

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Puslaidininkų fizikos katedra

Deividas Rimkus

TRIPLETŲ ANIHILIACIJOS PAREMTA ŠVIESOS KONVERSIJA
ANTRACENO DARINIUOSE

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas

Fizikos studijų programa

Studentas

Deividas Rimkus

Konsultantas

Steponas Raišys

Darbo vadovas

dr. Karolis Kazlauskas

Recenzentas

dr. Tadas Malinauskas

Katedros vedėjas

prof. habil. dr. Gintautas Tamulaitis

Vilnius 2016

Turinys

1. ĮVADAS.....	3
2. LITERATŪROS APŽVALGA.....	5
2.1 Liuminescencijos gesinimas deguonimi	5
2.2 TTA-UC konversija	6
2.3 TTA-UC našumas	7
2.4 Deguonies įtakos TTA-UC našumui eliminavimo būdai.....	8
2.5 TTA-UC našumo padidėjimas dėl hetero-TTA multi-akseptorinėse sistemose.....	9
3. TYRIMO OBJEKTAI.....	10
4. EKSPERIMENTO METODIKOS	12
4.1 Spektrų matavimai	12
4.2 Fosforescencijos kinetikų matavimo metodas	12
4 Liuminescencijos kvantinio našumo nustatymas	15
4.1 Kvantinio našumo nustatymas naudojant integruojančią sferą	15
4.2 Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas palyginamuoju metodu.....	17
5. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	18
6. IŠVADOS	25
7. LITERATŪRA	26

1. ĮVADAS

Daugumos liuminescencinių medžiagų tokių kaip piridino, chinino ar fluoresceino spinduliuotė pasižymi Stokso poslinkiu. Tai reiškia, jog jos skleidžia žemesnio dažnio elektromagnetinę spinduliuotę, lyginant su žadinimo spinduliuote. Tačiau yra aptikta atvejų, kai tam tikros medžiagos liuminescuoja, taip vadinamoje, anti-Stokso srityje. Šiuo atveju skleidžiama spinduliuotė yra didesnės energijos ir dažnio nei žadinančioji. Reiškinius, kurių metu skleidžiamos spinduliuotės dažnis padidėja arba sumažėja palyginus su žadinančiąja spinduliuote, priimta vadinti šviesos konversija. Šiame darbe bus kalbama apie TTA-UC (*angl. k. upconversion by triplet - triplet annihilation*), tai šviesos konversijos reiškinys, kuris vyksta dėl dviejų eksitonų, esančių sužadintoje tripletinėje būsenoje, anihilacijos. Vienas iš eksitonų grįžta į nesužadintą pagrindinį lygmenį, o antrasis peršoka į energetiškai aukštesnę, sužadintą būseną. Vykstant spinduliniui šuoliui iš šios sužadintos būsenos į pagrindinę, gaunama uždelstoji fluorescencija. TTA-UC procesas pasireiškia organiniuose tirpaluose, polimerų matricose bei hidrofiliškose nanodalelėse, ir jo metu spinduliavimas vyksta anti-Stokso srityje. Kitas panašus reiškinys, sukeliantis spinduliuotės dažnio padidėjimą - antrosios harmonikos generacija, tačiau tai netiesinis reiškinys, kuriam reikalingas koherentinis bei aukšto intensyvumo žadinimo šaltinis, pavyzdžiui lazeris. Tuo tarpu TTA-UC tereikia intensyvumų siekiančių 10 mW cm^{-2} , tam pakanka ksenono lempos ar netgi saulės spinduliuotės. Mažo intensyvumo poreikis sukuria plačias šviesos konversijos pritaikymo galimybes [1].

TTA-UC pasižyminčios medžiagos turi didelį potencialą būti pritaikytos saulės celių našumo padidinimui. Saulės celės gaminamos iš medžiagų, kaip pavyzdžiui hidrinto amorfinio silicio, kurios nevienodai efektyviai sugeria skirtingo dažnio spinduliuotes, todėl panaudoja tik mažą dalį saulės spinduliuotės energijos. Ypatingai prastai yra sugeriami mažesnę energiją turintys artimosios infraraudonosios spinduliuotės fotonai. Naudojant šviesos konversiją, galima žemesnės energijos fotonus konvertuoti į aukštesnės energijos, o šie jau bus efektyviau sugeriami saulės celės. Tačiau šviesos konversijos našumas ypatingai kietajame kūne yra ganėtinai mažas ir siekia vos keletą procentų. Vienas iš svarbių veiksnių, kuris smarkiai sumažina konversijos našumą, tai ištirpusio deguonies priemaišos medžiagoje [2].

Išvengti deguonies įtakos šviesos konversijos procesui yra keletas būdų. Vienas iš jų liuminescencinę medžiaga paruošti aplinkoje kur nėra deguonies, pavyzdžiui, inertinių dujų atmosferoje. Kitas būdas - bandinį ruošti pasinaudojant polimetilmetakrilato (PMMA) matrica. PMMA, tai termoplastinė polimerinė medžiaga, kurios skaidrumas artimas stiklui. Junginys taip pat pasižymi nedideliu deguonies tirpumu, todėl manoma, jog jis turėtų apsaugoti nuo deguonies įtakos šviesos konversijos našumui [3].

Norint gauti TTA-UC organinėse medžiagose, reikalingos sistemos sudarytos iš sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus. Sensibilizatorius sugeria žadinančią spinduliuotę ir perduoda jos energiją anihiliatoriui, kur vyksta sužadintų eksitonų esančių tripletinėje būsenoje anihiliacija. TTA-UC sistemoms naudojami įvairūs junginiai. Ypatingai didelis dėmesys skiriamas antraceno dariniams, kurie pasižymi stabilumu ir aukšto našumo, mėlynos spalvos fluorescencija. Vienas iš tokių darinių 9,10-difenilantracenas (DPA). Tai bespalvė medžiaga, kurios fluorescencijos kvantinis našumas gali siekti net 95%. Dar vienas antraceno darinys - 2-pentil-9,10-bis(4-heksilfenil)antracenas (PHA) galėtų būti tinkamas TTA-UC sistemoms dėl panašios molekulinės struktūros į DPA ir palyginus mažo koncentracinio gesinimo, kai esant didesnei medžiagos koncentracijai, molekulės agreguojasi [1, 8].

Vienas iš būdų padedančių išgauti aukštesnį TTA-UC našumą, tai dviejų ar daugiau anihiliatorių panaudojimas TTA-UC sistemoms formuoti. Pastebėta, kad jeigu dviejų skirtingų anihiliatorių tripletinių lygmenų energijos yra artimos ir jų koncentracijos mišinyje - panašios, tuomet tokia TTA-UC sistema pasižymės didesniu kvantiniu našumu, nei dviejų TTA-UC sistemų su vienu anihiliatoriumi našumų suma, šis reiškinys vadinamas sinergetiniu efektu [10].

Pagrindiniai šio darbo tikslai – 1) Įvertinti ar apsauginės (nuo deguonies) polimero PMMA funkcijos tinkamos sudarant TTA-UC pasižyminčius sluoksnius, tiriant deguoniui jautrią platinos oktaetilporfirino (PtOEP) fosforescenciją. 2) Įvertinti ar dviejų anihiliatorių TTA-UC sistema iš DPA ir PHA pasižymi kvantinio našumo padidėjimu lyginant su vieno anihiliatoriaus TTA-UC sistemos kvantiniu našumu (sinergetinis efektas).

Šiems tikslams pasiekti buvo atliktos šios užduotys:

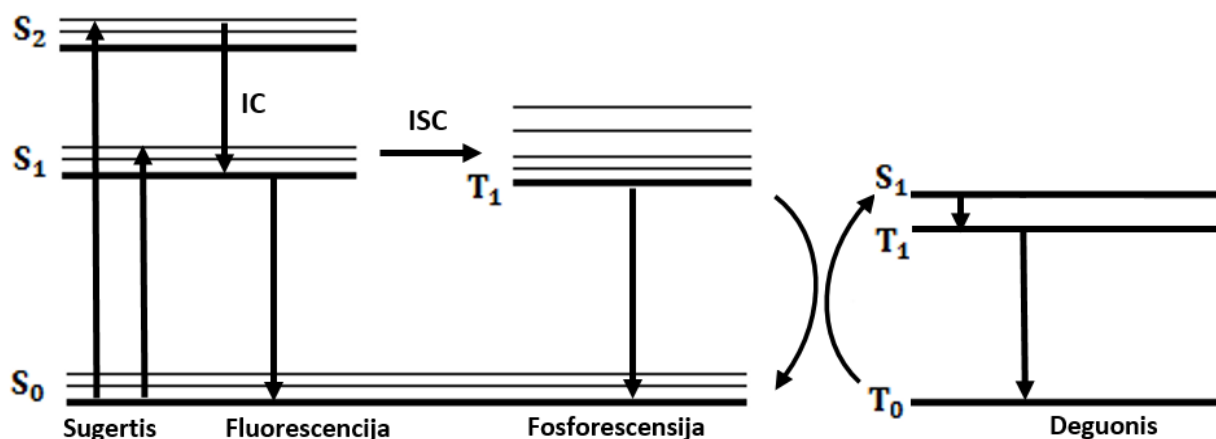
- 1) Paruošti bandiniai naudojant PtOEP ir PMMA mišinį. Vieni iš jų ruošti azoto dujose, kiti - ore. Išmatuoti bandinių fosforescencijos kvantiniai našumai ir nustatytos gyvavimo trukmės.
- 2) Paruošti TTA-UC sluoksniai naudojant skirtingus antraceno darinius, kaip anihiliatorius.
- 3) Paruošti tirpalai maišant skirtingus antraceno darinius įvairiomis koncentracijomis ir išmatuoti tirpalų TTA-UC spektrai, kvantiniai našumai, bei intensyvumų priklausomybės nuo žadinančios spinduliuotės galios tankio.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

2.1 Liuminescencijos gesinimas deguonimi.

Fosforescencijos deguonies gesinimo principinė schema pavaizduota 1 pav. Liuminescenciniai medžiagai sugėrus spinduliuotę, fluoroforai yra sužadunami ir pereina į būsenų S_1 arba S_2 aukštesnius vibracinius lygmenis. Dauguma atvejų sužadintos molekulės nespinduliniu būdu relaksuoja į būsenos S_1 žemiausią virpesinį lygmenį. Šis procesas vadinamas vidine konversija. (*angl. k. IC- internal conversion*). Vykstant šuoliams iš singuletinės būsenos S_1 į pagrindinę būseną gaunama antrinė spinduliuotė vadinama fluorescencija. Be šių šuolių taip pat yra tikimybė, kad pasireikš interkombinacinė konversija (*angl. k. ISC-intersystem crossing*). Interkombinacinės konversijos metu vyksta nespindulinis šuolis tarp skirtingo multipletiškumo energetinių lygmenų, iš singuletinio S_1 į tripletinį T_1 . Toliau vykstant šuoliams iš T_1 lygmens į pagrindinį lygmenį gaunama spinduliuotė vadinama fosforescencija [4].

Ištirpusio deguonies buvimas didelės įtakos fluorescencijai neturi, nes molekulių spindulinių šuolių gyvavimo trukmė būsenoje S_1 yra labai nedidelė, paprastai apie 10 ns. Tuo tarpu fosforescencija, dėka deguonies, yra beveik visiškai užgesinama. Tai galima paaiškinti remiantis tuo, jog gyvavimo trukmė tripletinėje būsenoje T_1 yra palyginus ilga, siekianti nuo milisekundžių iki sekundžių. Tai reiškia, jog šuolis į pagrindinę būseną S_0 yra draustinis. Taigi molekulėms esančioms sužadintoje tripletinėje T_1 būsenoje lengviau perduoti energiją deguonies molekulėms pagrindinėje tripletinėje būsenoje T_0 , negu relaksuoti į skirtingo multipletiškumo, singuletinę būseną S_0 . Energija perduodama molekulių susidūrimų metu. Dėl to deguonis bus sužadintas, o fosforescencija beveik nevyks. Šio proceso metu susidarys trumpai gyvuojantis singuletinis deguonis, kuris labai aktyviai reaguoja su aplinkinėmis molekulėmis. Ši agresyvi deguonies atmaina greitai relaksuos į pagrindinę būseną [4][5].



1pav. Fosforescencijos deguonies gesinimo principinė schema. [5]

Deguonies įtaka fosforescencijos našumo ir gyvavimo trukmės sumažėjimui gali būti nusakyta Stern-Volmer lygtimi:

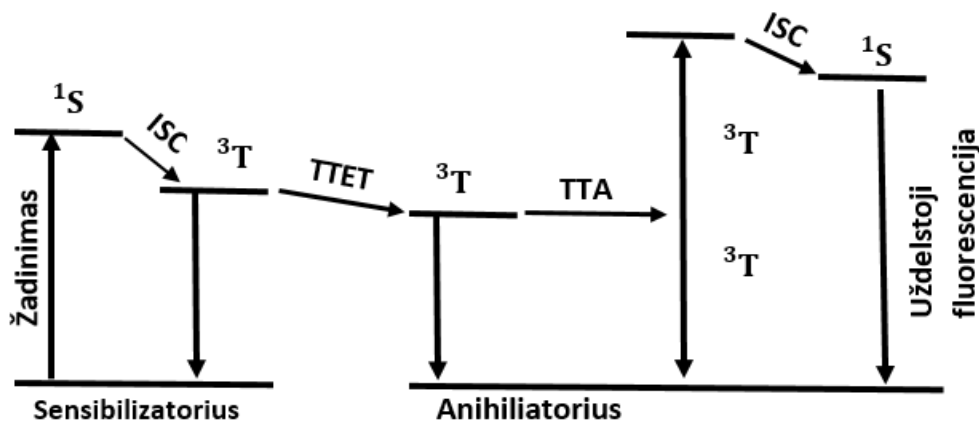
$$\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 |Q| = 1 + K|Q|$$

Lygtyje τ - tai fosforescencijos gyvavimo trukmė, kai yra ištirpusio deguonies, o τ_0 – gyvavimo trukmė, kai deguonies nėra. K - Stern-Volmer konstanta, k_q - bimolekulinė gesinimo konstanta, o Q - deguonies koncentracija. Iš formulės matyti, jog $\frac{F_0}{F} = \frac{\tau_0}{\tau}$, tai nusako svarbią gesimo charakteristiką: sumažėjus fosforescencijos intensyvumui, proporcingai sutrumpės ir gyvavimo trukmė. Gyvavimo trukmės sutrumpėjimą sąlygoja, tai jog deguonis pagreitina molekulių, esančių sužadintoje tripletinėje būsenoje, nespindulinių šuolių spartą. [4]

Praktikoje deguonies įtaka fosforescencijai naudojama deguonies aptikimui. Norint užregistruoti labai mažus deguonies kiekius reikalingi fluoroforai, kurių liuminescencijos gyvavimo trukmė τ yra pakankamai ilga, bent apie 5 μ s. [5]

2.2 TTA-UC konversija.

TTA-UC konversijos procesui relizuoti organinėse medžiagose reikalinga sistema sudaryta iš sensibilizatoriaus, dažniausiai turinčio savyje sunkių metalo atomų, ir poliaromatinio anihiliatoriaus. TTA-UC proceso principinė schema pavaizduota 2 paveikslėlyje. Pradžioje, sunkųjį atomą turintis sensibilizatorius sugeria spinduliuojamas elektromagnetines bangas, taip sensibilizatoriaus sužadinamas į singuletinę būseną 1S . Dalis sužadintų molekulių interkombinacinės konversijos būdu pereina į tripletinę būseną 3T . Tuomet sensibilizatorius perduoda eksitonų esančių tripletinėje būsenoje energiją anihiliatoriui (*angl. k. Triplet-triplet energy transfer, TTET*). Kai anihiliatoriaus tripletinėje būsenoje susidaro pakankamai daug ilgai gyvuojančių sužadintų eksitonų, atsiranda tinkamos sąlygos TTA procesui. Du eksitonai esantys tripletinėje būsenoje anihiliuoja, dėl to vienas yra gražinamas į pagrindinį lygmenį, o kitas persoka į energetiškai aukštesnį lygmenį, iš kurio spindulinio šuolio dėka gaunama trumpesnio bangos ilgio spinduliuotė nei naudota žadinimui. [1][4]



2 pav. TTA-UC principinė schema [4].

2.3 TTA-UC našumas.

Našumas yra vienas iš svarbiausių parametų apibūdinančių šviesos konversiją. Šviesos konversijos našumui nusakyti dažniausiai yra naudojami du pagrindiniai terminai. Vienas iš jų – kvantinė išeiga, tai visų sugertų ir išspinduliuotų fotonų santykis. Kadangi TTA-UC metu vienam išspinduliuotam fotonui reikia dviejų sugertų fotonų, kvantinė išeiga niekada neviršys 50 %. Dar vienas terminas leidžiantis įvertinti TTA-UC efektyvumą – tai šviesos konversijos kvantinis našumas, kuris nusako kokia dalis visų sugertų fotonų dalyvaus šviesos konversijos procese, todėl didžiausia teorinė kvantinio našumo vertė yra 100 %.

TTA-UC šviesos konversijos našumas priklauso nuo daugelio parametų: nuo sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus savybių, nuo temperatūros, žadinančiosios spinduliuotės intensyvumo ir nuo deguonies ar kitų luminescenciją gesinančių medžiagų buvimo.

Efektyviai TTA sistemai sudaryti, sensibilizatorius turi atitikti tam tikrus reikalavimus: I) sensibilizatorius turi efektyviai sugerti žadinančią spinduliuotę, II) jame interkombinacinė konversija privalo būti pakankamai efektyvi, kad susidarytų didelis skaičius sužadintų molekulių tripletinėje būsenoje III) sensibilizatoriaus tripletinio lygmens energija turi būti didesnė nei anihiliatoriaus, kad būtų galima energijos pernaša anihiliatoriui IV) fosforescencijos gesimo greitis privalo būti nedidelis, kad energijos pernaša į anihiliatorių būtų efektyvi.

Vienas efektyviausių naudojamų sensibilizatorių yra platinos porfirinas (*oktaetilporfirinas*). PtOEP turi aukštą fosforescencijos kvantinį našumą, taip pat molekulės centre esantis sunkiojo metalo Pt^{2+} jonas padidina interkombinacinės konversijos efektyvumą.

Pagrindiniai reikalavimai tinkamam anihiliatoriaus parinkimui: I) anihiliatorius turėtų nesugerti žadinančiosios spinduliuotės, II) jis privalo turėti aukštą fluorescencijos kvantinį našumą, III) kad anihiliatoriuje TTA procesas vyktų efektyviai, jis privalo turėti tinkamą tripletinę būseną,

kuri būtų šiek tiek žemesnė nei sensibilizatoriaus, tačiau aukštesnė nei pusė jo sužadintos singuletinės būsenos energijos, IV) tripletinės būsenos gyvavimo trukmė turi būti pakankamai ilga, kad būtų užtikrinta sužadintų eksitonų anihiliacijos tikimybė.

Populiariausi anihiliatoriai naudojami TTA šviesos konversijai - policikliniai aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip antracenas, tetracenas, pirenas, fluorenas ir jų dariniai. Plačiausiai naudojamas antraceno darinys - difenilantracenas (DPA). Junginys yra bespalvis ir puikiai tirpsta organiniuose tirpaluose, dėl savo virpesinių lygmenų struktūros, DPA turi stiprią sugertį ties 396, 374, 356, ir 340 nm bangos ilgiais. DPA šviesos konversijos kvantinis našumas labai aukštas, nepoliniuose tirpaluose gali siekti net 95% . [1]

2.4 Deguonies įtakos TTA-UC našumui eliminavimo būdai.

Kadangi TTA procesui kaip ir fosforescencijai yra svarbus didelis molekulių skaičius esantis tripletinėje būsenoje, šviesos konversijos našumas dėka deguonies ženkliai sumažėja. Tai sukelia nemažai keblumų praktiniam panaudojimui, nes ne visuomet galima užtikrinti bedeguonės sąlygas. Pavyzdžiui naudojant šviesos konversiją mikroskopinių biologinių darinių nuotraukoms daryti (*angl. k. bioimaging*), deguonies buvimas neišvengiamas. Tai verčia ieškoti būdų kaip apsisaugoti nuo deguonies įtakos [1][5].

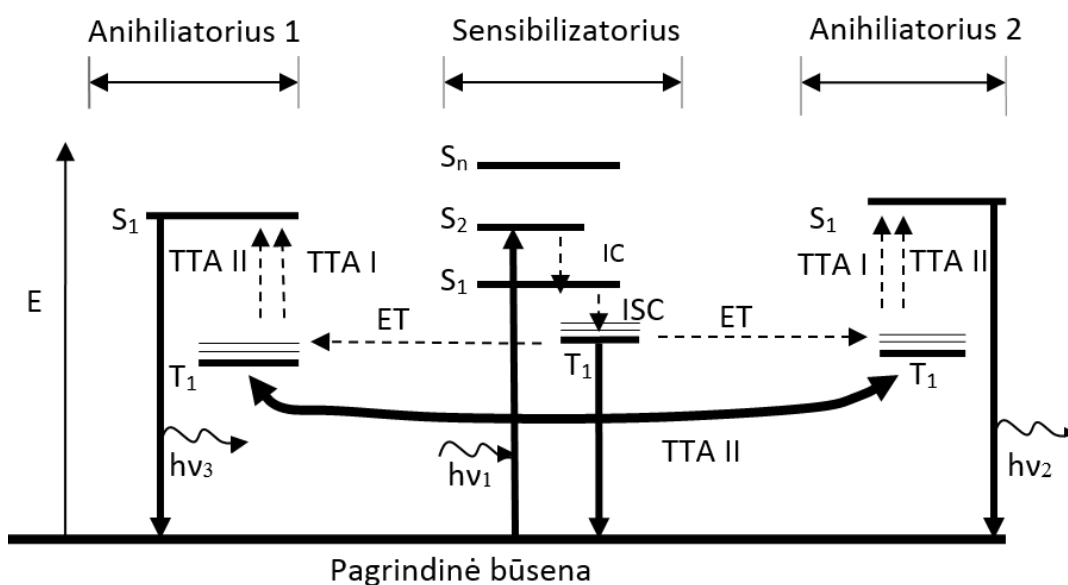
Viena iš strategijų, kuri padeda sumažinti deguonies sukiamą konversijos našumo sumažėjimą, tai tam tikrų reduktorių, tokių kaip linolo rūgštis ar askorбилpalmitato panaudojimas. Remiantis Jing Zhou ir jo kolegų atliktų eksperimentų duomenimis, sistema PtTPBP&BDP sojų aliejuje, deguonies aplinkoje pademonstravo intensyvią geltonos spalvos konversiją, kurios našumas siekė 5%. Tuo tarpu toluenas (*metilbenzenas*) tokiomis pačiomis sąlygomis pasižymėjo labai silpna 0,1% našumo konversija. Tolimesni tyrinėjimai parodė, jog būtent linolo rūgštis esanti sojų aliejuje sugėrė ištirpusį deguonį [1.]

Kitas efektyvus būdas, minimas A. Monguzzi ir jo kolegų straipsnyje, kuriame jie tyrinėjo PtEOP&DPA sistemą. Mokslininkų grupė į PtEOP/DPA tirpalą nemažiau nei vieną valandą leido Helio dujas. Tokiu būdu didelė dalis ištirpusio deguonies buvo pašalinta iš bandinio ir ženkliai sustiprintas PtEOP junginio fosforescencijos našumas. [6].

Soo Hyon Lee ir kt. straipsnyje apie šviesos konversiją naudojant polimerinius junginius, buvo tiriama DPA, PdOEP ir PMMA mišinio liuminescencija. Eksperimentu metu buvo stebimas TTA-UC procesas, bei PdOEP sukelta fosforescencija. Manoma, jog būtent PMMA matrica apsaugo nuo deguonies įtakos liuminescencijos našumui. Tai galėtų nulemti labai nedidelis deguonies tirpumas PMMA matricoje [3].

2.5 TTA-UC našumo padidėjimas dėl hetero-TTA multi-akseptorinėse sistemose.

Kaip jau buvo minėta, norint realizuoti TTA-UC organiniuose junginiuose reikalingos sistemos sudarytos iš anihiliatoriaus (akceptorius) ir sensibilizatoriaus. Aukšto našumo TTA-UC procesui svarbu, jog anihiliatoriuje vyktų efektyvi tripletų anihiliacija. Tačiau esti du skirtingi TTA tipai. Kai du to paties junginio eksitonai, esantys tripletiniame lygmenyje, anihiliuoja, gauname taip vadinamą homogeninę tripletų anihiliaciją (homo-TTA). Taip pat gali anihiliuoti ir skirtingų junginių sužadinti eksitonai, toks reiškinys vadinamas heterogenine anihiliacija (hetero-TTA). Sistemose su vienu anihiliatoriumi ir vienu sensibilizatoriumi hetero-TTA beveik nepastebimas. Pagrindinės to priežastys didelis koncentracijos skirtumas tarp sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus bei energijos tarpas tarp sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus tripletinių lygmenų. Tačiau hetero-TTA reiškinys gali tapti svarus, jei sistemoje naudojami du skirtingi anihiliatoriai turintys panašios energijos tripletinius lygmenis [9]. Hetero-TTA ir homo-TTA procesai sistemoje su dviem anihiliatoriais pavaizduoti 3 pav.

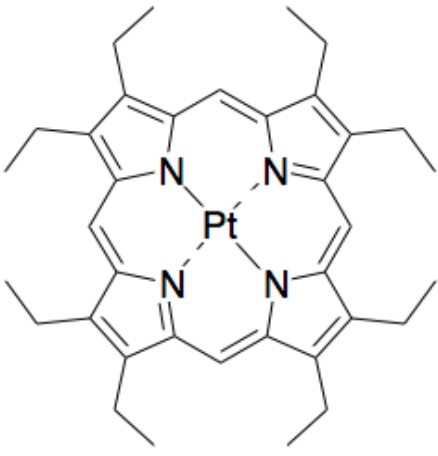
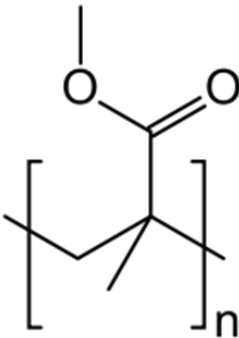
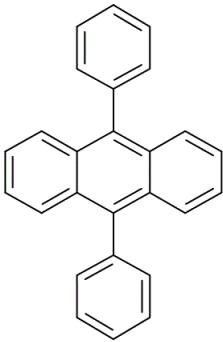
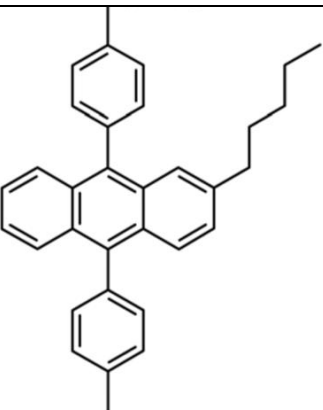


3 pav. Hetero-TTA ir homo-TTA sistemoje su dviem skirtingais anihiliatoriais principinė schema [10].

Iliustracijoje „ $h\nu_1$ “ žymi žadinančią spinduliuotę, „ $h\nu_2$ “ ir „ $h\nu_3$ “ uždelstą fluorescenciją. Homo-TTA pažymėta „TTA I“, Hetero-TTA pažymėta „TTA II“, punktyrinės rodyklės vaizduoja nespindulinius procesus. Pastebėta, jog TTA-UC sistemose su dviem anihiliatoriais, kurių koncentracijos panašios ir kurių tripletinių lygmenų energijos artimos, vyksta didelis TTA-UC našumo padidėjimas. Reiškiny vadinamas sinergetiniu efektu, nes sistemos su dviem anihiliatoriais TTA-UC kvantinis našumas yra didesnis nei dviejų viengubų sistemų su tais pačiais anihiliatoriais kvantinių našumų suma. Manoma, jog šį TTA-UC proceso našumo padidėjimą lemia hetero-TTA suintensyvėjimas [10].

3. TYRIMO OBJEKTAI

Tyrimams buvo naudojamas platinos oktaetilporfirinas (PtOEP) polimetilmetakrilatas (PMMA) ir antraceno dariniai 9,10-difenilantracenas ir 2-pentil-9,10-bis(4-heksilfenil)antracenas. Junginių struktūrinės formulės pavaizduotos 4-7 paveikslėliuose. Medžiagos įsigytos iš Sigma-Aldrich.

	
4 pav. Platinos porfirino (PtOEP) struktūrinė formulė.	5 pav. Polimetilmetakrilato (PMMA) struktūrinė formulė.
	
6 pav. 9,10-Difenilantraceno (DPA) struktūrinė formulė	7 pav. 2-Pentil-9,10-bis(4-heksilfenil)antracenas (PHA) struktūrinė formulė.

Norint įvertinti ar PMMA yra derama apsauga nuo deguonies įtakos TTA-UC kavitiniui našumui, buvo paruošti bandiniai su maža PtOEP koncentracija 0,05%, disperguota PMMA matricoje. Iš viso paruošti 4 bandiniai du iš jų ore, kiti – azoto dujų aplinkoje, pasinaudojant inertinių dujų spinta.

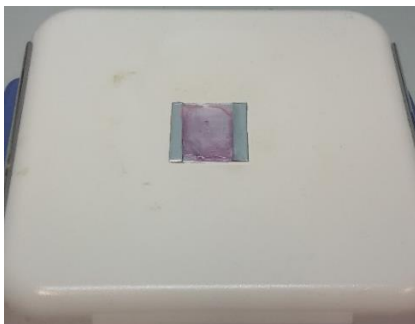
Pradžioje PMMA ir PtOEP buvo atskirai supilti į chlorbenzeną ir silpnai šildomi 60 °C temperatūroje, kol galutinai ištirpo. Vėliau tirpalai buvo sumaišyti taip, jog PtOEP masės dalis PMMA matricoje, išgaravus chlorobenzenui, būtų lygi 0,05%. Toliau tirpalas su pipete buvo išlietas ant stiklinių padėklų. Stikliniai padėklai su ant viršaus išlietu PMMA ir PtOEP tirpalu buvo palikti tol

kol išgaravo visas juose buvęs chlorbenzenas. Vėliau bandiniai buvo uždenkti su dar vienu stikliniu padėklu ir po 4 min. kaitinimo 240°C temperatūroje, buvo palikti atvėsti vonelėje su vandeniu.

Toliau buvo paruošta serija sluoksnių įmaišant skirtingus antraceno darinius kaip anihiliatorius 9,10-difenilantraceną ir 2-pentil-9,10-bis(4-n-heksilfenil)antraceną. Bandinių paruošimas iš esmės labai panašus. Pradžioje junginiai atskirai ištirpinami chlorbenzene, tuomet proporcingai sumaišomi taip, jog galutiniame mišinyje vienas iš antraceno darinių pagal masę sudarytų 25%, PtOEP 0,05 %, o likusi dalis PMMA. Tuomet tirpalas įdedamas į ultragarso vonelę, kur 15 min. laikomas 60°C temperatūroje. Medžiagoms gerai išsimačius, tirpalas paliejamas ant stiklinio padėklo apvilkto plona aliuminio folija ir kaitinamas apie 20-25 min. 90°C temperatūroje kol išgaruoja tirpiklis. Tuomet ant bandinio viršaus uždedamas dar vienas stiklinis padėklas. Aliuminio folija užtikrina, kad tarp stikliukų liktu pakankamas tarpas medžiagai ir ši aukštoje temperatūroje neištekėtų per kraštus. Toliau bandinys yra prispaudžiamas antra kaitlente ir kaitinamas 5 min iš abiejų pusių 240°C temperatūroje, taip užtikrinant tolygų šilumos pasiskirstymą. Po kaitinimo bandinys yra greitai atšaldomas šaltame vandenyje.



8 pav. Stiklinis padėklas apvilkta aliuminio folija.



9 pav. Stiklinis padėklas su palietu tirpalu.



10 pav. Bandinys kaitinamas 240°C temp.

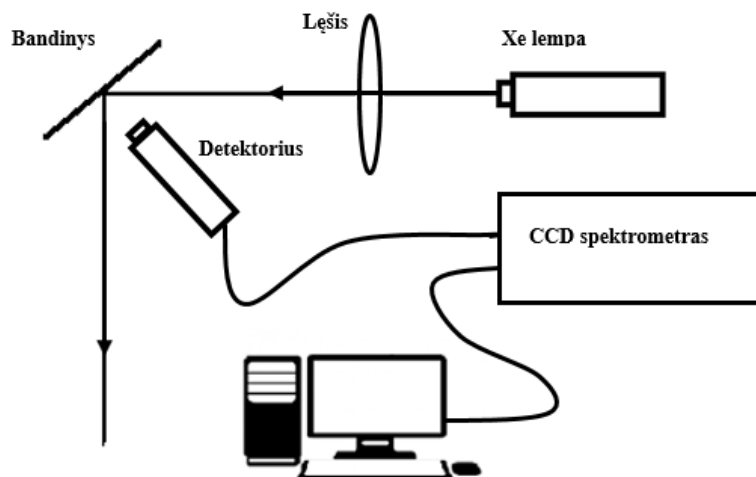
Taip pat buvo paruošti tirpalai maišant skirtingus antraceno darinius. DPA, PHA ir PtOEP buvo ištirpinti chlorbenzene ir sumaišyti taip, jog DPA ir PHA molekulinės koncentracijos kiekviename bandinyje palaipsniui keistusi. PtOEP koncentracija visuose tirpaluose buvo pastovi ir lygi $2\mu\text{M}$. Iš viso buvo paruošti 7 skirtingi bandiniai:

- 1) PHA (3 mM) / DPA (0mM)
- 2) PHA (2,5 mM) / DPA (0,5 mM)
- 3) PHA (2 mM) / DPA (1 mM)
- 4) PHA (1,5 mM) / DPA (1,5 mM)
- 5) PHA (1 mM) / DPA (2 mM)
- 6) PHA (0,5 mM) / DPA (2,5 mM)
- 7) PHA (0 mM) / DPA (3 mM)

4. EKSPERIMENTO METODIKOS

4.1 Spektrų matavimai.

Tiriamų bandinių emisijos spektrai buvo registruojami Hamamatsu PMA-11 spektriniu analizatoriumi. Žadinimui buvo naudojama ksenono lempa, kurios spinduliuojamų elektromagnetinių bangų diapazonas (320-1000 nm). Fosforescencijos spektrų nustatymo principinė schema pavaizduota 11 pav.



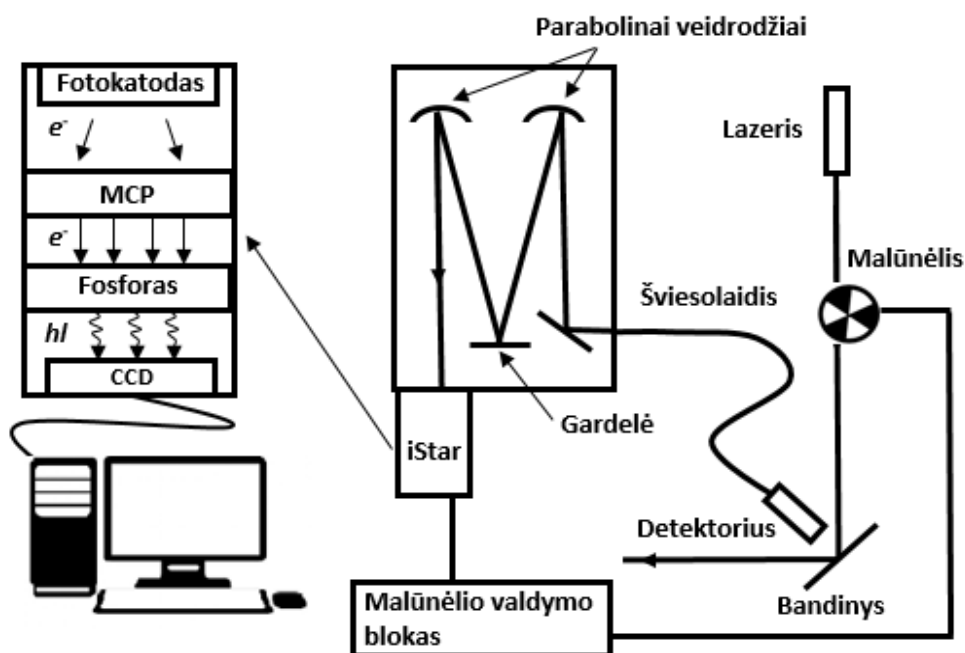
11 pav. Spektrų matavimo metodo principinė schema.

Registruojant bandinio liuminescencijos spektrą žadinančioji spinduliuotė nukreipiama į bandinį apie 45° laipsnių kampų, o detektorius pastatytas 90° kampų. Tokiu būdų tik nedidelė dalis ksenono lempos spinduliuotės pateks į detektorių. Liuminescencijos spektras reikalingas atliekant spektrų korekcijas. Jos būtinos, norint panaikinti perspinduliavimo proceso sukeltus spektrų iškreipimus ir gauti tikslesnes liuminescencijos kvantinio našumo vertes.

4.2 Fosforescencijos kinetikų matavimo metodas.

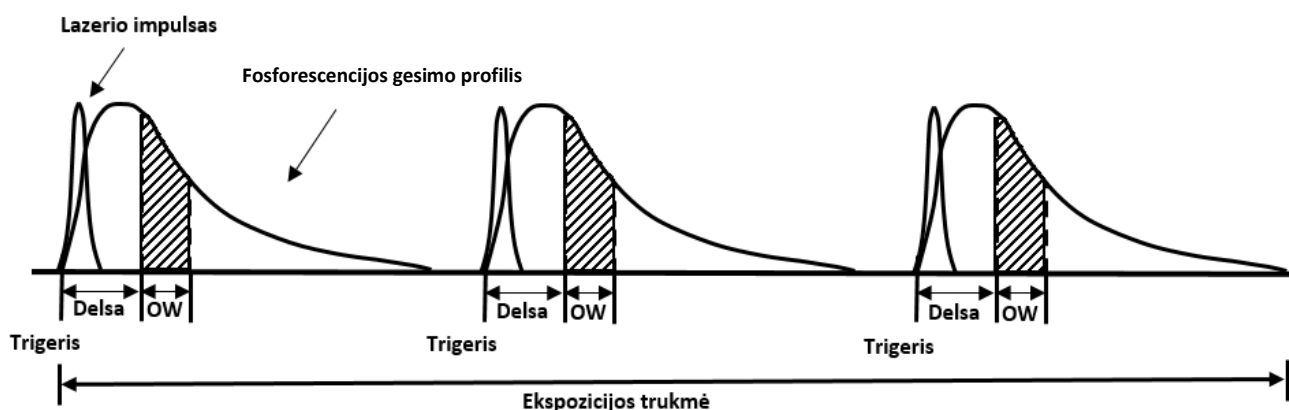
Fosforescencijos kinetikų registravimui buvo naudojama Andor iStar ICCD kamera. Bandinio žadinimui buvo naudojamas 532 nm ilgio bangas spinduliuojantis nuolatinės veikos lazeris. Kadangi fosforescencijos kinetikų matavimas reikalingi trumpi impulsai, lazerio spinduliuotei periodiškai blokuoti buvo naudojamas malūnėlis, kurio apsisukimo dažnis buvo nustatytas ties 50 Hz. Malūnėlis sujungtas prie iStar kameros, kad būtų užtikrintas sinchroniškas šių dviejų prietaisų veikimas. Bandinio fosforescencijos spinduliuotė patekusi į detektorių, šviesolaidžiu nukreipiama į monochromatorių, iš ten į iStar kamerą. IStar kamera sudaryta iš fotokatodo, MCP (*angl. k. Micro-*

Channel Plate) fosforo ir CCD kameros. Kai fotonas smūgiuoja į fotokatodą, šis gali išspinduliuoti elektroną, kuris veikiamas elektrinio lauko pasiekia MCP. MCP veikia kaip fotoelektronų daugiklis, pagavęs vieną elektroną, išėjime jis sugeneruos kelis kartus daugiau elektronų. Tokiu būdu signalas yra sustiprinamas. Prieš CCD kamrai užregistruojant signalą, elektronai fosforo pagalba vėl yra konvertuojami į elektromagnetinę spinduliuotę. Fosforescencijos kinetikų registravimo principinė schema pavaizduota 12 paveikslėlyje.

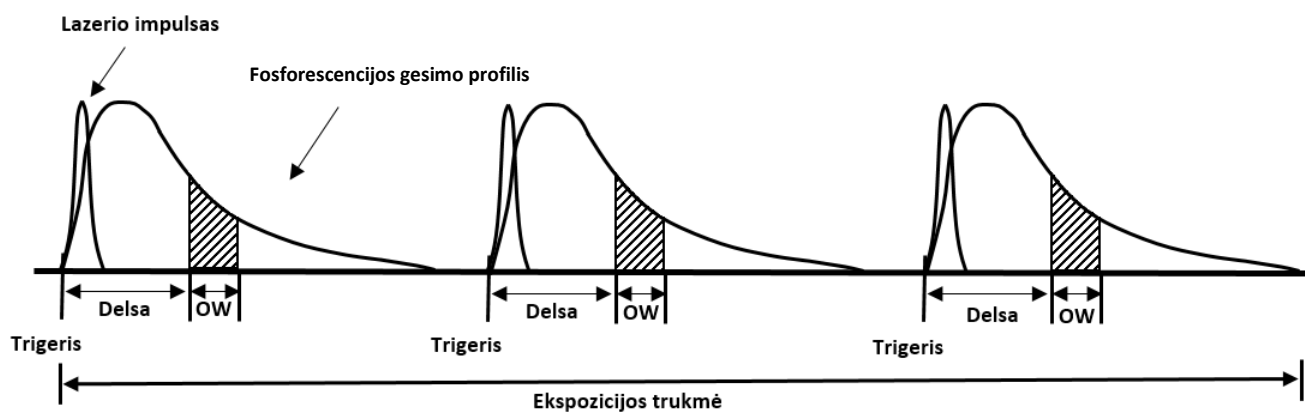


12 pav. Fosforescencijos kinetikos matavimų principinė schema.

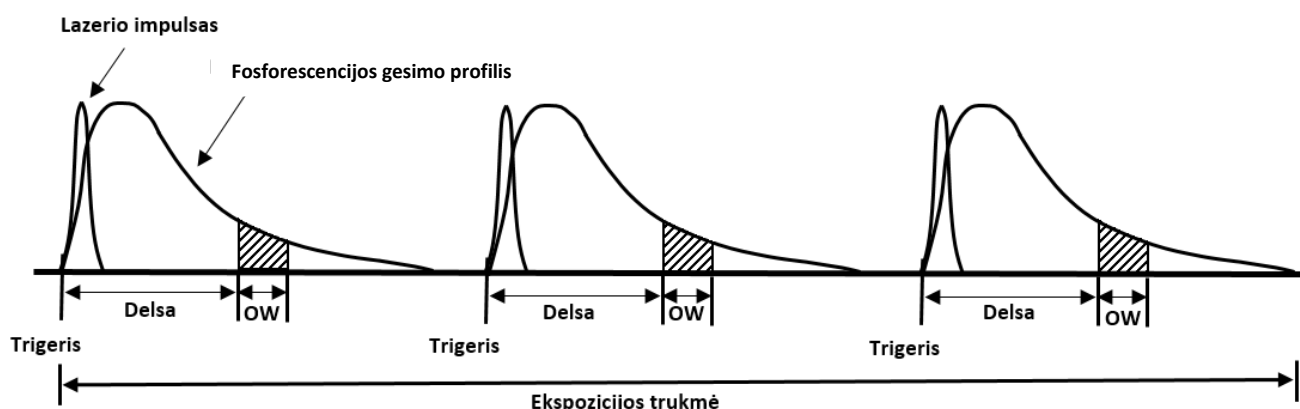
Atliekant fosforescencijos kinetikų matavimus svarbu teisingai nustatyti tris sistemos parametrus: delsą, optinį langą, bei ekspoziciją. (*angl. k. delay, optical window, exposure*). Schemos iliustruojančios fosforescencijos kinetikos matavimų principą pavaizduotos 13-15 paveikslėliuose.



13 pav. Principinė schema iliustruojanti fosforescencijos kinetikos pirmąjį matavimą.

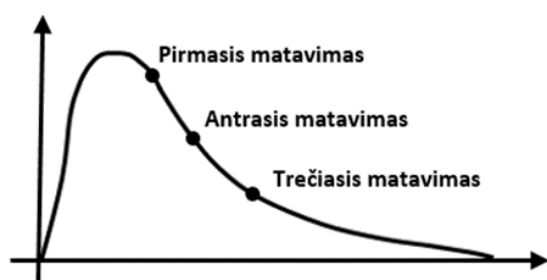


14 pav. Principinė schema iliustruojanti fosforescencijos kinetikos antrąjį matavimą.



15 pav. Principinė schema iliustruojanti fosforescencijos kinetikos trečiąjį matavimą.

Pradžioje kamera laukia trigerio. Nuo trigerio pradedama skaičiuoti delsa. Delsa - tai laiko tarpas, kuriam praėjus kamera pradės registruoti informaciją. Optinio lango trukmė, parodo kokį laiko tarpą bus registruojami fotonai patekę į kameros objektyvą. Pasibaigus optinio lango trukmei, fotonai registruojami nebebus. Po sekančio trigerio vėl bus skaičiuojama delsa. Procesas kartosis tiek ciklų kiek sutilps į ekspozicijos trukmę. Kiekvieno ciklo metu gauta informacija yra sudedama. Tokiu būdu užregistruojame tik nedidelę dalį fosforescencijos spektro. Norint gauti visą fosforescencijos gesimo profilį turime keisti delsą. Tai atliekama pasitelkiant kinetinės serijos režimą. Kiekvienas sekantis kinetinės serijos matavimas atlieka tą patį ciklą, tačiau kaskart su ilgesne delsa. Atvaizduojant informaciją, gauta visų kinetinių serijų metu, atkuriamas vieno impulso sužadintos fosforescencijos gesimo profilis, kurį iliustruoja 16 paveikslėlis.



16 pav. Principinė schema iliustruojanti fosforescencijos kinetikos gesimo profilį.

4 Liuminescencijos kvantinio našumo nustatymas.

4.1 Kvantinio našumo nustatymas naudojant integruojančią sferą.

Kvantinis našumas apibrėžiamas, - kaip vyksmų skaičius įvykęs sistemai sugėrus vieną fotoną. Paprastai įvykių skaičius neviršija, sugertų fotonų skaičiaus, todėl kvantinis našumas turi būti mažesnis už vienetą $QY < 1$.

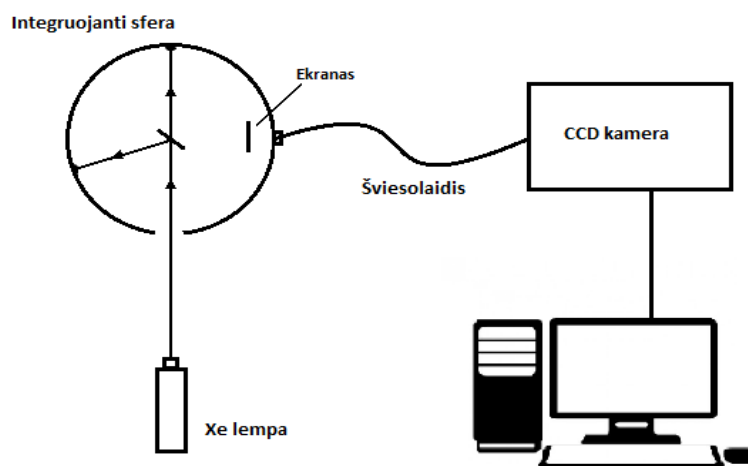
Liuminescencijos kvantinis našumas gaunamas radus sugertų ir išspinduliuotų fotonų santykį.

$$QY = \frac{N_{i\dot{s}}}{N_{su}} \quad (1)$$

$N_{i\dot{s}}$ – išspinduliuotų fotonų skaičius, N_{su} – sugertų fotonų skaičius.

Kvantinis našumas yra svarbus fotofizikinis dydis, nes eksperimentiškai jį nustatę galime nemažai pasakyti apie bandinyje vykstančių spindulinių ir nespindulinių vyksmų spartą.

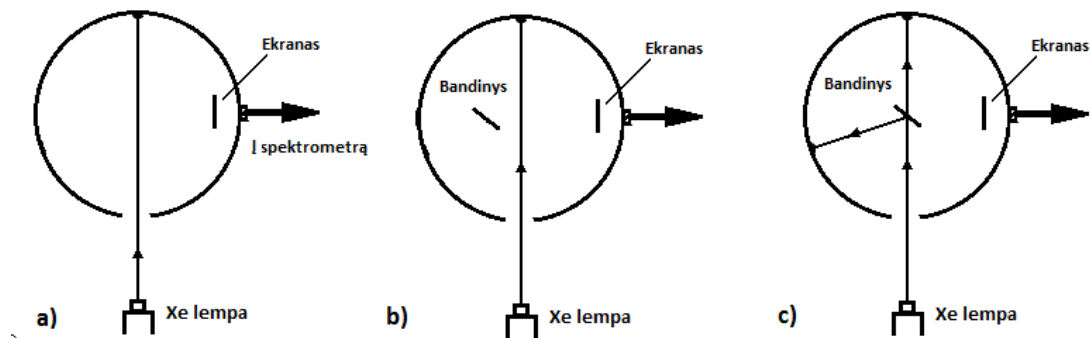
Kvantinio našumo matavimui galima naudoti integruojančią sferą. Integruojanti sfera pasižymi tuo, jog vidinės jo sienelės beveik 100% atspindi šviesą. Tokį aukštą atspindžio koeficientą leidžia išgauti iš vidaus užpurkštas $BaSO_4$ sluoksnis. Kvantinio našumo nustatymo principinė schema pavaizduota 17 pav.



17 pav. Absoliutinės kvantinės išeigos principinė matavimo schema.

Dėka difuziškai atspindinčio vidinio sferos paviršiaus, šviesos srautas nepriklauso nuo kampo ir jo intensyvumas kiekviename paviršiaus taške yra vienodas. Taigi jeigu turime šviesolaidį prijungtą prie integruojančios sferos, surinktų fotonų skaičius bus proporcingas suminiam fotonų skaičiui. Šviesos srautas per šviesolaidį patekęs į registratorių yra spektriškai išskleidžiamas ir užregistruojamas CDD kamera.

Norint nustatyti absoliutinę liuminescencijos kvantinę išeigą, atliekami trys skirtingos konfigūracijos matavimai. Jų principinės schemas pavaizduotos 18 pav.



18 pav. Matavimo konfigūracijos: a) kai sferoje bandinio nėra, b) sferoje bandinys yra, tačiau bandinys žadinamas išbarstyta nuo sienelių šviesa, c) bandinys žadinamas tiesiogiai pataikant į bandinį.

Pirmoje *a)* konfigūracijoje, kuomet integruojančią sferą paliekame tuščią ir pro tam skirtą angą šviečiame su žadinančia spinduliuote. Tokiu būdu užregistruojame tik šviesos šaltinio spektrą. Antrojo matavimo metu *b)* konfigūracijoje, į integruojančią sferą įdedamas tiriamasis bandinys, tačiau jis pastatomas taip jog ksenono lempos spinduliuotė jo tiesiogiai nežadintų. Iš gautų spektrų galima nustatyti difuziškai išbarstytos spinduliuotės dalį α , kuri yra sugerama bandinio.

(2)

$$L_b = L_a(1 - \alpha),$$

Formulėse $L_{a,b}$ - tai žadinančios spinduliuotės spektro integralai *a)*, *b)* konfigūracijose,

Trečiuoju matavimu, *c)* konfigūracijoje bandinys pastatomas taip, kad būtų tiesiogiai žadinamas ksenono lempos spinduliuotės. Dalis A spinduliuotės yra sugerama, kita dalis atspindi, o likusi pereina bandinį kiaurai.

$$L_c = L_a(1 - A)(1 - \alpha), \quad (3)$$

$$A = \left(1 - \frac{L_c}{L_b}\right), \quad (4)$$

kur L_c – tai žadinančios spinduliuotės spektro integralas *c)* konfigūracijoje, o $P_{b,c}$ – bandinio liuminescencijos integralai *b)* ir *c)* konfigūracijose.

c) konfigūracijoje išbarstytos žadinančios spinduliuotės indėlis į išmatuotą spektrą lygus $(1-A)(L_b + P_b)$, o liuminescencijos gautos kuomet bandinys yra tiesiogiai sužadinamas ksenono lempos spinduliuotės $QY \times L_a A$.

Tuomet galutinė formulė absoliutiniam kvantiniam našumui apskaičiuoti išreiškiama šitaip :

$$QY = \frac{P_c - (1-A)P_b}{L_a A}. \quad (5)$$

4.2 Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymas palyginamuoju metodu.

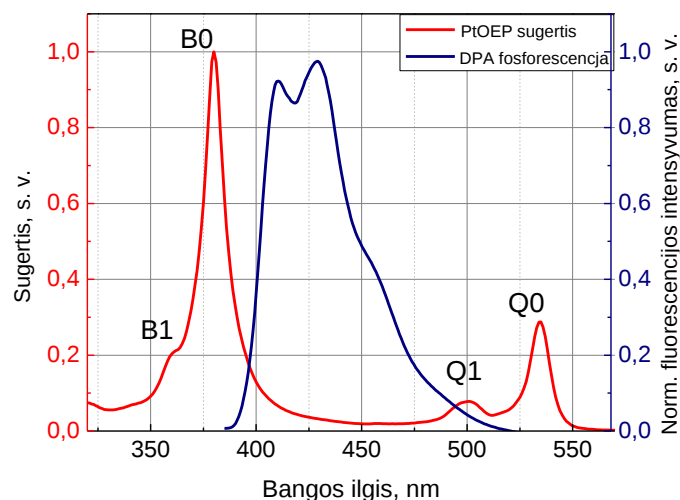
Mažos molekulinės koncentracijos tirpalų chlorbenzene TTA-UC kvantinis našumas buvo išmatuotas palyginamuoju metodu. Metodas remiasi tuo, jog tiriamos medžiagos spektriškai integruotas liuminescencijos intensyvumas yra palyginamas su jau žinomo kvantinio našumo medžiagos liuminescencijos intensyvumu, išmatuoto lygiai tokiomis pačiomis sąlygomis ir esant tokiam pačiam žadinančios spinduliuotės galios tankiui. Svarbu tirpalų optinį tankį (OD) parinkti tokį, kad jis neviršytų 0,08 taip išvengiant reabsorbcijos. TTA-UC kvantinis našumas apskaičiuotas pagal formulę:

$$QY = QY_z \frac{I \cdot OD_z \cdot n_z^2}{I_z \cdot OD \cdot n_z^2} \quad (6)$$

čia QY_z – žinomos medžiagos kvantinis našumas, I – spektriškai integruotas tiriamos medžiagos TTA-UC intensyvumas, I_z – spektriškai integruotas žinomos medžiagos fosforescencijos intensyvumas. n - lūžio rodiklis nežinomos medžiagos tirpiklio, n_z – lūžio rodiklis žinomos medžiagos tirpiklio.

5. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

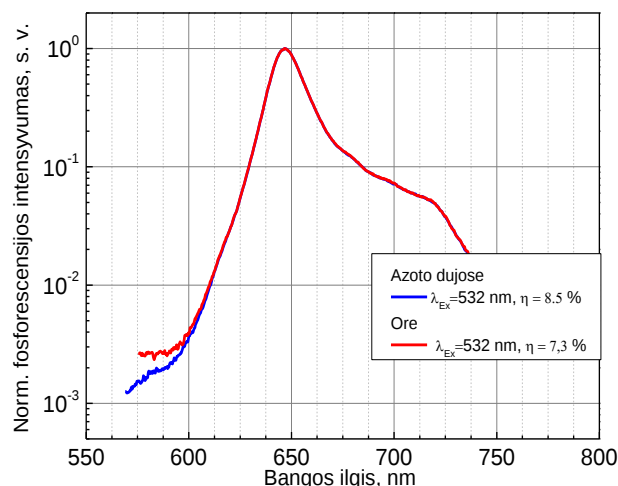
Mažos koncentracijos platinos porfirino ištirpinto chlorbenzene sugerties spektras, bei 9,10-difenilantraceno fluorescencijos spektras pavaizduotas 19 pav. Iš grafiko matyti, jog PtOEP turi keturias sugerties smailes pažymėtas B0, B1, Q0, Q1. Tai sugertis vykstanti tarp dviejų singuletinių lygmenų. Skaičiukai 0 ir 1 nusako virpesnius kvantinius skaičius. Sugerties smailės B1 ties 362 nm ir B0 ties 380 nm yra ultravioletinių



19 pav. PtOEP sugerties ir DPA fosforescencijos spektrai mažos koncentracijos tirpaluose.

elektromagnetinių bangų srityje, jos taip pat vadinamos Soret juostomis. [7] Smailė Q1 yra ties 500 nm, o Q0 ties 532 nm. Iš spektro matyti, jog sugertis stipriausia ties B0 ir Q0 smailėmis. DPA fluorescencijos maksimumo vertės yra maždaug ties 412 nm ir 432 nm. Iš spektrų matyti, jog DPA ir PtEOP yra geras derinys TTA-UC sistemai, nes DPA fosforescencijos spektras nepersikloja su PtOEP sugerties spektro maksimumais. Taip pat akivaizdu, kad norint gauti fluorescenciją anti-stokso srityje, žadinančios spinduliuotės bangos ilgis turėtų būti 532 nm.

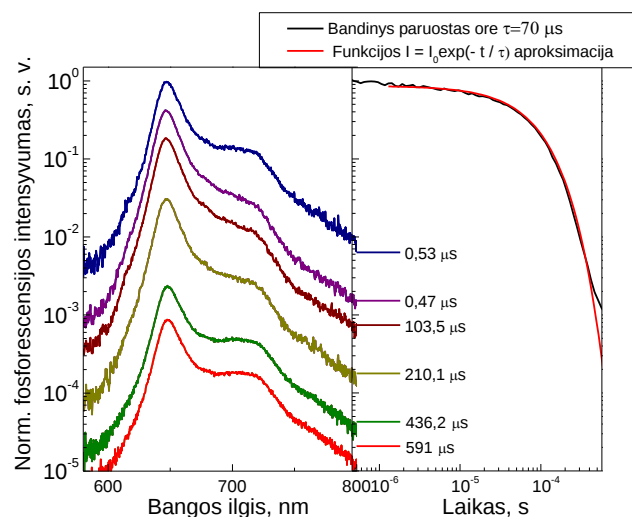
Ore ir azoto atmosferoje paruoštų bandinių su 0,05% platinos porfirinu disperguotu PMMA matricoje spektrai ir apskaičiuoti jų fosforescencijos kvantiniai našumai žadinant 532 nm ilgių bangomis, pavaizduoti 20 pav. Sunormavus spektrų maksimumus, matyti, jog spektrai beveik sutampa. Taigi galima teigti, jog bandinių fosforescencijos spektrai nepriklauso, nuo aplinkos kurioje bandiniai buvo paruošti. Spektuose matyti ryški platinos porfirino fosforescencijos smailė, kurios maksimumas yra ties 646 nm.



20 pav. Ore ir azoto dujose liėtų bandinių spektrai žadinant 532 nm ilgių bangomis ir apskaičiuoti jų kvantiniai našumai.

Išmatavus kvantinius našumus, žadinant su 532 nm spinduliuote, ore paruoštų bandinių kvantinis našumas siekia apie 7,3 %, azoto dujose – 8,5 %. Matyti, jog bandiniai ruošti azoto dujose turi šiek tiek aukštesnį našumą. Žadinant su 532 nm spinduliuote, azoto dujose ruošų bandinių našumas didesnis 14,11 %.

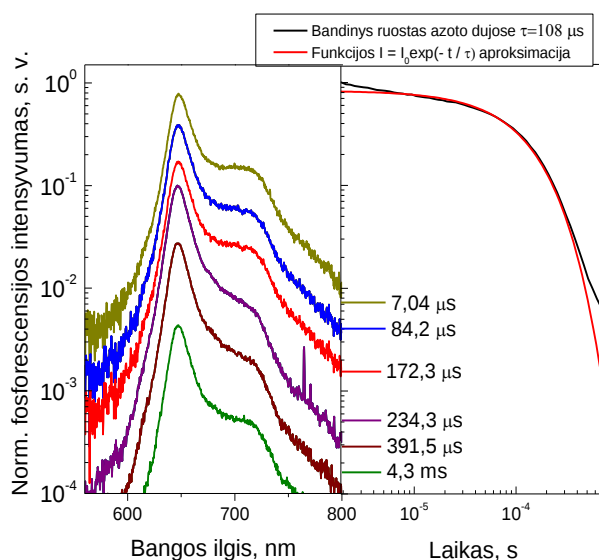
Ore paruošto bandinio fosforescencijos kinetika, bei spektrų intensyvumo kitimas bėgant laikui po sužadavimo pavaizduotas 21 pav. Kinetikų matavimams žadinimui buvo naudojama 532 nm ilgio elektromagnetinės bangos. Iš grafikų matyti, jog fosforescencijos spektrai, skirtingais laiko momentais, išlieka tokie patys, kinta tik jų intensyvumas. Pavaizdavus fosforescencijų spektrų maksimumų kitimą nuo laiko,



21 pav. Kairėje ore paruošto bandinio spektro intensyvumas skirtingais laikais. Dešinėje bandinio fosforescencijos kinetika.

gaunamas fosforescencijos gesimo profilis. Grafike jis pavaizduotas logaritminėje skalėje. Matyti, jog fosforescencija gęsta eksponentiškai. Fosforescencijos kinetikai pritaikius funkcijos $I = I_0 \exp(-t/\tau)$ aproksimaciją, kuri grafike žymima raudona kreive, randamas parametras τ . Tai laiko trukmė, kuriai praėjus fosforescencijos intensyvumas sumažės e kartų. Šiuo atveju jis nusako molekulės gyvavimo trukmę sužadintoje tripletinėje būsenoje, arba kitaip sakant fosforescencijos gyvavimo trukmę. Ore paruošto bandinio fosforescencijos gyvavimo trukmė $\tau = 70 \mu s$.

Azoto dujose paruošto bandinio fosforescencijos kinetika ir spektrų intensyvumo kitimas bėgant laikui po sužadavimo pavaizduota 22 paveikslėlyje. Išmatavus fosforescencijos kinetikas ir aproksimavus ta pačia eksponentine funkcija, gaunama bandinio paruošto azoto dujose fosforescencijos gyvavimo trukmė $\tau = 108 \mu s$. Lyginant su bandinio paruošto ore kinetikos matavimais, matyti, jog gyvavimo



22 pav. Kairėje azoto dujose lieto bandinio spektro intensyvumas skirtingais laikais. Dešinėje bandinio kinetika.

trukmė pailgėja. Apskaičiavus gesinimo parametą Q , galima įvertinti, kokią įtaką deguonis daro PtOEP, disperguoto PMMA matricioje, fosforescencijos gyvavimo trukmei: $Q_{nk} = \frac{\tau_{azote}}{\tau_{ore}} = 1,54$

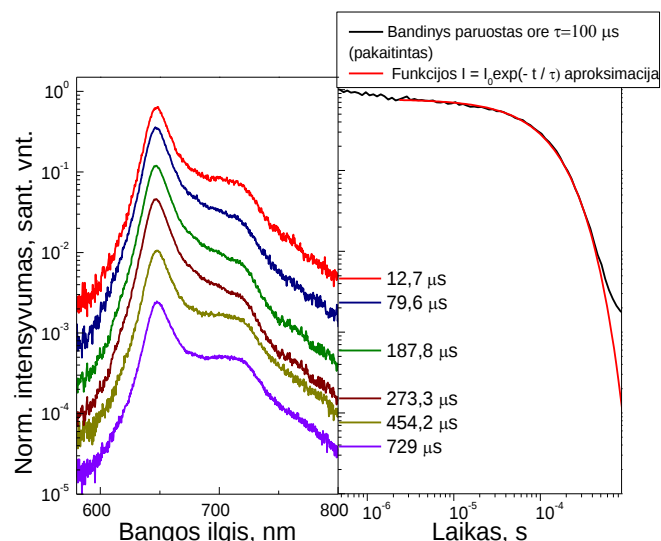
Manoma, jog kaitinant ir greitai atšaldant platinos porfiriną disperguotą polimere galima išvengti molekulių agregacijos. Bandinius 5 min. pakaitinus 240°C temperatūroje, fosforescencijos kinetikos matavimai buvo pakartoti. Gauti rezultatai iš esmės nesiskiria, tačiau pakinta fosforescencijos gyvavimo trukmė τ . Pakaitinto, ore paruošto bandinio spektrų intensyvumas skirtingais laikais po sužadinimo bei jo fosforescencijos kinetika pavaizduota 23 pav. Taikant aproksimaciją, gaunamas parametras $\tau=100\text{ }\mu\text{s}$. Palyginus nekaitintų ir pakaitintų bandinių, paruoštų ore fosforescencijos gyvavimo trukmes, matyti, jog bandinius pakaitinus τ padidėjo 30 %.

Pakaitinto, azoto dujose paruošto bandinio spektrų intensyvumas skirtingais laikais po sužadinimo, bei jo fosforescencijos kinetika pavaizduota 24 pav. Nustatyta fosforescencijos gyvavimo trukmė $\tau=116\text{ }\mu\text{s}$. Pakaitintų, azote paruoštų bandinių gyvavimo trukmė palyginus su nekaitintais bandiniais padidėjo 6,9 %. Galima įvertinti deguonies gesinimo konstanta Q , pakaitintiems bandiniams. $Q_k = \frac{\tau_{\text{azote}}}{\tau_{\text{ore}}} = 1,16$.

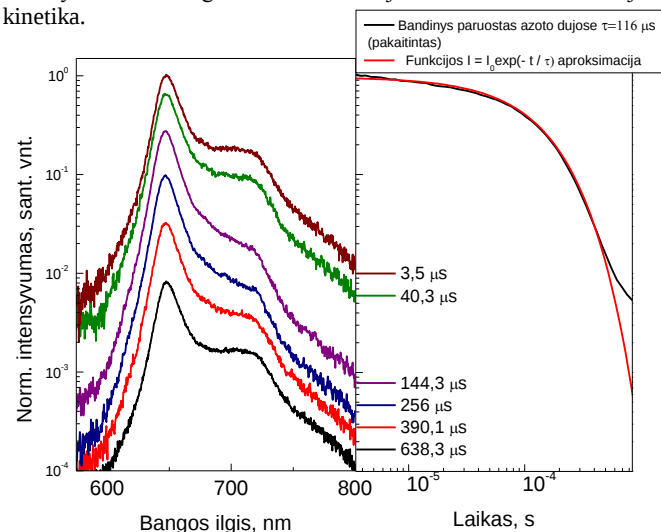
Fosforescencijos kvantinių našumų matavimų ir kinetikos matavimų rezultatai apibendrinti 1 ir 2 lentelėse.

1. lent. Fosforescencijos gyvavimo trukmių matavimų rezultatai.

	Bandinio fosforescencijos paruošto ore gyvavimo trukmė $\tau_{\text{ore}}, \mu\text{s}$	Bandinio fosforescencijos paruošto azote gyvavimo trukmė $\tau_{\text{azote}}, \mu\text{s}$	$\tau_{\text{ore}}/\tau_{\text{azote}}$
nepakitintas	70	108	0,65
pakitintas	100	116	0,86



23 pav. Kairėje pakaitinto, ore paruošto bandinio spektro intensyvumas skirtingais laikais. Dešinėje bandinio fosforescencijos kinetika.



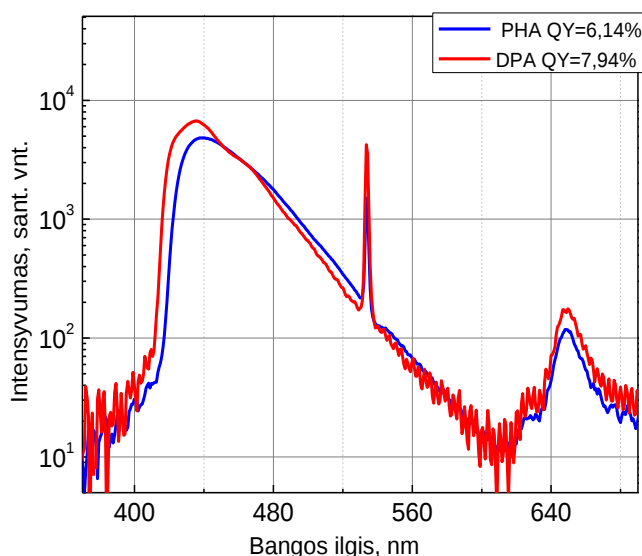
24 pav. Kairėje pakaitinto azoto dujose lieto bandinio spektro intensyvumas skirtingais laikais. Dešinėje bandinio kinetika.

2. lent. Kvantinių našumų matavimų rezultatai.

	Bandinio paruošto ore kvantinis našumas QY_{ore}	Bandinio paruošto azote kvantinis našumas QY_{azote}	QY_{ore}/QY_{azote}
$\lambda_{ex}=532\text{ nm}$	7,3 %	8,5 %	0,85

Iš literatūros žinoma, jog esant deguoniui fosforescencija yra beveik visiškai užgesinama. Taigi, atsižvelgus į atliktus platinos porfirino disperguoto PMMA matricoje fosforescencijos kvantinio našumo ir gyvavimo trukmių matavimus, galima teigti, jog PMMA nors ir dalinai, bet apsaugo nuo deguonies įtakos. Naudoti PMMA polimerą liejant sluoksnius patogiu, nes bandinių paruošimas paprastesnis ir greitesnis nei naudojant inertinių dujų spintą. Taip pat, galima pabrėžti dvi būtinas sąlygas norint paruošti našius TTA-UC sluoksnius: tai apsauga nuo deguonies gesinimo, bei aukšta temperatūra, padedanti sumažinti PtOEP molekulių agregaciją.

Prieš bandant suformuoti TTA-UC pasižyminčius sluoksnius su skirtingais antraceno dariniais DPA ir PHA, buvo palyginti šių junginių TTA-UC spektrai ir našumai, juos ištirpinus chlorbenzene. Tirpaluose molekulės juda laisvai, dėl to tripletų difuzija yra spartesnė, nei kietuose kūnuose, o tai labai svarbu efektyviam TTA procesui. Mažos koncentracijos DPA ir PHA tirpalų fosforescencijos spektrai ir apskaičiuoti jų kvantiniai našumai iliustruoti 25 pav. Matyti, jog dėl panašios DPA ir PHA



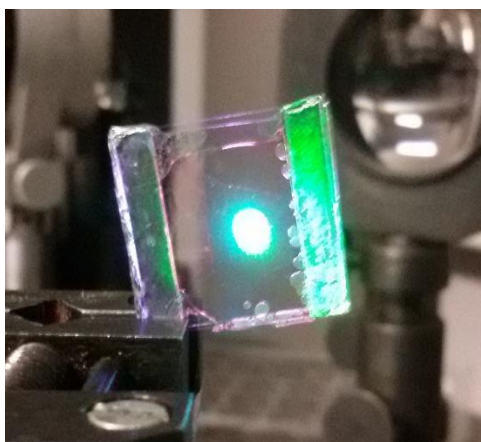
25 pav. Tirpalų (1) PHA (3mM) PtOEP(2μM) ir (2) DPA(3mM), PtOEP(2μM) spektrai ir apskaičiuoti kvantiniai našumai.

molekulių struktūros, tirpalų fosforescencijos spektrai beveik sutampa. Ties 532 nm matoma žadinančiosios spinduliuotės smailė. Anti-Stokso srityje, ties 435 nm ir 437 nm, matomi DPA ir PHA tirpalų uždelstosios fosforescencijos spektrų maksimumai, o Stokso srityje ties 646 nm - silpna platinos porfirino fosforescencija. Išmatavus bandinių kvantinius našumus matyti, jog $QY_{DPA}=7,94\%$ turi šiek tiek aukštesnį kvantinį našumą, nei $QY_{PHA}=6,14\%$.

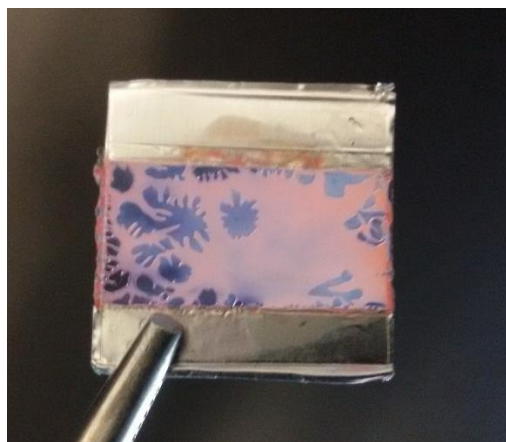
Norint gauti, taip vadinamą, sinergetinį efektą TTA-UC sistemoje su dviem anihiliatoriais, buvo pagaminti sluoksniai naudojant skirtingus antraceno darinius DPA ir PHA. Prieš maišant šiuos junginius svarbu įsitikinti ar abu dariniai yra tinkami anihiliatoriai TTA-UC sluoksniams gaminti. Bandiniai buvo paruošti atsižvelgus į PtOEP fosforescencijos kinetiką bei kvantinių našumų matavimų rezultatus, apsaugai nuo deguonies naudojant PMMA polimerą. Sluoksniams lieti buvo sudaryti mišiniai, kurių sudėtis pagal masę - 25% PHA arba DPA 0,05%

platinos porfirinas ir PMMA. Bandiniai buvo kaitinami 5 minutes aukštoje temperatūroje 240°C ir po to greitai atvėsinti šaltame vandenyje. Kaitinant, platinos porfirino molekulės yra geriau disperguojamos PMMA matricoje. Greitai atvėsinus bandinius, polimeras sustingsta ir platinos porfirino molekulės lieka rečiau pasiskirsčiusios, taip išvengiama jų agregavimosi.

Atlikus seriją bandinių su DPA ir PHA, buvo pastebėta jog žadinant su 532 nm lazerio spinduliuote, bandiniai su DPA šviečia mėlynai, tačiau lygiai tokiomis pačiomis sąlygomis paruošti bandiniai su PHA TTA-UC reiškiniu nepasižymėjo. Pastarieji, kaitinant tapdavo neskaidrūs ir netolygūs. Tai galėtų būti dėl to, jog PHA turi kitokias šilumines savybes ir yra netinkamas junginys kaitinant aukštose temperatūrose. Sluoksniai su DPA ir PHA pavaizduoti 26 ir 27 paveikslėliuose.

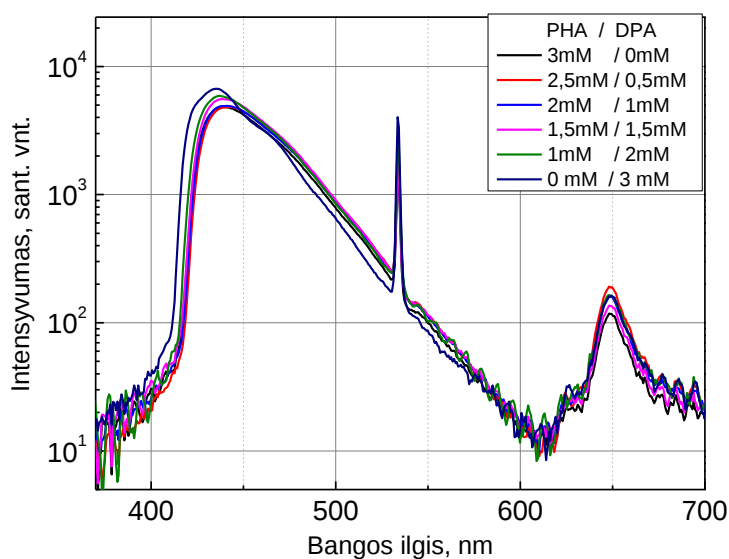


26 pav. 25% DPA, 0,05% PtOEP, disperguota PMMA matricoje. Žadinama su 532 nm spinduliuote.



27 pav. 25% PHA, 0,05% PtOEP, disperguota PMMA matricoje.

Norint patikrinti ar sudarant sistemas su dviem skirtingais anihiliatoriais galime išgauti bandinius su našesne šviesos konversija tirpaluose, DPA, PHA ir PtOEP ($2\mu\text{M}$) buvo ištirpinti chlorbenzene ir sumaišyti įvairiomis koncentracijomis. Iš literatūros žinoma, jog jeigu TTA-UC sistemoje dviejų skirtingų anihiliatorių tirpletų energijos panašios, tuomet gali įvykti sinergetinis efektas, kuomet dėl



28 pav. Tirpalų su skirtinga DPA ir PHA koncentracija spektrai. PtOEP koncentracija visuose tirpaluose $2\mu\text{M}$

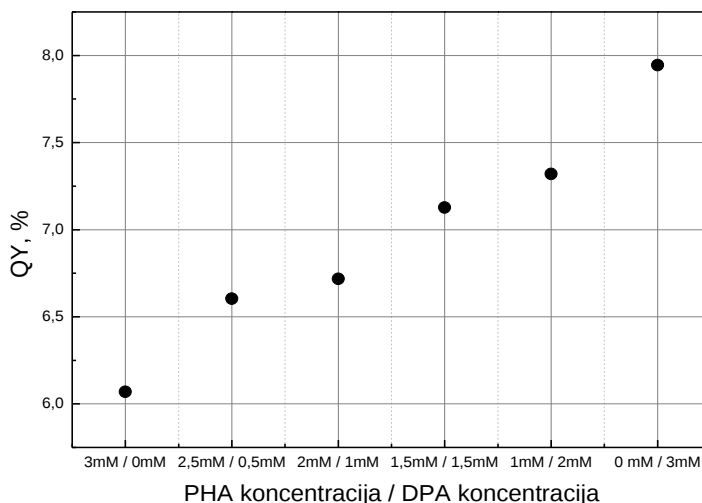
dviejų skirtingų tipo hetero-TTA ir homo-TTA procesų, smarkiai padidėja TTA-UC našumas. Tomis

pačiomis sąlygomis ir vienoda žadinančios spinduliuotės galia išmatuotų PHA tirpalų su skirtingomis koncentracijomis spinduliuotės spektrai pavaizduoti 28 pav. Matyti, jog spektrai labai panašūs, šiek tiek skiriasi tik jų intensyvumai.

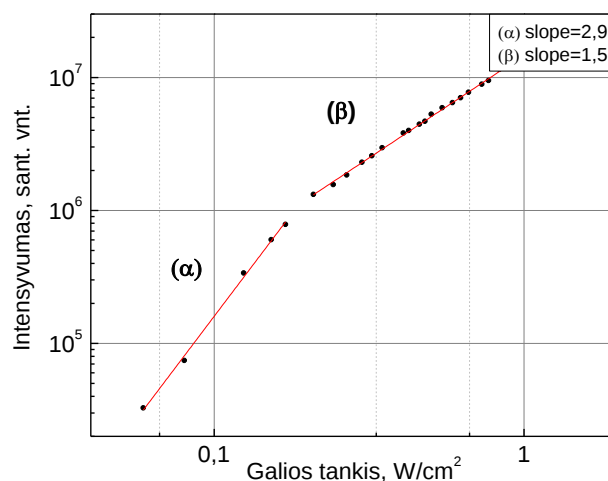
Palyginamuoju metodu buvo nustatyti bandinių kvantiniai našumai. Tirpalų kvantiniai našumai su skirtingomis PHA ir DPA koncentracijomis pavaizduoti 29 pav. Matyti, jog palaipsniui didinant DPA ir mažinant PHA koncentraciją tirpaluose, bandinių emisijos kvantinis našumas tik auga, nes mažiau našesnes PHA molekules pakeičia DPA molekulės. Taigi galima teigti, jog maišant DPA ir PHA tirpaluose sinergetinis efektas nevyksta, antraip tirpalų su DPA ir PHA mišinių fluorescencijos kvantiniai našumai būtų didesni nei tirpalų tik su DPA arba PHA.

Norint palyginti su kokioms žadinančios spinduliuotės galios vertėmis TTA reikškinys skirtinguose tirpaluose tampa dominuojantis, buvo išmatuota kaip kinta tirpalų TTA-UC intensyvumas didinant žadinančios spinduliuotės galią. 30 pav. vaizduoja DPA (1,5mM), PHA(1,5mM) ir PtOEP(2μM) uždelstosios fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo galios tankio. Grafikas pateiktas logaritminėje skalėje. Matyti, jog palaipsniui didinant galios tankį, fluorescencijos intensyvumas tik didėja.

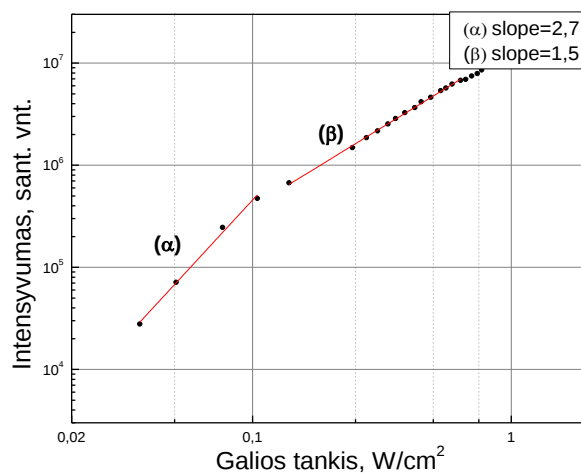
Pasiekus tam tikrą galios tankio slenkstinę vertę intensyvumo kreivė tampa nuožulnesnė. Taip yra



29 pav. Kvantinių našumų priklausomybė nuo skirtingų DPA ir PHA koncentracijos tirpaluose.



30 pav. Spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo galios tankio, kai DPA(1,5mM), PHA (1,5mM), PtOEP(2μM).



31 pav. Spinduliuotės intensyvumo priklausomybė nuo galios tankio, kai DPA(3mM), PHA (0 mM), PtOEP(2μM).

dėl to, jog didėjant galios tankui tirpletų anihiliacija tirpale pradeda intensyvėti. 31 pav. vaizduoja DPA(3mM) ir PtOEP(2μM) uždelstosios fluorescencijos intensyvumo priklausomybę nuo galios tankio. Palyginus 30 pav. ir 31 pav. grafikus matyti, jog abiejuose bandiniuose fluorescencijos intensyvumas kinta panašiai. Tačiau DPA(3mM)/PtOEP(2μM) bandinio slenkstinė galios tankio vertė yra mažesnė nei DPA(1,5mM)/PHA(1,5mM)/PtOEP(2μM). Tai reiškia, jog naudojant tik DPA kaip anihiliatorių su mažesne žadinančios spinduliuotės galia galima pasiekti ribą, kai TTA procesas taps dominuojantis.

6. IŠVADOS

1) Remiantis matavimų rezultatais, jog ore ruošų bandinių fosforescencijos kvantinis našumas žadinant 532 nm nukrito apie 14 %, fosforescencijos gyvavimo trukmė sutrumpėjo 30 %, galima teigti, jog deguonies įtaka išlieka ir PMMA nėra geras apsauginis “barjeras” nuo deguonies.

2) Remiantis tuo, jog tirpaluose DPA TTA-UC kvantinis našumas $QY_{DPA}=7,94\%$ yra didesnis nei PHA $QY_{PHA}=6,14\%$ ir kad PHA sluoksniai nepasižymėjo TTA-UC reiškiniu, galima teigti, jog DPA yra tinkamesnis anihiliatorius TTA-UC sistemoms.

3) Kadangi tirpaluose naudojant tik DPA buvo pasiektas didesnis TTA-UC kvantinis našumas nei skirtingomis koncentracijomis sumaišius DPA ir PHA, galima teigti, jog dviejų anihiliatorių TTA-UC sistemoje iš PHA ir DPA sinergetinis efektas nevyksta.

7. LITERATŪRA

- [1] Jing Zhou, Qian Liu, Wei Feng, Yun Sun, and Fuyou Li. Upconversion Luminescent Materials: Advances and Applications, *Chem. Rev.* 115, 395-465 (2015).
- [2] Yuen Yap Cheng , Andrew Nattestad , Tim F. Schulze , Rowan W. MacQueen , Burkhard Fückel , Klaus Lips , Gordon G. Wallace , Tony Khoury , Maxwell J. Crossley and Timothy W. Schmidt, Increased upconversion performance for thin film solar cells: a trimolecular composition, *Chem. Sci*, 559-568, (2016).
- [3] Soo Hyon Lee, Joseph R.Lott, Yoan C. Simon, Christoph Weder, Melt-processed polymer glasses for low-power upconversion via sensitized triplet-triplet annihilation, (2013).
- [4] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. third edition (Baltimore, Maryland, USA 2006).
- [5] Dmitri B. Papkovsky and Ruslan I. Dmitriev, *Biological detection by optical oxygen sensing*, (2013).
- [6] A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, Upconversion-induced fluorescence in multicomponent systems: Steady-state excitation power threshold, *Physical review B* 78, 195112 (2008).
- [7] A.K. Bansal, W. Holzer , A. Penzkofer, Taiju Tsuboi, Absorption and emission spectroscopic characterization of platinum-octaethyl-porphyrin, *Chemical Physics* 330 118–129 (2006).
- [8] Tomas Serevičius, Regimantas Komskis, Povilas Adomėnas, Ona Adomėnienė, Vygintas Jankauskas, Alytis Gruodis, Karolis Kazlauskas ir Saulius Juršėnas, Non-symmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* (2014)
- [9] Bernhard Nickel and Gabriele Roden, DELAYED Delayed fluorescence from the lowest state of anthracene, due to hetero-TTA of anthracene and xanthone, *Chemical Physics* 66 365-376 (1982)
- [10] Xian Cao, Bo Hu, Peng Zhang, High upconversion efficiency from hetero triplet-triplet annihilation in multiacceptor systems., *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2334-2338 (2013)

Deividas Rimkus

TRIPLETŲ ANIHILIACIJOS PAREMTA ŠVIESOS KONVERSIJA ANTRACENO DARINIUOSE

Santrauka

TTA-UC (angl. k. upconversion by triplet- triplet annihilation) šviesos konversijos reiškinys, dėl nedidelio žadinančios spinduliuotės intensyvumo ($\sim 10 \text{ mW/cm}^2$) turi plačias pritaikymo galimybes. Ypatingai didelį susidomėjimą kelia šviesos konversijos panaudojimas saulės celių našumui padidinti. Tačiau TTA-UC našumas, ypač kietajame kūne, siekia vos keletą procentų. Vienas iš veiksnių darantis didelę neigiamą įtaką TTA-UC našumui, tai ištirpusio deguonies priemaišos medžiagose. Manoma jog polimetimetakrilatas PMMA galėtų apsaugoti TTA-UC pasižyminčias medžiagas nuo deguonies įtakos.

Norint realizuoti TTA-UC organiuose junginiuose sudaromos sistemos iš sensibilizatoriaus ir anihiliatoriaus. Sensibilizatorius sugeria žadinančią spinduliuotę ir perduoda jos energiją anihiliatoriui, kur vyksta sužadintų eksitonų esančių tripletinėje būsenoje anihiliacija. Antraceno dariniai puikiai tinka kaip anihiliatoriai TTA-UC sistemose, nes jie pasižymi stabilumu, aukšto našumo, mėlynos spalvos fluorescencija bei palyginus mažu koncentraciniu gesinimu. Manoma, jog naudojant du skirtingus anihiliatorius TTA-UC sistemoje, kurių tripletinių lygmenų energijos yra panašios, galima išgauti didesnę kvantinį našumą, nei dviejų TTA-UC sistemų su vienu anihiliatoriumi kvantinių našumų suma. Šis reiškinys vadinamas sinergetiniu efektu.

Šio darbo pagrindiniai tikslai, tai įvertinimas ar PMMA yra tinkama apsauga nuo deguonies TTA-UC sistemoms, bei bandymas išgauti sinergetinį efektą dviejų anihiliatorių TTA-UC sistemoje naudojant du skirtingus antraceno darinius. Tikslui pasiekti, buvo paruošti bandiniai su PtOEP disperguotu PMMA matricoje. Vieni bandiniai ruošti ore, kiti – azoto atmosferoje. Naudojant PMMA polimerą buvo išlieti TTA-UC pasižymintys sluoksniai su dviem skirtingais antraceno dariniais 9,10-difenilantracenu (DPA) ir 2-pentil-9,10-bis(4-heksilfenil)antracenu (PHA). Taip pat buvo paruošti tirpalai su PtOEP ir skirtingomis DPA ir PHA koncentracijomis. Darbo metu buvo išmatuoti bandinių fosforescencijos kvantiniai našumai, spektrai, kinetikos ir nustatyta fosforescencijos gyvavimo trukmė.

Palyginus ore ir azoto atmosferoje ruoštų bandinių matavimų rezultatus pastebėta, jog ore ruoštų bandinių kvantinis našumas apie 14 % mažesnis, o gyvavimo trukmė 30 % trumpesnė. Galima daryti išvadą, jog deguonies įtaka išlieka ir PMMA nėra geras apsauginis "barjeras" nuo deguonies. Remiantis tuo, jog tirpaluose DPA TTA-UC kvantinis našumas $QY_{DPA}=7,94 \%$ yra didesnis nei PHA $QY_{PHA}=6,14 \%$ ir kad PHA sluoksniai nepasižymėjo TTA-UC reiškiniu, galima

teigti, jog DPA yra tinkamesnis anihiliatorius TTA-UC sistemoms. Kadangi tirpaluose naudojant tik DPA buvo pasiektas didesnis TTA-UC kvantinis našumas nei sumaišius DPA ir PHA skirtingomis koncentracijomis, galima teigti, jog dviejų anihiliatorių TTA-UC sistemoje iš PHA ir DPA sinergetinis efektas nevyksta.

LIGHT UPCONVERSION BY TRIPLET-TRIPLET ANNIHILATION IN ANTHRACENE DERIVATIVES

Summary

TTA-UC (upconversion by triplet- triplet annihilation) process can be preformed by low intensity excitation sources ($10\text{mW}/\text{cm}^2$). This creates a wide range of applications. For example TTA-UC has a huge potential to increase solar cell efficiency, by converting low energy photons to higher energy ones, which can then be more effectively absorbed. However there are some issues which must be solved to produce a higher TTA-UC efficiency. One of them is oxygen quenching. Some scientific articles suggest that poly(methyl methacrylate) (PMMA) could protect TTA-UC from oxygen influence.

TTA-UC system contains a sensitizer and an acceptor. The TTA-based upconversion process first involves energy transfer (ET) from excited sensitizer molecules to excited triplet acceptor molecules, which then undergo annihilation and populate the excited singlet acceptors. The anthracene derivatives are often used as acceptors in TTA-UC systems due to their stability and high fluorescence efficiency. It is believed that if two different acceptors in a TTA-UC system have a small energy gap between their triplet states TTA-UC efficiency may become a lot higher. This phenomena is called synergistic effect.

The main purpose of this thesis is to make sure whether PMMA is a good protection from oxygen quenching in TTA-UC systems and whether it is possible to observe a synergistic effect by using different anthracene derivatives as acceptors. During this investigation four samples were made which contained 0,05 % of PtOEP. Two of them were prepared in the air, and another two – in a nitrogen atmosphere. TTA-UC layers were made by using two different anthracene derivatives (DPA and PHA). Then DPA and PHA were mixed in solution with different concentrations. During the investigation quantum yields, spectrums and lifetimes of the samples luminescence were measured. By comparing the results of every sample with only PtOEP and PMMA a decrease in QY for about 14 % , and in phosphorescence lifetime for 30 % was noticed in samples which were prepared in the air. It may conclude that PMMA does not completely protect from oxygen quenching. By comparing the QY of solutions with different DPA and PHA concentrations we can conclude that using these two anthracene derivatives for a double acceptor TTA-UC system a synergetic effect is not observed.