



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
NEORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Robertas Žilinskas
Chemijos studijų programa
Magistro baigiamasis darbas

**APKONVERTUOJANČIŲ METALO-ORGANINIŲ STRUKTŪRŲ
CHARAKTERIZAVIMAS**

Darbo vadovai
prof. habil. dr. Aivaras Kareiva
dr. Andrius Laurikėnas

(leidimas ginti, data, parašas)

Darbo įteikimo data _____
Registracijos Nr. _____

Vilnius 2020

TURINYS

SUTRUMPINIMAI	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
1.1. Metalo-organinės struktūros	6
1.2. Lantanoidų liuminescencinės charakteristikos	9
1.3. Apkonversijos ypatybės.....	9
1.3.1. Apkonversijos mechanizmai	12
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS	15
2.1. Metalo-organinių struktūrų sintezė.....	15
2.1.1. Reagentai.....	15
2.1.2. MOF sintezė su vienu aktyviu liuminescenciniu centru	15
2.1.3. MOF sintezė su dviem aktyviais liuminescenciniais centrais.....	16
2.2 Metalo-organinių struktūrų charakterizavimo metodai.....	17
2.2.1. Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) matavimai	17
2.2.2. Termogravimetrinės analizės (TGA) matavimai	17
2.2.3. Skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM).....	17
2.2.4. Duomenų analizė.....	17
2.3. Metalo-organinių struktūrų apkonversinių savybių tyrimo metodai	17
2.3.1. Fluorescencinė spektroskopija	17
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	18
3.1. Metalo-organinių struktūrų sintezė.....	18
3.2. Metalo-organinių struktūrų XRD duomenų analizė	19
3.3. Metalo-organinių struktūrų TGA duomenų analizė	21
3.4. Metalo-organinių struktūrų SEM duomenų analizė	22
3.5. Metalo-organinių struktūrų apkonversinių savybių analizė	24
IŠVADOS.....	28
SANTRAUKA	29
SUMMARY	30
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	31
PRIEDAI	35
1 priedas	36
2 priedas	37
3 priedas	38
4 priedas	39

SUTRUMPINIMAI

Ac – acetil grupė (CH₃CO)
BDP – boron-dipirometas
BODIPY - 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diazo-s-indacenas
cps – kartai per sekundę (angl. k. *counts per second*)
dmb - 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridinas
DMF – N,N-dimetilformamidas
DPA – 9,10-difenilantracenas
ESA – sužadintos būsenos absorbcija (angl. k. *excited-state absorption*)
ET – energijos perdavimas (angl. k. *energy-transfer*)
ETU – energijos perdavimo apkonversija (angl. k. *energy-transfer upconversion*)
GSA – nesužadintos būsenos absorbcija (angl. k. *ground-state absorption*)
H₂BDC – benzen-1,4-dikarboksirūgštis (arba tereftalio rūgštis)
H₃BTC – benzen-1,3,5-trikarboksirūgštis (arba trimeso rūgštis)
IR – infraraudonoji spinduliuotė
ISC – tarpsteminis perėjimas (angl. k. *intersystem crossing*)
Ln arba Ln³⁺ – lantanoidų grupės elementas arba katijonas
MeOH - metanolis
MOF – metalo-organinė struktūra (angl. k. *metal-organic framework*)
Meⁿ⁺ - metalo katijonas
OEP – oktaetilporfirinas
Pc(OBu)₈ - oktabutoksifalocianinas
SEM – skenuojantis elektronų mikroskopas
RE – retųjų žemių (angl. k. *rare-earth*)
SBU – antrinis statybinis vienetas (angl. k. *secondary building unit*)
TGA – termogravimetrinė analizė
TPBP – tetrafenil-tetraporfirinas
TTA – tripletinė-tripletinė anihiliacija
TTET – tripletinis-tripletinis energijos perdavimas (angl. k. *triplet-triplet energy transfer*)
UCL – apkonversijos liuminescencija (angl. k. *upconversion luminescence*)
UV – ultravioletinė spinduliuotė
v/v – tūris vienam tūriui (angl. k. *volume per volume*)
VIS – regimoji spinduliuotė (angl. k. *visible radiation*)
XRD – rentgeno spindulių difrakcija (angl. k. *X-ray diffraction*)

ĮVADAS

Šviesa – elektromagnetinė spinduliuotė, kuri įeina į elektromagnetinio spektro diapazoną, sudarytą iš jį atitinkančių dažnių, bangų ilgių ir fotonų energijų. Literatūroje gausu straipsnių, kuriuose nagrinėjamos medžiagos, pasižyminčios nešiluminiu elektromagnetiniu spinduliavimu, t. y. liuminescencija. Kai šios medžiagos yra sužadinamos, jos šią energiją konvertuoja į elektromagnetinę spinduliuotę. Dažniausiai yra išspinduliuojamas (toliau - emituojamas) mažesnės energijos fotonų kiekis lyginant su absorbcijos metu sugertu didesnės energijos fotonų kiekiu. Aprašytas reiškinys vadinamas *Stokes* poslinkiu. Šia savybe pasižymi didelė dalis organinių ir neorganinių medžiagų, kvantiniai taškai ar baltymai [1].

Atvirkštinis reiškinys ir mažiau tyrinėtas pagal publikacijų skaičių remiantis paieškos sistemos *Google Scholar* duomenimis (virš 1 mln. rezultatų įvedus raktažodį „*Stokes shift*“ [2] lyginant su tik virš 200 tūkst. rezultatų įvedus raktažodį „*anti Stokes shift*“ [3]) - *anti-Stokes* poslinkis. Šio proceso metu, priešingai, emituojamas didesnės energijos fotonų kiekis nei buvo absorbuotas pradinėje stadijoje. Pvz., stebint fotonų apkonversiją (angl. k. *upconversion*), galimas dviejų ar daugiau fotonų sužadinimas artimosios infraraudonosios spinduliuotės (IR) srityje, kai emisija registruojama regimosios (VIS) ar net artimosios ultravioletinės spinduliuotės (UV) srityje. Šio poslinkio į trumpesniųjų bangų sritį potencialas daug žadantis: svarbiausia, jog dėl mažiau kenksmingo žmogaus kūno audiniams medžiagų sužadinimo IR spinduliuote (palyginus su UV) galimas *in-vivo* taikymas, t. y. biojutiklių ir biožymeklių kūrimas medicinos srityje, taip pat efektyvesnių saulės energijos kaupimo priemonių projektavimas pakeičiant tuos, kurie prastai absorbuoja saulės energiją esant mažesniems dažniams, t. y. IR srityje (pageidautina pasiekti kuo didesnę kvantinę išeią), ar kitų prietaisų taikymas optinėse srityse [4].

Geriausiai žinomi būdai, leidžiantys stebėti liuminescencijos apkonversiją, apima lantanoidų jonų Ln^{3+} (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}) ir tripletinės-tripletinės anihilacijos (TTA) mechanizmo panaudojimą įvairiose medžiagų sistemose. Vieni iš pirmųjų tyrimų orientavosi į išvardintų jonų sintezę kartu su neorganine šeimininke matrica (pvz., įvairiais metalų oksidais ar fluoridais). Šie eksperimentai leido naujas struktūras pirmiausia pritaikyti lazeriuose, o vėliau ir prieš pinigų padirbinėjimą ir kt. [5]

Kadangi susidomėjimas apkonversijos reiškiniumi tebeauga, vis dar galima atlikti gana daug inovatyvių tyrimų ieškant kitokio tipo junginių su paprastesne sintezės metodika, pigesniais pradiniais reagentais arba, svarbiausia, platesnėmis galutinių produktų savybėmis. Pvz., ne taip gausiai nagrinėjami tam tikslui taip pat tinkamos metalo-organinės struktūros (angl. k. *metal-organic frameworks* - MOF), kurios sukombinuoja tiek neorganinių, tiek organinių medžiagų teigiamas savybes. Į šių junginių struktūrą nesudėtingais sintezės metodais galima patalpinti apkonversijai tinkamus naudoti Ln^{3+} . MOF savo sandaroje turi dideles ir gerai išnagrinėtas poras, t. y. ertmes, kurios panaudojamos ne tik kaip įvairių dujų (pvz., H_2 , CH_4 , CO_2) pernašos, saugojimo ar jų tarpusavio atskyrimo elementai, bet dar gali būti pritaikomi ir kaip vaistų nešikliai. Be to, tokių hibridinių junginių matricą galima įvairiai modifikuoti. Šios savybės labai išplečia medžiagos funkcionalumą – įvairūs jonai ar molekulės išlieka termiškai stabilūs, o modifikuojant matricą fiksuojamas selektyvumas, junginiai yra aktyvūs kaip katalizatoriai specifinėse organinėse reakcijose [6], [7].

Taigi šio baigiamojo darbo tikslas yra susintetinti iki šiol nenagrinėtus konkrečius MOF, į kurių struktūrą įeina apkonversijos reiškiniumi stebėti tinkami anksčiau išvardinti Ln^{3+} . Vienas iš siektinų

rezultatų, be abejo, paprastas sintezės metodas (vieno etapo) iš nesudėtingų pradinių medžiagų ir nebrangios laboratorinės įrangos tam, kad galutinio junginio pritaikymas galėtų būti kuo platesnis. Lantanoidų druskos, nors ir paprasti junginiai, tačiau nėra labai pigios žaliavos. Todėl organinės dalies pirmtakas ieškotas tarp vieno paprasčiausių ir labai dažnai cituojamų karboksirūgšties analogų MOF sintezėse (nebūtinai siejant su lantanoidų MOF) – benzen-1,3,5-trikarboksirūgštis.

Pats svarbiausias uždavinys yra naujų struktūrų optinių savybių charakterizavimas. Išmatavus ir ištyrus jų emisijos spektrus, bus galima patvirtinti, ar šiame darbe gauti nauji junginiai, su teoriškai MOF būdingomis plačiomis pritaikymo galimybėmis, yra tinkami tolimesniems liuminescencijos apkonversijos tyrinėjimams.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Metalo-organinės struktūros

Metallo-organinės struktūros (MOF) – kristalinės hibridinės medžiagos, kurios susideda iš dviejų pagrindinių dedamųjų dalių: metalų jonų ar jų klasterių (angl. k. *clusters*) bei juos jungiančių organinių ligandų. Šis mažiausias periodiškai pasikartojantis fragmentas sudaro antrinę statybinę vienetą (angl. k. *secondary building unit*, SBU) [8], [9]. Kadangi toks apibrėžimas apima plačias junginių klases, tad ir šių junginių cheminių ir fizikinių savybių įvairovė sutinkama labai plati. Todėl šiame darbe nebus įmanoma apžvelgti net dalies jų. Vis tik esminės ir visiems jiems tinkančios ypatybės, jog MOF sudaryti iš periodiškai pasikartojančių SBU, kurie sudaro trimatį (3D) tinklą su charakteringomis didelėmis poromis [10]. Dėl pastarojo požymio MOF pasižymi sąlyginai dideliu paviršiaus plotu, be to, vidiniu paviršiumi jie gali adsorbuoti arba sąveikauti su mažomis molekulėmis ar jonais. Skirtingai nei tradicinės neorganinės porėtos medžiagos (pvz., silikagelis (SiO_2), aktyvuota anglis, aliuminis, molekuliniai sietai ar zeolitai), MOF nėra apriboti porų dydžio ar paviršiaus ploto limitais [11].

MOF medžiagų sintezei įtakos turi daugelis veiksnių: temperatūra, pH, slėgis, reagentų tirpumas, vykdomos reakcijos laikas ir metalų druskų bei organinių ligandų pradinis molinis santykis [11]. Tarp šių daugybės rodiklių vienas iš pagrindinių yra temperatūra, tačiau išskiriamas diapazonas kuriame temperatūra kontroliuojama: (1) reakcijos, kurios vyksta uždaroje sistemoje, esant autogeniškai susidariusiam slėgiui dėl aukštesnės virimo temperatūros nei paties tirpiklio; (2) reakcijos, kurios vyksta atviroje sistemoje, esant aplinkos slėgiui ir žemesnei už arba lygiai tirpiklio virimo temperatūrai. Antrojo varianto pranašumas, jog nereikalinga papildoma brangi įranga ir sutrumpėja bendras sintezės laikas. [12].

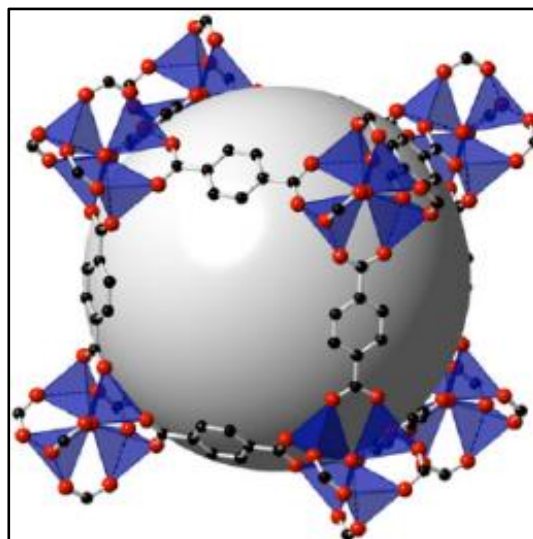
Egzistuoja keletas MOF sintezės metodų: įprastinis (kaitinant tirpalus žemoje, t. y. 30-100 °C temperatūroje), mechanocheminis (aktyvuojama mechaniškai trinant kietas medžiagas tarpusavyje, o patį metodą galima laikyti žaliuoju dėl nebūtinio tirpiklio, tačiau gali būti nepasiekiamas didelis fazės grynumas [13]), elektrocheminis metodas (dažniausiai naudojamas anodinis tirpinimas, t. y. anodas yra metalo šaltinis, o suteikus įtampą ar įjungus srovės šaltinį Me^{n+} jonai yra išlaisvinami ir koordinuojami apie ligandą [14]; metodas pasižymi trumpa reakcijos eiga ir jį galima atlikti kambario temperatūros ir slėgio sąlygomis [15]), hidro/solvoterminis, mikrobangų reakcijos (greitesnis metodas nei solvoterminis dėl greitos kinetikos ir homogeniško/greito kaitinimo [16]) jonoterminis (naudojami joniniai skysčiai) ar sonocheminis (pasitelkiant ultragarsą) [8], [12], [17]. Dažniausias iš pastarųjų metodų yra hidro/solvoterminės sintezės, kurios gali pagerinti medžiagų kristališkumą. Joms būdinga naudoti polinius tirpiklius (dialkilformamidai, dimetilsulfoksidas, vanduo arba jų mišiniai ir kt.). Tačiau šio metodo trūkumas, jog reakcija vyksta uždaruose nerūdijančio plieno autoklavuose su tefloniniais konteneriais juose. Papildoma įranga reikalinga norint pasiekti aukštas temperatūras (100-250 °C) ir didelį slėgį, kurio dėka ir gaunama gera medžiagų morfologija [11], [17].

Iš esmės galimi du pagrindiniai MOF grupavimai pagal organinių ligandų tipą: karboksirūgščių dariniai ir heterocikliniai junginiai su azoto atomais. Šiuo atveju donoriniai atomai metalo jonui yra deguonis (karboksilatuose) arba azotas (azoluose, nitriluose) [17]. Polidentiniai ligandai kaip

karboksirūgštys suteikia stabilesnę struktūrą dėl metalo jono (Me^{n+}) galimybės sudaryti Me^{n+} -O-C klasterį [18].

Vienas iš etaloninių ir pirmųjų pavyzdžių yra MOF-5 (literatūroje galima rasti ir IRMOF-1 pavadinimą) (1 pav.), kurio SBU sudarytas iš $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ subvieneto. Toks junginys yra sintetinamas iš cinko jonų druskos (Zn^{2+}) bei tereftalio rūgšties (H_2BDC) (2 pav. dešinėje), t. y. vieno iš karboksirūgšties darinio [19]. Šis junginys, kaip ir kiti MOF, pasižymi dideliu porėtumu ir santykinai dideliu paviršiaus plotu. Pvz., MOF-5 paviršiaus ploto ir 1 g medžiagos masės santykis yra 3800 [19] (maksimalus iki 4200 [20]) $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, kai vieno iš tradicinio neorganinio adsorbento SiO_2 tik 750 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [21]. MOF-5 svarbus ne tik dėl savo didelių porų panaudojimo dujų laikymui ar kitose srityse [22], bet ir pernešant į organizmą priešvėžinį vaistą oridoniną [23], ar kitus vaistus kaip fluorouracilą (0,315 g šio junginio gali adsorbuotis 1 g MOF-5) ir kapsiciną (0,591 g gali adsorbuotis 1 g MOF-5) [24].

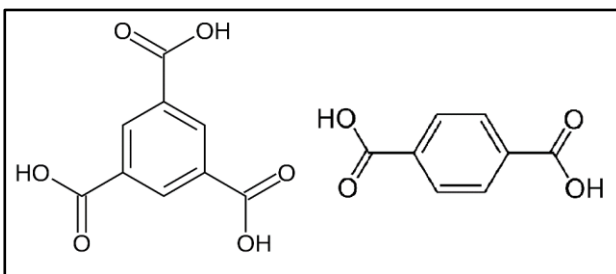
MOF-5 sintezė solvoterminiu metodu iš $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ir H_2BDC kaip tirpiklį naudojant N,N-dimetilformamido (DMF) bei chlorbenzeno mišinį pirmą kartą publikuota 1999 m. Li ir kt. [25]. Tai, žinoma, nėra vienintelis šio junginio sintezės variantas – be solvoterminio populiarūs ir tiesioginio pridėjimo sintezė (metodas nereikalauja kaitinimo, o metalo druska ir ligandas maišomi, kol ištirpsta tirpiklyje) – tačiau skirtumas tarp jų kol kas nėra žinomas [23]. Pavyzdžiui, Tranchemontagne ir kt. 2008 m. publikacijoje [26] įrodyta, jog kaitinimas nėra būtinas norint susintetinti MOF-5. Iš pradžių paruošiamas DMF tirpalas, kuriame ištirpinama H_2BDC , trietanolaminas ir cinko acetato dihidratas, o vėliau įberiamas cinko druskų ir maišoma 2,5 val.



1 pav. MOF-5 subvienetas sudarytas iš 424 atomų (paveikslėlyje nepavaizduoti vandenilio atomai). Zn-O-C klasteriai kampuose yra sujungti per vieną benzeno molekulės fragmentą. Sfera viduje vaizduoja galimos poros dydį [27].

Dar vienas įdomus ir sąlyginai pigus MOF sintezės pirmtakas renkantis tarp nesudėtingų organinių ligandų yra kitas karboksirūgšties analogas - benzen-1,3,5-trikarboksirūgštis (H_3BTC) (2 pav. kairėje). Galima aptikti daug publikacijų, kur šis organinis pirmtakas sintetinamas su vario druskomis gaunant CuBTC (kitas pavadinimas - HKUST-1) junginius. Šio MOF struktūra pasižymi 1 didele ir 8 šoninėmis

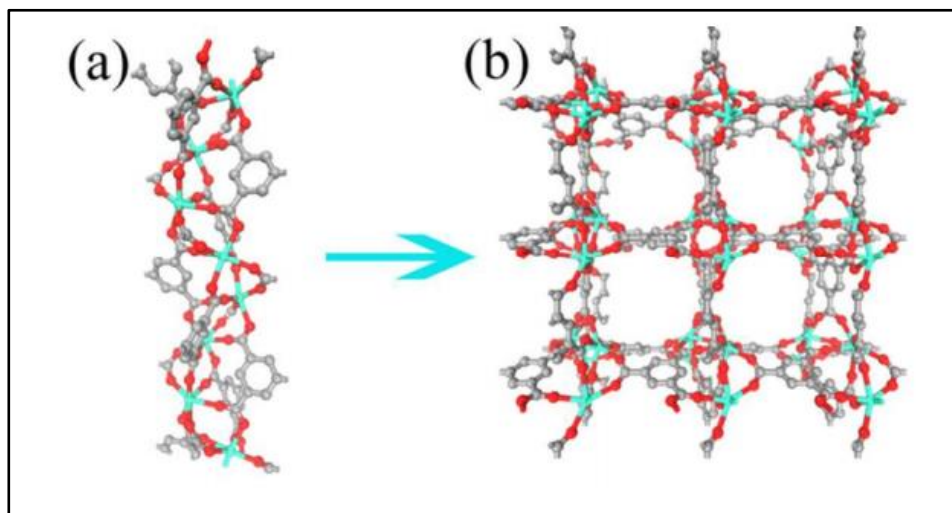
kišeninėmis poromis [28]. CuBTC gali būti panaudojamas efektyviam H₂ dujų laikymui [29], CO₂ ir CH₄ dujų selektyviam atskyrimui [28] ir t.t.



2 pav. Dažnai MOF sintezėje naudojamų ligandų struktūrinės formulės: trimeso rūgštis (H₃BTC, kairėje), tereftalio rūgštis (H₂BDC, dešinėje).

Tačiau Zhang ir kt. pateikė publikaciją, kurioje atliekant H₃BTC sintezę kartu su ErCl₃ druska gaunamas Up-MOF (3 pa

v.), kuris pasižymi būtent apkonversinėmis savybėmis. Sužadinus Up-MOF 980 nm IR spinduliuote buvo stebimas emisijos intensyvumas žalios spalvos diapazone ties 520 ir 540 nm bangos ilgiu bei raudonos spalvos diapazone ties 651 nm [30]. Šie rezultatai teikia ne tik daug potencialo, kad konkretus MOF gali būti plačiai pritaikomas įvairiose anksčiau išvardytose srityse, bet ir skatina jo analogų dar platesnį tyrinėjimą, kadangi šio MOF sintezėje yra panaudojamas vienas iš paprastesnių ir dažnesnių organinių prekursorių.



3 pav. (a) 1D grandinės vaizdas [001] kryptimi Up-MOF junginyje; (b) 3D struktūros atvaizdas pagal (001) paviršių. (C atomai – pilki, O atomai – raudoni, retųjų žemių jonai – žydros spalvos) [30]

Ši Zhang ir kt. aprašyta sintezė, kuria gaunamas Up-MOF, bus mūsų naudojama modifikuota apkonvertuojančių MOF sintezės metodika. Mūsų metodikoje atsižvelgiant į Zhang ir kt. bus naudojami lantanoidų nitratai vietoje chloridų. Tačiau reikia atkreipti dėmesį į porą veiksnių. Natrio acetatas (NaOAc) sintezės pradžioje veikia kaip ribojantis agentas (angl. k. *capping agent*) [30], kuris apsaugo

nuo aglomeracijos ir nekontroliuojamo augimo taip reguliuodamas kristalų dydį ir morfologiją [31]. Produktų gryninimo fazės metu susidariusios nuosėdos suspenduojamos metanolyje (MeOH). Šiuo būdu jos aktyvuojamos [30]. Įprastai aktyvavimas atliekamas per vakuuminį filtravimą kaitinant. Tokiu būdu pašalinamos svečio (angl. k. *guest*) molekulės ir/arba tirpiklis (DMF/vanduo). Todėl kitose sintezėse toks būdas (ypač aukštoje temperatūroje) gali privesti prie MOF junginio struktūros suardymo, ypač turint žemo terminio stabilumo MOF [32]. Be to, nuosėdos gali būti sunkiai filtruojamos ir įgauti „gelio ar pastos“ konsistenciją. Todėl vienas iš efektyvesnių MOF aktyvavimo būdų yra tirpiklio keitimo (angl. k. *solvent exchange*) metodas [33]. Zhang ir kt. publikacijoje naudojamas MeOH šios reakcijos metu pakeičia DMF ir vandens mišinį, t. y. aukštos virimo temperatūros tirpiklis kaip DMF (ir jo mišinys su vandeniu) yra keičiamas žemesnės virimo temperatūros tirpikliu, siekiant išvengti galutinio MOF mėginio konsistencijos kitimo į „gelio ar pastos“ būseną. Kartu MeOH iš reakcijos mišinio padeda pašalinti ir ribojantį agentą NaOAc.

1.2. Lantanoidų liuminescencinės charakteristikos

Nuo 57 iki 71 atominio skaičiaus periodinėje elementų lentelėje yra išsidėstę lantanoidai. Trivalenčiai lantanoidų jonai jau seniai yra radę platų pritaikymą dėl savo charakteringų siaurų emisijos linijų besitęsiančių nuo UV iki artimojo IR spektro, taip pat dėl sąlyginai ilgų, iki milisekundžių, gyvavimo trukmių (fluorescencijos atveju stebima iki μ s, fosforescencijos – iki ms) [34] ar didelių *Stokes* poslinkių (> 200 nm) [35].

Lantanoidų neutralių atomų elektroninės konfigūracijos atitinka $[\text{Xe}]4f^{n-1}5d^16s^2$ arba $[\text{Xe}]4f^n5d^16s^2$ (kur $n = 0-14$) variantus. Lantanoidai pasižymi charakteringomis 4f orbitalėmis bei panašiomis cheminėmis savybėmis, ypač oksidacijos laipsniu, iš kurių +3 yra stabiliausias bei taip suteikia $[\text{Xe}]4f^n$ atitinkančią elektroninę konfigūraciją [35].

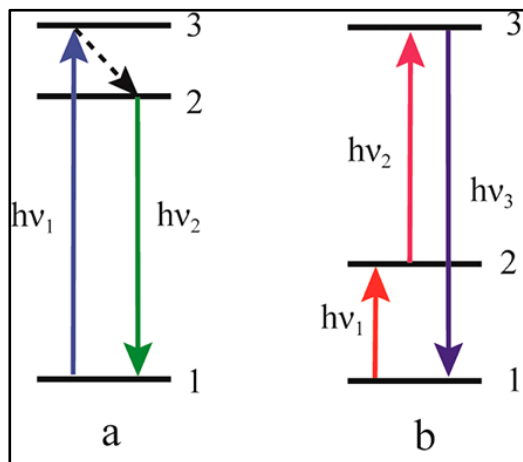
Pirmoji didžiulė apžvalga apimanti 4f orbitalių energetinių lygmenų išsidėstymą tarp visų Ln^{3+} esančių įvairiuose kristaluose ir besitęsianti per UV, VIS ir artimąjį IR spektro ruožus buvo atlikta Dieke ir kt. [36]. Dabar dažnai šio autoriaus vardu pateikiamos įvairaus valentingumo Ln^{n+} lentelės vadinamos Dieke diagrama (žiūrėti į 1 priedą [37]). Iš diagramos matyti didžiulė gausa linijų - skirtingų energetinių lygmenų. Apskaičiuota, jog, pvz., Gd^{3+} maksimaliai turi iki 327 energetinių lygmenų dėl galimo skirtingo elektronų išsidėstymo pagal 3 kvantinius skaičius n , l ir m_l (atitinkamai pagrindinio, šalutinio arba orbitinio ir magnetinio), kurie savo ruožtu konkrečiam elektronui suteikia atitinkamą termo simbolį. Kadangi dėl silpno specifinio ligando lauko efekto energetiniai lygmenys dar gali būti degeneruoti, tai to paties Gd^{3+} atveju atsiranda iki 3432 sublygmenų [34].

Kadangi šio darbo tikslas yra charakterizuoti apkonvertuojančius MOF, tai tolimesni mechanizmai apimantys elektronų perėjimus tarp lantanoidų jonų bus nagrinėjami apkonversijos mechanizmų skyrelyje (1.3.1.).

1.3. Apkonversijos ypatybės

Apkonversija (angl. k. *upconversion*) – reiškinys, kurio metu nuosekli bent dviejų fotonų absorbcija leidžia stebėti trumpesnio bangos ilgio vieno fotono emisiją lyginant su sužadinimui

naudotais ilgesnio bangos ilgio fotonais (vienas iš *anti-Stokes* variantų). Kitais žodžiais tariant, emisijos metu gaunama didesnė fotono energija, kai absorbuojama bet kurio iš fotonų energija yra mažesnė (4 pav. b). Tradicinės liuminescencijos (4 pav. a) metu stebime atvirkštinį procesą. Patys efektyviausi apkonversijos mechanizmai stebimi kietafazėse medžiagose, į kurių sudėtį įtraukti retųjų žemių (angl. k. *rare-earth*, RE) jonai [38] (pagal IUPAC, RE elementams priskiriami 17 elementų, iš kurių 15 yra lantanoidai, o likę du skandis (Sc) ir itris (Y) [39]).



4 pav. Scheminis skirtumas tarp tradicinės liuminescencijos (a) ir apkonversijos liuminescencijos (b). [5].

Skirtingai nei kiti daugiafotoniai absorbcijos reiškiniai, atitinkantys *anti-Stokes* tipą, pvz., dviejų fotonų absorbcija arba antrosios harmonikos generacija, apkonversija gali būti efektyviai stebima net ir esant žemiems sužadavimo impulsams, t. y. šiam procesui išgauti nereikalingas didelį koherentiškumą turintis lazeris, taip pat nereikia labai didelio sužadavimo galios tankio ($I_{ex} \sim 10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$) [5], [40], [41]. Teoriškai, apkonversiją įmanoma pasiekti net ir turint ksenono ar halogeno lempas ar net sufokusuota saulės spindulį [5].

Sėkmingo apkonversijos reiškinio tyrinėjimo vienu iš pradininku galima laikyti Auzel, kuris 1966 m. pirmasis iškėlė mintį, jog energijos perdava tarp RE jonų gali įvykti tarp dviejų katijonų, iš kurių abu yra sužadintoje būsenoje, kai vyksta energijos perdavimas pradinėje stadijoje [42].

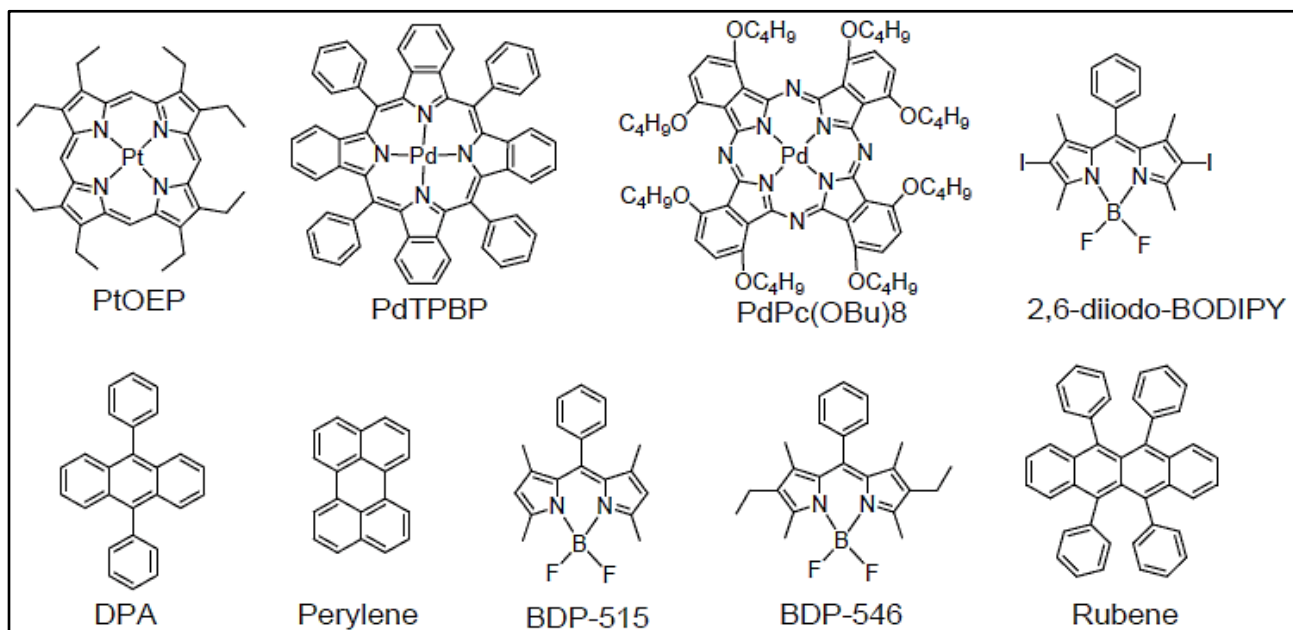
$\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, o netrukus po to kitoje publikacijoje ir $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ trivalenčių jonų poros buvo pirmosios tarp kurių Auzel eksperimentiškai stebėjo apkonversiją 1966 m. Šiuos eksperimentus atskirai dirbdami tais pačiais metais publikavo Ovsyankin su Feofilov, tik prie šių dviejų porų jie dar pridėjo ir $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ jonų porą [43]. Be Er^{3+} , Tm^{3+} ir Ho^{3+} jonų, kurie ir iki šiol dažniausiai sutinkami atliekant apkonversijos tyrimus, dar naudojami Pr^{3+} ir Nd^{3+} , daug rečiau kai kurie likę Ln^{3+} (Tb^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+}), taip pat keli pereinamieji metalai ar aktinoidai [40], [42].

Apkonversijos reiškinys, kaip ir matyti iš pirmųjų jonų porų, dažnu atveju vyksta ne viename liuminescenciniame centre. Remiantis to paties Auzel tyrimais: jonas, kuris emituoja išėties fotoną, vadinamas aktyvatoriumi arba skirtingose publikacijose sutinkamas spindulio/skleidėjo (angl. k. *emitter*) pavadinimas; jonas, kuris yra pirmasis sužadinas arba gauna įvesties fotoną, vadinamas sensibilizatoriumi (angl. k. *sensitizer*) [42]. Kitame skyrelyje (1.3.1.) bus detalčiau aptariami galimi

apkonversijos mechanizmai, kuriuose bus įvardinta, kaip aktyvatoriai ir sensibilizatoriai sąveikauja tarpusavyje vykstant apkonversijai. Tačiau kol kas dar reikia pabrėžti, jog kaip sensibilizatorius dažniausiai yra naudojamas Yb^{3+} , kartais Nd^{3+} . Aktyvatorių gausa didesnė. Dažniausiai naudojami išvardinti praeitoje pastraipoje tiriant pirmųjų apkonversijos reiškinį jonų poras. Taip pat aktyvatorių koncentracijos medžiagoje, skirtingai nei sensibilizatorių, įprastai būna mažos (< 2 %) [41].

Dar vienas iš žinomų būdų, kuriuo gali vykti apkonversija – tripletinė-tripletinė anihiliacija (TTA). Šis būdas publikuotas netgi anksčiau nei Ln-pagrindo sistemų apkonversijos – Parker ir Hatchard dar 1962 m. stebėjo šį reiškinį fenantreno ir antraceno tirpaluose [44]. Vėliau, 2005 m., Islangulov ir kt. publikavo straipsnį, kuriame, remiantis TTA, $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (dmb - 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridinas) kompleksą sužadino komerciniu žaliu lazeriu ($\lambda_{\text{ex}} = 532 \text{ nm}$, < 5 mW lazerio spindulio galia) [45]. TTA būde sutinkami terminai yra sensibilizatorius arba donoras, o aktyvatoriaus vietoje naudojamas spinduoelis/skleidėjas (angl. k. *emitter*), akceptorius arba anihiliatorius [9], [41].

Kaip matyti iš pirmųjų sėkmingų TTA apkonversijos pavyzdžių, taip pat ir iš tolimesnių tyrimų, šiam būdai realizuoti kaip sensibilizatoriai ir emiteriai dažniausiai naudojamos didžiulės konjuguotos π junginių sistemos, pvz.: antracenas, fenantrenas [44]. 5 pav. viršuje pateikti kai kurie komerciškai prieinami žalios spalvos absorberiai iš platinos/paladžio kompleksų su oktaetilporfirino žiedu (PtOEP/PdOEP), raudonos spalvos absorberiai iš Pt/Pd kompleksų su mezo-tetrafenil-tetrabenzoporfiriniais (PtTPBP/PdTPBP), artimojo IR absorberis iš paladžio(II)oktabutoksifitalocianino komplekso (PdPc(OBu)₈) ar metalo neturintis BODIPY kompleksas; 5 pav. apatinėje eilutėje išrikiuoti kai kurie komerciniai emiteriai [46].



5 pav. Komerciniai TTA mechanizmo sensibilizatoriai: PtOEP, PdTPBP, PdPc(OBu)₈, 2,6-dijodo-BODIPY; ir emiteriai: DPA, perilenas, BDP-515, BDP-546 ir rubenas.

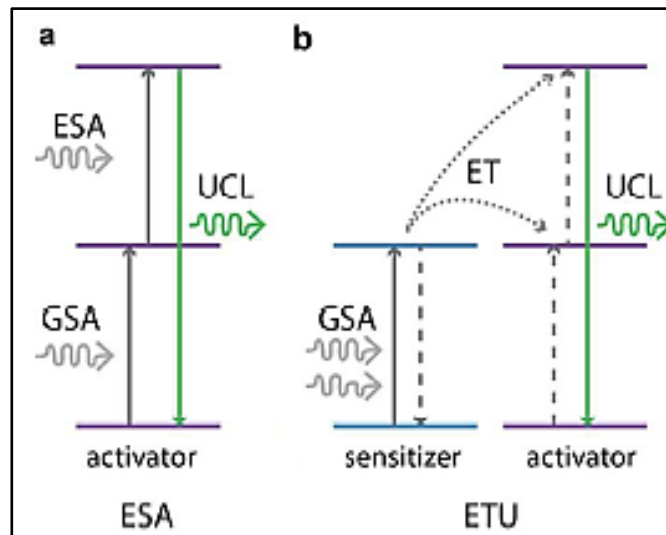
1.3.1. Apkonversijos mechanizmai

Dviejų pagrindinių apkonversijos tipų - medžiagų sistemos, kurių liuminescencijos centruose dažniausiai yra Ln^{3+} , bei besiremiantys TTA - fotofizikiniai skirtumai nurodyti 1 lentelėje [41]. Kaip matyti iš jos, Ln-pagrindo (angl. k. *lanthanide-based*) tipas daugeliu parametru yra pranašesnis už TTA naudojamą mechanizmą dėl platesnės emisijos zonos, didesnio *anti-Stokes* poslinkio ar ilgesnės liuminescencijos trukmės. Tačiau kol kas esminis šio tipo minusas toks, jog gaunamos žymiai mažesnės kvantinės išeigos.

1 lentelė. Apkonversijos mechanizmų (Ln-pagrindo ir TTA) palyginimas.

Tipas	Sužadavimo zona	Emisijos zona	Sužadavimo galios tankis	<i>Anti-Stokes</i> poslinkis	Kvantinės išeigos	Liuminescencijos trukmė
Ln-pagrindo	Artimojo IR	UV-artimojo IR	$> 50 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	$\gg 100 \text{ nm}$	$< 10 \%$	$\sim \text{ms}$
TTA	RS, artimojo IR	UV-RS	$< 20 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$	100-300 nm	$< 30 \%$	$\sim \mu\text{s}$

Lantanoidų pagalba gaunamos apkonversijos mechanizmų kelių galima išskirti daugiau, bet esminiai yra šie: sužadintos būsenos absorbcija (angl. k. *excited-state absorption*, ESA) ir energijos perdavimo apkonversija (angl. k. *energy-transfer upconversion*, ETU). Prieš šiuos fotofizikinius procesus stebima nesužadintos būsenos absorbcija (angl. k. *ground-state absorption*, GSA) [40]. Variantas *a* pavaizduotas 6 pav. yra pats paprasčiausias apkonversijos mechanizmas, kai turimas tik vienas centras – tokiu atveju mechanizme dalyvaujantis jonas vadinamas tiesiog aktyvatoriumi, nes yra atsakingas už apkonversijos liuminescencija (angl. k. *upconversion luminescence*, UCL). Šis jonas paeiliui absorbuoja du fotonus: iš pradžių vyksta GSA, o vėliau ESA per tikrą tarpinį energijos lygmenį. Galiausias tas pats vienintelis jonas emituoja fotoną, kuris yra didesnės energijos nei vienas iš absorbuotųjų.



6 pav. Esminiai apkonversijos mechanizmai: a) ESA; b) ETU.

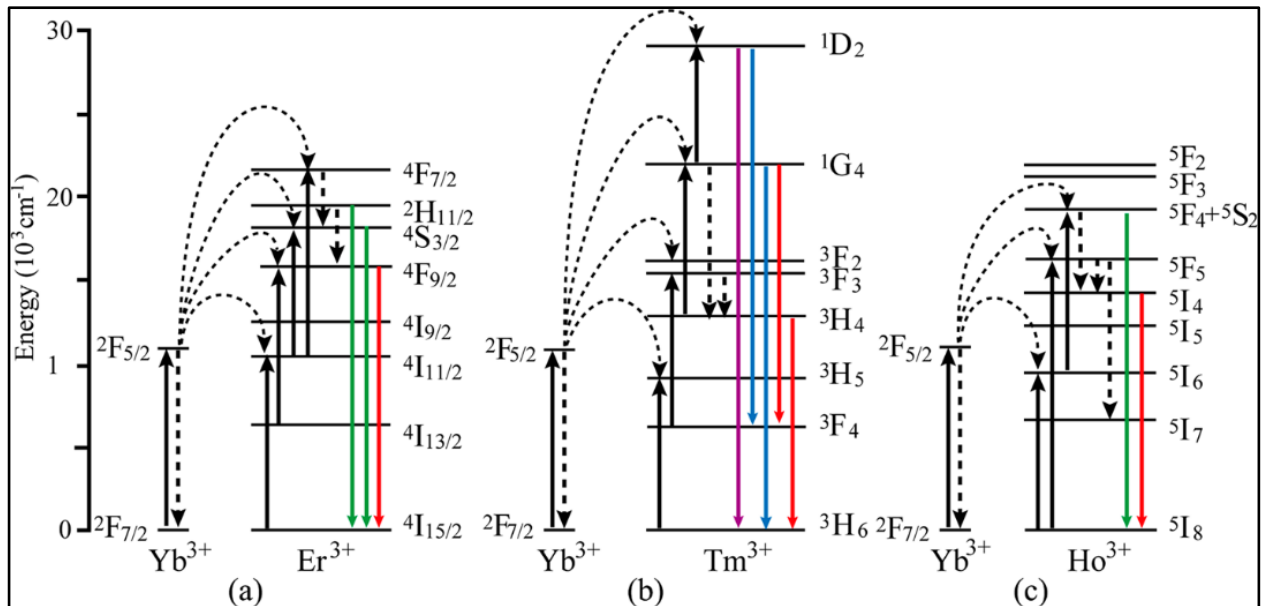
Dažniausiai naudojamas GSA/ETU mechanizmas (6 pav. variantas *b*). Jam reikalingas antrasis, sensibilizatoriaus, centras, kuris per GSA yra sužadinas, o tolimesnis energijos perdavimas (angl. k. *energy-transfer*, ET) vyksta į aktyvatoriaus centrą, kuris ir atsakingas už UCL procesą. Šiuo *b* variantu mes jau turime tradicinę sensibilizatoriaus-aktyvatoriaus porą.

Konkretūs GSA/ETU varianto mechanizmai $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$, $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ ir $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ jonų poroms su išspinduliuojamos VIS spektro fotonais iš konkrečių energetinių lygmenų pateikti 7 pav. [5].

Visais atvejais iš Yb^{3+} nesužadinto ${}^2\text{F}_{7/2}$ energetinio lygmens vyksta perėjimas į sužadintą ${}^2\text{F}_{5/2}$ energetinį lygmenį, kadangi Yb^{3+} turi didelį energijos tarpą (žiūrėti į 1 priedą), kurio sužadavimo šaltinis atitinka lazerio 980 nm bangos spinduliuotę. Yb^{3+} ${}^2\text{F}_{5/2}$ energetinis lygmuo puikiai rezonuoja su kitais Er^{3+} , Tm^{3+} ir Ho^{3+} energetiniais lygmenimis, todėl galimi f-f elektronų perėjimai.

Er^{3+} emituoja du fotonų srautus žalios spalvos ruože iš ${}^2\text{H}_{11/2}$ ir ${}^4\text{S}_{3/2}$ sužadintų lygmenų į nesužadintą ${}^4\text{I}_{15/2}$ lygmenį taip suteikdamas 520 nm ir 542 nm spinduliuotės smailes. Raudonos spalvos emisija stebima ties 660 nm, kai vyksta perėjimas iš sužadintos ${}^4\text{F}_{9/2}$ lygmens į ${}^4\text{I}_{15/2}$.

Tm^{3+} suteikia dar daugiau emisijos juostų: net UV ruože emisiją ties 365 nm iš ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ perėjimo, dvi mėlynos spalvos fotonų emisijos (ties 451 nm ir 481 nm) dėl ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ ir ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ perėjimų, raudonos spalvos emisiją ties 646 nm dėl ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$ perėjimo ir net artimojo IR signalą ties 800 nm stebint ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ perėjimą. Pastarasis perėjimas (800 nm spinduliuotės) yra intensyviausias.

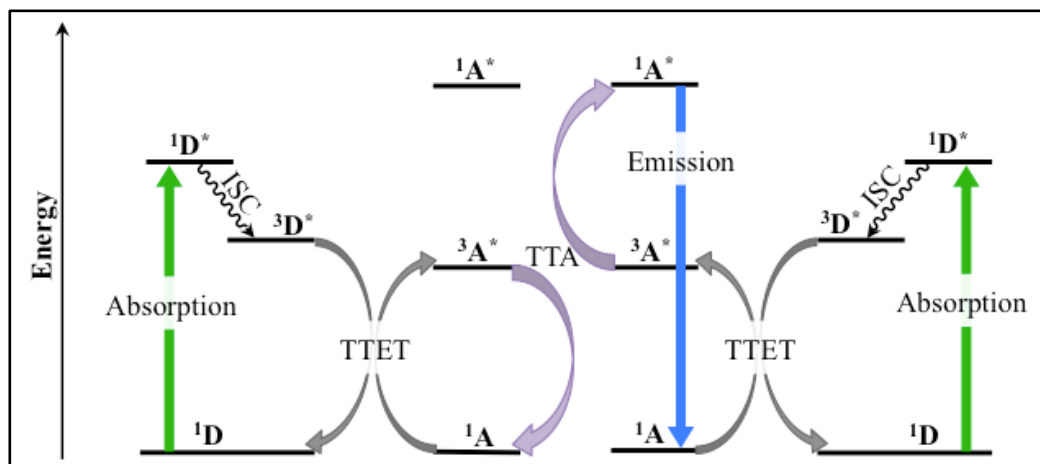


7 pav. Konkreti GSA/ETU mechanizmo schema: a - $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$; b - $\text{Tm}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$; c - $\text{Ho}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$ jonų poroms.

Ho^{3+} pasižymi žalios spalvos emisija 510-570 nm ruože dėka ${}^5\text{F}_4$, ${}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ perėjimų, taip pat išspinduliuoja raudonos spalvos emisiją ties 647 nm dėl sužadinto lygmens ${}^5\text{I}_4$ perėjimo į nesužadintą lygmenį ${}^5\text{I}_8$ [5].

TTA mechanizmas remiasi kitu principu (8 pav.). Dvi sensibilizuotos/donorinės (${}^1\text{D}$) molekulės absorbuoja po 1 žemos energijos fotoną ir iš nesužadintos singletinės būsenos pereina į sužadintą

singletinę būseną ($^1D^*$), kuri dėka tarpsteminio perėjimo (angl. k. *intersystem crossing*, ISC) pereina į sužadintą tripletinę būseną ($^3D^*$). Vykstant *Dexter* tipo tripletiniam-tripletiniam energijos perėjimui (angl. k. *triplet-triplet energy transfer*, TTET) į šalia esančias akceptorines/anhiliatorines molekules, jos iš nesužadintos singletinės būsenos (1A) pereina į sužadintą tripletinę būseną ($^3A^*$). Galiausiai, susiduriant abiem $^3A^*$ ir įvyksta tripletinė-tripletinė anihiliacija (TTA), kurios rezultatas susidariusi viena singletinė sužadinta akceptorinė ($^1A^*$) būsena ir viena nesužadinta singletinė akceptorinė būsena (1A). Vykstant energijos relaksacijai iš $^1A^*$ į 1A būseną, yra išspinduliuojamas didesnės energijos fotonas nei vykstant absorbcijai iš 1D į $^1D^*$ [9].



8 pav. TTA paremtos apkonversijos mechanizmo schema.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Metalo-organinių struktūrų sintezė

2.1.1. Reagentai

Visi sintezėms naudoti reagentai naudoti be papildomo gryninimo. Benzen-1,3,5-trikarboksirūgštis (H₃BTC) įsigyta iš Glentham LIFE SCIENCES. Metanolis (MeOH), N,N-dimetilformamidas (DMF) ir natrio acetato trihidratas (NaOAc·3H₂O) įsigyti iš Chempur. Itrio(III) nitratas heksahidratas (Y(NO₃)₃·6H₂O) (99,9 % grynumo) įsigytas iš Alfa Aesar. Kitos lantanoidų druskos: iterbio(III) nitratas pentahidratas (Yb(NO₃)₃·5H₂O), tulio(III) nitratas pentahidratas (Tm(NO₃)₃·5H₂O), erbio(III) nitratas pentahidratas (Er(NO₃)₃·5H₂O), holmio(III) nitratas pentahidratas (Ho(NO₃)₃·5H₂O) ir neodimio(III) nitratas heksahidratas (Nd(NO₃)₃·6H₂O) - visos 99,9 % grynumo ir įsigytos iš SIGMA-ALDRICH®.

2.1.2. MOF sintezė su vienu aktyviu liuminescenciniu centru

Į 100 ml Erlenmejerio kolbą beriama H₃BTC (1 mmol), NaOAc·3H₂O (1 mmol) bei dviejų skirtingų lantanoidų nitratų hidratų druskų mišinys, kurių bendras molių kiekis lygus 1 mmol: (1) Y(NO₃)₃·6H₂O (0,94 mmol); (2) Ln(NO₃)₃·6H₂O (0,06 mmol), kur Ln = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺, Nd³⁺. Į kolbą supilama 60 ml DMF ir distiliuoto vandens mišinio (santykiu 2:1, v/v). Kolba uždengiama aliuminio folija, gerai išmaišoma ir kaitinama 60 °C temperatūroje 24 val. Praėjus 24 val. reakcijos mišinys ataušinamas iki kambario temperatūros. DMF ir vandens mišinys atsargiai dekantuojamas neišpilant dugne susidariusių nuosėdų. Tada užpilamas MeOH (~ 50 ml) ir tirpalas laikomas dar 24 val. vieną kartą pakeičiant MeOH nauju kiekiu, o ankstesnę dalį vėl atsargiai dekantuojant. Reakcijos produktas (nuosėdos) atskiriamos vakuuminiu filtravimu, o nuosėdų praplovimui naudojamas MeOH. Vėliau nuosėdos džiovinamos vakuume porą valandų ~70-80 °C temperatūroje.

Šių sintezių rezultatai pateikti 2 lentelėje. Teorinė gaunamų MOF stechiometrinė formulė - Y_{0,94}Ln³⁺_{0,06}(BTC)(DMF)₂(H₂O), kur Ln³⁺ yra keičiamas katijonas kiekvienos sintezės metu. Bendra šių sintezių išeiga siekia 40,5 %.

2 lentelė. Vieno aktyvaus liuminescencinio centro MOF sintezių duomenys.

Keičiamas katijonas (Ln ³⁺)	Nuosėdų išvaizda	Gauta masė, g	Sintezės išeiga, %	MOF stechiometrinė formulė	Žymėjimas tekste
Er ³⁺	Balti milteliai	0,186	40,1	Y _{0,94} Er _{0,06} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YErMOF
Ho ³⁺	Balti milteliai	0,200	43,1	Y _{0,94} Ho _{0,06} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YErMOF
Tm ³⁺	Balti milteliai	0,192	41,5	Y _{0,94} Tm _{0,06} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YTmMOF
Yb ³⁺	Balti milteliai	0,181	38,8	Y _{0,94} Yb _{0,06} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbMOF
Nd ³⁺	Balti milteliai	0,182	39,2	Y _{0,94} Nd _{0,06} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YNdMOF

2.1.3. MOF sintezė su dviem aktyviais liuminescenciniais centrais

Į 100 ml Erlenmejerio kolbą beriama H₃BTC (1 mmol), NaOAc·3H₂O (1 mmol) bei 3 skirtingų lantanoidų nitratų hidratų druskų mišinys, kurių bendras molių kiekis lygus 1 mmol: (1) Yb(NO₃)₃·5H₂O (0,20 mmol); (2) Y(NO₃)₃·6H₂O (0,80 – x₁₋₅ mmol) ir (3) Ln(NO₃)₃·5H₂O (x₁₋₅ mmol, kur x₁₋₅ = 0,005; 0,01; 0,02; 0,04 ir 0,08 mmol), kur Ln³⁺ = Er³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺. Likusi sintezės eiga vykdoma taip pat, kaip nurodyta 2.1.2. skyrelyje.

Šių sintezių rezultatai pateikti 3 lentelėje. Teorinė gaunamų MOF stochiometrinė formulė atitinka Y_{0,80-x}Yb_{0,20}Ln³⁺_x(BTC)(DMF)₂(H₂O), kur Ln³⁺ yra keičiamas katijonas su keičiamu moliniu santykiu kiekvienos sintezės metu. Bendra šių sintezių išeiga siekia 41,2 %.

3 lentelė. Dviejų aktyvių liuminescencinių centrų MOF sintezių duomenys.

Keičiamas katijonas ir jo kiekis x, mmol	Nuosėdų išvaizda	Gauta masė, g	Sintezės išeiga, %	MOF stochiometrinė formulė	Žymėjimas tekste
Er ³⁺ , 0,005	Balti milteliai	0,339	39,9	Y _{0,795} Yb _{0,20} Er _{0,005} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbErMOF-0,5
Er ³⁺ , 0,010	Balti milteliai	0,344	40,5	Y _{0,79} Yb _{0,20} Er _{0,01} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbErMOF-1
Er ³⁺ , 0,020	Balti milteliai	0,355	41,8	Y _{0,78} Yb _{0,20} Er _{0,02} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbErMOF-2
Er ³⁺ , 0,040	Balti milteliai	0,325	38,2	Y _{0,76} Yb _{0,20} Er _{0,04} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbErMOF-4
Er ³⁺ , 0,080	Balti milteliai	0,333	39,0	Y _{0,72} Yb _{0,20} Er _{0,08} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbErMOF-8
Ho ³⁺ , 0,005	Balti milteliai	0,348	41,0	Y _{0,795} Yb _{0,20} Ho _{0,005} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbHoMOF-0,5
Ho ³⁺ , 0,010	Balti milteliai	0,337	39,7	Y _{0,79} Yb _{0,20} Ho _{0,01} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbHoMOF-1
Ho ³⁺ , 0,020	Balti milteliai	0,354	41,7	Y _{0,78} Yb _{0,20} Ho _{0,02} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbHoMOF-2
Ho ³⁺ , 0,040	Balti milteliai	0,349	41,0	Y _{0,76} Yb _{0,20} Ho _{0,04} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbHoMOF-4
Ho ³⁺ , 0,080	Balti milteliai	0,361	42,3	Y _{0,72} Yb _{0,20} Ho _{0,08} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbHoMOF-8
Tm ³⁺ , 0,005	Balti milteliai	0,364	42,9	Y _{0,795} Yb _{0,20} Tm _{0,005} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbTmMOF-0,5
Tm ³⁺ , 0,010	Balti milteliai	0,384	45,2	Y _{0,79} Yb _{0,20} Tm _{0,01} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbTmMOF-1
Tm ³⁺ , 0,020	Balti milteliai	0,350	41,2	Y _{0,78} Yb _{0,20} Tm _{0,02} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbTmMOF-2
Tm ³⁺ , 0,040	Balti milteliai	0,341	40,4	Y _{0,76} Yb _{0,20} Tm _{0,04} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbTmMOF-4
Tm ³⁺ , 0,080	Balti milteliai	0,377	44,1	Y _{0,72} Yb _{0,20} Tm _{0,08} (BTC)(DMF) ₂ (H ₂ O)	YYbTmMOF-8

2.2 Metalo-organinių struktūrų charakterizavimo metodai

2.2.1. Rentgeno spindulių difrakcijos (XRD) matavimai

Visų susintetintų junginių XRD difraktogramos įrašytos 2θ diapazone tarp $5-70^\circ$ Rigaku Miniflex II difraktometru (Cu K α spinduliuotė su grafitiniu monochromatoriumi).

2.2.2. Termogravimetrinės analizės (TGA) matavimai

Mėginių TGA matavimai atlikti Perkin Elmer STA6000 termoanalizatoriumi ore iki 900°C temperatūros $5-10^\circ\text{C min}^{-1}$ greičiu.

2.2.3. Skenuojanti elektronų mikroskopija (SEM)

Mėginių morfologijos charakterizavimas atliktas Hitachi TM3000 ir Hitachi SU-70 skenuojančiais elektronų mikroskopais.

2.2.4. Duomenų analizė

XRD duomenys analizuoti naudojantis Match! programa. Grafikai braižyti naudojantis Origin 2018 (OriginLab) ir MS Excel programomis. TGA grafikai buvo atvaizduoti Perkin Elmer Pyris 11 programine įranga. Emisijos grafikai buvo atvaizduoti FLS 980 programine įranga.

2.3. Metalo-organinių struktūrų apkonversinių savybių tyrimo metodai

2.3.1. Fluorescencinė spektroskopija

Tiriant apkonversines savybes emisijos spektrai užrašyti naudojantis Edinburgh Instruments FLS 980 spektrofluorimetru. Matavimai atlikti nuo 350 iki 800 nm bangos ilgio intervale matavimo žingsnį registruojant kas 0,5 nm. Junginiai buvo sužadinami 980 nm bangos ilgio lazerio spinduliuote, o lazerio šrovės stipris maksimaliai naudotas iki $I = 1,29\text{ A}$.

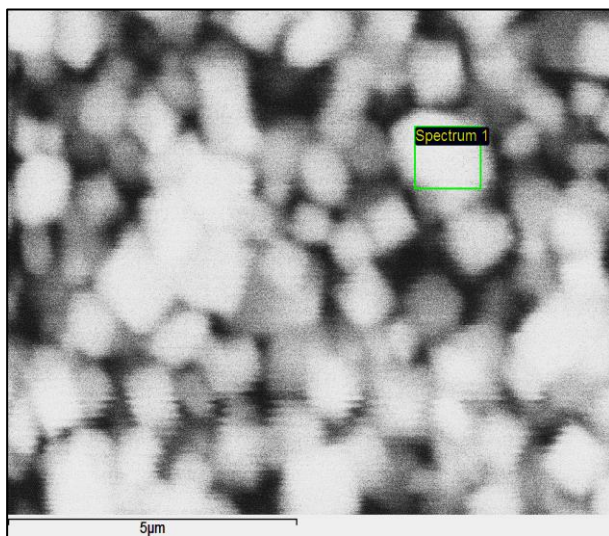
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. Metalo-organinių struktūrų sintezė

Kadangi šiame darbe organinis ligandas visose sintezėse išlieka vienodas, dėl paprastumo tekste, paveikslėliuose ir lentelėse junginiai bus identifikuojami tik pagal katijonus, t. y. sintezėse naudotus lantanoidų jonus, o likusi junginio dalis žymima tiesiog MOF. Bendrinio atveju vartojamas tik MOF pavadinimas.

Atsižvelgiant į sintezės metodikos paprastumą tam, kad galutinis produktas būtų kuo lengviau/plačiau prieinamas, gauti naujus MOF buvo pasirinkta vieno etapo sintezė.

Pirmajame etape palyginimui buvo atliktos dvi sintezės naudojant Y^{3+} - Er^{3+} jonų porą (pagal 2.1.2. skyrelio eigą): solvoterminė (atlikta autoklave iš nerūdijančio plieno bei jo viduje esančio teflono konteinerio) ir paprasta (atlikta Erlenmejerio kolboje, kuri uždengiama aliuminio folija). Skirtingų sintezių tikslas – palyginti, ar ilgesnio pasiruošimo ir brangesnės įrangos reikalaujantis solvoterminis metodas turi įtakos gaunamo MOF kristališkumui. Kristalų išvaizdos skirtumas tarp vienu ir kitu metodu atliktų sintezių - nenustatytas. Be to gauta kristalų išvaizda (9 pav.) (kubo formos) atitinka literatūrinius duomenis [30].



9 pav. Gauti kristalai sintezę atliekant Erlenmejerio kolboje. Didinimas 10 000 kartų.

Todėl buvo pasirinkta atsisakyti solvoterminio metodo kitose sintezėse, t. y. reakcijas vykdyti vien tik uždengtoje Erlenmejerio kolboje. Tokiu būdu sintezė taptų paprastesnė ir universalesnė. Šiuo atveju tokį rezultatą gali lemti pačios sintezės neaukšta temperatūra, kuri nesiekia reakcijos tirpalų mišinio virimo temperatūros.

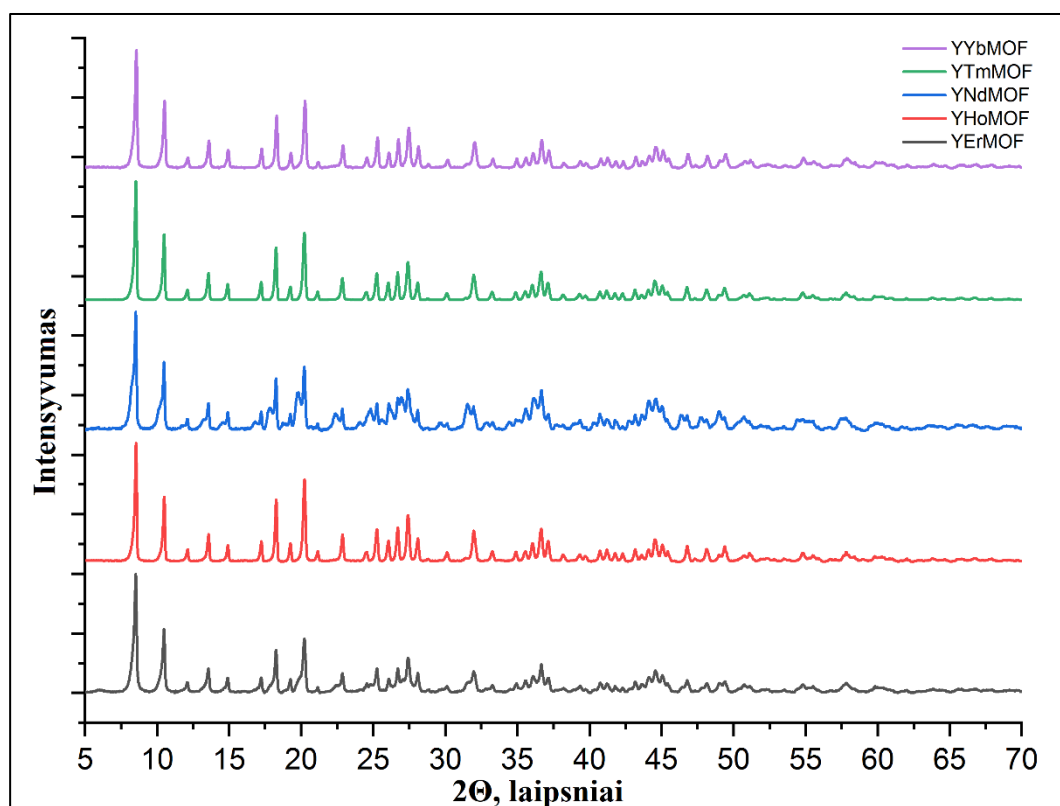
Šiame darbe toliau buvo atliekamos sintezės gaunant vieno ir dviejų aktyvių liuminescencinių centrų MOF. Pirmu atveju MOF junginio metalų fragmentas susidėjo iš dviejų pastovios koncentracijos katijonų (pagal 2.1.2. skyrelio eigą): Y^{3+} ir Ln^{3+} jono: Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} .

Y^{3+} jonas šioje sistemoje nedalyvauja kaip vienas iš aktyvių liuminescencinių centrų, nes išoriniame elektronų sluoksnyje šis elementas turi 3 elektronus, o junginyje esant oksidacijos laipsniui +3 lieka be elektronų, kuriuos būtų galima sužadinti. Be MOF struktūros palaikymo, didelė Y^{3+} koncentracija reguliuoja, kad aktyvatoriaus vaidmenį atliekančio kito trivalenčio jono koncentracija procentais šioje poroje būtų nedidelė – 6 %. Skirtingais Ln^{3+} siekta nustatyti, ar konkretūs katijonai tinkami vieno aktyvaus liuminescencinio centro apkonversijai stebėti pagal GSA/ESA mechanizmą.

Antru atveju MOF junginio metalų fragmentas susidėjo iš trijų katijonų (pagal 2.1.3. skyrelio eigą): kintančios koncentracijos Y^{3+} , pastovios molinės koncentracijos (20 %) Yb^{3+} ir kintančią koncentraciją (nuo 0,5 % iki 8 % kiekvieną kartą dvigubėjant) turintis trivalentis lantanoido jonas, kur kaip Ln^{3+} pakaitomis naudoti Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} . Ši dviejų aktyvių liuminescencinių centrų sistema paremta tuo, jog apkonversija vyksta pagal GSA/ETU mechanizmą, kur Yb^{3+} užima sensibilizatoriaus vaidmenį, o pakaitomis naudoti Ln^{3+} naudoti aktyvatoriaus vaidmeniui atlikti. Taip pat kintanti Ln^{3+} koncentracija pasirinkta įvertinti, kuri aktyvatoriaus koncentracija intensyviausiai emituoja fotonus.

3.2. Metalo-organinių struktūrų XRD duomenų analizė

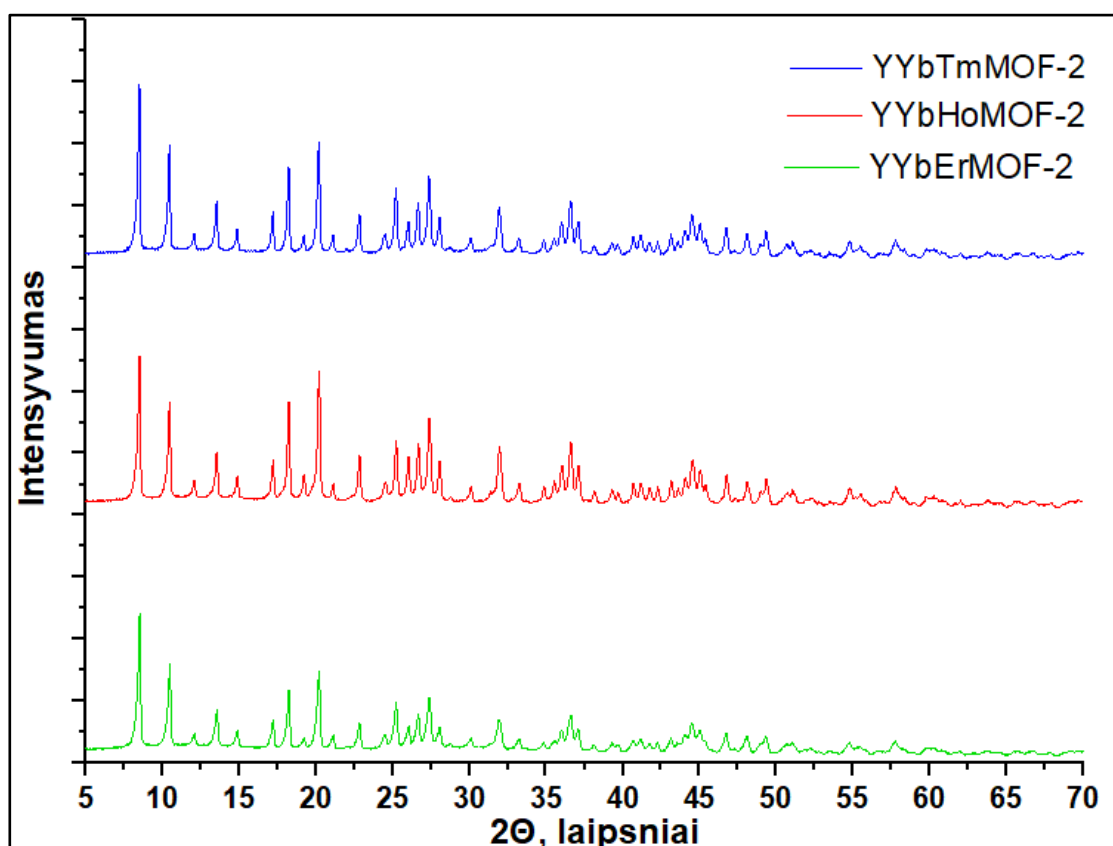
Pirmojo susintetinto YErMOF struktūra buvo tvirtinama lyginant gautą eksperimentinę XRD su teoriniu YErMOF XRD pagal Zhang ir kt. publikaciją [30]. Vadovaujantis sėkmingai pakartota sinteze, buvo sintetinami visiškai nauji (kiek yra žinoma) YLnMOF, kuriuose Er^{3+} buvo pakeistas Ho^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Nd^{3+} (pav. 10).



10 pav. YLnMOF XRD difraktogramos, kur $Ln^{3+} = Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}, Yb^{3+}$ ir Nd^{3+} .

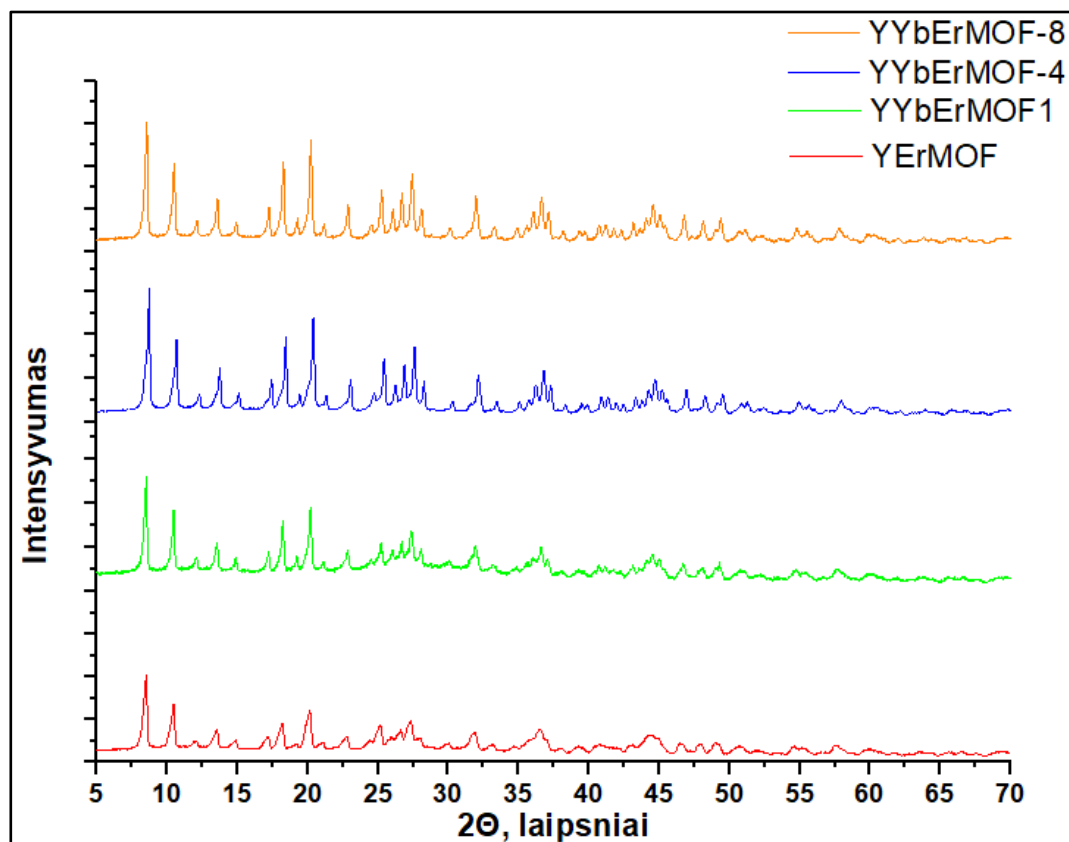
Nedidelis foninis triukšmas difraktogramose patvirtina, jog naujai susintetinti junginiai pasižymi geru faziniu grynumu ir kristališkumu (galima išskirti nebent YNdMOF, kurio foninis triukšmas didesnis). Reikia pabrėžti, jog neatsižvelgiant į keičiamą lantanoido katijoną, XRD duomenų smailės ir jų dydis bei plotis stipriai nesikeičia. Tai paaiškinti galima tuo, jog YMOF struktūra yra legiruojama nedideliu kiekiu Ln^{3+} . Be to, pačių lantanoidų joninis spindulys eilėje mažėja nežymiai, o Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} ir Yb^{3+} eina iš eilės atitinkamai nuo 90,1 iki 86,8 pm (Nd^{3+} 98,3 pm, kas taip pat patvirtina didžiausius XRD skirtumus lyginant su likusiais keturiais katijonais) [47].

Didelio foninio triukšmo nesimato ir nagrinėjant YYbLnMOF-2 naujai mūsų susintetintus (kiek yra žinoma) junginius (11 pav.). Tai vėl parodo, jog gaunami nauji MOF pasižymi geru faziniu grynumu ir kristališkumu. Taip pat didelių skirtumų tarp skirtingais katijonais legiruotų MOF vėl nematyti dėl tų pačių priežasčių.



11 pav. YYbLnMOF-2 XRD difraktogramos, kur $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$.

Lyginant Yb^{3+} įtaką, kurio koncentracija YYbLnMOF junginiuose didelė – iki 20 %, XRD kreivėms, akivaizdus skirtumas pastebimas tarp 2θ verčių ties 15 ir 25 laipsniais, kur smailių intensyvumas gerokai išauga. Toliau keičiant itrio katijonus ir vis didėjant Ln^{3+} koncentracijai – smailių intensyvumas toliau kyla (12 pav.). Likusių YYbLnMOF XRD pateiktos 2 priedo pav.

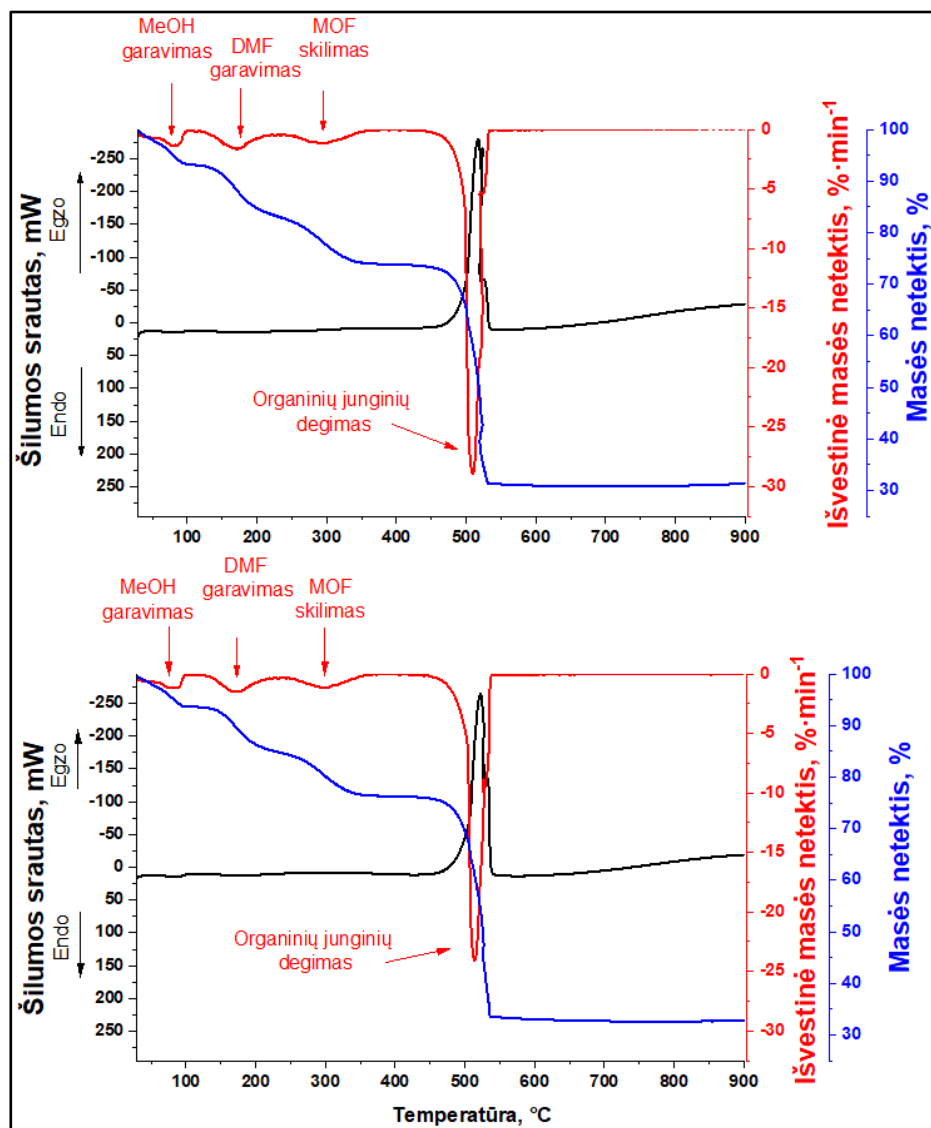


12 pav. Yb³⁺ įtaka XRD difraktogramų smailių intensyvumui.

3.3. Metalo-organinių struktūrų TGA duomenų analizė

13 pav. pateikta dviejų MOF junginių su skirtingais katijonais (viršutinėje kreivėje MOF sudarytas iš 2 katijonų: Y³⁺ ir Er³⁺, o apatinėje MOF iš 3 katijonų: Y³⁺, Yb³⁺ ir Er³⁺) ir skirtingomis jų koncentracijomis (atitinkamai: 0,94 ir 0,06 mmol viršuje bei 0,79, 0,20 ir 0,01 mmol apačioje) duomenų palyginimas. Nepaisant naudotų lantanoidų jonų, jų kiekio (2 ar 3) ar koncentracijos – bendros tendencijos grafike sutampa.

Išvestinės masės netekties kreivė (13 pav. raudona kreivė) kylant temperatūrai iki 350 °C rodo 3 identifikuojamus smailes. Pirmoji smailė, nuo 64 iki 95 °C, stebimos metanolio (vir. temp. = 64,7 °C [48]) ir metanolio-vandens azeotropinio mišinio garavimas. Likutinis MeOH MOF mėginyje galimas atliekant tirpiklių pakeitimą gryninimo stadijos metu, kai keičiamas DMF ir vandens tirpiklių mišinys. Antrąją smailę galima priskirti DMF garavimui (vir. temp. = 153,0 °C [49]), kuris vyksta platesniame temperatūros intervale, kurio pradžia ~150 °C. Paskutinė smailė nurodytame intervale iki 350 °C priklauso viso MOF junginio struktūros suyrimui (Alfa Aesar gamintojo deklaruojama H₃BTC lyd. temp. = 374-376 °C [50]), nes vyksta temperatūros intervale 300-360 °C. Visi šie procesai sudaro apie 24-25 % masės netekties, iš kurių tirpiklių atskirai: MeOH iki 6,5 %, o DMF iki 7,5% (žiūrėti į masės netekties procentais kreivę). Vertinant šilumos srautą – procesai nežymiai endoterminiai (sugerama daugiausiai iki 15 mW šilumos), kas būdinga garavimui ir lydymuisi.



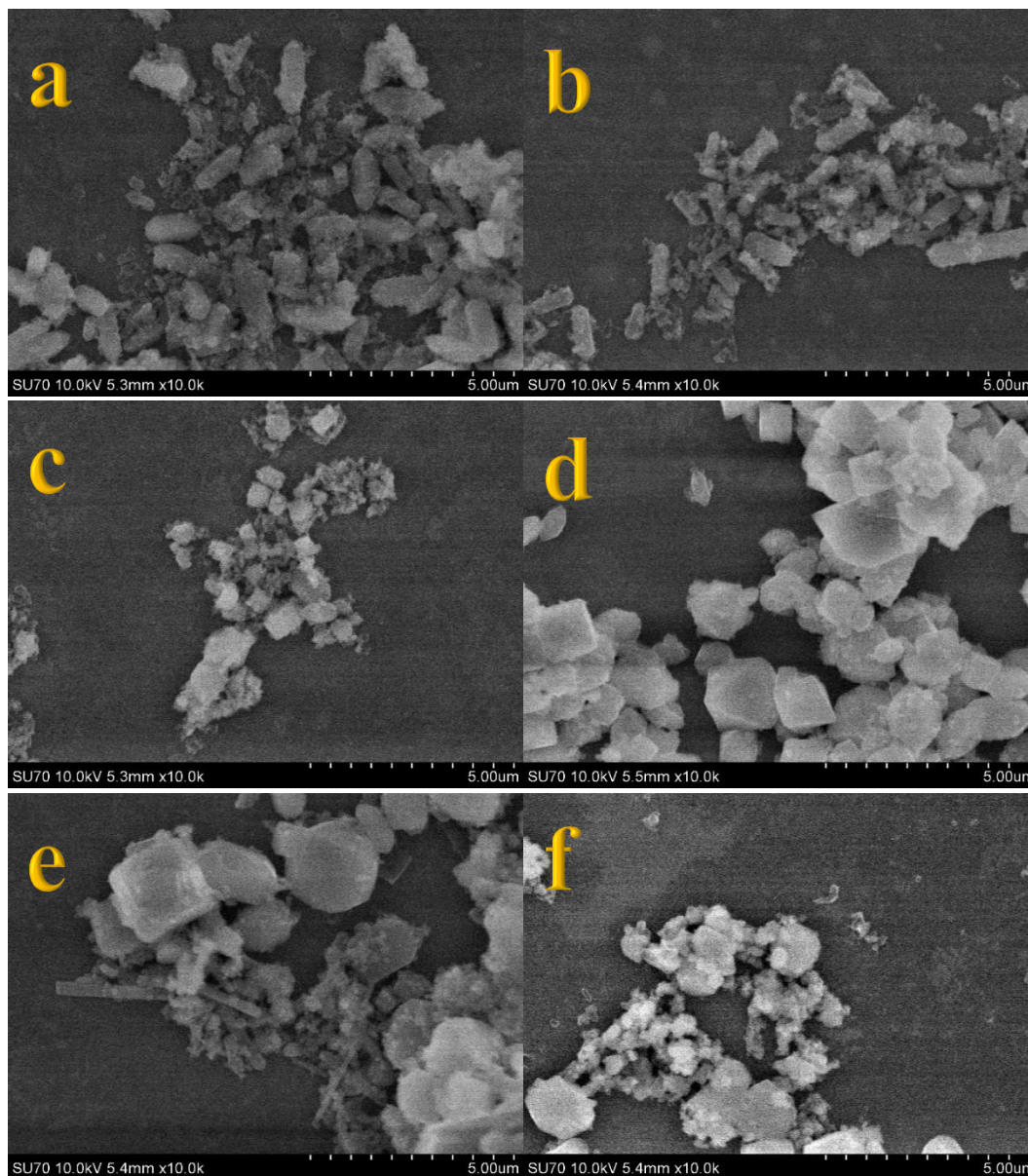
13 pav. TGA duomenų palyginimas. YErMOF (viršuje), kur Er^{3+} yra 0,06 mmol ir YYbHoMOF (apačioje), kur Ho^{3+} yra 0,01 mmol.

Intensyviausia smailė išvestinės masės netekties kreivėje stebima pasiekus 510-514 °C. Šios stadijos metu netenkama apie 42-43 % medžiagos. Vyksta MOF organinės dalies, t. y. trimeso rūgšties, degimo procesas. Tai įrodo stipriai egzoterminis procesas (šilumos srauto vertė apie -265 mW) - junginyje vyksta dekarboksilinimas. Tolimesni šio temperatūros intervalo skilimo produktai greičiausiai atitinka Ln_2O_3 ir $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ [51]. Likutinė ~31-33 % medžiagos dalis sudaryta iš neorganinių lantanoidų oksidų ir karbonatų. MOF terminį stabilumą išlaiko iki ~150 °C, kai prasideda DMF garavimas. Atsižvelgiant į literatūrą [52], taip pat masės netekties kreivė procentais rodo, jog nuo šios temperatūros vykstantis nuoseklus kritimas tęsiasi ir iki identifikuoto MOF suirimo.

3.4. Metalo-organinių struktūrų SEM duomenų analizė

SEM duomenys rodo (14 pav. *a-f*), jog dviejų liuminescencinių centrų MOF sudaro lazdelės formos kristalinės struktūras su Er^{3+} (*a*) ir Ho^{3+} (*b*) MOF junginiuose, kurių dydis varijuoja tarp 1,0-2,0 μm . Tm^{3+} (*c*) pasižymi stačiakampio formos kristališkumu, kurių dydis $\sim 1,0 \mu\text{m}$.

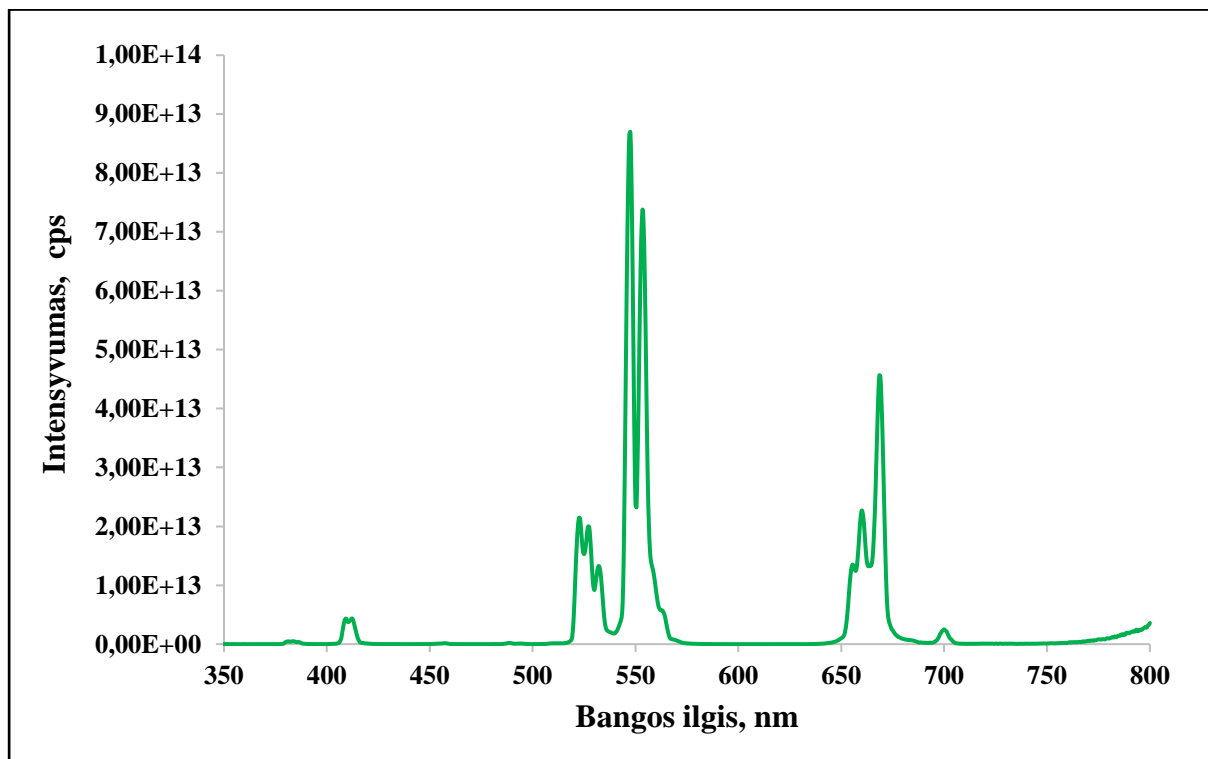
Kristalų forma kinta vieno liuminescencinio centro MOF junginiuose su Er^{3+} - kubo (*d*), o Ho^{3+} - netaisyklingo stačiakampio (*e*), tačiau jų dydis išlieka nepakitęs 1,0-2,0 μm . Tm^{3+} MOF kristalai pasižymi netaisyklinga struktūra (*f*), bet jiems galima priskirti tą pačią stačiakampio formą ir dydis irgi išlieka nepakitęs $\sim 1,0 \mu\text{m}$. Nd^{3+} (nedidelio taisyklingumo kristalų struktūra sutampa su XRD duomenimis, kurie Nd^{3+} rodė esant didžiausią foninį triukšmą) ir Yb^{3+} MOF kristalai savo dydžiu ir forma panašūs į Tm^{3+} MOF kristalų struktūrą (3 priedo pav.)



14 pav. SEM nuotraukos: YYbErMOF-4 (*a*), YYbHoMOF-4 (*b*), YYbTmMOF-4 (*c*), YErMOF (*d*), YHoMOF (*e*), YTmMOF (*f*). Didinimas 10 000 kartų.

3.5. Metalo-organinių struktūrų apkonversinių savybių analizė

Pirmajame šio baigiamojo darbe etape buvo siekiama nustatyti, ar apkonversinėmis savybėmis pasižymi vieno aktyvaus liuminescencinio centro MOF su skirtingais lantanoidų katijonais. Remiantis literatūrine apžvalga, tokio tipo MOF junginiai atitiktų GSA/ESA apkonversijos mechanizmą. Sužadinus 980 nm lazerio spinduliuote, buvo matuojami 6 % (neaktyviam Y^{3+} užpildant likusią matricos dalį) Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Nd^{3+} ir Yb^{3+} MOF junginių emisijos spektrai. Iš 5 skirtingų katijonų tik Er^{3+} savo sudėtyje turintis MOF pasižymėjo apkonversinėmis savybėmis (15 pav.).



15 pav. YErMOF emisijos spektras, kur Er^{3+} yra 0,06 mmol, o Y^{3+} 0,94 mmol.

YErMOF emisijos spektre galima identifikuoti 3 ryškias skirtingo tipų smailes (atitinkamai tripleto, dubleto ir tripleto formos). Iš jų pirmosios 2 smailes atitinka žalios spalvos emisiją (ties 523 nm ir 547 nm, o pastaroji yra intensyviausia smailė šio jono MOF junginyje), o trečioji smailė emituoja raudoną spalvą (669 nm). Remiantis literatūriniais duomenimis [5], [30], atitinkamai stebimi elektroniniai šuoliai tarp šių elektroninių konfigūracijų termų: $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ $^4F_{9/2}$ ir $\rightarrow ^4I_{15/2}$. Taip pat visos šios smailes yra ganėtinai siauros ir atitinka lantanoidams būdingas liuminescencines smaيليų charakteristikas.

Spektre taip pat galima pastebėti labai mažo intensyvumo smailę ties 412 nm. Remiantis literatūriniais duomenimis [53], tai gali atitikti šuolį iš $^2H_{9/2}$, o pagal bangos ilgį tokia spinduliuotė priskiriama violetinės spalvos emisijai.

Kita dar mažesnio intensyvumo smailė šiame spektre fiksuojama ties 701 nm, t. y. emituojama raudona spalva. Tačiau šios smailės intensyvumas yra labai nedidelis, o literatūroje nėra priskiriamas prie Er^{3+} charakteringos emisijos.

Nepavykus gauti sėkmingų rezultatų iš Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} ir Nd^{3+} jonų MOF junginių emisijos spektrų, galima teigti, jog pastarieji jonai neturi palankiai išsidėsčiusių energetinių lygmenų apkonversijos veikimui pagal vieno liuminescencinio centro GSA/ESA apkonversijos mechanizmą. Taip pat galima analogiškai konstatuoti, jog MOF organinės dalies prekursorius BTC irgi nėra tinkama apkonversijai. Ši rūgštis neturi pakankamos konjunguotos π sistemos benzeno žiede kartu su karboksirūgšties dalimi, kuri leistų BTC kaip sensibilizatoriui inicijuoti apkonversiją pagal TTA-UC mechanizmą.

Po šių rezultatų buvo nuspręsta išmėginti susintetinti MOF junginius su 2 liuminescenciniais centrais, kurie galėtų atitikti GSA/ETU tipo apkonversijos mechanizmą. Šiuo atveju buvo pasirinktos daugiausiai literatūroje aptartos efektyvios lantanoidų poros iš aktyvatoriaus-sensibilizatoriaus: Er^{3+} - Yb^{3+} , Ho^{3+} - Yb^{3+} ir Tm^{3+} - Yb^{3+} (Y^{3+} vėl užpildant likusią matricos dalį). Yb^{3+} visuose MOF junginiuose išlaikė stabilią koncentraciją, t. y. 0,20 mmol, ir šiuose junginiuose atliko sensibilizatoriaus funkciją. Norint įvertinti, kokios koncentracijos aktyvatoriai suteikia didžiausią intensyvumą emisijos spektruose, jų koncentracija kas kartą dvigubėjo nuo 0,005 mmol iki 0,08 mmol. Iš viso 5 skirtingų koncentracijų MOF junginiai kiekvienai 2 liuminescencinių centrų jonų porai.

Po sužadavimo lazerio 980 nm spinduliuotę, buvo matuojami emisijos spektrai. Tiesa, matavimo metu fokusuojant lazerio spindulį į kiuvetėje esančius miltelius stebėtas neįprastas reiškinys. Visų 3 skirtingų jonų porų MOF junginiai nepaisant minimalaus ar maksimalaus (0,1-1 W) lazerio galios intensyvumo apdegdavo iki apanglėjimo (žiūrėti į 4 priedo pav.). Tokiu būdu buvo neįmanoma nustatyti vienodą lazerio galios intensyvumą ir fokusą skirtingiems mėginiams keičiant kiuvetę. Todėl skirtingų aktyvatoriaus koncentracijų intensyvumo palyginimas negalėtų būti objektyvus, nes skirtingi matavimo sąlygos kiekvienam junginiui iš serijos.

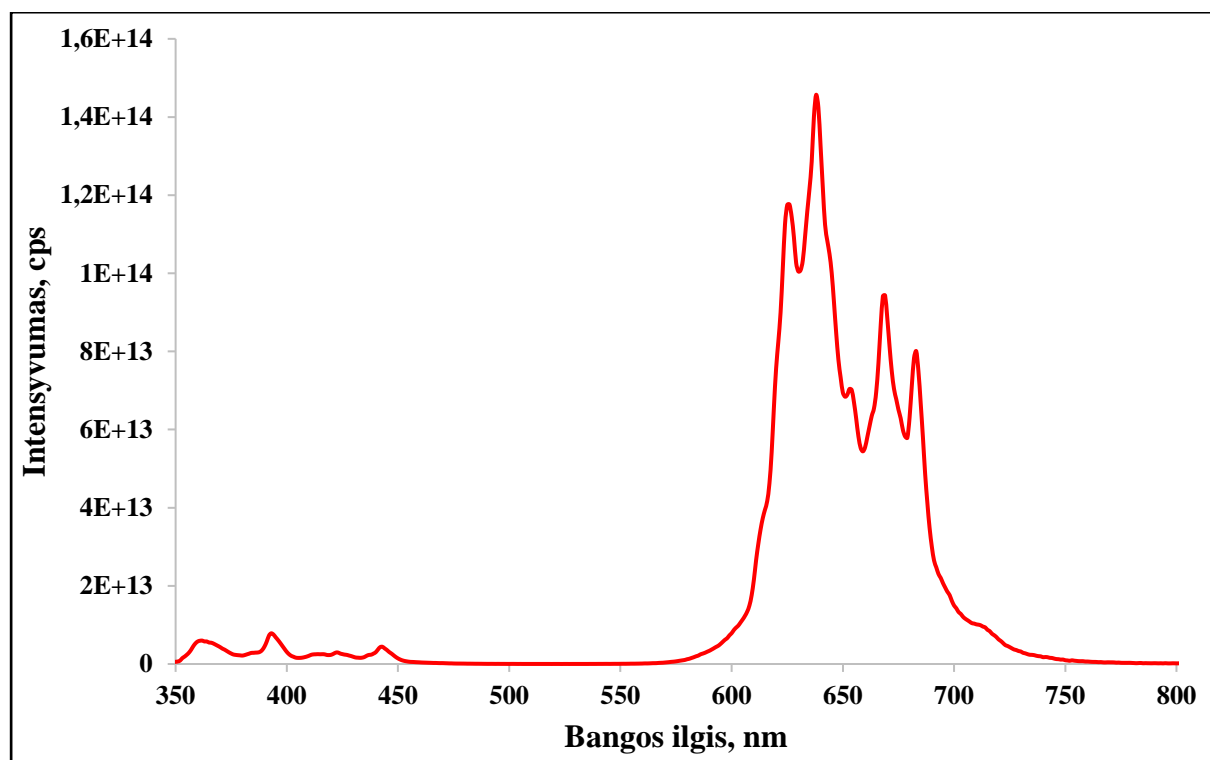
Literatūroje nepavyko rasti šio degimo reiškinio pagrindimo. Esminė sąlyga, kuri keitėsi tarp matavimų esant 1 (iki 6 % koncentracijos) ir esant 2 liuminescenciniams centrams (20 % Yb^{3+} ir 0,5-8 % keičiamo aktyvatoriaus Ln^{3+}) buvo daugiau nei 3 kartus (lyginant su nedegusiu YYbMOF) išaugusi Yb^{3+} jonų koncentracija. Šie jonai efektyviai absorbuoja 980 nm lazerio spinduliuotę. Galima kelti hipotezę, kad, dėl nežinomų procesų, šio jono koncentracija buvo per didelė šiuose MOF junginiuose. Nagrinėjant tokį reiškinį ateityje, galima būtų sintetinti junginius, kur Yb^{3+} koncentracija kistų intervale tarp 6 % ir 20 %.

Tm^{3+} - Yb^{3+} MOF junginiai nepasižymėjo apkonversinėmis savybėmis ir neišspinduliavo fotonų srauto VIS spektro dalyje. Tačiau apkonversijos reiškinys užfiksuotas kaip aktyvatorius naudojant Er^{3+} ir Ho^{3+} (atitinkamai žiūrėti į 16 ir 17 pav.). YYbErMOF emisijos spektre matomos dubleto (ties 627 ir 639 nm) ir tripleto (ties 654, 668 ir 682 nm) smailės, kurios pagal bangos ilgį priskiriamos raudonai spalvai. Intensyviausia tripleto vidurinė smailė 1 nm skirtumu sutampa su YErMOF junginio tripleto intensyviausią smaile. Taigi, YYbErMOF junginyje ši smailė atitinka būdingą ${}^4\text{F}_{9/2}$ ir $\rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ elektroninį šuolį.

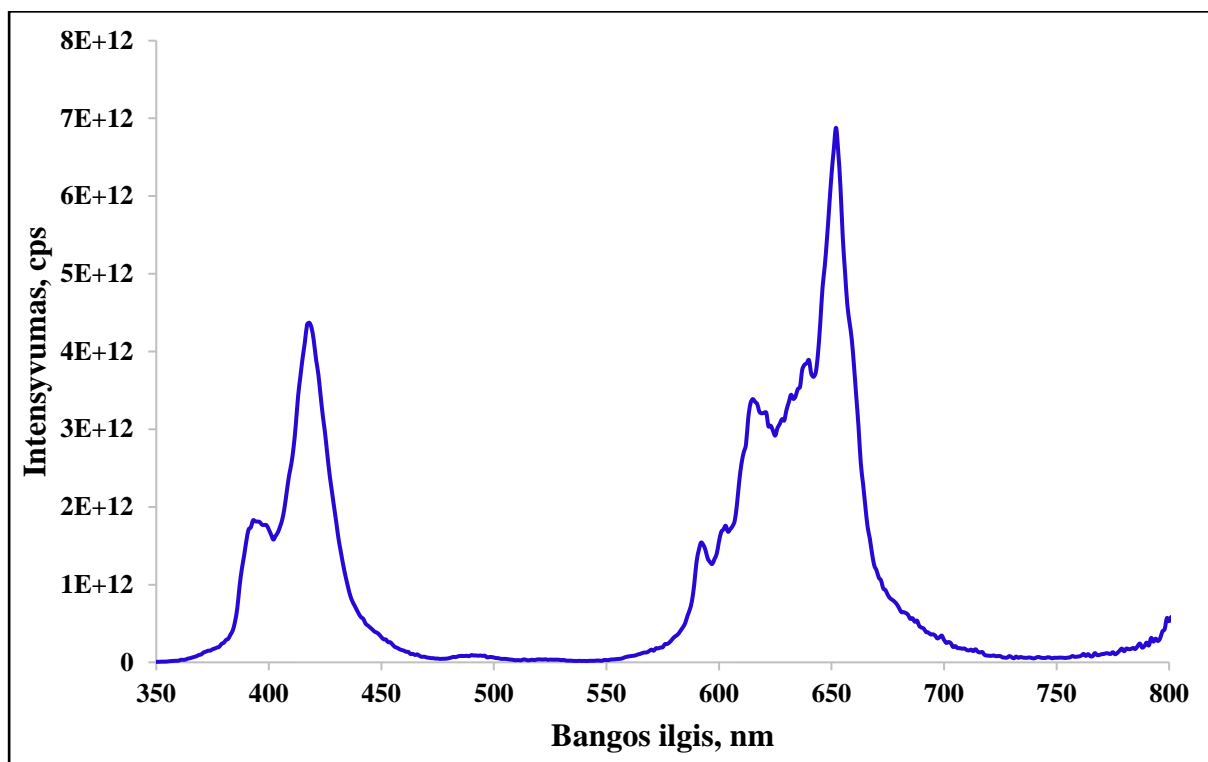
Spektre esantis intensyvesnis dubletas nėra visiškai charakteringas Er^{3+} jonui. Dieke diagramoje (žiūrėti į 1 priedo pav.) erbio trivalentis jonas neturi panašios energijos lygmenio kaip ${}^4\text{F}_{9/2}$, kurį būtų

galima priskirti intensyviausiam 15 pav. spektro dubletui. Todėl šios smailės relaksacinis šuolis galimai nevyksta į žemiausios energijos nesužadintą $^4I_{15/2}$ būvį. Tai galima paaiškinti vadovaujantis Dieke diagramą. Artimiausias ir didesnės energijos už $^4F_{9/2}$ sužadintą lygmenį yra tik $^4S_{3/2}$ lygmuo. Tačiau iš šio lygmens vykstantis relaksacinis šuolis į nesužadinta būvį yra tipinė žalios spalvos emisija, t. y. ne šiuo atveju reikalinga raudonos spalvos pagal atitinkantį bangos ilgį.

YYbErMOF emisijos spektre taip pat nematyti žalios spalvos fotonų emisijos srauto (visiškai tuščia spektro dalis tarp 500-570 nm). Tai dar vienas skirtumas, jeigu lyginsime su YErMOF emisijos spektru.



16 pav. YYbErMOF emisijos spektras, kur Er^{3+} koncentracija yra 4 %.



17 pav. YYbHoMOF emisijos spektas, kur Ho^{3+} koncentracija yra 1 %.

YYbHoMOF spektre (17 pav.) matoma aštri smailė ties 418 nm (violetinė spalva). Literatūros apžvalgoje nepateikta tokia charakteringa Ho^{3+} emisija. Remiantis Dieke diagrama, šį šuolį būtų sunku priskirti konkrečiam perėjimui į nesužadintą lygmenį, nes energijos ribose tarp $26\text{-}30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ holmio trivalentis jonas turi gana daug artimų energetinių lygmenų.

Likusios Ho^{3+} MOF junginio paeiliui intensyvėjančios smailės yra ties 594 ir 615 nm (abu oranžiniai spalvai priskiriami fotonai), taip pat 640 ir intensyviausia 652 nm smailė (priskiriamai raudonai spalvai). Pastaroji atitinka charakteringą (literatūros apžvalgoje minimą ties 647 nm) energijos šuolį $^5\text{I}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$. Pagal Dieke diagramą, 640 nm smailė atitinka šuolį iš $^5\text{F}_5$ sužadintos būsenos į $^5\text{I}_8$. Likusias smailes sunku priskirti, nes jos nėra charakteringiausi Ho^{3+} išspinduliuojami fotonai ir pagal Dieke diagramą įmanomi keli variantai.

IŠVADOS

1. Susintetinti ir identifikuoti (XRD, TGA ir SEM tyrimų duomenimis) keturi nauji vieno liuminescencinio centro MOF (kur $\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ir Nd^{3+}) ir trys nauji skirtingo molinio santykio dviejų liuminescencinių centrų MOF (sudarytas iš Yb^{3+} ir $\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ ir Tm^{3+}). Nustatyta, kad gauti MOF yra termiškai stabilūs iki 150 °C.
2. Ištirtos susintetintų MOF apkonversinės savybės. Nustatyta, jog esant vienam liuminescenciniam centrui kaip aktyvatorius sėkmingai apkonversijai gali būti panaudojamas Er^{3+} , o esant dviem liuminescenciniams centrams kaip sensibilizatoriaus-aktyvatoriaus poros gali būti naudojami $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ ir $\text{Yb}^{3+}\text{-Ho}^{3+}$.
3. Padaryta išvada, kad $\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ir Nd^{3+} katijonai yra netinkami kaip aktyvatoriai vieno liuminescencinio centro apkonversijai, o $\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ pora netinkama dviejų liuminescencinių centrų apkonversijai vykti tokio tipo MOF.
4. Parodyta, kad H_3BTC organinis pirmtakas MOF mėginyje negali inicijuoti apkonversijos kaip TTA-UC mechanizmo sensibilizatorius.

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS

ROBERTAS ŽILINSKAS

Apkonvertuojančių metalo-organinių struktūrų charakterizavimas

Šio magistrinio darbo metu buvo atliktos vieno etapo metalo-organinių struktūrų (MOF) sintezės iš vieno ir dviejų liuminescencinių apkonversijos centrų panaudojant lantanoidų nitratus ir benzen-1,3,5-trikarboksirūgštis (H_3BTC) organinį pirmtaką. Šioms sintezėms atlikti nereikalinga brangi autoklavų įranga, naudojama solvoterminiame metode.

Tiriant apkonversines naujų MOF savybes nustatyta, jog esant vienam liuminescencijos centrui Er^{3+} gali būti panaudojamas kaip aktyvatorius, o Yb^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} ir Nd^{3+} jonai neturi tinkamos elektroninės konfigūracijos apkonversijai vykti pagal nesužadintos būsenos absorbcijos-sužadintos būsenos absorbcijos (GSA/ESA) mechanizmą. Taip pat BTC negali inicijuoti tripletinės-tripletinės anihiliacijos apkonversijos (TTA-UC) kaip šio mechanizmo sensibilizatorius.

Esant dviem liuminescenciniams centrams yra tinkamos $Yb^{3+}-Er^{3+}$ ir $Yb^{3+}-Ho^{3+}$ jonų poros kaip sensibilizatoriaus-aktyvatoriaus pora pagal GSA/energijos perdavimo apkonversijos (GSA/ETU) mechanizmą. $Yb^{3+}-Tm^{3+}$ pora, priešingai nei rodo pavyzdžiai literatūroje, nerodo apkonversinių savybių naujai susintetintuose MOF medžiagose.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES

ROBERTAS ŽILINSKAS

Characterization of upconverting metal-organic frameworks

During this Master's thesis there was finished one-step synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with one and two upconversion luminescence centre consisting of lanthanide nitrates and benzene-1,3,5-tricarboxylic acid (H₃BTC) as organic precursor. For these synthesis to be done it was not necessary for expensive autoclave equipment which is characteristic for solvothermal method.

By characterizing upconversion properties of new MOFs it was determined that only Er³⁺ can be used as activator for one centre luminescence upconversion by ground state absorption/excited-state absorption (GSA/ESA) mechanism, while Yb³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ and Nd³⁺ ions cannot. Also, it was established that BTC cannot initiate triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) as this mechanism sensitizer.

Yb³⁺-Er³⁺ and Yb³⁺-Ho³⁺ ion pairs as sensitizer-activator are suitable for two centre luminescence upconversion by GSA/excited-state upconversion (GSA/ESU) mechanism. Yb³⁺-Tm³⁺ pair, contrary as show examples in literature review, does not exhibit upconversion properties in newly synthesized MOFs.

LITERATŪROS ŠARAŠAS

- [1] T. N. Nguyen, F. M. Ebrahim, K. C. Stylianou, "Photoluminescent, upconversion luminescent and nonlinear optical metal-organic frameworks: From fundamental photophysics to potential applications," *Coor. Chem. Rev.*, vol. 377, pp. 259-306, 2018.
- [2] „Google Scholar,“ 24 05 2020. [Tinkle]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=lt&as_sdt=0%2C5&q=stokes+shift&btnG=.
- [3] „Google Scholar,“ 24 05 2020. [Tinkle]. Available: https://scholar.google.com/scholar?hl=lt&as_sdt=0,5&q=anti+stokes+shift.
- [4] S. Gharaati, C. Wang, C. Förster, F. Weigert, U. Resch-Genger, K. Heinze, "Triplet-Triplet Annihilation Upconversion in a MOF with Acceptor-Filled Channels," *Chem. Eur. J.*, vol. 26, no. 5, pp. 1003-1007, 2020.
- [5] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, "Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 1, pp. 395-465, 2014.
- [6] Z. Yuan, L. Zhang, S. Li, W. Zhang, M. Lu, Y. Pan, X. Xie, L. Huang, W. Huang, "Paving Metal-Organic Frameworks with Upconversion Nanoparticles via Self-Assembly," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140, no. 45, pp. 15507-15515, 2018.
- [7] A. Laurikėnas, F. Yalçın, R. Žilinskas, A. U. Morkan, A. Žilinskas, I. A. Morkan, A. Kareiva, „Solvothermally derived $\text{Me}_2(\text{H}_2\text{O})_4(5\text{SSA})_3 \cdot \text{DMF}$ and $\text{Me}_2(\text{H}_2\text{O})_4(4\text{NSA})_2 \cdot \text{DMF}$: Application as Biginelli reaction catalysts,“ *Chemija*, t. 30, nr. 2, pp. 89-97, 2019.
- [8] S. Qiu, M. Xue, G. Zhu, "Metal-organic framework membranes: from synthesis to separation application," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, pp. 6116-6140, 2014.
- [9] J. M. Rowe, "Design and Synthesis of Photoactive Metal-Organic Frameworks for Photon Upconversion," 2018. [Online]. Available: <https://vtechworks.lib.vt.edu/handle/10919/83875>. [Accessed 04 05 2020].
- [10] M. Li, S. Gul, D. Tian, E. Zhou, Y. Wang, Y. Han, L. Yin, L. Huang, "Erbium(III)-Based Metal-Organic Frameworks with Tunable," *Dalton Trans.*, vol. 47, pp. 12868-12872, 2018.
- [11] S. Fordham, X. Wang, M. Bosch, H. C. Zhou, "Lanthanide Metal-Organic Frameworks: Syntheses, Properties, and Potential Applications," in *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, vol. 163, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2014, pp. 1-27.
- [12] N. Stock, S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites," *Chem. Rev.*, vol. 112, no. 2, pp. 933-969, 2012.
- [13] Y. Li, J. Miao, X. Sun, J. Xiao, Y. Li, H. Wang, Q. Xia, Z. Li, "Mechanochemical synthesis of $\text{Cu-BTC}@\text{GO}$ with enhanced water stability and toluene adsorption capacity," vol. 298, pp. 191-197, 2016.

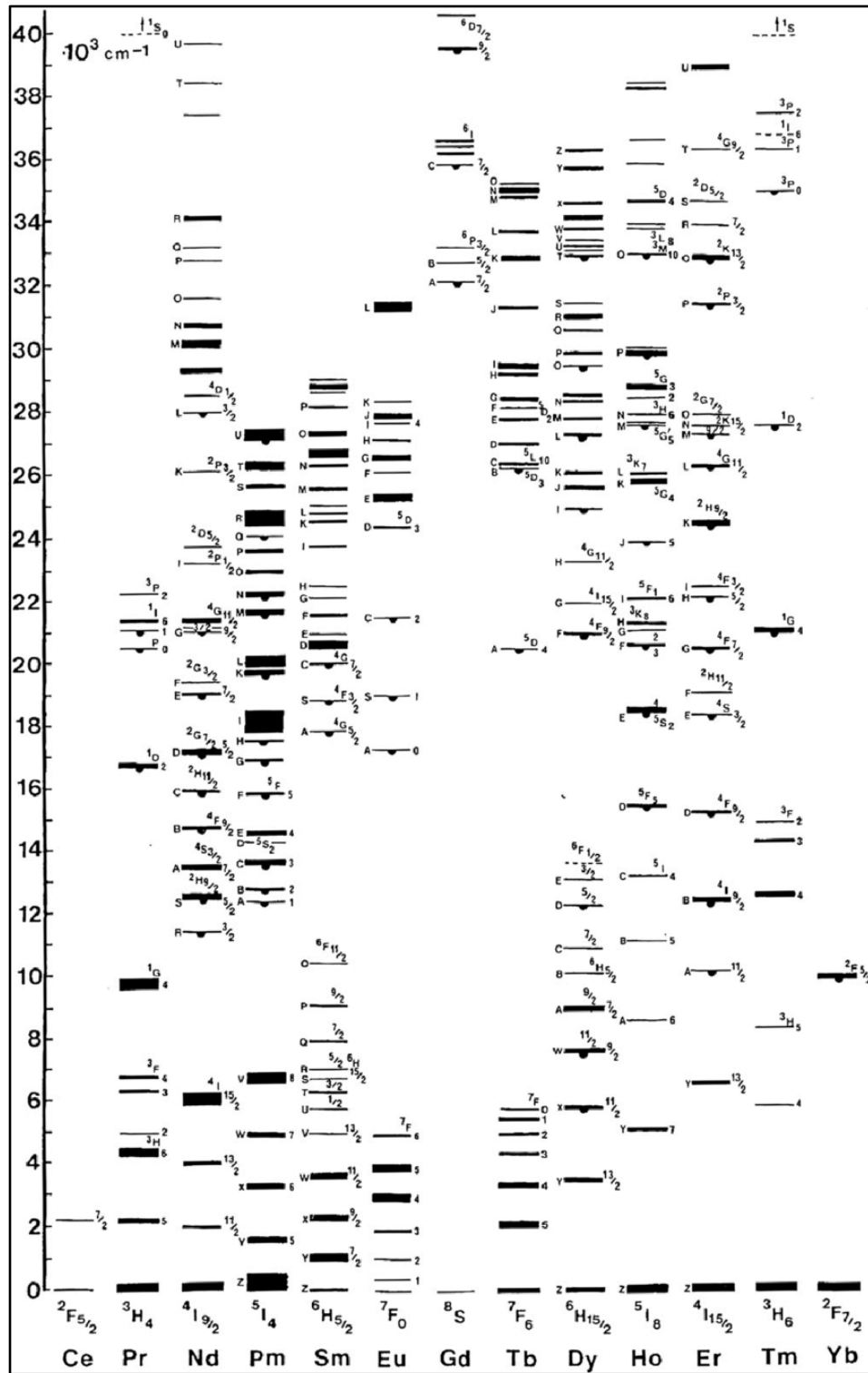
- [14] S. Jabarian, A. Ghaffarinejad, "Electrochemical Synthesis of NiBTC Metal Organic Framework Thin Layer on Nickel Foam: An Efficient Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction," *J INORG ORGANOMET P*, vol. 29, p. 1565–1574, 2019.
- [15] O. J. Netoa, A. C. Frós, B. S. Barros, A. F. Monteiro, J. Kulesza, "Rapid and efficient electrochemical synthesis of a zinc-based nano-MOF for," *New J. Chem*, vol. 43, pp. 5518-5524, 2019.
- [16] N. A. Khan, S. H. Jung, „Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction," *Coord. Chem. Rev.*, t. 285, pp. 11-23, 2014.
- [17] B. Hashemi, P. Zohrabi, N. Raza, K. H. Kim, „Metal-organic frameworks as advanced sorbents for the extraction," *Trends Anal. Chem.*, t. 97, pp. 65-82, 2017.
- [18] A. Laurikėnas, *Doctoral dissertation: Metal-organic frameworks (MOF): synthesis and characterisation*, Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2019.
- [19] N. Jiang, Z. Deng, S. Liu, C. Tang, G. Wang, "Synthesis of metal organic framework (MOF-5) with high selectivity for CO₂/N₂," *Korean. J. Chem. Eng.*, vol. 33, p. 2747–2755, 2016.
- [20] "Sigma Aldrich," Merck KGaA, [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/metal-organic-frameworks/mof-5.html#newMaterials>. [Accessed 21 03 2020].
- [21] "Sigma Aldrich," Merck KGaA, [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/403563?lang=en®ion=LT>. [Accessed 21 03 2020].
- [22] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, "Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage," *Science*, vol. 295, no. 5554, pp. 469-472, 2002.
- [23] G. Chen, J. Luo, M. Cai, L. Qin, Y. Wang, L. Gao, P. Huang, Y. Yu, Y. Ding, X. Dong, X. Yin, J. Ni, „Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier," *Molecules*, t. 24, nr. 18, p. 3369, 2019.
- [24] B. Yang, Y. Jiang, X. Qin, Z. Chen, F. Ren, "Loaded and in vitro drug release of anticancer drugs in porous," *Chem. J. Chin. Univ.*, vol. 33, pp. 26-31, 2012.
- [25] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature*, vol. 402, p. 276–279, 1999.
- [26] Tranchemontagne D, Hunt J, Yaghi O, "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74," *Tetrahedron*, vol. 64, no. 36, pp. 8553-8557, 2008.
- [27] Q. Li, T. Thonhauser, "A theoretical study of the," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 24, no. 42, pp. 1-8, 2012.
- [28] L. Hamon, E. Jolimaitre, G. D. Pirngruber, "CO₂ and CH₄ Separation by Adsorption Using Cu-BTC Metal-Organic," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 49, no. 16, pp. 7947-7503, 2010.

- [29] K. S. Lin, A. K. Adhikari, C. N. Ku, C. L. Chiang, H. Kuo, "Synthesis and characterization of porous HKUST-1 metal," *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, no. 18, pp. 13865-13871, 2012.
- [30] X. Zhang, B. Li, H. Ma, L. Zhang, H. Zhao, "Metal-Organic Frameworks Modulated by Doping Er for Up-conversion Luminescence," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 27, pp. 17389-17394, 2016.
- [31] S. Gulati, M. Sachdeva, K. K. Bhasin, "Capping agents in nanoparticle synthesis: Surfactant and solvent system," May 2018. [Online]. Available: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2018AIPC.1953c0214G/abstract>. [Accessed 20 05 2020].
- [32] M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, "Improving MOF stability: approaches and applications," *Chem. Sci.*, vol. 10, pp. 10209-10230, 2019.
- [33] A. Kirchon, G. S. Day, Y. Fang, S. Banerjee, O. K. Ozdemir, H.-C. Zhou, "Suspension Processing of Microporous Metal-Organic Frameworks: A Scalable Route to High-Quality Adsorbents," *iScience*, t. 5, pp. 30-37, 2018.
- [34] J. C. G. Bunzli, "Lanthanide Luminescence: From a Mystery to Rationalization, Understanding, and Applications," *Including Actinides*, pp. 141-176, 2016.
- [35] X. Z. Song, S. Y. Song, H. J. Zhang, "Luminescent Lanthanide Metal-Organic Frameworks," *Lanthanide Metal-Organic Frameworks*, pp. 109-144, 2014.
- [36] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, H. Crosswhite, *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*, New York: Interscience Publishers, 1968.
- [37] B. M. van der Ender, L. Aarts, A. Meijerink, "Lanthanide ions as spectral converters for solar cells," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 47, p. 11081, 2009.
- [38] M. Haase, H. Schäfer, "Upconverting Nanoparticles," *Angew. Chem.*, vol. 50, no. 26, p. 5808, 2011.
- [39] N. G. Connelly, T. Damhus, "NOMENCLATURE OF INORGANIC CHEMISTRY," [Tinkle]. Available: https://web.archive.org/web/20080527204340/http://www.iupac.org/publications/books/rbook/Red_Book_2005.pdf. [Kreiptasi 24 05 2020].
- [40] A. Nadort, J. Zhao, E. M. Goldys, "Lanthanide upconversion luminescence at a nanoscale," *Nanoscale*, t. 8, nr. 27, pp. 13099-13130, 2016.
- [41] X. Zhu, Q. Su, W. Feng, F. Li, "Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications," *Chem. Soc. Rev.*, t. 46, pp. 1025-1039, 2017.
- [42] F. Auzel, "Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 1, pp. 139-174, 2004.
- [43] F. E. Auzel, "Materials and devices using double-pumped-phosphors with energy transfer," *IEEE*, t. 61, nr. 6, pp. 758-786, 1973.
- [44] C. A. Parker, C. G. Hatchard, "Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene," *Proc. Chem. Soc.: London*, t. 269, nr. 1339, 1962.

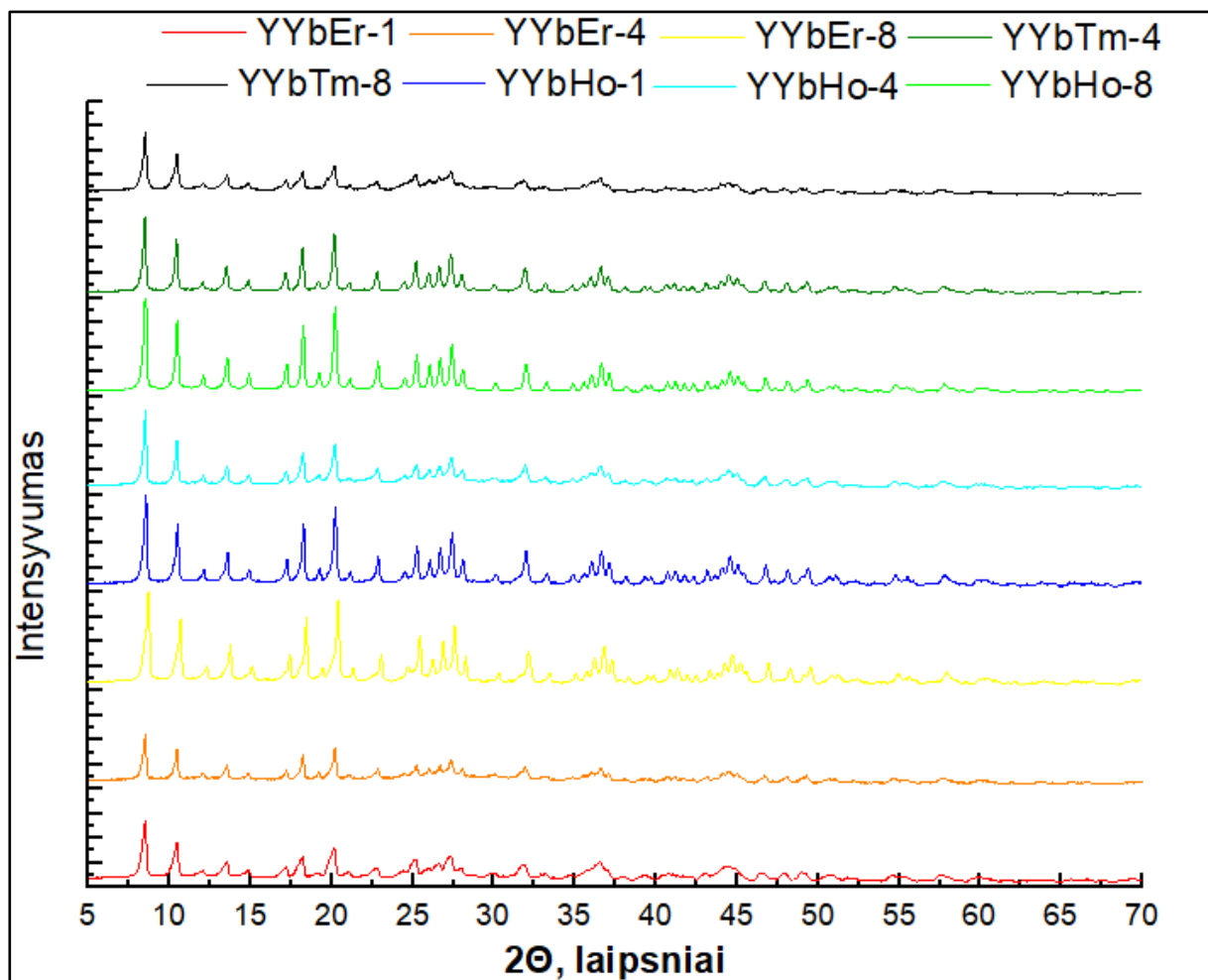
- [45] R. R. Islangulov, D. V. Kozlov, F. N. Castellano, „Low power upconversion using MLCT sensitizers,“ *Chem. Commun.*, t. 30, pp. 3776-3778, 2005.
- [46] L. Huang, E. Kakadiaris, T. Vaneckova, K. Huang, M. Vaculovicova, G. Han, “Designing next generation of photon upconversion: Recent advances in organic triplet-triplet annihilation upconversion nanoparticles,” *Biomaterials*, vol. 201, pp. 42-52, 2019.
- [47] R. D. Shannon, „Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides,“ *Acta Cryst.*, t. 32, nr. 5, pp. 751-767, 1976.
- [48] „PubChem,“ [Tinkle]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Methanol#section=Boiling-Point>. [Kreiptasi 05 05 2020].
- [49] „PubChem,“ [Tinkle]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/N_N-Dimethylformamide#section=Boiling-Point. [Kreiptasi 06 05 2020].
- [50] „ChemSpider,“ [Tinkle]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10665.html>. [Kreiptasi 06 05 2020].
- [51] S.-P. Chen, Y.-X. Ren, W.-T. Wang, S.-L. Gao, „Nanoporous lanthanide-carboxylate frameworks based on 5-nitroisophthalic acid,“ *Dalton Trans.*, t. 39, pp. 1552-1557, 2010.
- [52] X. Guo, G. Zhu, Z. Li, Y. Chen, X. Li, S. Qiu, “Rare Earth Coordination Polymers with Zeolite Topology Constructed from 4-Connected Building Units,” *Inorg. Chem.*, vol. 45, no. 10, pp. 4065-4070, 2006.
- [53] W. Ma, L. Su, X. Xu, J. Wang, D. Jiang, L. Zheng, X. Fan, C. Li, J. Liu, J. Xu, “2016. Effect of erbium concentration on spectroscopic properties and 279 μm laser performance of Er:CaF₂ crystals. Optical Materials Express, 6(2), p.409.” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 6, no. 2, p. 409, 2016.

PRIEDAI

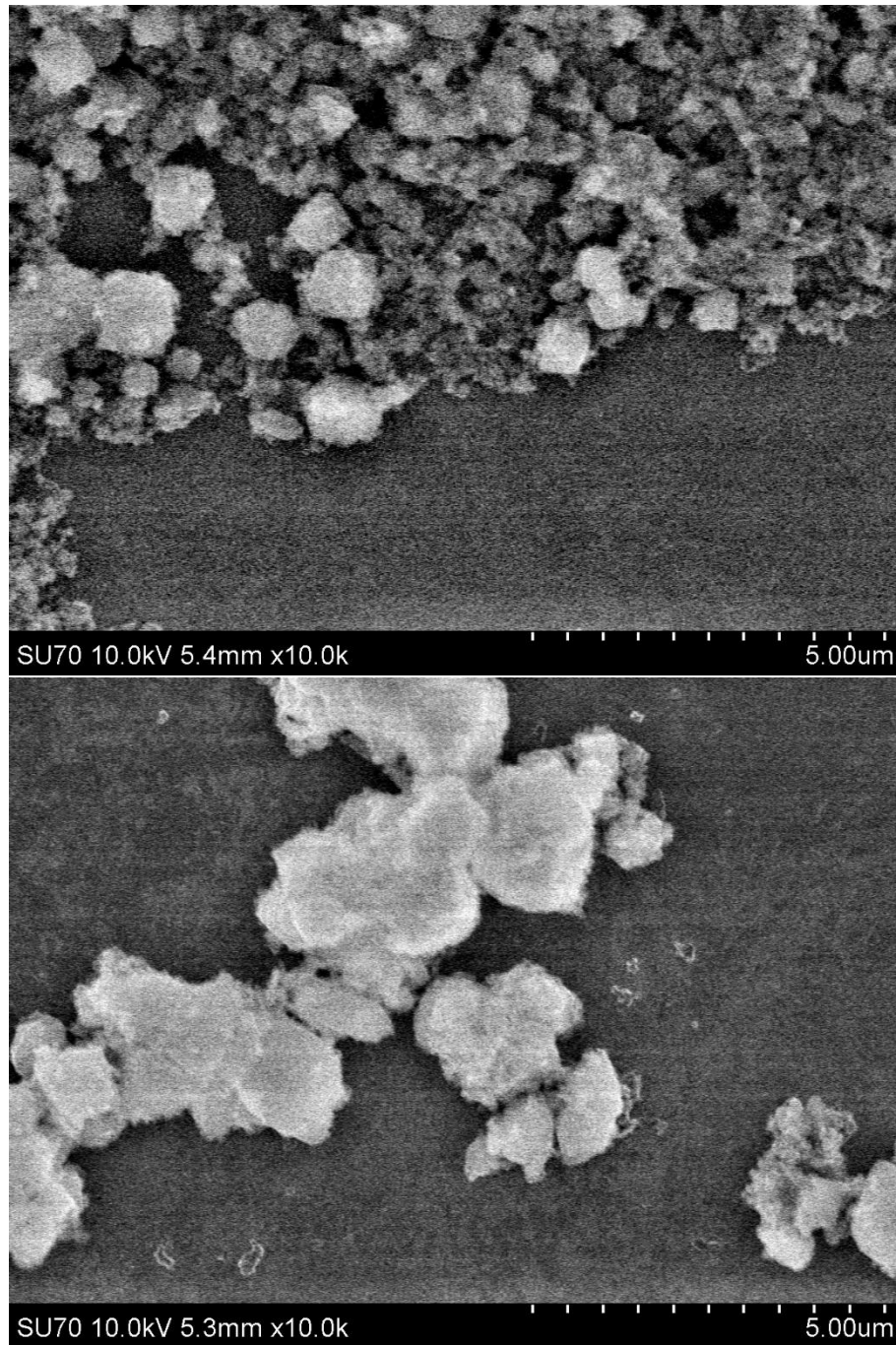
1. 1 Priedas. Dieke diagrama
2. 2 Priedas. YYbLnMOF XRD duomenys
3. 3 Priedas. Vieno aktyvaus liuminescencinio centro Yb³⁺ ir Nd³⁺ MOF SEM duomenys
4. 4 Priedas. YYbTmMOF ir YYbHoMOF nuotraukos po apkonversijos matavimų



1 priedo pav. Ln^{3+} (nuo Ce^{3+} iki Yb^{3+}) energetiniai lygmenys. Lygiai sužymėti arba termų simboliais, arba aukštesnieji didžiosiomis raidėmis.

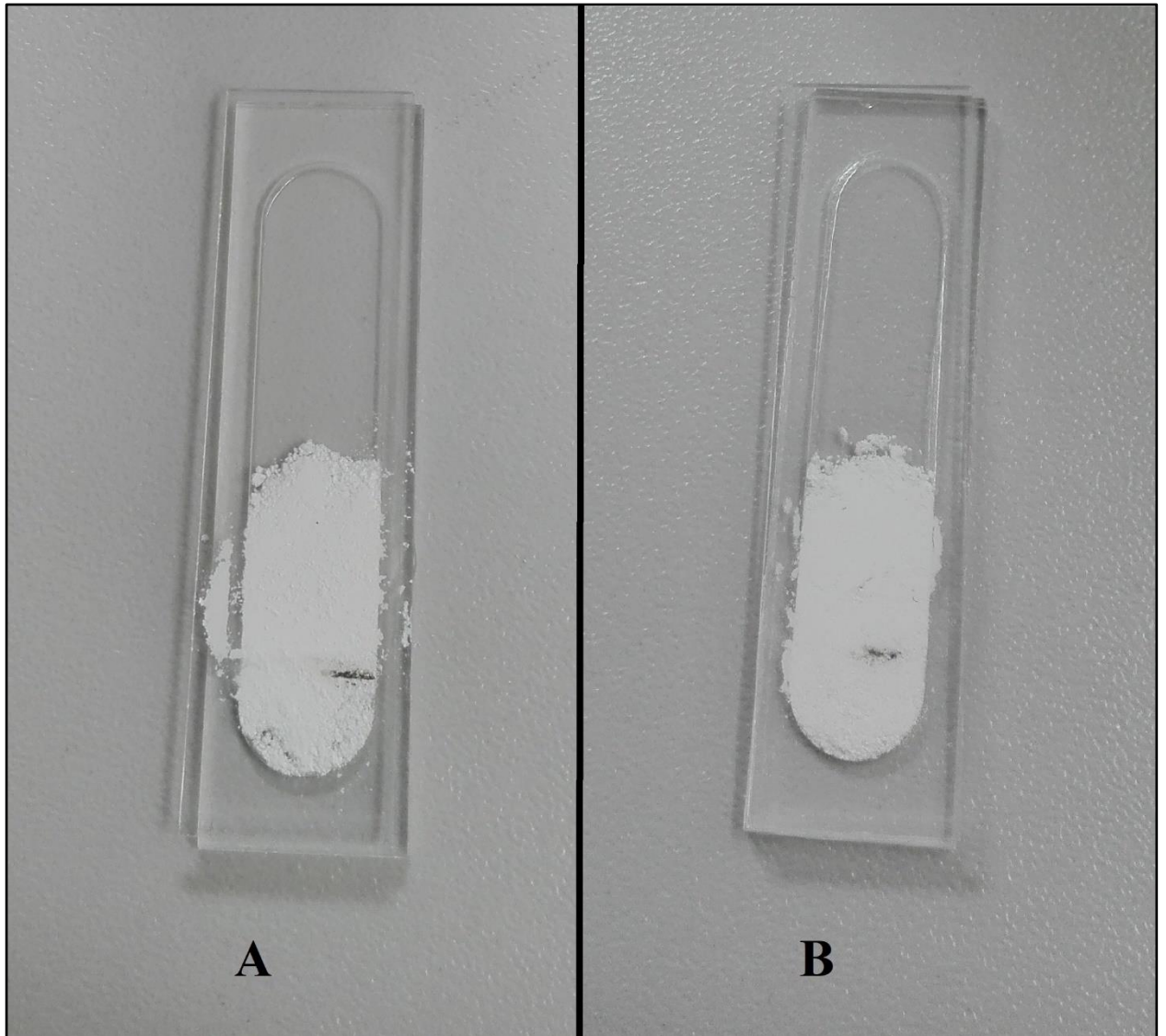


2 priedo pav. Naujai susintetintų MOF XRD difraktogramos.

Vieno aktyvaus liuminescencinio centro Yb^{3+} ir Nd^{3+} MOF SEM duomenys

3 priedo pav. Vieno aktyvaus liuminescencinio centro MOF junginiai SEM nuotraukos: Yb^{3+} viršuje ir Nd^{3+} apačioje. Didinimas 10 000 kartų.

YYbTmMOF ir YYbHoMOF nuotraukos po apkonversijos matavimų



4 priedo pav. YYbTmMOF (A) ir YYbHoMOF (B) nuotraukos kiuvetėse po apkonversinių savybių matavimo Edinburgh instruments FLS 980 spektrometru.