

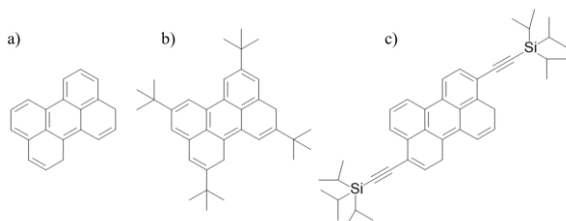
Funkcionalizuotų perileno darinių taikymas fotonų konversijoje

Functionalized perylene derivatives for photon upconversion

Manvydas Dapkevičius¹, Steponas Raišys¹, Karolis Kazlauskas¹

¹Fotonikos ir nanotechnologijų institutas, Fizikos fakultetas, Vilniaus universitetas, Saulėtekio al. 3, LT-10257, Vilnius
manvydas.dapkevičius@ff.stud.vu.lt

Tripletinių eksitonų anihiliacija (TTA) yra procesas kuomet du mažesnės energijos eksitonai yra panaudojami vieno didesnės energijos eksitono (singuletinio eksitono) generacijai, tačiau tik nedidelė dalis organinių junginių gali efektyviai vykdyti tripletinių eksitonų anihiliaciją, nors šių medžiagų taikymų galimybės yra labai plačios. Fotonų konversiją galima pritaikyti saulės celių efektyvumui gerinti, konvertuojant saulės celės nesugertą (mažesnės energijos fotonų nei puslaidininkio draustinis tarpas) šviesą į fotonus patenkančius į celės sugerties sritį [1]. Šios technologijos taikymas leistų prisidėti prie augančio globalaus energijos poreikio tenkinimo, tačiau sukurti sistemą, kuri vykdo našią fotonų konversiją (ypač sluoksniuose) yra sudėtinga, nes ją turi sudaryti mažiausiai dvi molekulės: ilgabangę šviesą sugerianti (sensibilizatorius) ir trumpabangę šviesą spinduliuojanti (emiteris) molekulės. Šių molekulių struktūra ir, atitinkamai, energiniai lygmenys turi būti optimizuoti tarpusavyje, kad emiteris neprarastų TTA savybių, o energijos pernaša vyktų tik į vieną pusę (nebūtų atgalinės pernašos atgal į sensibilizatorių). Nors energijos pernašos procesus galima iš dalies valdyti keičiant tarpmolekulinius atstumus (optimizuojant molekulių koncentraciją), vieną iš svarbiausių anihiliatoriaus parametrų – statistinį faktorių, kuris nusako tikimybę kuomet du tripletiniai eksitonai anihiliacijos proceso metu sudarys vieną singuletinį eksitoną, t.y. pačio TTA proceso našumą keisti yra gana sudėtinga. Literatūroje nėra žinoma daug junginių, kurių statistinis faktorius būtų didelis, tačiau perilenas išsiskiria iš jų tuo, kad jo statistinė tikimybė sudaryti singuletinį eksitoną tripletų anihiliacijos metu yra praktiškai 100% [2]. Tuo tarpu nemodifikuoto perileno trūkumas, ribojantis jo panaudojimą praktiniuose taikymuose, yra stiprus jo polinkis į agregaciją, o susiagregavęs praranda TTA savybes. Siekiant praplėsti našių TTA emiterių spektrą, kurie pasižymėtų sumažėjusia agregacija, šiame darbe buvo tiriami du funkcionalizuoti perileno dariniai (ir perilenas kaip etalonas, 1 pav.).



1 pav. Fotonų konversijos molekulių cheminės struktūros: a) perilenas b) tetra-tert-butil (tb) perilenas c) 2,5-bis((triizopropilsilil)etinil (TIPS) perilenas.

Tyrimo metu buvo paruošti trys tetrahidrofurano tirpalai naudojant paladžio tetrafenil-tetrabenzoporfiriną kaip sensibilizatorių (0.01 mM) ir perileną, tb-perileną ir TIPS-perileną kaip emiterį (0.1 mM).

Integruojančios sferos pagalba buvo nustatytas šių TTA tirpalų fluorescencijos (Φ_{FL}) ir fotonų konversijos kvantiniai našumai (Φ_{UC}), taip pat išmatuota fotonų konversijos gyvavimo trukmė ir apskaičiuotas tripletinių eksitonų pernašos efektyvumas (Φ_{TET}). Nustačius fotonų konversijos slenkstį (I_{th}) buvo įvertinta tripletinių eksitonų dalis dalyvaujanti TTA procese (Φ_{TTA}) ir naudojantis formule

$$\Phi_{UC} = \frac{1}{2} f \Phi_{ISC} \Phi_{TET} \Phi_{TTA} \Phi_{FL} \quad (1)$$

apskaičiuota statistinio faktoriaus tikimybė f .

1 lentelė. Perileno ir jo funkcionalizuotų darinių fotofizikiniai parametrai.

	Φ_{FL}	Φ_{UC}	f
Perilenas	0.53	0.04	0.18
tb-perilenas	0.59	0.02	0.07
TIPS-perilenas	0.79	0.06	0.18

Apskaičiuotas 5 kartus mažesnis perileno statistinis faktorius nei pateikiama literatūroje [2], tikėtina dėl naudotų skirtingų kvantinio našumo nustatymo metodikų: palyginamojo kvantinio našumo matavimo [2], ir šiame darbe naudoto absoliutaus kvantinio našumo matavimo. Tuo tarpu skirtingų funkcinių grupių jungimas prie perileno kamieno leido padidinti fluorescencijos kvantinį našumą dėka sumažėjusios molekulių agregacijos, tačiau nevienodai keitė statistinį faktorių – tert-butil grupės bene dvigubai sumažino f iki vos 7%, nors TIPS grupės f nepakeitė. Taip galėjo nutikti dėl pasikeitusių perileno energetinių lygmenų arba dėl nevienodos molekulių orientacijos viena kitos atžvilgiu TTA vyksmo metu.

Reikšminiai žodžiai: fotonų konversija, statistinis faktorius, perilenas, perileno dariniai.

Literatūra

- [1] J. Zhou, Q. Liu, W. Fang, Y. Sun and F. Li, Chem. Rev. 115, 1, 395 (2015)
- [2] S. Hoseinkhani, R. Tubino, F. Meinardi and A. Monguzzi, Phys. Chem. Chem. Phys., 17, 4020 (2015)