi) kötések találhatóak. Ezek a váltakozó kötések, egyszerűen értelmezve, az elektronok eltávolításának hatására alakulnak ki, ezáltal a polimerek vezetővé válnak. A félvezetőkben a vezetési tulajdonság meghatározására az elektronoknak van nagy szerepe. Az atomrácsba rendeződő vegyületekben az elektron pályák energiasávokká szélesednek, így jön létre egy vezetési sáv és az alatta elhelyezkedő vegyérték sáv. Egyensúly esetén a pozitív, és a negatív töltések száma megegyezik, így nincs töltés áramlás. Ha a sávon belül vannak betöltetlen energiaszintek, akkor kis energiaközléssel az ezekhez tartozó impulzust felvehetik az elektronok, és így mód van arra, hogy megindulhasson az elektronok áramlása. Ez a helyzet a fémeknél. Ha az elektronsávokban nincs betöltetlen energia szint, az elekt-

ronok csak egy úgynevezett tiltott sáv átlépésével tudnak nagyobb energiájú szintre lépni. Ha ez a tiltott sáv szélessége nagyon nagy, az elektronok képtelenek a sávon keresztül jutni, ezek lesznek a szigetelők. Más anyagok esetében, pl. fény, vagy termikus aktiválás eredményeként az elektronok, a keskeny tiltott sáv esetében könnyen átjutnak a vezetési sávba, így pl. magasabb hőmérsékleten, vagy foto abszorpcióval (fény besugárzással) vezetővé válnak. Ezek lesznek a félvezetők, „lyukvezetők” [1]. Ennek eredményeképpen létrehozható, olyan szerves félvezetők, amelynek a fizikai, optikai, optoelektronikai, és elektrokémiai tulajdonságai a későbbiekben hasznosnak tekinthetők. (1. ábra)



1. ábra: Konjugált szénláncú polimerek



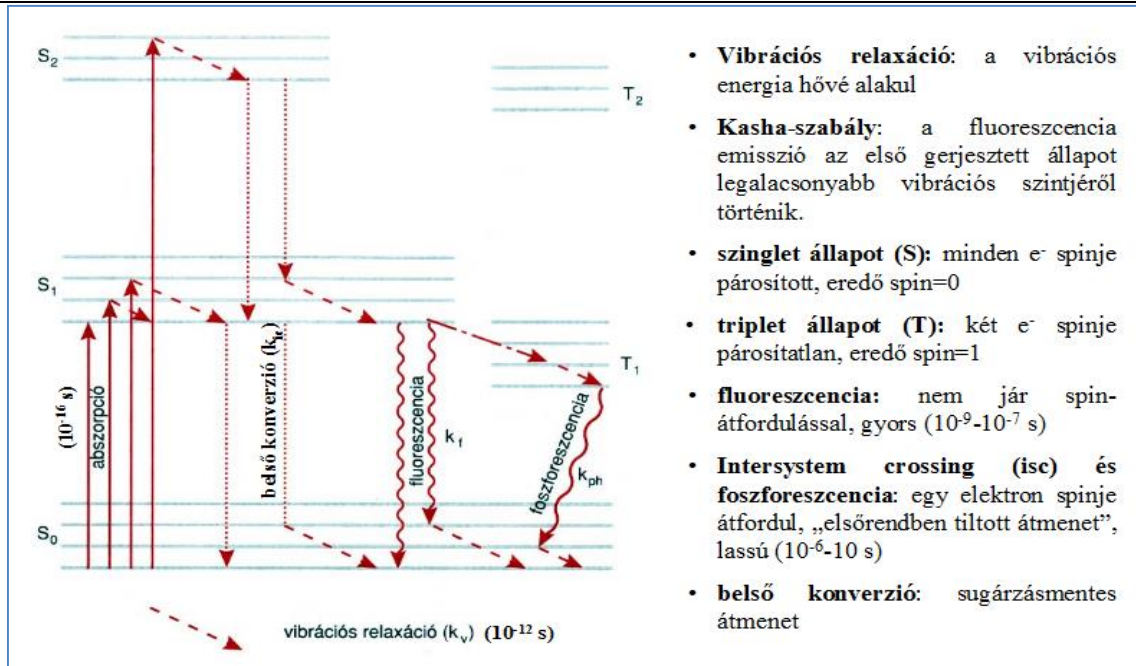
2. ábra A félvezető polimerek csoportosítása az ismétlődési egységeik alapján.[2]

A 2. ábra a félvezető polimerek (konjugált kettőskötéseket tartalmazó vezető polimerek) ismétlődési egységeik alapján történő csoportosítását szemlélteti. Számos olyan szabadalmi újítás létezik, amely ezekre vonatkozik. A félvezetőket tekintve a konjugált polimerek azonban többet jelentenek, mint strukturális módosítást, velük minőségi előrelépést érhetünk el. Az ezekből megépíthető eszközök közé tartoznak például a térvezérlésű tranzisztorok, fotodiódák, stb., amelyek már több éve a kereskedelmi forgalomban is beszerezhetőek.

2. KONJUGÁLT FLUORESZCENS POLIMEREK ÉS SENZOROK (ÉRZÉKELŐK)

A konjugált polimer és a robbanóanyag reakcióját fényjelenség kíséri, melynek segítségével a robbanószerkezetek detektálása történik. Ennek fizikai, kémiai magyarázatát ebben a fejezetben szeretném bemutatni [2][3].

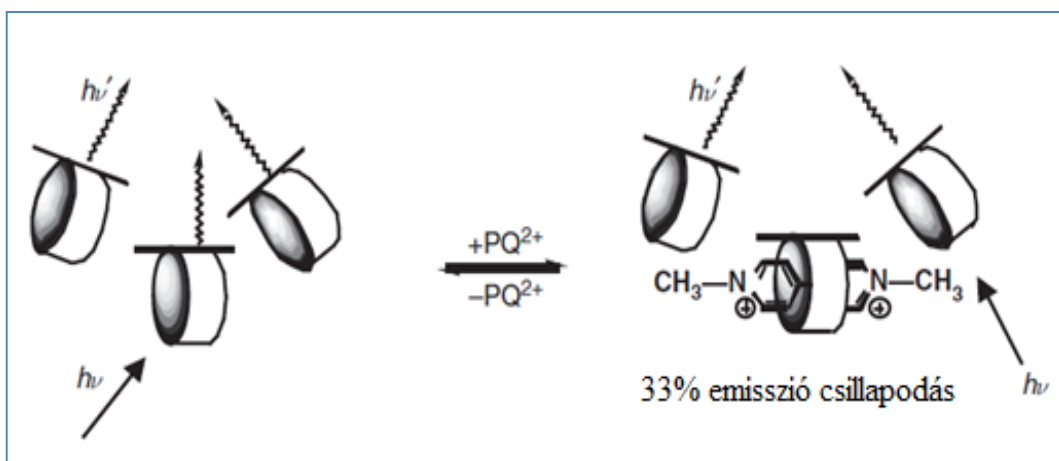
Lumineszcenciának nevezzük a gerjesztett molekulák fényemisszióját (fénykibocsátását), ez az ún. „hideg emisszió”. Ez kétféleképpen mehet végbe. Egyik folyamat a *fluoreszkálás* melynek során egy anyag elnyel (abszorbeál) különböző hullámhosszú elektromágneses sugárzásokat és ennek hatására fényt bocsát ki, a bejövő sugárzástól eltérő hullámhosszon, ez a szinglet-szinglet átmenet. Másik a *foszforeszkálás*, ami nem azonnal sugározza ki azt az energiát, amelyet korábban abszorbeált, ez később alacsonyabb intenzitással történik az eredeti gerjesztéshez képest. Ez a triplet-szinglet („tiltott”) átmenet. A lumineszcencia molekulaszerkezeti értelmezése legjobban Jablonski diagramon ábrázolható. (3. ábra) [4]

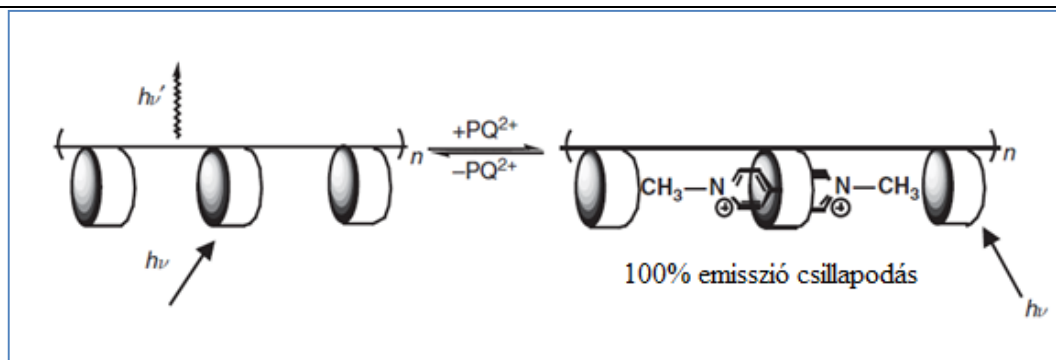


3. ábra Jablonski diagram [4]

A konjugált kettős kötések tartalmazó gyűrűkkel rendelkező molekulák képesek fluoreszcens folyamatokra. A polimerekben az elektronok, amikor magasabb energiaszintre lépve átjutnak a vegyérték sávból a vezető sávba, maguk helyett egy hiányzó „lyukat” hagynak, ami ellentétes töltésű. Az elektronok ezeken a helyeken lévő ellentétes töltésű elektron-lyukkal töltéspárt képeznek, ezeket exciton-nak nevezzük. Néhány ilyen exciton a gerjesztett állapotból az alapállapotba való visszatérése során fényt bocsájt ki, ez a fluoreszcencia. A két esemény (az abszorpció és az emisszió) között nagyon rövid idő telik el, (1 ns –s nagyságrendű). Amelynek az oka a konjugált polimereknél a vezetési sáv kialakulása.

Tekintsük azt a két feltételezett helyzetet, amelyet a 4. ábra szemléltet. A felső ábrán az egyes különálló fluoreszcens receptorok, míg az alsó ábrán, ugyanezen receptorok által létrehozott vezetési sáv látható. Ezen túlmenően az analizálandó anyag (szennyező anyag „analit paraquat – PQ”) receptorhoz való kötődéseként a fluoreszcencia emisszió megszűnik. A teljes emisszió intenzitásának csak kismértékű csökkenését okozzák az egyes receptorok, amelyek a vizsgált (analizált) anyagot megkötik. Ez azért van, mert minden exciton rögzítve van egy molekulán, és nem tud kapcsolatba kerülni a másik receptorral.





4. ábra A fluoreszcens receptorok által létrehozott „vezetési sáv” [5]

Ha a receptorok a vezetési sávon keresztül kapcsolódnak, akkor az exciton képes végigmenni az egész összekapcsolódott konjugált polimeren, ez teszi lehetővé a mintavételezést. Az exciton mozgásának mechanizmusa eredményezi a nagymértékű erősítést, mivel egy kötés esetén az egész polimerlánc, amely számos receptort tartalmaz, elbomlik. Ez a jelenség nagyon hasonló ahhoz, amikor néhány izzó sorba van kapcsolva, így ha egy izzó nem világít, akkor egyetlen sorban kapcsolt izzó sem fog világítani. A fluoreszcens szenzoroknak ez a fajta megközelítése igazolta, hogy a poli (p- fenilén-etilén) [PPE] kapcsolódik egy ciklofán analitikummal.

Összefoglalva a konjugált polimer fotoabszorpciója hozza létre az excitont, amely a mintával kötési helyeket alakít ki. A gerjesztett állapot akkor, és csakis akkor figyelhető meg, ha az analizálandó anyag, nem lép kölcsönhatásba az excitonnal (töltéspárral). Ha a vegyület reakcióba lép, akkor az emisszió csillapodása (fényjelenség csökkenése) tapasztalható, és ez a jelcsökkenés (szignáltranszdukciós válasz= kémiai jelátvitel) jelzi az keresett robbanóanyag jelenlétét.

3. ELEKTRONTRANSZFER FLUORESZCENCIA KIOLTÁS

Az előzőekben bemutatott fényjelenségek a polimer és a minta kölcsönhatásán alapulnak. Ennek a jelenségnek a létrejöttéhez az előbb említett kémiai jelátvitelre van szükség. (A jel hatására fokozódik, vagy csökken a fluoreszcens jelenség.)

Az elektrontranszfer fluoreszcencia kioltás négy fő mechanizmus szerint történhet:

- a fluoreszkáló donor és egy akceptor molekula közötti dipól-dipól kölcsönhatás révén (Förster-mechanizmus);
- az alapállapotú donor és akceptor közötti spontán elektronátmenet által (Dexter-mechanizmus);
- töltések szétválásával járó elektronátmenet következtében;
- Spin-pálya csatolás során bekövetkező szingulett-triplett átmenet révén.

Az utóbbi szignáltranszdukció nagyon fontos részét képezi ezen kemoszenzor (gázérzékelő) rendszereknek. Még ha csak egyetlen exciton is van, akkor szinte végtelen számú csatlakozási hely áll rendelkezésre. A konjugált polimer érzékelőbe tervezett jel transzdukcióra, (azaz a fizikai, kémiai ingerek elektromos jelekké alakítása) számos mechanizmus létezik.

Ezek egyike az elektrontranszfer indukált fluoreszcencia kioltás (FQ) a jelátvitel az egyik legpraktikusabb és leghatékonyabb eljárása, amely a robbanóanyagok kimutatására is alkalmas. Ez

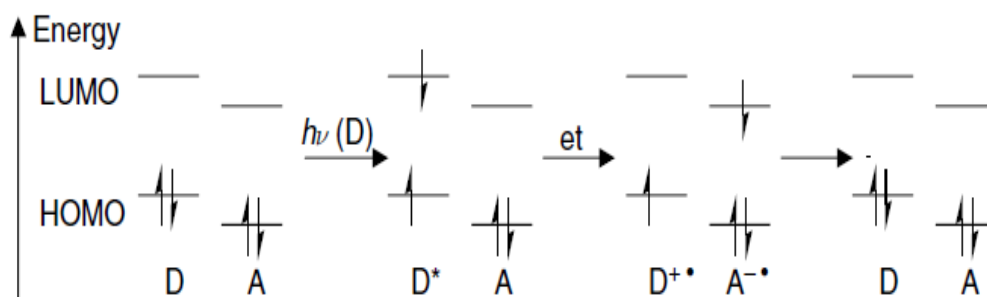
különösen igaz a 2,4,6-trinitrotoluén (TNT) és (DNT) esetében, amelyeket erősen elektronhiányos molekulák alkotnak, és könnyen fogadják a gerjesztett fluoreszcens molekulák elektronjait. A 5. ábra az elektron transzfer fluoreszcencia kioltás sematikus ábráját szemlélteti.

Ezen az egyszerűsített diagram, a legfelső betöltött molekulapályát (HOMO) és a legkisebb energiájú betöltetlen molekulapályát (LUMO) úgy mind az elektron donort és elektron akceptort szemlélteti. Abban az esetben, ha mindkét molekula alapállapotban van, akkor nem rendelkeznek az elektrontranszfer reakcióhoz szükséges energiával.

Ha azonban a donort (D) fotonnal sugározzuk be, és így az a gerjesztett állapotba kerül, az elektronok közül az egyik most a donor LUMO állapotában van LUMO vezetési pályára kerülhet, sokkal magasabb energiával fog rendelkezni.

Mivel az akceptor (A) LUMO állapota alacsonyabb energiaállapot, mint a donor (D) LUMO energiaállapota, és a két állapot közötti energiakülönbség olyan jelentős, amelynek eredményeként a D oxidációjával és az A redukációjával ion-pár jön létre. Mivel a D szingulett gerjesztett állapota megszűnik ebben a reakcióban, és nem emittál (bocsát ki energiát), ezért ez jellemzően a gyorsabb folyamat, mint az A LUMO állapot fordított elektron transzfer folyamata.

Emellett érdemes megjegyezni, hogy a kioltási folyamat az akceptor fluoreszcens elektronja esetén is érvényben marad. A sugárzás hatására az akceptor gerjesztett állapotba kerül, és ebben az esetben az elektron a donor HOMO állapotából kerül az akceptor HOMO állapotába, amelynek eredményeként a (radikális) ion nagyon gyorsan gyengíti az elektron transzfer folyamatot. Ez a folyamat azonban nem figyelhető meg a robbanóanyag felderítése során, mivel a legtöbb fluoreszcens konjugált polimer szabad vegyértékelektronnal rendelkezik, míg a robbanóanyagoknak nincs szabad vegyértékelektronjuk. Ezt a folyamatot szemlélteti a 5. ábra.



5. ábra A legfelső betöltött molekulapálya (HOMO), legkisebb energiájú betöltetlen molekulapálya (LUMO) energia átmenet sematikus ábrája.[6]

Összességében a jó elektron akceptor és a fluoreszcens elektron donor D biztosítja, a fluoreszcencia kioltást. Ha az akceptor A LUMO energia szintje nem alacsonyabb, mint a donor D LUMO energiaszintje, az elektron transzfer folyamat energetikailag kedvezőtlen lesz, és a kioltás nem figyelhető meg. Ez inkább minőségi összefüggés, és annyival több, hogy a kölcsönható partnerek energiaszintje alapján mennyiségileg is összehasonlítható [6, 7]. Mivel az elektrontranszfer folyamat maga után vonja a donor oxidációját, illetve az akceptor redukcióját, és a megfelelő redoxi potenciál meghatározza az elektron transzfer alapállapotát, és a hajtóerőt, az alábbi összefüggés alapján:

$$\Delta G_{\text{et}} = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - \Delta \quad (1)$$

- ΔG_{et} – az elektrontranszfer alapállapotának energiája
- $E_{\text{ox}}(\text{D})$ – a donor oxidációs energiaszintje
- $E_{\text{red}}(\text{A})$ – az akceptor redukációs energiaszintje
- Δ – az ion pár oldószerben történő aktiválásához szükséges energia

Ebben az egyenletben, ΔG_{et} az elektron transzfer alapállapot míg $E_{\text{ox}}(\text{D})$ és a $E_{\text{red}}(\text{A})$ a donor oxidációs energiaszintjére, és az akceptor redukációs energiaszintjére utal, illetve Δ a erős töltéssel rendelkező (radikális) ion pár oldószerben történő aktiválásához szükséges energiaszintjére következtethetünk.

A legtöbb szerves molekula pozitív oxidációs energiával, és negatív redukációs energiával rendelkezik (szemben a telített kalomel elektródával (SCE)). Ezért az igen erős elektron donor és/vagy az akceptor még alapállapotban is részt vesz a töltés-transzferképésben, erős poláros oldószerben.

$$\Delta G_{\text{et}}^* = E_{\text{ox}}(\text{D}) - E_{\text{red}}(\text{A}) - E_{\text{ex}}(0,0) - \Delta \quad (2)$$

- $E_{\text{ex}}(0,0)$ – az (1) egyenletben szereplő donor energia kibocsátása

Tekintsünk úgy a 5. ábrára, hogy az mennyiségileg írja le a folyamatokat. Akkor az $E_{\text{ex}}(0,0)$ nem lesz más, mint az (1) egyenletben szereplő donor energia kibocsátása. Ami a donor elektronjának a $\nu = 0$ frekvenciaállapotáról a donor $\nu = 0$ frekvenciaállapothoz tartozó gerjesztett állapotába való átmenete. Így például a poli (fenilén-etilén) (PPE) $\lambda=460$ nm frekvencián az elektrontranszfer energiája 2,7 eV, ami nagyjából az alkén π kötésének energiájával egyenlő. Ezért az elektron transzfer reakció, a donor (vagy akceptor) viszonylag kis energiájú sugárzásával létrehozható. Ezt a folyamatot nevezzük elektrontranszfer fluoreszcencia kioltásnak FQ.

Ezzel az eljárással hatékonyan észlelhetjük a robbanóanyagokat. A legtöbb robbanóanyag, különösen a TNT és más nitroaromás vegyületek, rendkívül elektron hiányosak, és kedvező redukációs energiával rendelkeznek. Például, a TNT és a DNT redukációs energiája csak $-0,7$ és $-1,0\text{V}$, illetve, hasonlóan kedvező más elektron akceptor esetén is, mint például az 1,4-dicianobezén ($1,7\text{ V}$) esetében is. Ez azt jelenti, hogy ha a szenzor által kibocsátott fény hullámhossza $\lambda=460$ nm-es, és az oxidációs energiája megközelítőleg $2,0\text{ V}$, és még adott egy negatív irányú a fotoindukált elektro transzfer folyamat, így mindez elméletileg lehetővé teszi a TNT elektrontranszfer fluoreszcencia kioltással történő felderítését.

4. SZILÁRDTEST (FÉLVEZETŐ), POLIMER ALAPÚ ÉRZÉKELŐK

Érzékelő (szenzor): olyan eszközök, amelyek egy mérendő mennyiséget, ill. paramétert információhordozó jellé alakítanak. Régebben feltételezhetőek voltak az elektromos jelek, manapság általánosabban kell meghatározni (pl. optikai érzékelők miatt). Az érzékelők nem szolgáltatnak közvetlen információt, annak kijelzésére további eszközökre van szükség.

Az ideális érzékelők fontos jellemzője, hogy folyamatos átalakításra képesek, a mintavételezés igénye nélkül úgy, hogy a mérendő paramétert, ill. közeget nem módosítják.

Érzékelőket alkalmazhatunk egyszerű mérőeszközökben, valamint visszacsatolást tartalmazó szabályozórendszerekben. A különbség, hogy szabályozórendszerben nem kell feltétlenül kijelezni az értékeket, viszont a megfigyelt közegbe mindig történik beavatkozás a mért paraméter módosítása érdekében (beavatkozó, aktuátor).

Szilárdtest (félvezető) érzékelők

Minden szilárdtest alapú érzékelő működése a gáz és a szilárdtest felületén lejátszódó reakción illetve kölcsönhatáson, (adszorpció, deszorpció, ionizáció, kémiai reakció, stb.) és a szilárdtest valamely mérhető tulajdonsága ennek hatására való megváltozása mérésén alapul. Többféle ilyen érzékelőt ismerünk, amelyeket a mérés mechanizmusa alapján a következő módon csoportosíthatjuk:

- vezetőképesség/ellenállás alapú érzékelők;
- félvezető fém-oxid érzékelők;
- vastagréteg érzékelők;
- QMB és SAW érzékelők;
- polimer alapú érzékelők: a szenzor működési mechanizmusának az alapja, hogy az érzékelendő gázmolekulák megkötődnek a polimer vázszerkezetén.

4.1. Vékonyfilm (konjugált polimer alapú) érzékelők

Az ezen az elven működő érzékelők (FQ) tervezésnél, nem csak a megfelelő fluoreszcens polimer, hanem a legkedvezőbb fotoindukált elektrontranszfer reakció meghatározása is fontos. Az eszköz megtervezésénél figyelembe kell venni azokat a műszaki paramétereket melyek szükségesek, ahhoz, hogy a berendezés alkalmas legyen a robbanászeretek detektálására, (TNT párákibocsátása). A tágabb értelemben minden érzékelő rendszer a két elsődleges szempontja, az érzékenység és a szelektivitás.

Természeténél fogva a TNT párákibocsátásának a felderítése nagyon érzékeny folyamat. Ennek az oka egyrészt a természetes környezetben a TNT-nek alacsony a gőznyomása (10^{-9} Pa nagyságrendű), továbbá a robbantásos fenyegetés esetén, az eszköz rendkívül jól álcázott. Az előzőekben már bemutattam, hogy a konjugált fluoreszcens polimer alkalmas lehet, akár egyetlen molekula esetén is, arra, hogy fluoreszcens receptor legyen.

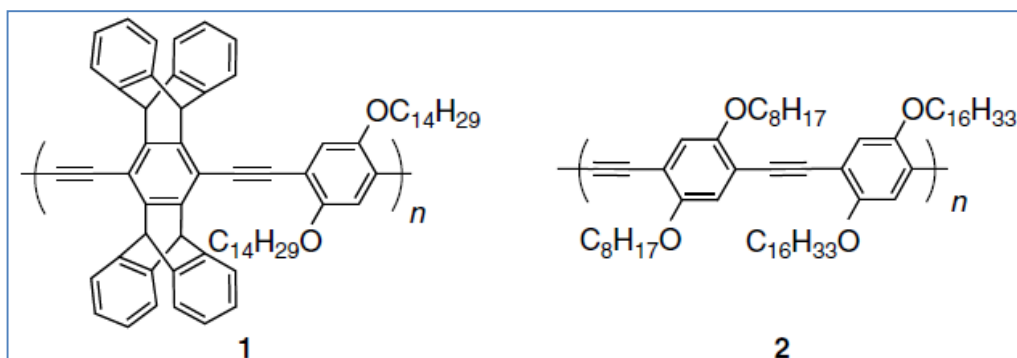
A vékony konjugált polimer film érzékelőként való alkalmazása számos előnnyel jár. A film használata a berendezés működtetését leegyszerűsíti. A legfontosabb, hogy az erősítést egy dimenzióból három dimenzióba terjeszti ki. Ahelyett, hogy a jól izolált egyes polimerláncokat nagyon közel vinnénk, figyelembe véve az excitonokat végighalad a polimerláncon, de még ezen felül átugrik egy másik közeli polimerláncra.

Az excitonok egysíkban történő mozgása helyett, azok térben is mozoghatnak, a mintavételezési kötőhely gerjesztett állapotának ideje alatt [8][9]. Az exciton többdimenziós mozgásának a következménye, hogy a fotoindukált elektron-transzfer fogalmán keresztül eljuthassunk a kemoszenzorokhoz.

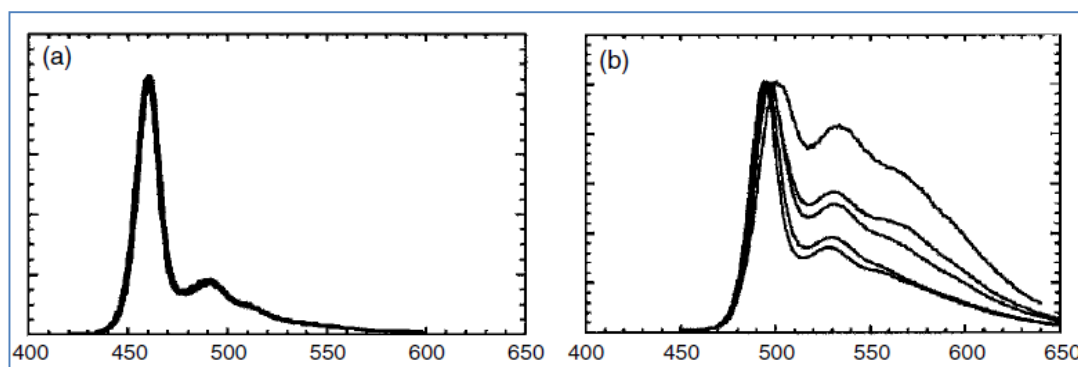
A vékony konjugált polimer filmek esetén komplikációk jelentkezhetnek. A szilárd állapotban, amikor is ezek a polimerlánc csoportok egysíkban vannak, akkor a szomszédos láncok a

π pályán kötődnek egymással [10][11][12]. Az adott állapot energiaszintje alacsony. A gerjesztés hatására az összekapcsolódott konjugált polimerek, a kialakult π pályán, gyengén emittálódnak. A gyenge emisszió azt fogja jelenteni, hogy viszonylag nagyszámú TNT molekulát kell megkötni, hogy megbízható fluoreszcencia kioltáshoz jussunk, amiből a TNT jelenlétére következtetni tudunk. Ezeknek a polimereknek alacsony lesz az érzékenységük (szenzitivitása). Így ennek a vékonyfilmnek az optikai tulajdonságai nehezen reprodukálhatóak a különböző mintavételezéseknél. A vizsgálatok eredményeként fontos tervezési szempont, hogy a magas szenzitivitású fluoreszcens konjugált polimer érzékelő képes legyen reagálni, mialatt a vékonyfilm elkerüli a reakciót a szilárd állapotú nem fluoreszcens csoportokkal. A konjugált polimerek kutatása arra irányult, hogy megakadályozza az egymáshoz közel lévő polimerláncokat, hogy azok összezáródjanak, és így alacsony energiájú emisszió alakuljon ki.

Ez a csoport, a fent említett cél érdekében a pentiptycene csoport, amely TNT érzékeny, és amelyet a 6. ábrán láthatunk [13][14][15]. A pentiptycene csoport egy viszonylag nagy és merev háromdimenziós oldal csoport, amely jól meghatározott módon kiszélesíti a polimer gerince körüli térrészt. A taszító kölcsönhatás révén megelőzik a π - π kölcsönhatást az 1 polimerből készült vékonyfilmen, azonban elég közel engedi azokat, hogy az excitonok térben is el tudjanak mozdulni. Az 1 polimerből készült vékonyfilm, jól reprodukálható emissziós spektrummal rendelkezik, de erősen érzékeny lesz az elektronhiányos a vizsgálandó vegyületekre. Ezzel szemben a 2 polimerből készült vékonyfilm, a túréshatár feletti adalékanyagot fog tartalmazni, és önkiló, és nem reprodukálható optikai félvezető tulajdonsággal rendelkezik, amint az 7. ábrán is látható.



6. ábra Az 1. és 2. polimerek kémiai szerkezete. (1998 American Chemical Society[14]).



7. ábra Az 1 polimer (a) egy, valamint a 2 polimer (b) öt különböző fluoreszcencia spektruma. (1998 American Chemical Society[14]).

4.2. További fontos paraméterek az 1 polimer az érzékenysége és a szelektivitásának tekintetében

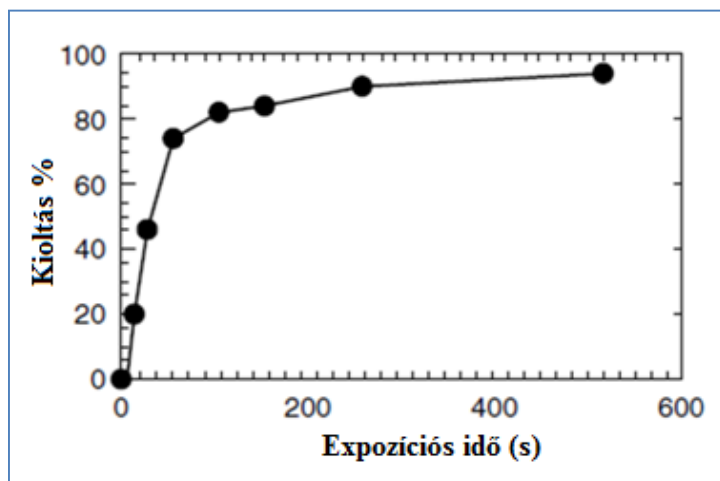
Az 1 polimer különösen a TNT esetében igen érzékeny és szelektív. A 8. ábrán láthatjuk a félvezető polimer fluoreszcencia válaszát, mikor is rövid ideig van kölcsönhatásban, az egyensúlyi állapotban lévő TNT gőzével. Ezután, néhány másodperc alatt, jelentős fluoreszcencia kioltás figyelhető meg. Az érzékenység, mint már arról korábban szóltunk, elsősorban az excitonok mozgásából következik, azonban többre van szükségünk a konjugált polimer érzékelő esetén, mint egy erősítés. Bár adott egy bizonyos mértékű erősítés, számos más tényezőt is figyelembe kell venni a gőz fázisú TNT fluoreszcencia kioltással történő kimutatásakor. Ezek pedig nem lesznek mások:

- mint a vizsgált anyag gőznyomása, (VP-vapor pressure),
- a minta és polimer között fellépő kötési állandó (K_b), és
- a fotoindukált elektrontranszfer sebesség, amely erősen függ a 2. egyenletben már említett hajtóerőtől.

Ennek a három paraméternek a kapcsolatát írja le a következő 3. egyenlet

$$FQ \sim (K_b) \cdot (-\Delta G_{et}) \cdot (VP) \quad (3)$$

- FQ – fluoreszcencia kioltás
- K_b – kötési állandó
- ΔG_{et} – az elektrontranszfer alapállapotának energiája
- VP – gőznyomás



8. ábra Az 1 polimer film fluoreszcencia kioltása az egyensúlyi állapotú TNT gőzével való reakciója során. (1998 American Chemical Society[14]).

Mint már korábban bemutattuk, a fotoindukált elektrontranszfer reakció energetikailag kedvező reakció, amely a TNT-nek a konjugált polimerrel vett fluoreszcencia kioltását indukálja. Az 1 polimer és a TNT közötti elektrontranszfer reakciójának az energiaváltozása a 2. egyenlet alapján írható le ($E_{ox}=1,22$ eV, $E_{ex}(0,0)=2,74$ eV) és a TNT estén ($E_{red}=-0,7$ eV)), ami azt mutatja, hogy a reakció hajtóereje ($\Delta G=-0,82$ eV), amely elég nagy ahhoz, hogy a TNT-nek az 1 polimerrel vett frekvenciakioltása könnyedén végbemenjen [14]. Hasonló eredményre jutunk a DNT esetében is, ahol a reakció hajtóereje ($\Delta G=-0,52$ eV).

Mintegy kiegészíti ezt az erős hajtóerőt, és annak hasznos arányát a nitroaromás vegyületek redukciójának az 1 polimer gerjesztése által, amely a szelektivitásra épül. Kizárólag csak azok molekulák, amelyek nagyon kedvező redukciós potenciállal rendelkeznek, csak azok által lesz hatékony a polimer fluoreszcencia kioltása. A 2. egyenlet alapján, ha a minta redukciós potenciálja nagyobb lesz, mint $-1,52$ eV, akkor a negatív szabad energia átvált a kioltásba, függetlenül a vizsgált anyag gőznyomásától, valamint a kötési állandótól. Még a benzofenon, 1,4-dijanobenzol, és az 1,4-diklórbenzol, amelyek viszonylag elektronhiányos molekuláknak számítanak az abszolút skálán, sem fogják kioltani az 1 polimer emisszióját, amelynek következtében az elektrontranszfer állapot energetikailag kedvezőtlen lesz [14].

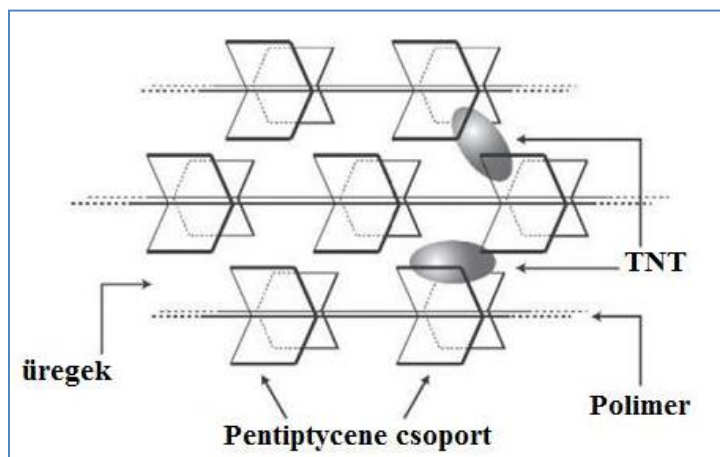
Más fontos paraméter a vizsgált vegyület gőznyomása, és a kötési állandó, amelyek más értelmet adnak a szelektivitásnak. Minden egyéb feltétel teljesülése esetén, a TNT magas gőznyomása esetében, egyszerűvé teszi a kimutatást, így nagyobb mennyiségű anyagot lehet mintavételezni, majd azt a polimerre vinni. Az alacsony gőznyomás tipikus jelenség, mint érzékenységi határ. Azonban, ennél az eljárásnál a nagymértékű erősítés azt eredményezi, hogy a különböző gőznyomás értékek eltérő időbeli válaszokat adnak, amellyel még érzékenyebb eljáráshoz juthatunk. (Olyan területeken, mint a bioszenzoros érzékelés az „analit megkötés” gyakran épül a nagyon specifikus molekuláris felismerési kölcsönhatásokra, ezekre a természet szolgáltat példákat, mint az antitest, antigén, vagy a DNS- t alkotó kettős spirál.)

Sajnos, mivel a sokoldalú és igen szelektív TNT receptorok, vagy ha más robbanóanyag molekuláról van szó, nem áll rendelkezésünkre, így a vegyészeknek nem marad más lehetősége, hogy más kevésbé specifikus kölcsönhatásokat kell keresniük.

E célból a TNT és a DNT olyan aromás vegyületek, amelyek erősen elektronvozó nitro csoporttal bírnak. Ezáltal a TNT, és a DNT erősen π -savas tulajdonságú, vagyis a π rendszer elektronaffinitása (e^- felvételével a negatív ionná válása) nagyon nagy lesz. Ebből következően a pentyptycene PPE az 1 polimerrel együtt jól kötődik a TNT-hez. Az ismétlődési egységen, a két éter csoport jelentős elektron donor tulajdonsággal rendelkezik, amelyek arra szolgálnak, hogy a polimerváz elektrontöbblettel rendelkezzen, így a TNT molekulát jobban meg tudja kötni. A molekulák az erős π -savas tulajdonság nélkül nem tudnak elég közel megkötődni.

Amellett, hogy a szelektivitás az elektrosztatikus vonzáson alapul, ezen kívül az 1 polimer még méretkizárásos tulajdonsággal is bír. Mivel minden, ebből a polimerből készült, vékonyfilm több rétegből épül fel, ezért a minta diffúziója a polimer filmbe fontos része a hatékony fluoreszcencia kioltásnak. Ha a vegyület nem képes diffundálni a filmbe csak a film felületén képes a kioltásra, akkor csak korlátozottan lesz mérhető az emisszió kioltás. Mint már korábban említettük, a pentyptycene-nek az 1 polimerrel vett reakciója megakadályozza a polimerláncokat, hogy azok teljesen közel kerüljenek egymáshoz. A pentyptycene által meghatározott nagy, szabad térrész üregeket képez a polimer film teljes terjedelmében. Lásd a 9. ábrát. Ezeket az üregeket kell majd figyelembe venni, a kisméretű szerves molekulák szempontjából, ahová a TNT is tartozik, amelyek mélyen beépülnek a polimerfilmbe. Ezzel szemben a nagyméretű molekulák nem fognak kölcsönhatásba lépni a film nagy részével. Ennek a folyamatnak a fontosságát mutatja az a tény, hogy a 2 polimer, amely elektrontöbblettel rendelkezik, de hiányzik az üreg kialakulását elősegítő iptycene csoport, jóval kisebb mértékű kioltást mutat a TNT, vagy a DNT gőzeivel szemben, mint az 1 polimer [14].

Éppen ezért elég sok szempontnak kell eleget tenni a robbanóanyagot észlelő konjugált polimer érzékelők tervezése során. Nem elég, hogy az elektrontranszfer folyamat elég hatékony legyen, de el kell kerülni azt, hogy a polimerláncok elég közel kerüljenek egymáshoz. A polimer és a minta között megfelelő nagyságú kötésre van szükség, amelynél a TNT és a DNT π -savas tulajdonsága könnyíti meg az elektrosztatikus vonzást. Lehetővé kell tenni a vizsgált vegyület megfelelő mértékű diffundálódását a polimer filmbe, hogy maximalizáljuk a lehetséges fluoreszcencia kioltást. Az 1 polimer eleget tesz a fent említett követelményeknek, így egy rendkívül specifikus kémiai érzékelőt hozhatunk létre.



9. ábra Elvi ábrája a pentiptycén csoportba tartozó 1 polimer porozitásának. (1998 American Chemical Society[14]).

5. A NYOMOKBAN ELŐFORDULÓ (10^{-12} KG) TNT KIMUTATÁSÁRA RENDSZERESÍTETT KÉSZÜLÉK (EK)

Ahogy minden robbanóanyag felderítő technológiára, úgy ebben az esetben is igaz, hogy ennek a módszernek az előnyeit, csak a terepen, valós körülmények között, történő működtetés után jelenthetjük ki.

A fluoreszcenciával erősített polimer technológia kiváló eredményeket tudhat magáénak, amint azt már az előzőekben bemutattam, a TNT-nek laboratóriumi körülmények között történő kimutatásakor. Bármely laboratóriumban kifejlesztett eljárás alapján az adott eszköz elkészítése mindig fontos kihívás. Ezen kívül számos probléma merülhet fel a helyszíni vizsgálatok során.

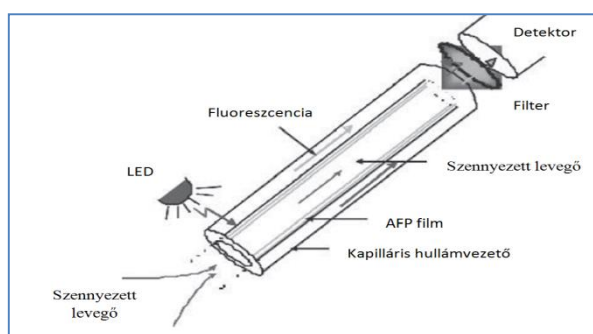
A TNT ezen eljáráson alapuló kimutatása, amely rendkívül egyszerű eljárás, lehetővé teszi egy működőképes eszköz elkészítését. A módszer csakis a fluoreszcencia intenzitás megváltozására támaszkodik. Így az eszköz a gőz mintavételezésére szolgáló konjugált polimerből, egy a film gerjesztésére szolgáló fényforrásból, valamint az emisszió intenzitásának a mérésére szolgáló fotodetektorból áll.

Ezen az elven alapuló számos, különböző típusú, működőképes eszközt sikerült gyártania az ICx Technologies nevű cégnek, a termékek a Fido elnevezésű családba tartoznak. A kevés optikai, és elektronikai alkatrész felhasználásával válik lehetővé az eszköz elkészítése. Ennek eredményeképpen a teljes, hordozható kézi készülék tömege nem haladja meg a 0,907 kg-ot,

és amelyet sikeresen teszteltek a személy-, a gépjármű-, és a konténeres átvizsgálás során. Az érzékelő szerkezetét a 10–11. ábra szemlélteti. A fluoreszcencia intenzitás időbeli változását, folyamatos mintavételezés mellett vizsgáljuk.



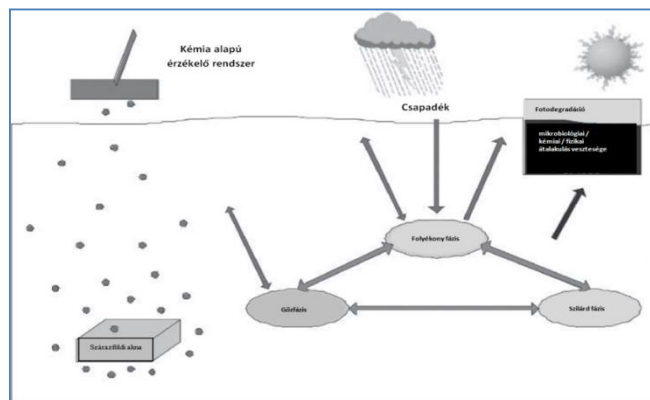
10. ábra Az ICx Technologies által kifejlesztett, AFP technológián alapuló, hordozható Fido kézi detektora. (Az ICx Technologies engedélyével.)



11. ábra Az AFP technológián alapuló Fido érzékelő sematikus ábrája. (Az ICx Technologies engedélyével.)

Ezen technológia által kis, könnyű, és hordozható eszköz készíthető, amely alkalmas lehet a taposóaknák kimutatására [16], mivel azok TNT-t tartalmazhatnak. A taposóaknák gyakran DNT-t is tartalmazhatnak, amelyek szintetikus mellékterméke jól detektálható. Az ilyen típusú vizsgálatok magas érzékenységet követelnek meg, mivel a robbanóanyagok a föld alatt eltemetve helyezkednek el, így a gőznyomás alacsony értéket vesz fel.

Ugyanilyen fontos vizsgálati szempont a nagy szelektivitás, és a tartósság, mivel összetett környezetben kell a vizsgálatot elvégezni. Az összetett környezet fogalmába tartozik például, a hőmérséklet, a páratartalom, a környezeti szennyezőanyagok, és egyéb lehetséges kémiai interferenciák, de nem korlátozódik csupán erre a néhány fogalomra (12. ábra).



12. ábra: A szárazföldi aknák kémiai alapú detektálása során befolyásoló tényezők. (Az ICx Technologies engedélyével.)

Ezen túlmenően, a konjugált polimer a használat során fotokémiai szempontból hosszú ideig stabil kell, hogy maradjon, akár szélsőséges körülmények között is. Mivel a legtöbb konjugált polimer azonnal elveszíti fluoreszcens tulajdonságát (photobleach), de a jól megtervezett polimerek, a hosszú ideig tartó besugárzás után is következetes fluoreszcencia intenzitással rendelkeznek. Ez annak tulajdonítható, hogy a pentiptycene molekularész megakadályozza a intermolekuláris fotokémiai reakciót, és az önkioltást.

Ennek eredményeként, ezek az eszközök stabil és megbízható működőképességgel bírnak, még extrémkörülmények között is. A szelektivitás hozzájárul a TNT fluoreszcenciával erősített polimerek által történő észlelésnek, amelyet elég részletesen bemutattunk a 4. fejezetben, és segít minimalizálni hamis-pozitív válaszokat. Ezek az érzékelők csak a nitroaromás, és a hasonlóan alacsony, elektronhiányos vegyületek jelenétét jelzik.

A terepen elvégzett vizsgálatok bebizonyították, hogy legalább annyira megbízhatóak, mint a kutyás felderítés, a nitroaromás robbanóanyagok esetén. Még mindig körbelengi a kémiai vizsgálatokat valamiféle bizonytalanság, szemben a kutyás felderítéssel [17]. Ez különösen akkor fontos, amikor plastik robbanóanyagról beszélünk, mert az aktív robbanóanyagok az RDX (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacyclohexane) HMX (1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocane), és PETN (pentaeritrit-tetranitrát) alacsony gőznyomással bírnak, a ppb alatti ($>10^{-12}$) tartományban. Sok esetben a kutya jelezheti a TNT-t vagy más nitroaromás molekulát, vagy a szintetikus melléktermékeket, vagy a szennyező anyagokat, mint például a ciklohexanon. Ezzel szemben a TNT észlelése a konjugált polimerekkel jól ismert folyamat. Ez azzal az előnnyel jár, hogy csak a valós fenyegetések indukálnak pozitív választ, ami a robbanóanyag jelenlétét jelzi. Továbbá az adott érzékelők használatával elkerülhetjük a kutyák időigényes, és költséges kiképzését, majd azok tartási költségét is.

A TNT konjugált polimer érzékelővel történő kimutatásának az egyszerűsége lehetővé teszi a hordozható, egyszerű, és a könnyen működtethető eszközöket. Az eljárásban rejlő érzékenység azt eredményezi, hogy ezen készülék a nyomokban (10^{-12} kg) előforduló gőzfázisú TNT-t is jelzi, míg a szelektivitás és a stabilitás következménye, hogy megbízhatóan működik komplex körülmények között is. Ennek a sokoldalúságnak a következménye, hogy különféle helyzetekben, még akár víz alatt is, is alkalmazható (13. ábra) [18]. A terepen elvégzett vizsgálatok megerősítették, hogy az eszköz és a kutya érzékenysége megegyezik. A legfontosabb azonban az, hogy ezen eszközök valós harci körülmények között is megállták a helyüket.



13. ábra Az ICxTechnologies' által kifejlesztett, SeaDog elnevezésű, robbanóanyag felderítővel felszerelt víz alatti jármű. (Az ICx Technologies engedélyével.)

6. A FEJLESZTÉS LEHETSÉGES IRÁNYAI

Az elmúlt 10 évben hatalmas fejlődés volt megfigyelhető a konjugált polimer érzékelők területén, valamint lenyűgöző előrelépéseket értek el, az ehhez a területhez kapcsolódó kémiai, fizikai, és a mérnöki tudományok területén, hogy az erre épülő technikai eszközöket megbízhatóan működtethessük. Mivel létfontosságú a megbízható, gyors, és sokoldalú robbanóanyag felderítés kutatási ütemének a fokozása. A kutatók jelenleg az olyan új típusú fluoreszcens polimerek kifejlesztésével foglalkoznak, amelyekből kifejleszhető eszközök érzékenysége, szelektivitása még hatékonyabb. A következő részben ezek közül néhányat szeretnék kiemelni.

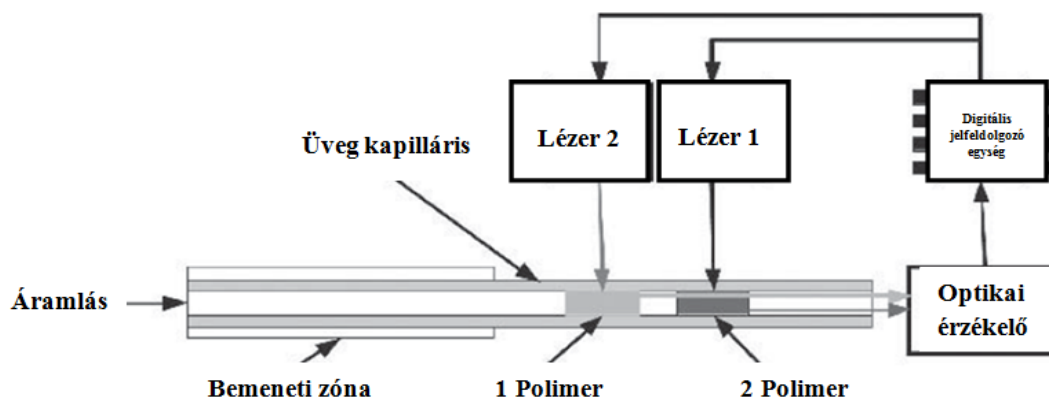
6.1. A lehetséges eszközfejlesztések: kromatográfiás hatások

Az újonnan kifejlesztett eszközöknek a megbízható működésen túl általában két feltételnek kell megfelelni, egyrészt az eszköz fizikai méretét kell csökkenteni, másrészt annak működtetése nem igényelhet különösebb előképzettséget.

Amint azt a 4.2 fejezetben a konjugált polimer érzékelőknél bemutatott 1 polimer nagyon érzékeny az elektronhiányos kis molekulák, (különösen nitroaromás és kinonok (Aromás vegyületek oxidációjakor keletkező telítetlen gyűrűs ketonok)) szempontjából. Mivel az ebbe a két osztályba tartozó bármely molekula eredményes fluoreszcencia kioltást (FQ) indukál, azonban, ezen belül pontosan meg kell határozni, hogy mit jelzett a szenzor „találatként”.

Van azonban egy további fontos és megkülönböztető paraméter fluoreszcencia kioltás hatékonyságának a meghatározására, az a minta gőznyomása. Az kémiai érzékelésben, általánosnak kell tekinteni, mint egy „hátrányt”, az analizálandó vegyület alacsony gőznyomását. Bár a TNT-nek viszonylag alacsony a gőznyomása, de a fluoreszcens (amplifikált) polimer magas érzékenysége (még akár ppb szinten is) lehetővé teszi annak vizsgálatát. Nem meglepő, hogy az alacsony gőznyomású minta (a „ragadósága” miatt) lassabban deszorbeálódik a felületről, míg a magasabb gőznyomású vegyület, ami ezért több időt tölt a gőz fázisban és könnyebben deszorbeálódik. A felületi helyekhez való kötődés, azaz az affinitás alapján jól meg lehet különböztetni az mintákat egymástól.

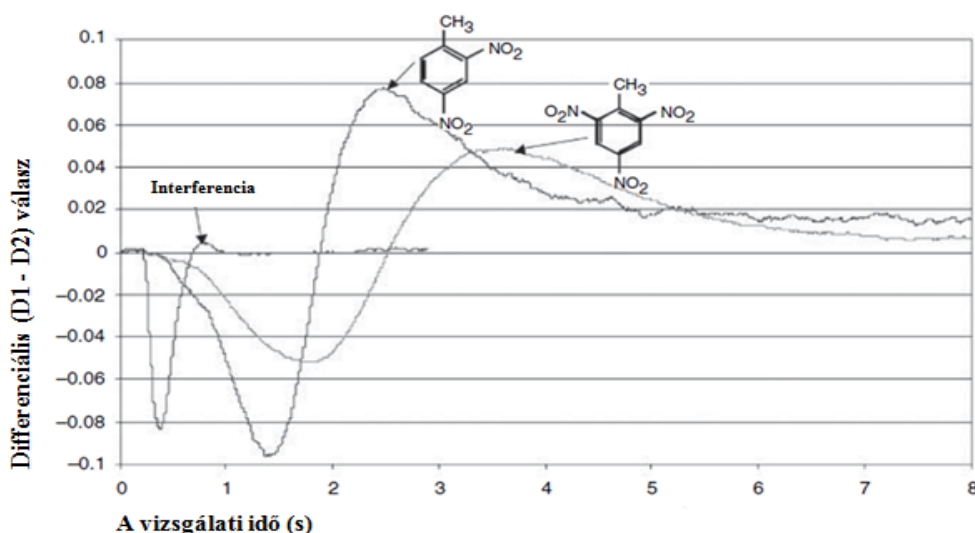
Mivel a TNT, és a DNT kötése függ a polimer film szerkezetétől, ezért a vizsgálat során, két különböző polimer használata segíthet, a hasonló minták megkülönböztetésében. A 14. ábrán látható ennek az eszköznek az elvi felépítése.



14. ábra A kétsatornás (a hamis pozitív válasz csökkentése érdekében) Fido érzékelő sematikus ábrája. (Az ICx Technologies engedélyével.)

A 15. ábra a TNT gőznek a DNT gőzéhez viszonyított időbeli válaszáinak az összehasonlítását szemlélteti, amelyet a Fido egységgel végeztek. A gőzt a soros elrendezésű polimer filmek között áramoltatják keresztül. A TNT esetében, amely lényegesen alacsonyabb gőznyomású, a kötődése ezért jóval erősebb, mint a DNT esetében. Az idő függvényében a differenciális válasz az 1 és 2 csatorna között van, amelyre a választ az adott kvencser adja. (A kvencserek a kromofór csoportok által elnyelt energiát veszik át és oly módon disszipálják, hogy az ne okozzon degradációt.) A TNT és a DNT csúcsokra, valamint a sávformákra adandó eltérő válaszokat a kvencser természete adja. Ez alapján lehet megkülönböztetni a két nagyon hasonló nitroaromás vegyületet, és bevezetni egy új mechanizmust a szelektivitás érdekében [19].

Ez az elképzelés a kromatográfias hatáshoz hasonló, amely a gázkromatográfiánál (GC) figyelhető meg, itt a konjugált polimer az állófázis. Ez úgy lehetséges, mint a GC és más a robanóanyag detektálására szolgáló eljárásnál, azaz a válaszok empirikusan standardizáltak (tapasztalati úton meghatározottak) a várható mintákkal szemben, és a szenzoros eszközök is a vizsgált anyagok által meghatározott jelek időbeli változásával szemben kalibráltak. Ez tovább növeli a szelektivitást, ezáltal az eszköz a TNT, és más hasonló vegyületekkel szemben rendkívül érzékeny lesz.

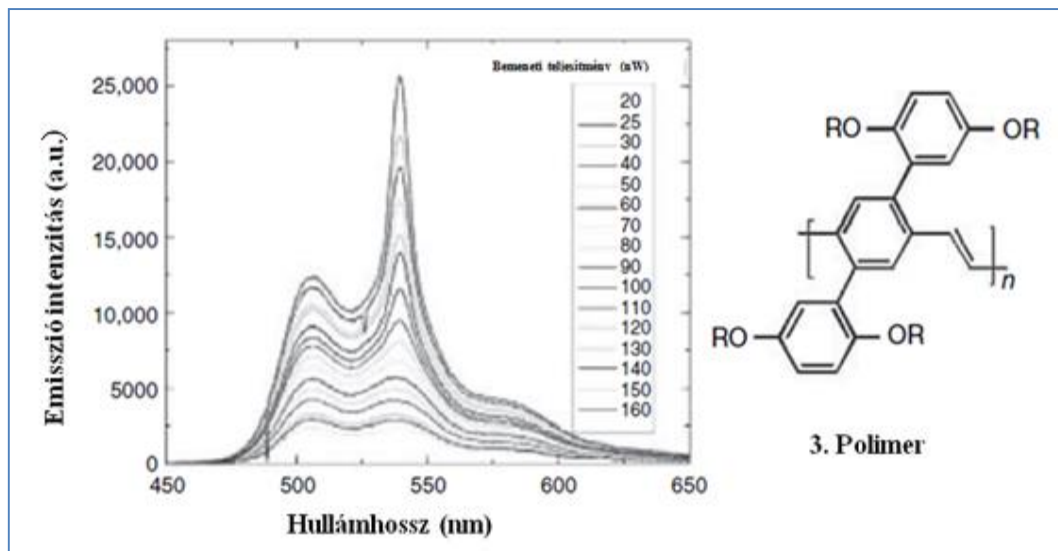


15. ábra Az AFP technológia alapján készült kétszatornás Fido érzékelővel készült TNT és a DNT különböző válaszai, és az interferenciája. [19] (Az ICx Technologies engedélyével.)

6.2. Az új típusú anyagok, és jelátviteli fejlesztések – lézerindukált érzékelők

Mivel az a helyzet, hogy az előző fejezetben bemutatott eszköz tervezése, valamint a gyártása során számtalan fejlesztési lehetőség van. Értve ezalatt a rendszer érzékenységének a kiterjesztését a veszélyes mintákra, beleértve a specifikus kötőhelyek kialakítását (a molekuláris felismerésért, és szelektivitásért), és azt a lehetőséget, amivel az excitonok erősítését növelhetjük a diffúziós szakaszban. Egy új kutatási - fejlesztési irány, ami rendkívül ígéretesnek tűnik, mely által a lézerindukált konjugált polimerek TNT érzékenysége nagyságrendekkel javulhat. Detektorként használhatunk pl. lézer indukált fluoreszcenciát: a szeparációs csatornán átvilágítva, a mintacsatornából az odakerülő mintát gerjesztve, az fluoreszcens fényt bocsájt ki magából, melynek intenzitása mérhető.

Ez egy ún. 3-as polimer. Ez a (3.) polimer a poli(p-fenilén-vinilén) [PPV] szerkezeti osztályba tartozik, a PPV gerinc körül aryl gyűrű az egyes ismétlődési egység, ami viszont, hosszú elágazó láncú, alkoxy csoportot jelent. Ennek a csoportnak az oldalán lévő láncoknak a funkciója hasonló, mint a pentiptycene, megakadályozza a konjugált polimer láncok közötti kölcsönhatást, így megőrzi annak magas emisszióját (< 80%). Emellett védik a láncot a destruktív fotokémiai reakcióktól, ezáltal biztosítják a rendszer stabilitását, amely a lézerindukcióhoz szükséges.



16. ábra A 3 polimerből előállított vékony film emisszió spektruma és a kémiai szerkezete (R = 2-etilhexil). Ebben a példában a lézer hullámhossza, $\lambda = 535$ nm, és a bemeneti teljesítménye 75 nW. (Az ICx Technologies engedélyével.)

7. KÖVETKEZTETÉSEK

A kémiai érzékelőknél fluoreszcens konjugált polimerek használatával, egy magas érzékenységgű technológiához juthatunk a gőzfázisú minták vizsgálata során. A konjugált polimer gyorsan gerjesztett állapotába kerül, tekintettel a nagymértékű erősítésre, mivel az exciton ebben a vezetési sávban, viszonylag nagy számú helyről vehet mintát, a gerjesztési állapot ideje alatt. A jól megtervezett polimerek, mint az 1. és a 3. polimerek esetében, egyesítik magukban a magas emissziós tulajdonságot, és a polimer filmek porózusságát, amelyek könnyen szintetizálhatóak.

Az elektron transzfer kioltó mechanizmusának a jellege lehetővé teszi az érzékeny és szelektív kimutatását a veszélyes robbanóanyag gőzeinek, Ezt a technológiát már sikeresen tesztelték különböző körülmények között is. Ezen anyagok, és eszközök hatékonyságát, és alkalmazhatóságát folyamatosan javítják, mind az iparban, mind a kutató helyeken. A szinte végtelen számú további tervezési jellemzőkkel és módosításokkal új rendszereket lehet létrehozni, amellyel tovább növelhetjük az érzékenységet, és a szelektivitást.

TÁMOP-4.2.1.B-11/2/KMR-2011-0001 Kritikus infrastruktúra védelmi kutatások „A projekt az Európai Unió támogatásával, az Európai Szociális Alap társfinanszírozásával valósul meg.”

„The project was realized through the assistance of the European Union, with the co-financing of the European Social Fund.”

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1] <http://szft.elte.hu/oktat/www/korszeruvizsgmodlab/meresleirasok/felvezeto.pdf> (2013. márc. 01)
- [2] D. T. Mc Quade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, 100 (2000) 2537.
- [3] T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, 31 (1998) 201.
- [4] http://www.zipernowsky.hu/~naszlaci/alapok+hardver/fluoreszcenia_hu.pdf (2013. márc. 03.)
- [5] Q. Zhou and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 12593.
- [6] D. Rehm and A. Weller, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 69 (1970) 183.
- [7] P. Suppan and E. Vauthey, *J. Photochem. Photobiol. A*, 49 (1989) 239.
- [8] I. A. Levitsky, J. Kim, and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 1466.
- [9] S. Zahn and T. M. Swager, *Angew Chem. Int. Ed. Engl.*, 41 (2002) 4225.
- [10] J. Cornil, D. A. dos Santos, X. Crispin, R. Silbey, J. L. Bredas, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 1289
- [11] S. A. Jenekhe and J. A. Osaheni, *Science*, 265 (1994) 765.
- [12] J. A. Osaheni and S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.*, 117 (1995) 7389.
- [13] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 5321.
- [14] J.-S. Yang and T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 11864.
- [15] V. E. Williams and T. M. Swager, *Macromolecules*, 33 (2000) 4069.
- [16] C. J. Cumming, C. Aker, M. Fisher, M. Fox, M. J. la Grone, D. Reust, M. G. Rockley, T. M. Swager, E. Towers, and V. Williams, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, 39 (2001) 1119.
- [17] A. Goeth, I.G. McLean, J. Trevelyan, “Mine Detection Dogs: Training, Operations and Odour Detection,” Geneva International Centre for Humanitarian Demining: Geneva, Switzerland, Part 1, 2003, pp. 197–205.
- [18] M. Dock, J.E. Sikes, M.E. Fisher, “Underwater Explosives Detection Using a Chemical Sensing Method,” Sixth International Symposium on Technology and the Mine Problem (MINWARA), Monterey, CA, May 2004.
- [19] M.E. Fisher, “Applications of Sensors Utilizing Amplifying Fluorescent Polymers For Ultra-Trace Level Detection of Explosives,” Eighth International Symposium for the Analysis and Detection of Explosives (ISADE), Ottawa, Canada, June 2004.