

Vilniaus universitetas
Fizikos fakultetas
Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedra

Austėja Bukauskytė

PERILENDIIMIDŲ FLUORESCENCIJOS KVANTINIAI NAŠUMAI IR JUOS
LEMIANTYS VEIKSNIAI

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas
Taikomosios fizikos studijų programa

Studentas

Austėja Bukauskytė

Darbo vadovas

dr. Renata Karpič

Recenzentas

dr. Alytis Gruodis

Katedros vedėjas

prof., dr. (HP) Valdas Šablinskas

Vilnius 2016

Turinys

1	Įvadas.....	3
	Darbo tikslas	4
	Darbo užduotys	4
2	Literatūros apžvalga	5
2.1	Fotoluminescencija.....	5
2.2	Fluorescencijos spektrai.....	6
2.3	Fluorescencijos gesinimo vyksmai	7
2.4	Fluorescencijos gyvavimo trukmė ir kvantinis našumas	9
2.5	Perilendiimidų darinių savybės.....	10
3	Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymo metodai	12
3.1	Pirmasis metodas – gradientinis	12
3.2	Antrasis metodas – vieno taško palyginimas	12
4	Matavimo metodika.....	14
4.1	Tiriamos medžiagos ir naudoti bandiniai.....	14
4.2	Sugerties ir fluorescencijos matavimai	15
5	Rezultatai ir aptarimai	17
5.1	Sugerties ir fluorescencijos spektrai	17
5.2	Fluorescencijos kvantiniai našumai ir gyvavimo trukmės.....	20
6	Išvados	24
7	Literatūros sąrašas	25
	Santrauka	27
	Summary.....	29
8	Priedai.....	31

1 Įvadas

Perilendiimido (PDI) dariniai – įvairiose srityse tiriami organiniai dariniai, kurių panaudojimas gali būti labai platus. Šie dariniai yra termiškai ir foto- stabilūs, pasižymi cheminiu inertiškumu bei aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu. Pirmieji perilendiimidai pasižymėjo prastu tirpumu, todėl buvo plačiai naudojami kaip aukštos kokybės pramoniniai dažai, ypač automobilių kėbulams [1]. Pradėjus sintetinti perilendiimidus su tirpumą gerinančiais pakaitais, jų taikymo galimybės stipriai išplito. Dėl aukšto fluorescencijos kvantinio našumo, didelio foto- ir terminio stabilumo, PDI dariniai naudojami liuminescenciniuose saulės koncentratoriuose [2, 3]. Plati sugertis regimojoje srityje leidžia šiuos darinius naudoti dažais sensibilizuotuose saulės elementuose [4, 5]. PDI dariniai pasižymi *n*-tipo laidumu, todėl gali būti naudojami organiniuose saulės elementuose [6, 7], organiniuose lauko tranzistoriuose (OFETs) [8] bei organiniuose šviestukuose (OLEDs) [9]. Dėl plataus fluorescencijos spektro ir aukšto fotostabilumo šios medžiagos gali būti naudojamos organinių kietakūnių lazerių tyrimams [10, 11]. Vandenyje tirpūs perilendiimidai gali būti naudojami ir kaip žymekliai fluorescencinėje mikroskopijoje. [12].

Viena iš svarbiausių savybių, leidžianti pritaikyti perilendiimidus ankščiau aptartose srityse – aukštas fluorescencijos kvantinis našumas. Medžiagos fluorescencijos kvantinis našumas parodo medžiagos gebėjimą sužadavimo energiją išspinduliuoti fotonų pavidalu, o ne prarasti kitais, nespinduliniais būdais.

Patikimam medžiagos fluorescencijos kvantinio našumo nustatymui dažnai reikia sudėtingų metodų ir įrangos. Vienas iš paprasčiausių metodų nustatyti fluorescencijos kvantinį našumą – palyginti išmatuotus tiriamos medžiagos ir standarto sugerties ir fluorescencijos spektrus [13]. Šio metodo taikymui matavimai gali būti atlikti naudojant standartinius sugerties ir fluorescencijos spektrometrus.

Darbo tikslas

Nustatyti devynių naujai susintetintų perilendiimidų fluorescencijos kvantinius našumus bei relaksacijos trukmes ir išnagrinėti šių dydžių priklausomybes nuo junginių struktūros.

Darbo užduotys

1. Išmatuoti devynių skirtingų perilendiimidų ir dviejų standartų (fluoresceino ir rodamino 101) sugerties ir fluorescencijos spektrus.
2. Nustatyti tiriamų perilendiimidų fluorescencijos kvantinius našumus naudojant du skirtingus įvertinimo metodus.
3. Išmatuoti tiriamų perilendiimidų fluorescencijos gesimo kinetikas ir iš jų nustatyti fluorescencijos gyvavimo trukmes.
4. Apskaičiuoti skirtingų perilendiimidų spindulines ir nespindulines relaksacijos trukmes.

2 Literatūros apžvalga

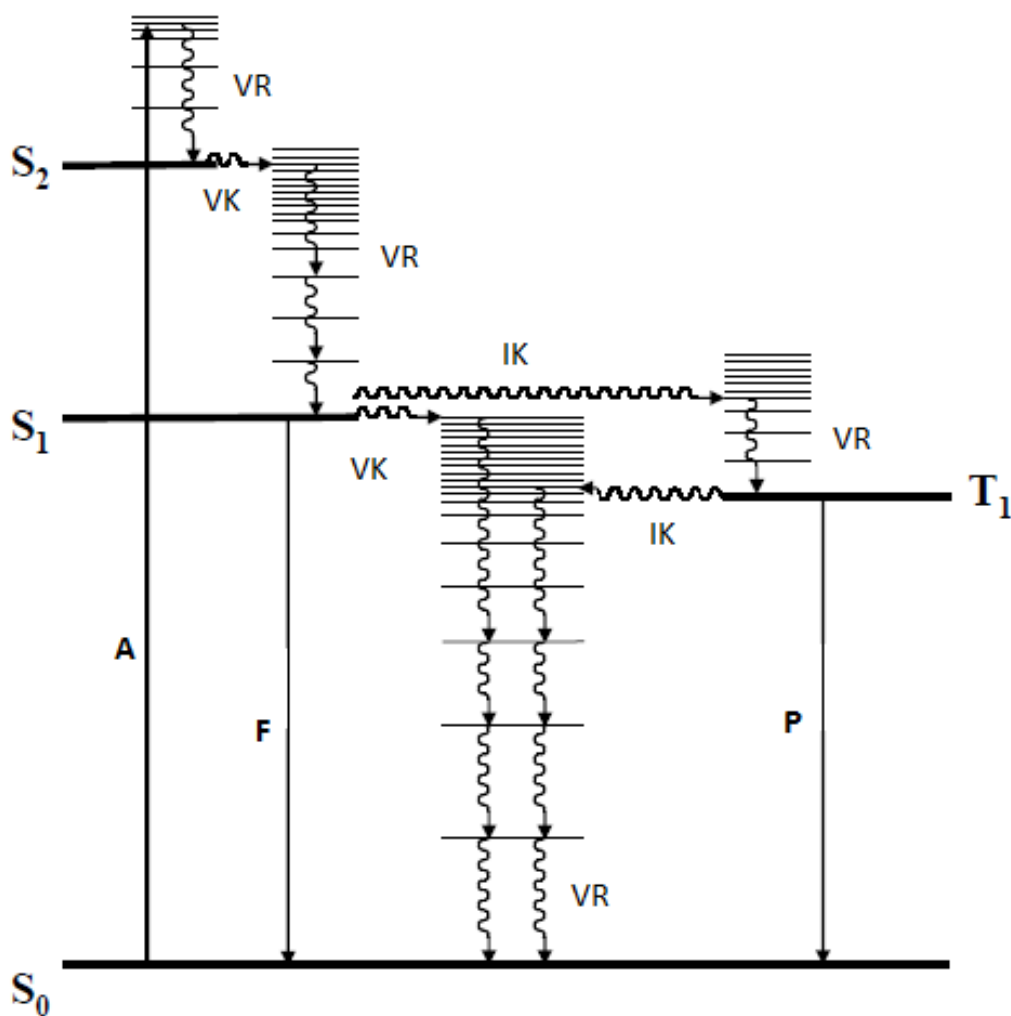
Liuminescencija vadinama molekulių sugertos energijos išsiskyrimas šviesos energijos pavidalu. Liuminescencija, pagal molekulių sužadinimo pobūdį, gali būti skirstoma į atskiras rūšis. Kelios iš jų yra: *fotoluminescencija* – dalelės sužadinamos regimąja arba ultravioletine šviesa, *chemiliuminescencija* – dalelės švyti sužadintos cheminių reakcijų metu, *elektroliuminescencija* – dalelės sužadinamos stipriu elektriniu lauku, *rentgenoluminescencija* – dalelės sužadinamos rentgeno spinduliais.

2.1 Fotoluminescencija

Fotoluminescencija pagal tai, iš kokios sužadintos būsenos vyksta šuolis, skirstoma į fluorescenciją ir fosforescenciją. Fluorescencija vadinamas šuolis tarp vienodo multipletiškumo būsenų. Kadangi toks šuolis yra leidžiamas, tipiška fluorescencijos relaksacijos trukmė yra trumpa – nuo 10^{-9} iki 10^{-7} s [14]. Fosforescencija vadinamas šuolis iš tripletinės sužadintos būsenos į singletinę pagrindinę būseną. Kadangi toks šuolis yra dalinai draudžiamas, fosforescencijos gyvavimo trukmė yra gerokai ilgesnė – daugumai molekulių, įprastinėmis sąlygomis, ji gali būti $10^{-7} - 10^{-4}$ s intervale.

Sužadinta dalelė energiją gali atiduoti tiek spinduliniu, tiek ir nespinduliniu būdu. Nespinduliniai šuoliai, vykstantys tarp vienodo multipletiškumo būsenų, turinčių tą pačią energiją, vadinami *vidine konversija*. Dalinai draustini šuoliai, vykstantys tarp skirtingo multipletiškumo būsenų, turinčių tą pačią energiją, vadinami *interkombinacine konversija*. Šių šuolių metu dalelės energija nepakinta, todėl fotonas nėra išspinduliuojamas [14].

Sugėrusi šviesos kvantą, dalelė yra sužadinama ne tik į aukštesnį elektroninį lygmenį, bet taip pat gali būti sužadinami ir jos vibraciniai bei rotaciniai lygmenys. Dažniausiai šuoliai tarp skirtingų elektroninių lygmenų vyksta iš žemiausio vibracinio lygmens. Kondensuotoje medžiagoje ar didelio slėgio dujose perteklinė vibracinė energija susidūrimų metu virsta kinetine energija, kuri pasiskirsto tarp aplinkinių partnerių [14]. Šis procesas vadinamas *virpesine relaksacija* ir yra labai spartus – $10^{-12} - 10^{-13}$ s [15]. Šuolius, vykstančius sužadintoje dalelėje, gerai apibūdina Jablonskio diagrama (2.1.1 pav.).

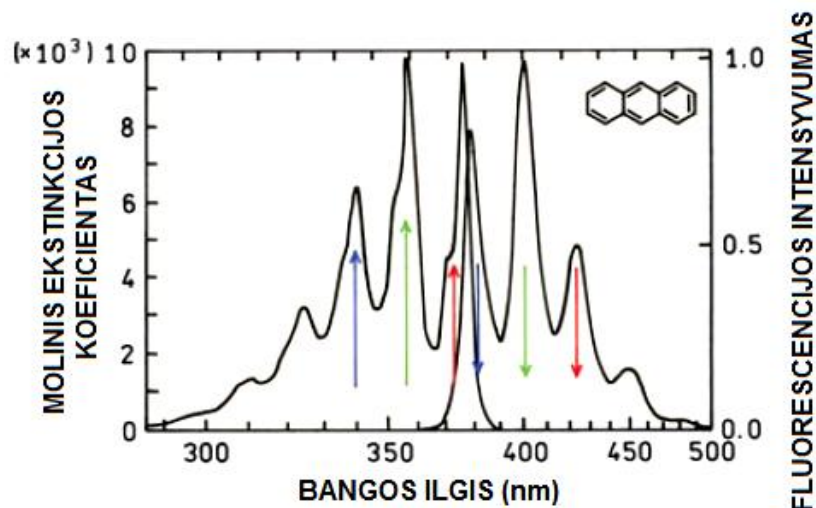


2.1.1 pav. Jablonskio diagrama: **A** – sugertis, **F** – fluorescencija, **P** – fosforescencija, **VK** – vidinė konversija, **IK** – interkombinacinė konversija, **VR** – virpesinė relaksacija. Adaptuota pagal [16]

2.2 Fluorescencijos spektrai

Dalelei sugėrus šviesos kvantą, ji yra sužadinama į aukštesnį virpesinį S_n ($n > 0$) lygmenį. Iš šios sužadintos būsenos vyksta sparti nespindulinė relaksacija į žemiausią S_1 būsenos virpesinį lygmenį. Daugelio medžiagų fluorescencija vyksta iš šio žemiausio S_1 būsenos virpesinio lygmens į kurį nors pagrindinės elektroninės būsenos (S_0) virpesinį lygmenį, iš kurio vyksta sparti relaksacija į žemiausią šios būsenos virpesinį lygmenį. Taigi, daugelyje medžiagų, nepriklausomai nuo to, į kokią būseną buvo sužadinta dalelė, fluorescencija vyksta iš S_1 būsenos žemiausio virpesinio lygmens. Tai vadinama Kaša taisykle [17]. Su šia taisykle yra susijęs Vavilovo dėsnis, teigiantis, jog fluorescencijos kvantinis našumas nepriklauso nuo žadinančios šviesos bangos ilgio [15].

Kadangi tarpai tarp virpesinių lygmenų sužadintose būsenose ir pagrindinėje būsenoje yra panašūs, o fluorescencija gali vykti į aukštesnius pagrindinės būsenos vibracinius lygmenis, fluorescencijos spektras dažniausiai atitinka sugerties spektro veidrodinį atspindį (2.2.1 pav.).



2.2.1 pav. Antraceno sugerties ir fluorescencijos spektrai – veidrodinio atspindžio pavyzdys. Adaptuota pagal [17]

Sugerties ir emisijos metu dalis energijos prarandama šiluminės energijos pavidalu, todėl fluorescencijos spektras sugerties spektro atžvilgiu yra pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę [17]. Šis poslinkis vadinamas Stokso poslinkiu.

2.3 Fluorescencijos gesinimo vyksmai

Fluorescencijos gesinimu vadinamas fluorescencijos intensyvumo mažėjimas dėl tam tikrų veiksnių. Gesinimas gali vykti dėl įvairių sąveikų tarp liuminofo (savigesinimas) ar liuminofo bei priemaišinės medžiagos molekulių (priemaišinis gesinimas). Medžiagos, gesinančios liuminofo fluorescenciją, vadinamos gesikliais. Skiriami du pagrindiniai gesinimo tipai – dinaminis ir statinis gesinimas.

Dinaminis gesinimas pasireiškia dėl fluorescuojančios medžiagos molekulių susidūrimų su gesiklio molekulėmis. Tokių susidūrimų metu gesiklio molekulė pagreitina liuminofo molekulėje interkombinacinę konversiją ir ši iš singletinės būsenos pereina į tripletinę [17]. Taip sužadinimo energija prarandama nespinduliniu būdu. Vieni iš žinomiausių gesiklių yra molekulinis deguonis, azoto monoksidas ir junginiai, kurių sudėtyje yra sunkiųjų atomų (Pb, Br, I ir kt.) [14].

Statinis gesinimas vyksta liuminoforui ir gesikliui suformuojant nefluorescuojančius kompleksus. Dažnai tokie kompleksai susidaro pagrindinėje būsenoje, todėl, kitaip nei dinaminio gesinimo atveju, stebimas pakitimas ir sugerties spektruose [17]. Atskiras statinio gesinimo atvejis

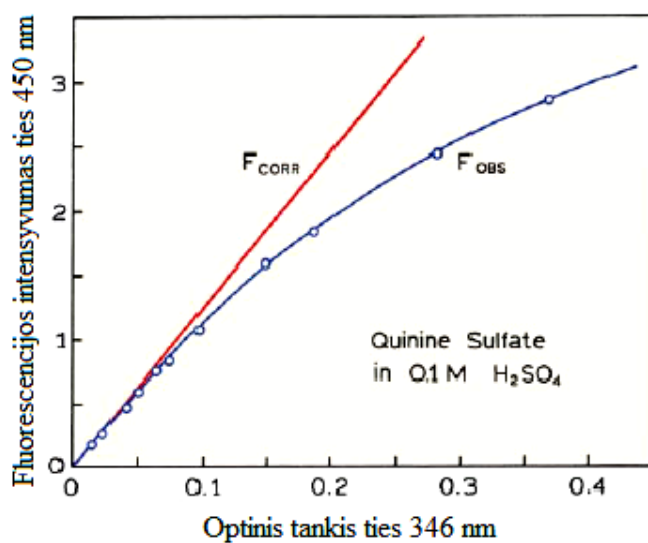
gali būti savigesinimas, kai, esant didelėms liuminoforo koncentracijoms, susidaro nefluorescuojantys agregatai arba dimerai.

Fluorescencijos intensyvumų terpėje su gesikliu ir terpėje neturinčioje gesiklių santykis aprašomas Šterno-Volmero (Stern-Volmer) sąryšiu:

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K \cdot [Q], \quad (2.1)$$

čia K – fluorescencijos gesinimo konstanta, $[Q]$ – gesiklio koncentracija [17].

Liuminoforo fluorescencijos intensyvumas taip pat gali mažėti dėl elektroninės energijos pernašos. Sužadinus donoro molekulę, ši ne fluorescuoja, o perduoda energiją akceptoriaus molekulei, pati grįždama į nesužadintąją būseną [14]. Kitaip nei prieš tai nagrinėti gesinimo mechanizmai, elektroninė energijos pernaša gali vykti net esant iki 100 Å atstumams tarp donoro ir akceptoriaus molekulių [17]. Jei akceptorius yra fluorescuojanti medžiaga, šio vyksmo metu stebimas akceptoriaus fluorescencijos spektras, pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę donoro fluorescencijos spektro atžvilgiu.



2.3.1 pav. Fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo tirpalo optinio tankio. Mėlyna linija rodo išmatuotą fluorescencijos intensyvumą, o raudona – tikrąjį. Adaptuota pagal [17]

Fluorescencijos intensyvumo sumažėjimas gali būti stebimas ir dėl proceso, vadinamo vidinio filtro efektu. Jis pasireiškia esant didelėms tirpalo koncentracijoms. Jeigu bandinio optinis tankis didelis, pro bandinį einanti žadinanti spinduliuotė yra sugerama molekulių, kurios yra arčiau spinduliuotės šaltinio ir giliau esančios molekulės nėra sužadinamos. Tai ypač svarbu matuojant fluorescenciją kai tarp žadinimo ir liuminescencijos surinkimo krypties yra 90° kampas. Žadinanti spinduliuotė negali prasiskverbti pakankamai giliai, kad sužadintų molekules, esančias kiuvetės

$$\tau = \frac{1}{\Gamma + k_{nr}}. \quad (2.3)$$

Spindulinė sužadintos būsenos gyvavimo trukmė priklauso tik nuo spindulinės relaksacijos, kai nėra kitų relaksacijos kanalų. Ši gyvavimo trukmė aprašoma:

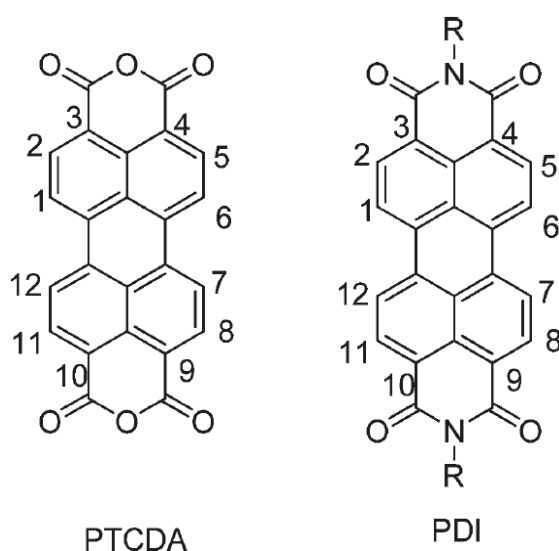
$$\tau_s = \frac{1}{\Gamma}. \quad (2.4)$$

Fluorescencijos gyvavimo trukmės ir kvantinis našumas tarpusavyje susieti lygtimi:

$$\tau_s = \frac{\tau}{\phi}. \quad (2.5)$$

2.5 Perilendiimidų darinių savybės

Perilendiimido dariniai yra išskirtinėmis savybėmis pasižyminčios organinės molekulės. Tokios savybės, kaip cheminis inertiškumas, aukštas foto- ir terminis stabilumas sukėlė susidomėjimą šiais junginiais kaip aukštos kokybės pramoniniais dažais, ypač automobilių industrijoje [1]. 2.5.1 pav. pavaizduota pirminio perileno junginio – perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTCDA) – struktūrinė formulė bei bendra perilendiimido struktūrinė formulė, su galimomis pakaitų pozicijomis, pažymėtomis skaičiais.



2.5.1 pav. PTCDA ir PDI struktūrinės formulės. Adaptuota pagal [19]

PDI junginiai taip pat pasižymi aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu, todėl jie gali būti taikomi įvairiuose organinės optoelektronikos prietaisuose, liuminescenciniuose saulės koncentratoriuose bei pavienių molekulių spektroskopijoje. Tačiau, norint pritaikyti PDI darinius anksčiau minėtoms sritims, buvo svarbu gerinti šių junginių tirpumą organiniuose tirpikliuose. Tai padaryti galima, prijungiant tirpumą didinančius pakaitus azoto imido pozicijoje (2.5.1 pav. PDI molekulėje R padėtis) [20] arba įlankos pozicijose (2.5.1 pav. 1, 6, 7, 12 padėtys) [19].

Norint pritaikyti šiuos junginius organinei optoelektronikai, turi būti optimizuotos molekulinės ir kristalinės optinės savybės. Molekulinės savybės – tokios, kaip stipri sugertis singletiniame lygmenyje, aukštas fluorescencijos kvantinis našumas, fotocheminis stabilumas ir kt. – priklauso nuo junginio cheminės struktūros ir gali būti optimizuojamos modifikuojant perilendiimidus pakaitais [11]. Modifikuoti PDI darinius galima pakaitais skirtingose pozicijose, nuo kurių priklauso, kokios savybės bus keičiamos.

Dariniai su pakaitais azoto imido pozicijoje (2.5.1 pav. PDI molekulėje R padėtis) pasižymi dideliu terminiu ir foto- stabilumu, aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu. Tokia PDI darinių modifikacija daro mažai įtakos sugerties bei fluorescencijos spektrų juostų padėtimis [20].

Kita galima modifikacija yra pakaitais įlankos pozicijoje (2.5.1 pav. 1, 6, 7, 12 padėtys). Tokia modifikacija gali pakeisti perilendiimido sugerties bei fluorescencijos juostų padėtis, pagerina tirpumą organinius tirpikliuose, tačiau gali lemti fluorescencijos kvantinio našumo sumažėjimą [11]. Junginių modifikavimas pakaitais įlankos pozicijose ypač didelę įtaką daro spektrinėms savybėms PDI plėvelėse, nes tokie pakaitai išsisuka erdvėje perileno kamieno atžvilgiu [10]. Pakaitais įlankos pozicijose modifikuoti perilendiimidai pasižymi didesniu terminiu stabilumu, nei tokių pakaitų neturintys junginiai [21].

PDI dariniai, modifikuoti pakaitais 2, 5, 7, 12 pozicijose taip pat pasižymi tirpumu organiniuose tirpikliuose. Tokia modifikacija gali lemti ir fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą kietoje būsenoje [19].

3 Fluorescencijos kvantinio našumo nustatymo metodai

Fluorescencijos kvantinis našumas – tai santykis tarp medžiagos išspinduliuotų ir sugertų fotonų skaičiaus. Pagal apibrėžimą, norint apskaičiuoti kvantinį našumą, tereikia išmatuoti sugertų ir išspinduliuotų fotonų skaičių per tam tikrą laiką. Tačiau realybėje tokie matavimai yra sudėtingi ir jiems atlikti reikalinga sudėtinga įranga, todėl medžiagos kvantinį našumą yra patogiau nustatyti naudojant palyginamąjį metodą. Jis pagrįstas žinomo kvantinio našumo medžiagos (standarto) ir nežinomo kvantinio našumo medžiagos sugerties ir fluorescencijos spektrų intensyvumo palyginimu.

3.1 Pirmasis metodas – gradientinis

Šis metodas pagrįstas tuo, jog bandinių integralinio fluorescencijos intensyvumo priklausomybės nuo optinio tankio gradientas yra tiesiogiai proporcingas bandinių fluorescencijos kvantiniam našumui [22]. Norint nustatyti tiriamos medžiagos kvantinį našumą, yra paruošiami keli skirtingo optinio tankio (D iki 0,1, 10 mm storio kiuvetėje) standarto ir tiriamos medžiagos bandiniai. Išmatuojami šių bandinių sugerties ir fluorescencijos spektrai esant vienodoms sąlygoms. Apskaičiuojami integraliniai fluorescencijos spektrų intensyvumai ir nubraižoma priklausomybė nuo optinio tankio ties fluorescencijos žadinimo bangos ilgiu. Tiriamos medžiagos fluorescencijos kvantinis našumas yra nustatomas pasinaudojant formule:

$$\phi_x = \phi_s \cdot \frac{m_x}{m_s} \cdot \frac{n_x^2}{n_s^2}, \quad (3.1)$$

kur indeksai x ir s žymi atitinkamus tiriamos medžiagos ir standarto dydžius, Φ – fluorescencijos kvantinis našumas, m – integralinio fluorescencijos intensyvumo priklausomybės nuo optinio tankio gradientas, n – tirpiklio lūžio rodiklis.

3.2 Antrasis metodas – vieno taško palyginimas

Šis metodas pagrįstas vienos koncentracijos standarto ir tiriamos medžiagos integralinių fluorescencijos intensyvumų palyginimu. Norint nustatyti medžiagos fluorescencijos kvantinį našumą, užtenka išmatuoti tik vienos koncentracijos standarto ir tiriamos medžiagos bandinius. Atliekant matavimus, svarbu išlaikyti vienodas sąlygas. Išmatavus bandinių sugerties ir fluorescencijos spektrus, tiriamos medžiagos kvantinis našumas apskaičiuojamas pagal formulę:

$$\phi_x = \phi_s \cdot \frac{A_s}{A_x} \cdot \frac{F_x}{F_s} \cdot \frac{n_x^2}{n_s^2}, \quad (3.2)$$

kur indeksai x ir s žymi atitinkamus tiriamos medžiagos ir standarto dydžius, Φ – fluorescencijos kvantinis našumas, A – bandinio optinis tankis ties žadinančios bangos ilgiu, F – fluorescencijos spektro plotas, n – tirpiklio lūžio rodiklis.

Naudojant palyginimo metodus, svarbu atliekant matavimus išlaikyti vienodas sąlygas, nes kitaip gali atsirasti paklaidų tiriamos medžiagos kvantinio našumo skaičiavime. Siekiant gauti kuo tikslesnes fluorescencijos kvantinio našumo vertes, turi būti patikimai išmatuoti tiriamų bandinių ir standartų fluorescencijos spektrai. Dažnai išmatuoti fluorescencijos spektrai būna iškraipyti dėl matavimo įrangos įtakos. Norint gauti patikimą fluorescencijos spektrą, turi būti atliekama išmatuoto spektro korekcija, naudojant tam prietaisui tinkančią korekcijos kreivę [23].

Taip pat reikia tinkamai parinkti standartą. Svarbu, kad standarto fluorescencijos kvantinis našumas būtų patikimas bei, pageidautina, artimas 1. Matavimas bus tikslesnis, jei standarto ir tiriamos medžiagos fluorescencijos spektrai bus kuo panašesnėje bangos ilgių srityje [24].

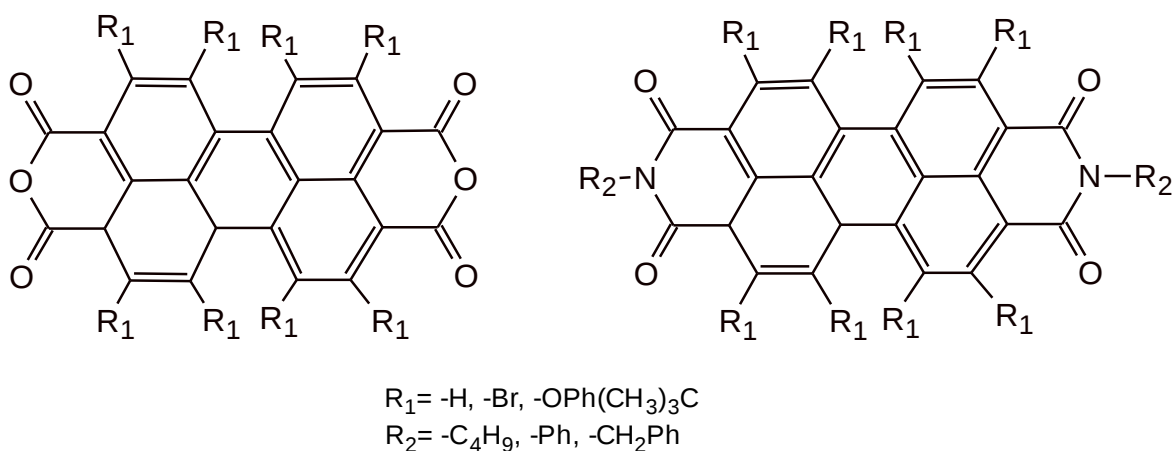
4 Matavimo metodika

4.1 Tiriamos medžiagos ir naudoti bandiniai

Buvo tiriami devynių naujai susintetintų perilendiimidų chloroforme tirpalai. Tiriamos medžiagos buvo susintetintos prof. L. Labanausko grupėje, Fizinių ir technologijos mokslų centre, organinės chemijos skyriaus organinės sintezės laboratorijoje. Šių junginių molekulės pavaizduotos 4.1.1 pav.

Bromo ir 4-tert-butilfenolio pakaitai R_1 pozicijose buvo pasirinkti, siekiant padidinti junginių tirpumą organiniuose tirpikliuose bei norint pasiekti sugerties ir fluorescencijos spektrinių juostų išplatėjimą. Pakaitai šiose pozicijose išsisuka perileno kamieno atžvilgiu, taip padidindami junginių tirpumą, tačiau gali lemti ir fluorescencijos kvantinio našumo sumažėjimą. Modifikuojant junginius butilo, fenilo bei metilfenilo pakaitais azoto imido pozicijose (R_2), taip pat siekta pagerinti junginių tirpumą, išlaikant aukštą kvantinį našumą.

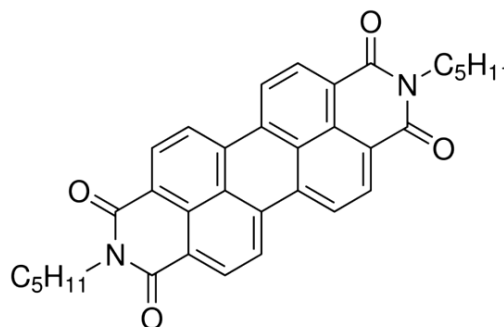
Kiekvienos medžiagos paruošti trijų skirtingų koncentracijų tirpalai ir matuoti jų sugerties bei fluorescencijos spektrai, taip pat fluorescencijos gesimo kinetikos.



4.1.1 pav. Tirtų perilenų struktūrinės formulės

Kvantinių našumų skaičiavimui palyginamuoju metodu buvo parinkti du standartai - fluoresceino 0,1 M NaOH bei rodamino 101 metanolyje tirpalai. Šių standartų literatūrinės kvantinio našumo vertės – 0,91 ir 1 atitinkamai [24]. Buvo matuoti fluoresceino ir rodamino trijų skirtingų koncentracijų tirpalų sugerties bei fluorescencijos spektrai.

Siekiant palyginti tiriamų perilendiimidų sugerties ir fluorescencijos spektrų pokyčius, priklausančius nuo pakaitų, buvo išmatuoti komerciškai prieinamo *N,N'*-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide (cheminė formulė pavaizduota 4.1.2 pav.) chloroforme tirpalo sugerties ir fluorescencijos spektrai. Ši medžiaga buvo įsigyta iš Sigma-Aldrich.



4.1.2 pav. *N,N'*-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide struktūrinė formulė

4.2 Sugerties ir fluorescencijos matavimai

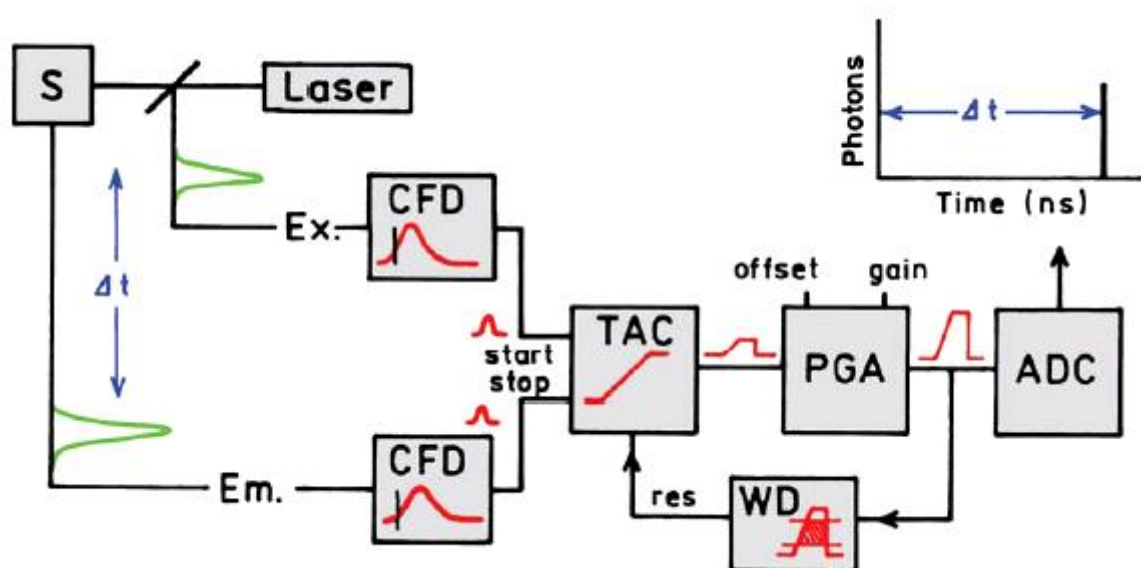
Visų bandinių sugertis buvo matuojama Jasco V-670 spektrometru, 10 mm storio kvarcinėje kiuvetėje. Spektrai matuoti 300 – 900 nm bangos ilgių ruože. Matavimai buvo atlikti kambario (21 °C) temperatūroje.

Fluorescencijos matavimai buvo atlikti fluorescencijos spektrometru Edinburgh Instruments FL920, žadinant 470 nm bangos ilgio spinduliuote, kai tarp žadinimo ir liuminescencijos surinkimo krypties yra 90° kampas. Žadinimui naudoto EPL-470 lazerio vidutinė impulsų galia – 0,15 mW/mm², impulso trukmė – 85 ps. Visų medžiagų spektrų matavimo metu buvo išlaikytos vienodos matavimo sąlygos, tokios kaip žadinimo intensyvumas, plyšio plotis, matavimo laikas bei žadinimo ir fluorescencijos filtrai.

Siekiant sumažinti fluorescencijos nuostolius dėl reabsorbcijos, naudota 10×2 mm kvarcinė kiuvetė. Norint išvengti fluorescencijos koncentracinio gesinimo, matuojamų tirpalų optiniai tankiai ties žadinimo bangos ilgiu (470 nm) 10 mm kvarcinėje kiuvetėje buvo 0,1 – 0,01 intervale.

Išmatuoti fluorescencijos spektrai buvo koreguoti automatiškai, panaudojant gamintojo pateiktą korekcijos kreivę, taip pat buvo atsižvelgta į spektro mėlynojo krašto korekciją dėl žadinimo filtro.

Fluorescencijos gesimo kinetikos buvo matuotos naudojant laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodą (angl. – *Time-Related Single Photon Counting (TRSPC)*). Šio matavimo elektrinė schema pavaizduota 4.2.1 pav.



4.2.1 pav. Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo schema. Adaptuota pagal [17]

Žadinančio lazerio impulsas yra išskaidomas į dvi dalis – viena iš jų sužadina bandinį (S), kita siunčiama į diskriminatorių (CFD), kuris tiksliai užregistruoja impulso atvykimo laiką. Šis impulsas yra perduodamas į laiko į amplitudę keitiklį (TAC), kuris kuria įtampą, proporcingai didėjančią laiko atžvilgiu. Bandinio išspinduliuotas fotonas siunčiamas į kitą diskriminatorių (CFD), kuris užfiksuoja tikslų šio fotono detektavimo laiką ir siunčia signalą į laiko į amplitudę keitiklį, kuris nutraukia įtampos augimą. Išmatuota įtampa, priklausanti nuo laiko skirtumo tarp bandinio sužadinimo ir pirmojo detektuoto fotono. Ši įtampos vertė yra sustiprinama ir konvertuojama į skaitinę vertę analoginio-skaitmeninio signalo keitiklyje (ADC). Užregistravus daug tokių impulsų yra sudaroma fluorescencijos gesimo histograma. Matavimo parametrai parenkami tokie, jog būtų registruojamas 1 fotonas 100 žadinančio lazerio impulsų [17].

Bandinių fluorescencijos gesimo trukmės buvo registruotos ties tos medžiagos fluorescencijos maksimumą atitinkančiu bangos ilgiu, 0 – 50 ns intervale.

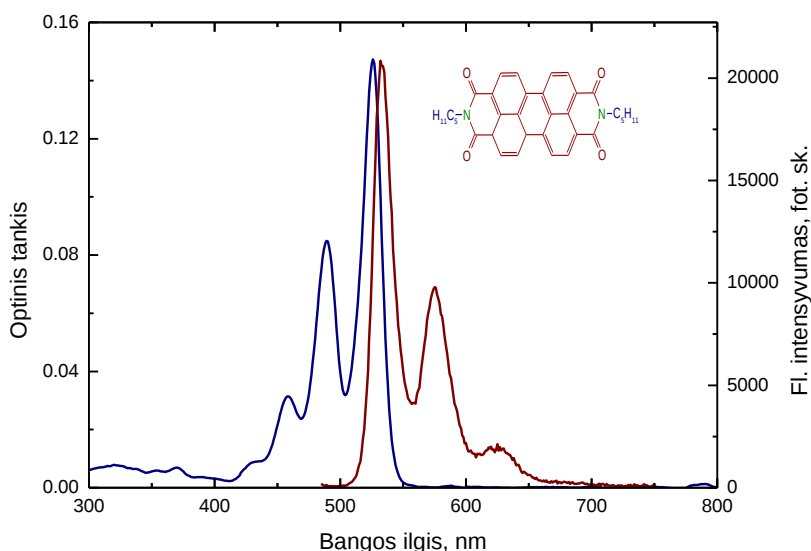
5 Rezultatai ir aptarimai

5.1 Sugerties ir fluorescencijos spektrai

Siekiant nustatyti PDI darinių sugerties ir fluorescencijos spektrinių juostų pokyčius, priklausančius nuo pakaitų, prijungtų prie centrinių perileno žiedų, buvo išmatuoti *N,N'*-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide chloroforme tirpalo sugerties ir fluorescencijos spektrai. Šie spektrai pateikti 5.1.1 pav. Išmatuoti tiriamų perilendiimidų sugerties ir fluorescencijos spektrai pavaizduoti 5.1.2 pav.

Kaip ir tikėtasi, darinių modifikacijos pakaitais junginio kraštuose nedaro didelės įtakos sugerties ir fluorescencijos spektrinių juostų padėtimis. Iš 5.1.2 pav. matyti, jog darinių P4PhO bei P4PhNB spektrai nesiskiria vienas kito atžvilgiu. Tačiau tokį darinių modifikavus fenilo grupę turinčiais pakaitais azoto imido pozicijose (P4PhNPh ir P4PhNPh'), stebimas sugerties juostos ties 545 nm sustiprėjimas, bei atsiranda silpna fluorescencija ties 540 nm.

Perilendiimido darinių modifikavimas pakaitais prie centrinių perileno žiedų lemia sugerties ir fluorescencijos juostų išplatėjimą. Tai galima pastebėti palyginus 5.1.1 pav. pavaizduoto PDI junginio, neturinčio pakaitų šiose pozicijose, spektrus su panašius pakaitus azoto imido pozicijose turinčių junginių spektrais – 5.1.2 pav. P4BrNB, P4PhNB, P6BrNB, P6PhNB, P8BrNB.

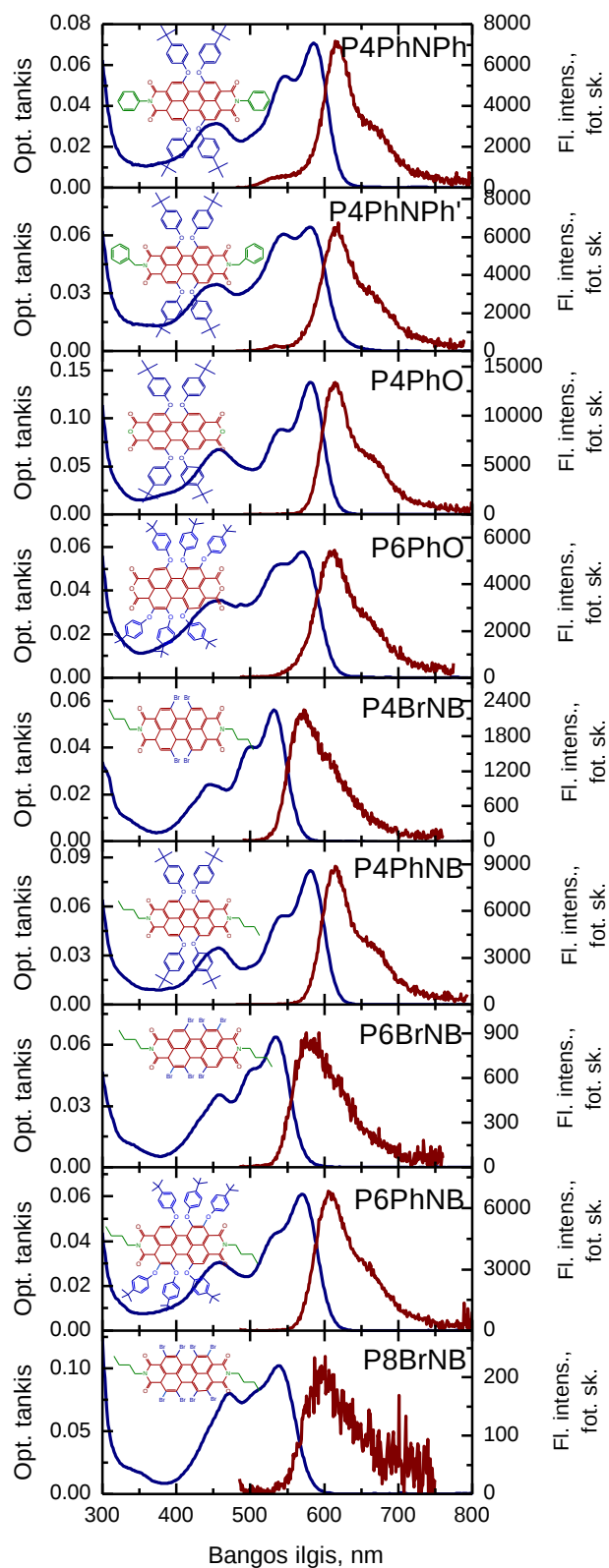


5.1.1 pav. *N,N'*-Dipentyl-3,4,9,10-perylenedicarboximide chloroforme tirpalo sugerties ir fluorescencijos spektrai

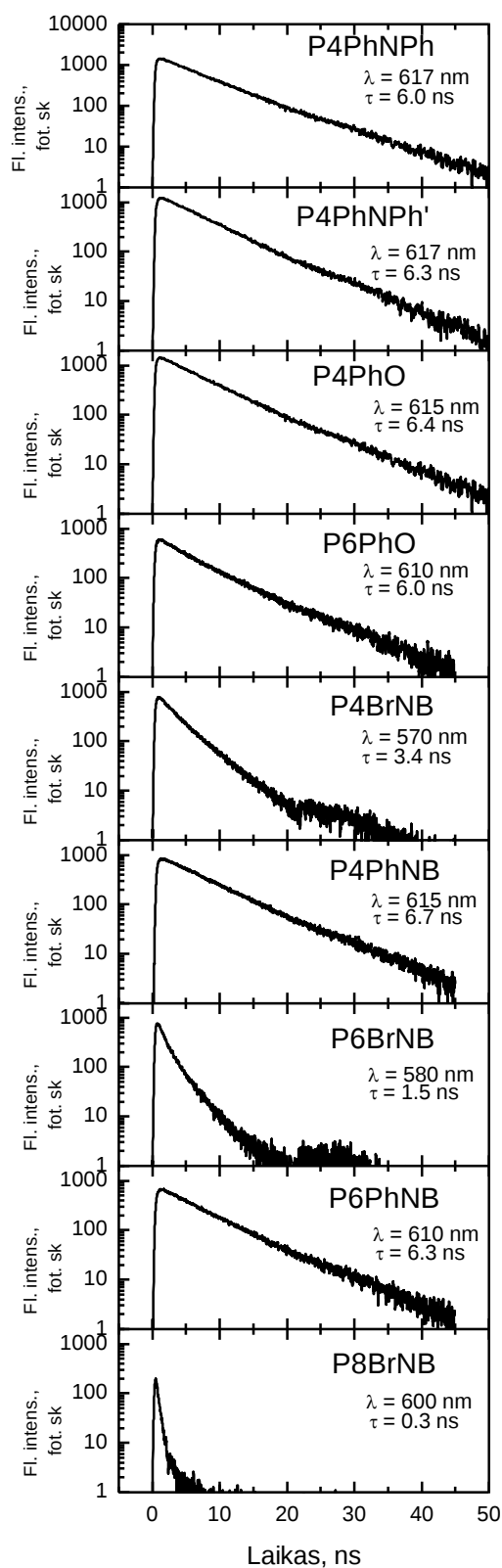
Taip pat, priklausomai nuo prijungtų pakaitų, stebimas skirtingas spektrinių juostų poslinkis. Junginių, turinčių Br^- pakaitus (P4BrNB, P6BrNB ir P8BrNB) sugerties spektrai nežymiai (6 – 12 nm) pasislinkę į raudonąją pusę, lyginant su PDI junginio be pakaitų sugerties spektru. Tačiau stebimas šių junginių fluorescencijos spektro batochrominis poslinkis didesnis nei sugerties – 40 – 70 nm, taigi junginiuose su bromo pakaitais stebimas 38 – 62 nm Stokso poslinkis. Šis poslinkis didėja didinant prijungtų bromo pakaitų skaičių.

Junginių, turinčių 4-tert-butilfenolio pakaitus (P4PhNB ir P6PhNB), sugerties spektrai gan smarkiai (45 – 56 nm) pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, lyginant su PDI junginio be pakaitų sugerties spektru. Taip pat stebimas ir didelis šių junginių fluorescencijos spektro batochrominis poslinkis – 78 – 83 nm. Junginio, turinčio šešis 4-tert-butilfenolio pakaitus, spektrų poslinkiai yra didesni, nei junginio su keturiais tokiais pakaitais.

Taip pat buvo išmatuotos tiriamų perileidiimidų junginių fluorescencijos gesimo kinetikos. Jos pavaizduotos 5.1.3 pav.



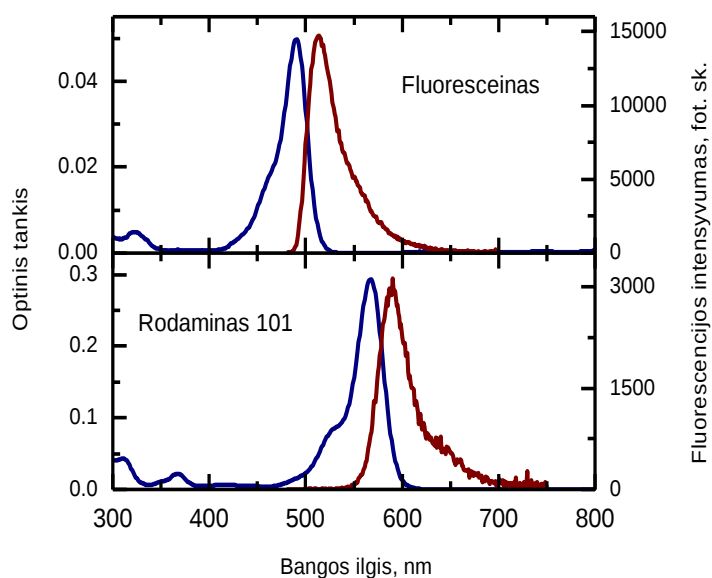
5.1.2 pav. Tirtų perilendiimidų tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai bei junginių struktūrinės formulės



5.1.3 pav. Tirtų perilendiimidų tirpalų fluorescencijos gesimo kinetikos

5.2 Fluorescencijos kvantiniai našumai ir gyvavimo trukmės

Tiriamų perileidiimidų darinių fluorescencijos kvantiniai našumai buvo nustatyti palyginamuoju būdu iš šių medžiagų sugerties ir fluorescencijos spektrų. Siekiant patikrinti rezultatų patikimumą, buvo naudoti du standartai – fluoresceino 0,1M NaOH tirpalas ir rodaminio 101 metanolyje tirpalas. Šių tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 5.2.1 pav. Fluorescencijos kvantinis našumas buvo apskaičiuotas naudojant du skaičiavimo metodus – gradientinį ir vieno taško palyginimą. Skaičiavimams naudotos standartų kvantinių našumų vertės: fluoresceino 0,1 M NaOH tirpalo – 0,91, rodaminio 101 metanolyje tirpalo – 1 [24]. Naudoti tirpiklių lūžio rodikliai: NaOH – 1,335; metanolio – 1,329; chloroformo – 1,445. Išmatuoti fluorescencijos spektrai buvo integruojami 480 – 750 nm diapazone. Gauti rezultatai pateikiami 5.2.1 lentelėje.



5.2.1 pav. Naudotų standartų – fluoresceino NaOH ir rodaminio 101 metanolyje tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai

Taip pat buvo išmatuotos tirtų PDI chloroforme tirpalų fluorescencijos gesimo kinetikos (5.1.3 pav.). Iš šių kinetikų buvo nustatytos fluorescencijos relaksacijos trukmės. Pasinaudojus skirtingais metodais apskaičiuotų fluorescencijos kvantinių našumų vidutinėmis vertėmis ir 2.5 formule, buvo apskaičiuotos spindulinės fluorescencijos gyvavimo trukmės, o pasinaudojus sąryšiu tarp fluorescencijos spartos ir relaksacijos trukmės bei 2.2 formule, apskaičiuotos nespindulinės fluorescencijos gyvavimo trukmės. Šie rezultatai pateikiami 5.2.1 lentelėje.

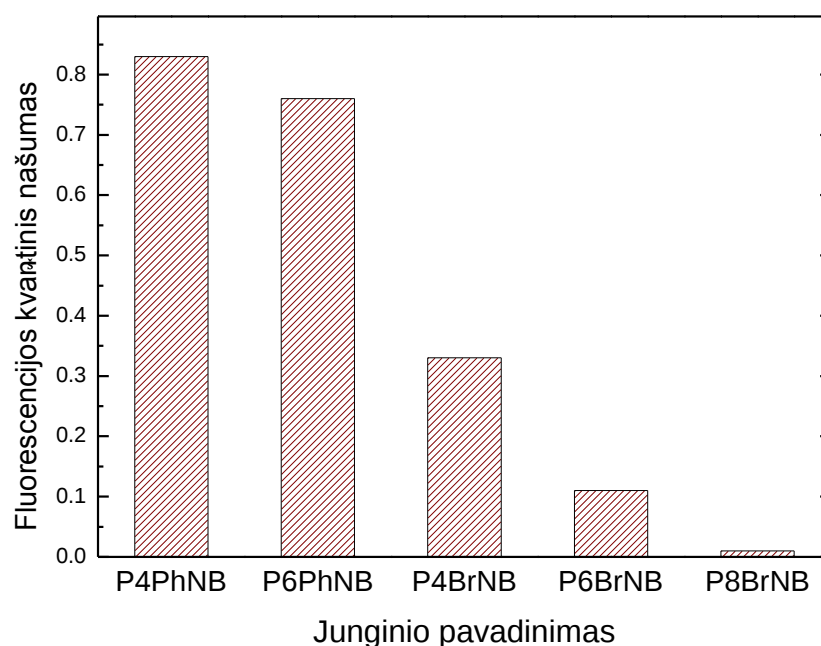
5.2.1 lentelė. Tirtų perilendiimidų parametrai

Pavadinimas	Kvantinis našumas	λ_{sug} , nm	λ_{fl} , nm	τ_{fl} , ns	τ_{s} , ns	τ_{ns} , ns
P4PhNPh	$0,86 \pm 0,03^1$ $0,87 \pm 0,04^2$	586; 547; 454	617	6,0	6,9	40,2
P4PhNPh ^c	$0,74 \pm 0,03^1$ $0,72 \pm 0,03^2$	581; 546; 455	617	6,3	8,6	17,0
P4PhO	$0,74 \pm 0,03^1$ $0,75 \pm 0,04^2$	581; 543; 457	615	6,4	8,5	19,2
P6PhO	$0,52 \pm 0,01^1$ $0,53 \pm 0,03^2$	571; 542; 460	610	6,0	11,3	6,8
P4BrNB	$0,33 \pm 0,03^1$ $0,33 \pm 0,04^2$	532; 501; 446	570	3,4	10,3	1,7
P4PhNB	$0,83 \pm 0,01^1$ $0,82 \pm 0,01^2$	582; 544; 456	615	6,7	8,1	32,7
P6BrNB	$0,11 \pm 0,01^1$ $0,11 \pm 0,01^2$	534; 502; 458	580	1,5	13,6	0,2
P6PhNB	$0,75 \pm 0,02^1$ $0,76 \pm 0,04^2$	570; 536; 458	610	6,3	8,4	18,9
P8BrNB	$0,01 \pm 0,002^1$ $0,01 \pm 0,005^2$	538; 472	600	0,3	30,0	0,003

¹ – taikytas gradientinis skaičiavimo metodas;² – taikytas vieno taško palyginimo skaičiavimo metodas.

Junginiai, turintys PTCDA molekulės kamieną ir 4-tert-butilfenolio pakaitus prie centrinių perileno žiedų (P4PhO, P6PhO), pasižymi gerokai trumpesne nespinduline relaksacijos trukme (19,2 ns ir 6,8 ns) ir mažesniu kvantiniu našumu (0,75 ir 0,53), nei junginiai, turintys tokius pačius pakaitus prie centrinių perileno žiedų, tačiau kitokį kamieną – P4PhNB, P6PhNB. Šių junginių nespindulinės relaksacijos trukmės 32,7 ns bei 18,9 ns, o kvantiniai našumai – 0,83 ir 0,76. Junginys, turintis fenilo pakaitus azoto imido pozicijose bei 4-tert-butilfenolio pakaitus prie centrinių perileno žiedų (P4PhNPh) pasižymi trumpiausia spinduline relaksacijos trukme (6,9 ns), ilgiausia nespinduline relaksacijos trukme (40,2 ns) bei didžiausiu fluorescencijos kvantiniu našumu (0,87).

Perilendiimido dariniai su bromo pakaitais ties centriniams perileno žiedais (P4BrNB, P6BrNB, P8BrNB) pasižymi žemu kvantiniu našumu (0,01 – 0,33). Didėjant prijungtų bromo atomų skaičiui, stebimas fluorescencijos kvantinio našumo mažėjimas (5.2.2 pav.). Šio tipo perilendiimidai pasižymi ilgesne spinduline relaksacijos trukme (10 – 30 ns) bei labai trumpa nespinduline relaksacijos trukme (0,003 – 1,7 ns). Dėl šių savybių PDI junginiai su bromo pakaitais nėra tinkami naudoti optoelektronikos prietaisuose.



5.2.2 pav. Junginių, turinčių tą patį kamieną, bet skirtingus pakaitus prie centrinių perileno žiedų, kvantiniai našumai

Palyginus junginius, turinčius vienodą kamieną, tačiau skirtingą 4-tert-butilfenolio pakaitų skaičių (P4PhO su P6PhO bei P4PhNB su P6PhNB), pastebėta, jog didesnis pakaitų skaičius lemia mažesnę kvantinę našumą. Taip pat, perilendiimidai su šešiais 4-tert-butilfenolio pakaitais pasižymi ilgesne spinduline relaksacijos trukme bei trumpesne nespinduline relaksacijos trukme nei junginiai su keturiais tokio tipo pakaitais. 5.2.2 pav. pavaizduota junginių, turinčių butilo pakaitus azoto imido pozicijose ir skirtingus pakaitus prie centrinių perileno žiedų, kvantinių našumų priklausomybė nuo šių pakaitų tipo ir skaičiaus. Kaip jau minėta anksčiau, didinant pakaitų skaičių, stebimas fluorescencijos kvantinio našumo mažėjimas. Taip pat, junginiai su 4-tert-butilfenolio pakaitais pasižymi gerokai aukštesniu kvantiniu našumu, nei junginiai su bromo pakaitais.

PDI junginiai, turintys keturis 4-tert-butilfenolio pakaitus prie centrinių perileno žiedų, pasižymi aukščiausiu kvantiniu našumu iš visų tirtų PDI junginių. PDI junginiai be pakaitų įlankos pozicijoje pasižymi dar didesniu kvantiniu našumu [20], todėl P4PhNPh, P4PhNPh', P4PhO ir P4PhNB junginių kvantinio našumo sumažėjimas gali atsirasti dėl krūvio pasiskirstymo perileno molekulės kamiene pakitimo. PDI junginiai su šešiais 4-tert-butilfenolio pakaitais pasižymi žemesniu fluorescencijos kvantiniu našumu, nes gali būti, jog papildomi pakaitai prie centrinių perileno žiedų labiau delokalizuoja krūvio pasiskirstymą perileno molekulės kamiene. PDI junginiai, turintys bromo pakaitus, pasižymi labai žemu fluorescencijos kvantiniu našumu, nes, tikriausiai, krūvis lokalizuojasi ties bromo atomais.

6 Išvados

1. Atlikti perilendiimidų sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimai. Pakaitai prie centrinių perileno žiedų lemia PDI junginių sugerties ir fluorescencijos spektrinių juostų išplatėjimą bei, priklausomai nuo pakaitų tipo, stebimas spektrinių juostų poslinkis.
2. PDI junginių fluorescencijos kvantiniai našumai buvo nustatyti naudojant du standartus, dviem skirtingais metodais. Tarp rezultatų, gautų matuojant skirtingais metodais, stebimas mažas išsibarstymas.
3. PDI junginiai, turintys keturis 4-tert-butilfenolio pakaitus prie centrinių perileno žiedų, pasižymi aukščiausiu kvantiniu našumu. PDI junginiai su šešiais 4-tert-butilfenolio pakaitais pasižymi žemesniu fluorescencijos kvantiniu našumu. PDI junginiai, turintys bromo pakaitus, pasižymi labai žemu fluorescencijos kvantiniu našumu.
4. Nustatytos visų tirtų junginių spindulinė ir nespindulinė relaksacijos trukmės, kurios taip pat priklauso nuo pakaitų tipo ir skaičiaus.

7 Literatūros sąrašas

- [1] W. Herbst, K. Hunger *Industrial Organic Pigments Production, Properties, Applications* 3rd ed. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004
- [2] G. Seybold, G. Wagenblast „New Perylene and Violanthrone Dyestuffs for Fluorescent Collectors” *Dyes and Pigments*, 11 303-317, 1989
- [3] Ch. Haines, M. Chen, K. P. Ghiggino, „The effect of perylene diimide aggregation on the light collection efficiency of luminescent concentrators” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 105, 287–292, 2012
- [4] M. Wang, X. Wang „P3HT/TiO₂ bulk-heterojunction solar cell sensitized by a perylene derivative” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 1782–1787, 2007
- [5] C. Zafera, M. Kusa, G. Turkmena, H. Dincalpc, S. Demica, B. Kuband, Y. Teomand, S. Icli „New perylene derivative dyes for dye-sensitized solar cells” *Solar Energy Materials & Solar Cells* 91, 427–431, 2007
- [6] E. Kozma, D. Kotowski, M. Catellani, S. Luzzati, A. Famulari, F. Bertini „Synthesis and characterization of new electron acceptor perylene diimide molecules for photovoltaic applications” *Dyes and Pigments* 99, 329-338, 2013
- [7] D. Kotowski, S. Luzzati, G. Scavia, M. Cavazzini, A. Bossi, M. Catellani, E. Kozma „The effect of perylene diimides chemical structure on the photovoltaic performance of P3HT/perylenediimides solar cells” *Dyes and Pigments* 120, 57-64, 2015
- [8] C. Piliago, D. Jarzab, G. Gigli, Z. Chen, A. Facchetti, M. Antonietta Loi „High Electron Mobility and Ambient Stability in Solution-Processed Perylene-Based Organic Field-Effect Transistors” *Adv. Mater.*, 21, 1573–1576, 2009
- [9] M. A. Angadi, D. Gosztola, M. R. Wasielewski „Organic light emitting diodes using poly(phenylenevinylene) doped with perylenediimide electron acceptors” *Materials Science and Engineering* B56, 191–194, 1999
- [10] A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J.V. Grazulevicius, S. Jursenas „Concentration effects on emission of bay-substituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix” *Dyes and Pigments* 92, 1285-1291, 2012
- [11] E. M. Calzado, J. M. Villalvilla, P. G. Boj, J. A. Quintana, R. Go´mez, J. L. Segura, M. A. Di´az-Garcı´a, „Effect of Structural Modifications in the Spectral and Laser Properties of Perylenediimide Derivatives”, *J. Phys. Chem. C*, 111, 13595-13605, 2007

- [12] A. Alvino, M. Franceschin, Ch. Cefaro, S. Borioni, G. Ortaggia, A. Bianco „Synthesis and spectroscopic properties of highly water-soluble perylene derivatives“ *Tetrahedron* 63, 7858–7865, 2007
- [13] H. Langhals, J. Karolin, L. B-A. Johansson „Spectroscopic properties of new and convenient standards formeasuring fluorescence quantum yields“ *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 94, 2919-2922, 1998
- [14] A. Undzėnas *Organinių junginių fotonikos pagrindai*, Vilnius, 1999
- [15] J. B. Birks, „Fluorescence Quantum Yield Measurements“, *Journal Of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry*, Vol. BOA, No. 3, 1976
- [16] A. Kobayashi „Absolute Measurements of Photoluminescence Quantum Yields of Organic Compounds Using an Integrating Sphere“, daktaro disertacija, Gunma University, 2010
- [17] J. R. Lakowicz *Principles of Fluorescence Spectroscopy* 3rd ed., Springer Science+Business Media, LLC, 2006
- [18] A. Gruodis *Liuminescencija*, Vilniaus universitetas, 2008
- [19] Ch. Huang, S. Barlow, S. R. Marder „Perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Diimides: Synthesis, Physical Properties, and Use in Organic Electronics“ *J. Org. Chem.*, 76, 2386–2407, 2011
- [20] H. Langhaz „Control of the Interactions in Multichromophores: Novel Concepts. Perylene Bis-imides as Components for Larger Functional Units“ *Helvetica Chimica Acta*, 88, 2005
- [21] V. Sivamurugan, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Gruodis, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, S. Valiyaveetil „Synthesis and Photophysical Properties of Glass-Forming Bay-Substituted Perylenediimide Derivatives“ *J. Phys. Chem. B*, 114, 1782–1789, 2010
- [22] Jobin Yvon Horiba, „A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields“, technical note
- [23] V. Kovalevskij „Correction Of Fluorescence Spectra Of Organic Compound Solutions“ *Lithuanian Journal of Physics*, 46, 417 – 423, 2006
- [24] A. M. Brouwer Standards for photoluminescence quantum yield measurements in solution (IUPAC Technical Report) *Pure Appl. Chem.*, 83, 2213–2228, 2011

Santrauka

Austėja Bukauskytė

Perilendiimidų fluorescencijos kvantiniai našumai ir juos lemiantys veiksniai

Organiniai junginiai, kurių fluorescencija yra regimojoje spektro dalyje, yra plačiai tiriami dėl jų galimo plataus pritaikymo optoelektronikos prietaisuose. Vieni iš tokių junginių – perileno diimido dariniai (PDI), pasižymi cheminiu inertiškumu bei aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu, yra termiškai ir foto- stabilūs. Šių junginių savybės gali būti nesunkiai keičiamos modifikuojant šių junginių molekules įvairiais pakaitais. Dėl to perilendiimidų taikymai gali būti labai įvairūs. Šie junginiai gali būti naudojami kaip aukštos kokybės pramoniniai dažai, žymekliai fluorescencinėje mikroskopijoje, taip pat jie plačiai taikomi įvairiuose organinės optoelektronikos prietaisuose.

Medžiagos fluorescencinės savybės gali būti charakterizuojamos jos fluorescencijos spektru, fluorescencijos gyvavimo trukme bei kvantiniu našumu. Iš šių parametrų sudėtingiausia yra nustatyti fluorescencijos kvantinį našumą. Vienas iš paprasčiausių fluorescencijos kvantinio našumo nustatymo metodų – palyginamasis. Šio metodo esmė yra žinomo kvantinio našumo medžiagos bei tiriamos medžiagos sugerties ir fluorescencijos spektrų palyginimas.

Darbo tikslas

Nustatyti devynių naujai susintetintų perilendiimidų fluorescencijos kvantinius našumus bei relaksacijos trukmes ir išnagrinėti šių dydžių priklausomybes nuo junginių struktūros.

Darbo užduotys

1. Išmatuoti devynių skirtingų perilendiimidų ir dviejų standartų (fluoresceino ir rodamino 101) sugerties ir fluorescencijos spektrus.
2. Nustatyti tiriamų perilendiimidų fluorescencijos kvantinius našumus naudojant du skirtingus įvertinimo metodus.
3. Išmatuoti tiriamų perilendiimidų fluorescencijos gesimo kinetikas ir iš jų nustatyti fluorescencijos gyvavimo trukmes.
4. Apskaičiuoti skirtingų perilendiimidų spindulines ir nespindulines relaksacijos trukmes.

Šiame darbe buvo tiriami devyni naujai susintetinti PDI junginiai. Išmatuoti šių medžiagų chloroforme tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai, aptarti spektrų pokyčiai, priklausantys nuo junginių modifikavimo skirtingais pakaitais. Naudojant du standartus ir du skirtingus skaičiavimo metodus buvo nustatyti visų perilendiimidų fluorescencijos kvantiniai našumai bei aptartos jų priklausomybės nuo pakaitų tipo bei kiekio. Taip pat darbo metu buvo išmatuotos tiriamų medžiagų fluorescencijos gesimo kinetikos ir nustatytos spindulinė bei nespindulinė relaksacijos trukmės.

Išvados

1. Atlikti perilendiimidų sugerties ir fluorescencijos spektrų matavimai. Pakaitai prie centrinių perileno žiedų lemia PDI junginių sugerties ir fluorescencijos spektrinių juostų išplatėjimą bei, priklausomai nuo pakaitų tipo, stebimas spektrinių juostų poslinkis.
2. PDI junginių fluorescencijos kvantiniai našumai buvo nustatyti naudojant du standartus, dviem skirtingais metodais. Tarp rezultatų, gautų matuojant skirtingais metodais, stebimas mažas išsibarstymas.
3. PDI junginiai, turintys keturis 4-tert-butilfenolio pakaitus prie centrinių perileno žiedų, pasižymi aukščiausiu kvantiniu našumu. PDI junginiai su šešiais 4-tert-butilfenolio pakaitais pasižymi žemesniu fluorescencijos kvantiniu našumu. PDI junginiai, turintys bromo pakaitus, pasižymi labai žemu fluorescencijos kvantiniu našumu.
4. Nustatytos visų tirtų junginių spindulinė ir nespindulinė relaksacijos trukmės, kurios taip pat priklauso nuo pakaitų tipo ir skaičiaus.

Summary

Austėja Bukauskytė

The Fluorescence Quantum Yields of Perylenediimides and Their Determining Factors

Organic materials with fluorescence in visible spectrum are investigated extensively due to their potential application in organic optoelectronics. For instance, perylenediimides (PDIs) are materials of high photo and thermal stability, high fluorescence quantum yields and chemical inertness. Therefore, they can be used in many organic optoelectronics devices like organic light emitting diodes, solid-state lasers and photovoltaic devices.

The fluorescence properties of a material may be characterized by determining the fluorescence spectra, lifetime and quantum yield. The fluorescence quantum yield is the ratio of the number of photons absorbed to the number of photons emitted through fluorescence. This parameter is important when choosing a material for organic optoelectronics applications. While measurements of the absolute quantum yield require sophisticated methods and instrumentation, one of the easiest ways to determine quantum yield is the comparative method. The essence of this method is comparison of absorption and fluorescence spectra between a test sample and a standard sample with known fluorescence quantum yield.

The main goal

To determine fluorescence quantum yields and lifetimes of nine newly synthesized perylenediimides and investigate their dependence on molecular structure of these compounds.

Tasks

1. Measure fluorescence and absorption spectra of nine different perylenediimides and two standards (Fluorescein and Rhodamine 101).
2. Determine fluorescence quantum yields of the PDIs employing two different methods.
3. Measure fluorescence decays of perylenediimides and determine fluorescence lifetimes.
4. Determine radiative and non-radiative fluorescence lifetimes of perylenediimides.

In this research, properties of nine newly synthesized perylenediimides were investigated. Dependence of absorbance and fluorescence spectra on different substitutes was discussed. Furthermore, fluorescence quantum yields of all PDIs were determined employing the comparative method and using two different standards - Fluorescein and Rhodamine 101. Strong dependence of quantum yield on different substitutes was shown and discussed. Finally, radiative and non-radiative fluorescence lifetimes of all PDIs were determined and presented.

Conclusions

1. Absorption and fluorescence spectra of PDIs were measured. Substitution at the perylene core results in absorption and fluorescence band broadening and, depending on the type of substitutes, shift.
2. The fluorescence quantum yields of perylenediimides were determined using two standards and employing two different methods. Results obtained by two different methods show a slight mismatch.
3. PDI derivatives with four 4-tert-butylphenol substitutes at the perylene core have the highest quantum yield. PDI derivatives with six -tert-butylphenol substitutes at the perylene core have lower quantum yield. PDI derivatives with bromine substitutes have very low fluorescence quantum yield.
4. Radiative and non-radiative fluorescence lifetimes of all PDIs, which also depend on the substitutes, were determined.

8 Priedai

Šia tema yra padaryti du stendiniai pranešimai konferencijose:

1. **A. Bukauskytė**, R. Karpič, Fluorescence Quantum Yield Of Perylenediimide Derivatives, „Chemistry and chemical technology“ (Vilnius, 2016, 249 psl.).
2. **A. Bukauskytė**, R. Karpič, Determining The Fluorescence Quantum Yield Of A Perylenediimide Derivative By Three Different Methods, „Open Readings 2016“ (Vilnius, 2016, 160 psl.).