ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΕΤΑΦΟΡΑ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΣΕ ΣΥΖΥΓΙΑΚΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ, ΠΟΡΦΥΡΙΝΕΣ ΚΑΙ ΠΕΡΟΒΣΚΙΤΕΣ

ΣΠΕΝΤΖΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΛΙΛΗΣ ΛΕΩΝΙΔΑΣ

ΠΑΤΡΑ 2022

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην εργασία αυτή γίνεται η διερεύνηση της διεργασίας της μεταφοράς ενέργειας σε λεπτά υμένια από κατάλληλα επιλεγμένα υλικά όπως συζυγιακά συμπολυμερή, μικρά οργανικά μόρια με σκοπό την εφαρμογή τους σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός (OLEDs) και σε ηλιακές κυψελίδες (organic solar cells).

Το συγκεκριμένο πείραμα επικεντρώνεται στη μελέτη πολυμερών, τα οποία ανήκουν στις οικογένειες των πολυφλουρενίων και των πολυθειοφαινίων, σε πορφυρίνες και τον υβριδικό περοβσκίτη τύπου $MAPbI_3Cl_{3-x}$.

Οπτικές φασματοσκοπικές τεχνικές όπως οι φασματοσκοπίες απορρόφησης, εκπομπής σταθερής κατάστασης και φθορισμού χρονικής ανάλυσης (Time Correlated Single Photon Counting) χρησιμοποιούνται εκτενώς για να μελετηθούν οι διεργασίες μεταφοράς ενέργειας ή/και φορτίου και η δυναμική τους στην χρονική κλίμακα των ps-ns.

Η εργασία απαρτίζεται απ' τα εξής κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφονται οι βασικές αρχές του υβριδισμού, των μοριακών τροχιακών καθώς και η διαδικασία της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζονται οι βασικές οπτικοηλεκτρονικές ιδιότητες των συζυγιακών πολυμερών, πορφυρινών και περοβσκιτών. Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφεται η διαδικασία της μεταφοράς ενέργειας με τα αντίστοιχα μοντέλα που απαιτούνται για την περιγραφή της. Στο τέταρτο κεφάλαιο περιγράφονται οι πειραματικές τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν για το συγκεκριμένο πείραμα. Στο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα συγκεκριμένα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν καθώς και αναλυτικά η πειραματική διαδικασία για την παρασκευή και τη μελέτη των δειγμάτων. Τέλος στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα αποτελέσματα των μετρήσεων καθώς και ο σχολιασμός τους.

ABSTRACT

In this thesis, we photophysically probe excitation energy transfer in a series of well-known conjugated (co)polymers, small molecules used in organic light emitting diodes and solar cells.

The materials that we investigate are conjugated polymers that belong to the families of polyfluorenes and polythiophenes, porphyrins and the prototype perovskite $MAPbI_3Cl_{3-x}$.

To this aim, we fabricate solution processed thin films of donor-acceptor blends of suitable combinations of the studied materials and we investigate their photophysics by means of steady state and time correlated single photon counting photoluminescence measurements in the ps to ns timescale.

This thesis consists of the following chapters. In the first chapter, the basic principles of hybridization, molecular orbitals and the process of absorption-emission of radiation are described. The second chapter presents the basic optoelectronic properties of conjugated polymers, porphyrins and perovskites. The third chapter describes the process of energy transfer with the corresponding models required for its description. In the fourth chapter, the experimental techniques used for this experiment are described. The fifth chapter presents the specific materials used herein as well as the experimental procedures for the preparation and investigation of the samples in detail. Finally, in the sixth chapter, the results of the photophysical measurements are presented and discussed in detail.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον επιβλέποντα καθηγητή κύριο Λεωνίδα Παλίλη για την ευκαιρία που μου έδωσε να εργασθώ πάνω στην συγκεκριμένο πείραμα και για την ελευθερία-εμπιστοσύνη που μου έδωσε να μπορώ να λειτουργώ αυτόνομα χωρίς κάποια πίεση αλλά παράλληλα να με βοηθάει όταν αντιμετώπιζα οποιαδήποτε δυσκολία.

Επίσης ευχαριστώ τον καθηγητή κύριο Μιχάλη Φακή, για την προθυμία που μου έδειξε να χρησιμοποιήσω το εργαστήριο που είναι υπεύθυνος αλλά και για τις χρήσιμες συμβουλές που μου έδινε καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.

Τέλος ευχαριστώ τους γονείς μου Βασίλειο και Μαρία, καθώς και το θείο μου Πολύκαρπο χωρίς τη στήριξη των οποίων δε θα ολοκλήρωνα ποτέ τις σπουδές μου.

Λέξεις – Κλειδιά

Συζυγιακά πολυμερή, πορφυρίνες, περοβσκίτες, μεταφορά ενέργειας Forster, μεταφορά φορτίου, υβριδισμός, εξιτόνια, φθορισμός

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ iii

ABSTRACT iv

Θεωρητικό μέρος 1

1 Βασικές αρχές Μοριακών Τροχιακών και Υβριδισμού, Απορρόφηση-Εκπομπή Ακτινοβολίας 1

1.1 Η Θεωρία των μοριακών τροχιακών 1

1.2 Είδη μοριακών τροχιακών 4

1.3 Υβριδισμός 5

1.3.1 Υβριδισμός sp 7

1.3.2 Υβριδισμός sp^2 7

1.3.3 Υβριδισμός sp^3 9

1.4 Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί 10

1.4.1 Απλός δεσμός 10

1.4.2 Διπλός δεσμός 11

1.4.3 Τριπλός δεσμός 12

1.5 Απορρόφηση ακτινοβολίας 12

1.6 Εκπομπή ακτινοβολίας 14

1.7 Μη γραμμική οπτική 17

1.7.1 Γένεση αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων 17

Βιβλιογραφία 19

2 Συζυγιακά Πολυμερή, Πορφυρίνες, Περοβσκίτες 20

2.1 Συζυγιακά πολυμερή 20

2.1.1 Ιστορία των συζυγιακών πολυμερών 22

2.2 Εξιτόνια 22

2.3 Πορφυρίνες 25

2.3.1 Ταξινόμηση των πορφυρίνων 25

2.3.2 Το μοντέλο του Gouterman 28

2.4 Περοβσκίτες 30

2.4.1 Περοβσκίτες μηδενικής διάστασης (0D) ή κβαντικές τελείες 30

2.4.2 Περοβσκίτες μιας διάστασης (1D) 30

Βιβλιογραφία 32

3 Κατανόηση και μοντελοποίηση του φαινομένου της Μεταφοράς ενέργειας 34

3.1 Μεταφορά Ενέργειας 34
3.2 Κλασική Περιγραφή της Μεταφοράς Ενέργειας 35
3.3 Κβαντική περιγραφή της μεταφοράς ενέργειας 37
3.4 Ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας 39
3.5 Μη ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας 40
3.6 Μη ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας τύπου Forster 42
3.7 Μεταφορά ενέργειας Dexter (Dexter Energy Transfer) 48
3.8 Θεωρητικές προσεγγίσεις: Εξιτονιακή θεωρία(Exciton theory), Αλληλοεπιδράσεις Κουλόμπ (Coulomb Interactions), Θεώρημα Διακύμανσης Διασποράς (Fluctuation-Dissipation Theorem) ... 49
3.8.1 Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου-Οπής (Εξιτόνιο) 49
3.8.2 Εξιτόνια Frenkel (Frenkel excitons) 51
3.8.3 Εξιτόνια Mott-Wannier (Mott-Wannier Excitons) 53
3.8.4 Αλληλεπίδραση Κουλόμπ(Coulombic Interaction) 55
3.8.5 Ο χρυσός κανόνας Fermi (Fermi's Golden Rule), Θεώρημα Διακύμανσης-Διασποράς (Fluctuation-Dissipation theorem) 56
3.9 Μεταφορά φορτίου 60
***Πειραματικό μέρος* 65**
4 Πειραματικές Τεχνικές 65
4.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους-κοντινού υπέρυθρου (UV-VS-NIR) 65
4.2 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR 66
4.3 Αρχή λειτουργίας Φασματοφωτόμετρου φθορισμού (spectrofluorometer) 68
4.4 Τεχνική φθορισμού χρονικής ανάλυσης Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC) ... 69
4.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) 71
4.5.1 Οργανολογία της Φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS) 72
5 Υλικά-Πειραματική διαδικασία 74
5.1 Εισαγωγή 74
5.2 Πορφυρίνες 74
5.3 Συζυγιακά Πολυμερή 77
5.4 ITIC-2F 80
5.5 Περοβσκίτης 81
5.6 Παρασκευή των δειγμάτων για τη μελέτη μεταφοράς ενέργειας 82
6 Αποτελέσματα 91
6.1 Εισαγωγή 91
6.2 Πολυμερές_Πορφυρίνη(Donor_Acceptor) 91

6.3 Πολυμερές_Πολυμερές(D_A) 125

6.4 Πολυμερές_Περοβσκίτης(D_A) 140

6.5 Συμπεράσματα 153

Θεωρητικό μέρος

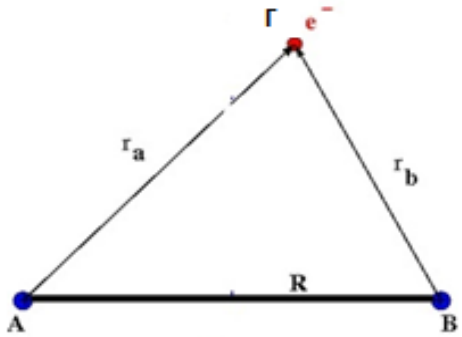
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Βασικές αρχές Μοριακών Τροχιακών και Υβριδισμού, Απορρόφηση-Εκπομπή Ακτινοβολίας

1.1 Η Θεωρία των μοριακών τροχιακών

Την ίδια εποχή που δημιουργήθηκε η θεωρία δεσμού σθένους (valence bond) από τους Heitler, London, Slater και Pauling με σκοπό την κβαντομηχανική ερμηνεία του χημικού δεσμού, οι Mullikan, Herzberg και Lennard-Jones ανέπτυξαν μια άλλη θεωρία που ονομάστηκε θεωρία των μοριακών τροχιακών(MO Molecular Oribitals). Στη θεωρία αυτή εκτείνεται η έννοια του ατομικού τροχιακού σ' αυτή του μοριακού τροχιακού όπου το δεύτερο περιγράφεται από μία κυματοσυνάρτηση που απλώνεται σ' όλα τα άτομα του μορίου. Η θεωρία MO έχει αναπτυχθεί περισσότερο από τη θεωρία VB και χρησιμοποιείται ευρύτατα για την περιγραφή των δεσμών. Για την κατανόηση της μεθόδου αυτής θα μελετηθεί σε πρώτη φάση το απλούστερο δυνατό μόριο δηλαδή το ιόν του υδρογόνου(H_2^+).

Το μόριο αυτό αποτελείται από δύο πρωτόνια, στις θέσεις Α,Β κι ένα ηλεκτρόνιο στη θέση Γ όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



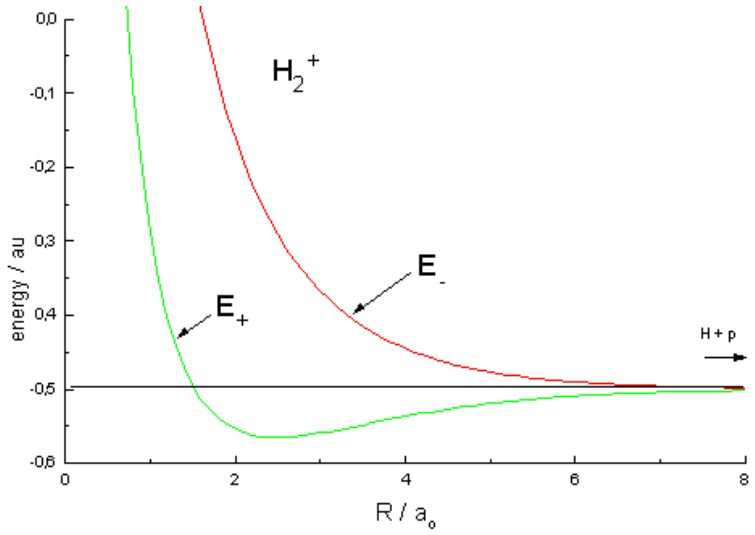
Σχήμα 1: Γεωμετρία του μορίου H2+.

Η χαμιλτονιανιανή του συστήματος (αν υποθέσουμε ότι οι πυρήνες είναι ακίνητοι και σε σταθερή απόσταση όπως στην προσέγγιση Born-Oppenhaimer) θα είναι:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + e^2\left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b}\right) \qquad (1)$$

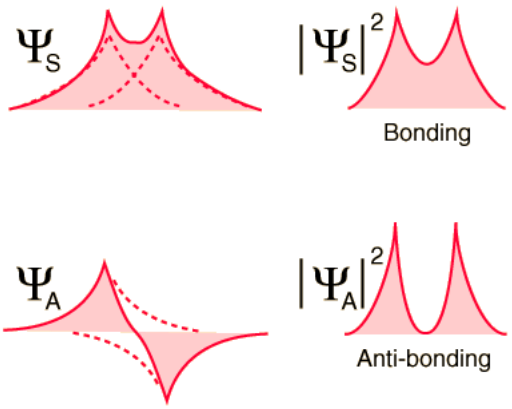
Με τη μέθοδο των μεταβολών (Variational Method) εισάγουμε την κυματοσυνάρτηση $\Psi(\vec{r}) = \alpha\psi_a(\vec{r}) + \beta\psi_b(\vec{r})$ (2) που αποτελείται απ' το γραμμικό συνδυασμό των κυματοσυναρτήσεων των τροχιακών 1s του υδρογόνου (H). Ο δείκτης α αντιστοιχεί στο πρωτόνιο στη θέση A και ο β σ' αυτό στη θέση B. Η κυματοσυνάρτηση μπορεί να είναι είτε άρτια είτε περιττή άρα α=β ή α=-β αντίστοιχα. Τότε η σχέση (2) γράφεται: $\Psi_{\pm}(\vec{r}) = \alpha_{\pm}(\psi_a(\vec{r}) \pm \psi_b(\vec{r}))$ και ονομάζεται μοριακό τροχιακό. Απ' τη συνθήκη κανονικοποίησης $\int \Psi^2{}_{\pm}(\vec{r})d^3r = 1$ προκύπτει

$\alpha_{\pm} = (2 \pm 2S)^{-1/2}$ όπου $S = \int \Psi_a(\vec{r})\Psi_b(\vec{r})d^3r$ και ονομάζεται ολοκλήρωμα υπερκάλυψης και εξαρτάται μόνο απ' την απόσταση R. Οι τιμές τις ενέργειας βρίσκονται απ' τη σχέση $E_{\pm}(R) = \int \Psi_{\pm}(\vec{r})H\Psi_{\pm}(\vec{r})d^3r$ και μετά από πράξεις προκύπτει ότι: $E_{\pm}(R) = \varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} - \frac{A \pm J}{1 \pm S}$, όπου ε_1=13,6 eV η ενέργεια που έχει το ηλεκτρόνιο στη βασική κατάσταση του H, ο δεύτερος όρος δηλώνει την άπωση μεταξύ των πυρήνων και ο τρίτος όρος αποτελείται από ολοκληρώματα (όπου J: ολοκλήρωμα συντονισμού). Ακολουθεί η γραφική παράσταση της ενέργειας του μορίου συναρτήσει της απόστασης R/α_o (όπου α_o η ακτίνα του Bohr).



Σχήμα 2: Ενεργειακό διάγραμμα για το ιόν υδρογόνου(H2+).

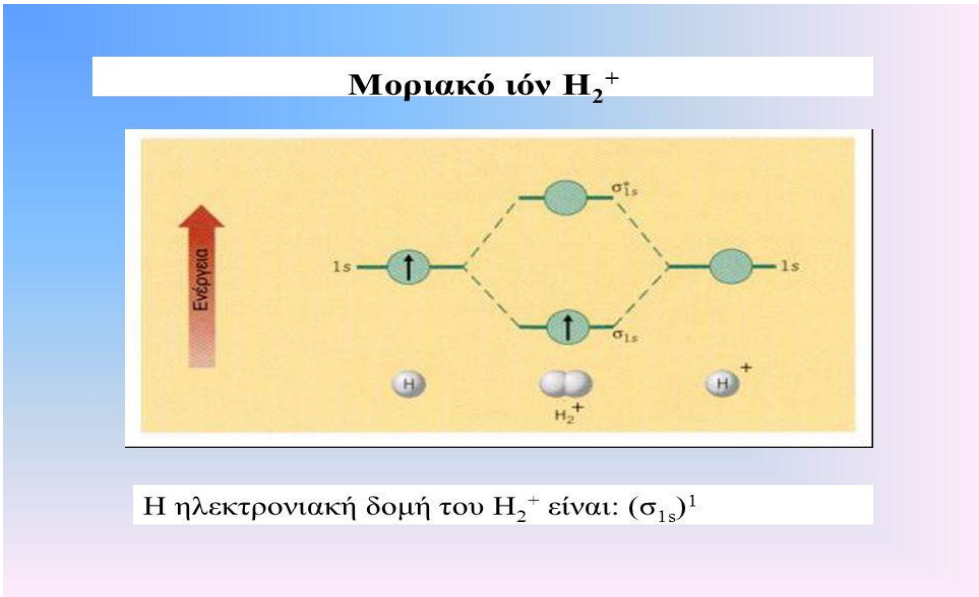
Η Ψ_- λέγεται αντιδεσμικό τροχιακό, έχει μεγαλύτερη ενέργεια απ' την Ψ_+ και δεν οδηγεί σε ευσταθές σύστημα. Αντίστοιχα η Ψ_+ λέγεται δεσμικό τροχιακό και οδηγεί σε ευσταθές σύστημα. Αξίζει να μελετηθεί η πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου $|\Psi_{\pm}|^2 = \frac{1}{2}\frac{(\psi_a{}^2 + \psi_b{}^2)}{1 \pm S} \pm \frac{\psi_a \psi_b}{1 \pm S}$. Ο πρώτος όρος δίνει τη πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να βρίσκεται στο Α ή στο Β άτομο ενώ ο δεύτερος όρος εκφράζει τον συντονισμό των δύο καταστάσεων. Πιο κάτω φαίνεται μια σχηματική απεικόνιση της πυκνότητας ηλεκτρονιακού φορτίου για τις δύο καταστάσεις.



Σχήμα 3: Πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου για το δεσμικό και αντιδεσμικό τροχιακό στο μόριο του ιόντος υδρογόνου.

Όπως φαίνεται κι απ' το παραπάνω σχήμα για την κυματοσυνάρτηση του δεσμικού τροχιακού η πυκνότητα ηλεκτρονιακού φορτίου είναι αυξημένη στο μέσο της γραφικής, με αποτέλεσμα να δημιουργείται έλξη ανάμεσα στους πυρήνες και άρα ευσταθές σύστημα, ενώ αντίθετα στο αντιδεσμικό τροχιακό η πυκνότητα της ηλεκτρονικής κατάστασης μηδενίζεται στο μέσο κι έτσι οδηγούμαστε σε αστάθεια του συστήματος.

Το δεσμικό τροχιακό συμβολίζεται ως σ_{1s} ενώ το αντιδεσμικό ως σ^*_{1s}. Απ' την αρχή της ελάχιστης ενέργειας το μοναδικό ηλεκτρόνιο θα βρίσκεται στο σ_{1s} τροχιακό όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 4: Διάγραμμα ενεργειών των μοριακών τροχιακών στο μόριο H2+.

1.2 Είδη μοριακών τροχιακών

Με βάση τη συμμετρία τους ως προς τον άξονα που συνδέει τους πυρήνες των δύο ατόμων τα μοριακά τροχιακά διακρίνονται σε:

σ μοριακά τροχιακά τα οποία προκύπτουν με επικάλυψη ατομικών τροχιακών κατά τον άξονα που συνδέει τα κέντρα των δύο πυρήνων, π.χ. s+s, s+p, s+d, p_z+p_z, d_{z2}+d_{z2}.

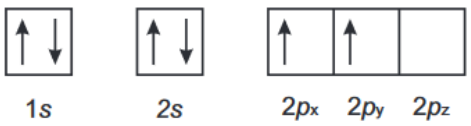
π μοριακά τροχιακά τα οποία προκύπτουν με πλευρική επικάλυψη ατομικών τροχιακών, π.χ. p_y+p_y, p_x+p_x, p_x+d_{xz}, $d_{yz}+d_{yz}$.. Στα τροχιακά αυτά ο διαπυρηνικός άξονας βρίσκεται σε κομβική επιφάνεια. Ο αντίστοιχος δεσμός που προκύπτει ονομάζεται π δεσμός.

Με βάση το κέντρο συμμετρίας (κέντρο μορίου) τα μοριακά τροχιακά διακρίνονται σε:

Συμμετρικά ή άρτια μοριακά τροχιακά (gerade, g) στα οποία η κυματοσυνάρτηση δεν αλλάζει πρόσημο κατά την αναστροφή ως προς το κέντρο του μορίου και σε ασύμμετρα ή περιττά μοριακά τροχιακά (ungerade, u) στα οποία η κυματοσυνάρτηση αλλάζει πρόσημο κατά την αναστροφή ως προς το κέντρο του μορίου.

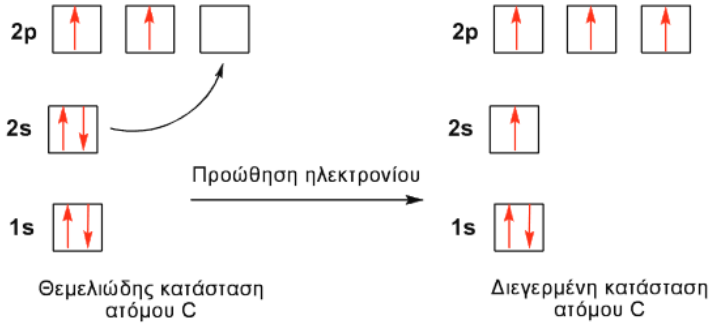
1.3 Υβριδισμός

Αν εξετάζαμε τους δεσμούς που δημιουργεί ο άνθρακας (C) σύμφωνα με τη θεωρία των δεσμών σθένους (VB) μόρια όπως το μεθάνιο (CH_4) δεν θα έπρεπε να υπάρχουν αφού ο άνθρακας έχει δύο ηλεκτρόνια σθένους στην εξωτερική στοιβάδα όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5: Ηλεκτρονιακή δομή για τη θεμελιώδη κατάσταση του άνθρακα (C).

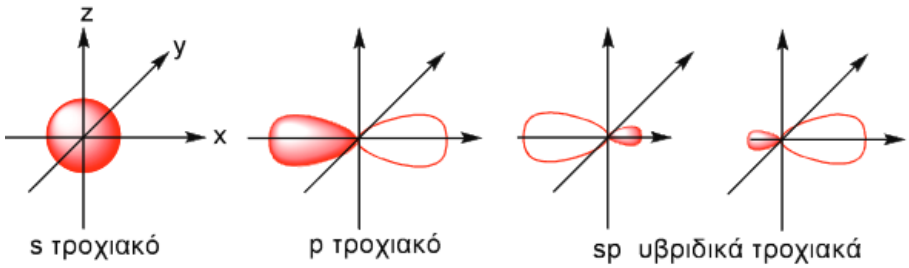
Αυτό που θα μπορούσε να συμβαίνει είναι ένα ηλεκτρόνιο απ' το 2s τροχιακό να διεγερθεί και να μεταπηδήσει στο $2p_z$ καθιστώντας δυνατό πλέον να σχηματίσει τέσσερις δεσμούς.



Σχήμα 6: Θεμελιώδης και διεγερμένη κατάσταση στο άτομο του άνθρακα(C).

Όμως τότε οι δεσμοί που θα πρόκυπταν θα είχαν διαφορετική ισχύ μεταξύ τους αφού θα είχαν και διαφορετική επικάλυψη καθώς ο ένας θα ήταν μεταξύ s τροχιακών και οι άλλοι τρείς μεταξύ s και p κάτι το οποίο πειραματικά δεν αληθεύει αφού οι δεσμοί που προκύπτουν είναι απολύτως ισοδύναμοι. Αυτό σημαίνει ότι και τα τροχιακά του άνθρακα που εμπλέκονται στους δεσμούς είναι ίδια.

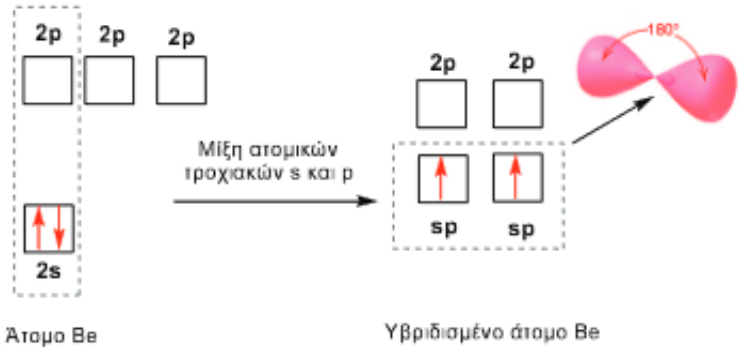
Έτσι εισήχθησαν τα υβριδικά τροχιακά, τροχιακά δηλαδή τα οποία είναι ισότιμα μεταξύ τους και προκύπτουν απ' τον συνδυασμό των ατομικών τροχιακών των μεμονωμένων ατόμων. Ο υβριδισμός, όπως και λέγεται, πραγματοποιείται σε ατομικά τροχιακά του ίδιου ατόμου με παραπλήσια ενέργεια. Ο αριθμός των υβριδικών τροχιακών που δημιουργούνται είναι ίσος με τον αριθμό των ατομικών τροχιακών που συγχωνεύονται. Τα υβριδικά τροχιακά έχουν όλα όμοιο σχήμα (λοβών με διαφορετικό μέγεθος ο καθένας), Διαφέρουν δε ως προς τον προσανατολισμό (Σχήμα 7).



Σχήμα 7: Δημιουργία sp υβριδικών τροχιακών από ένα s και ένα p τροχιακό.

1.3.1 Υβριδισμός sp

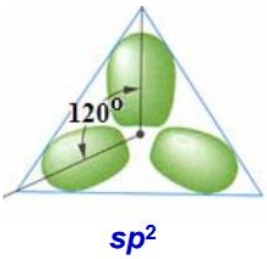
Στον υβριδισμό αυτό δημιουργούνται δύο ισότιμα υβριδικά τροχιακά sp απ' τον συνδυασμό ενός s και ενός p τροχιακού. Πρόκειται για ένα γραμμικό υβριδισμό καθώς η γωνία που σχηματίζεται απ' τους άξονες των sp υβριδικών τροχιακών είναι 180 μοίρες. Χαρακτηριστικό παράδειγμα sp υβριδισμού αποτελεί το χλωριούχο βηρύλλιο ($BeCl_2$). Οι ηλεκτρονιακές δομές των Be, Cl είναι: Be: $1s^2 2s^2$, Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$. Όπως φαίνεται το άτομο του χλωρίου έχει 2 μονήρη ηλεκτρόνια που θα πρέπει να συνδεθούν με άλλα δύο στο άτομο του βηρυλλίου εφόσον όμως δημιουργηθούν τα υβριδικά τροχιακά στο βηρύλλιο όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 8: Δημιουργία δύο υβριδικών τροχιακών sp από το συνδυασμό ενός s και ενός p ατομικού τροχιακού στο άτομο του Be.

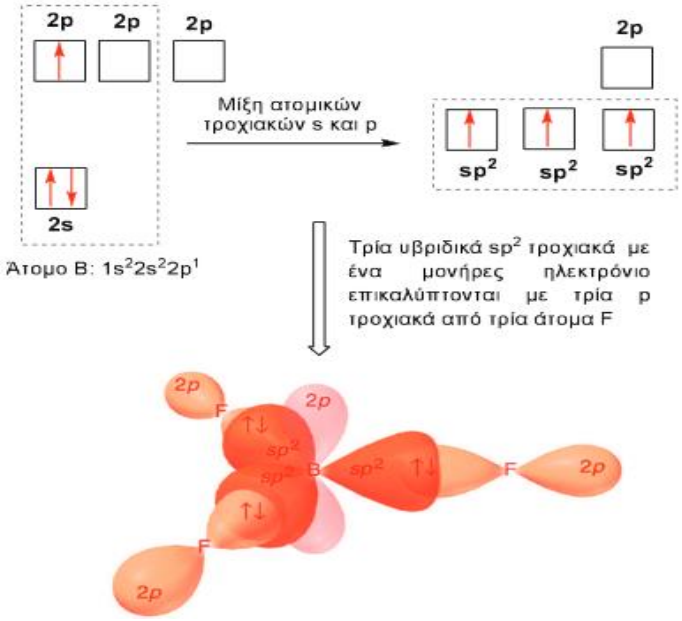
1.3.2 Υβριδισμός sp^2

Αφορά τον συνδυασμό ενός s με δύο p ατομικών τροχιακών ως προς τη δημιουργία τριών ισότιμων υβριδικών τροχιακών sp^2. Έχουν επίπεδη τριγωνική διάταξη σχηματίζοντας γωνίες 120 μοιρών (Σχήμα 9).



Σχήμα 9: Γεωμετρική διάταξη sp2 υβριδισμού.

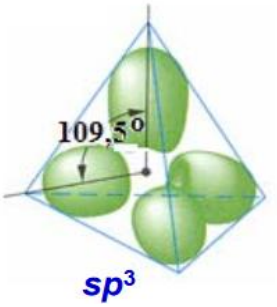
Χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου τύπου υβριδισμού είναι το βόριο (B) στο σχηματισμό της ένωσης φθοριούχο βόριο (BF_3). Το βόριο έχει ένα μονήρης ηλεκτρόνιο αφού η ηλεκτρονιακή του δομή είναι η εξής: $1s^2 2s^2 2p^1$ ενώ στην ένωση δημιουργούνται τρεις δεσμοί μεταξύ του βορίου και του φθορίου. Για το σκοπό συγχωνεύονται το ατομικό τροχιακό 2s και δύο ατομικά τροχιακά p φτιάχνοντας τρία υβριδικά τροχιακά sp^2 όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 10: Σχηματισμός του BF_3 με την επικάλυψη τριών sp^2 υβριδικών τροχιακών του ατόμου του βορίου με τρία ατομικά τροχιακά p του φθορίου.

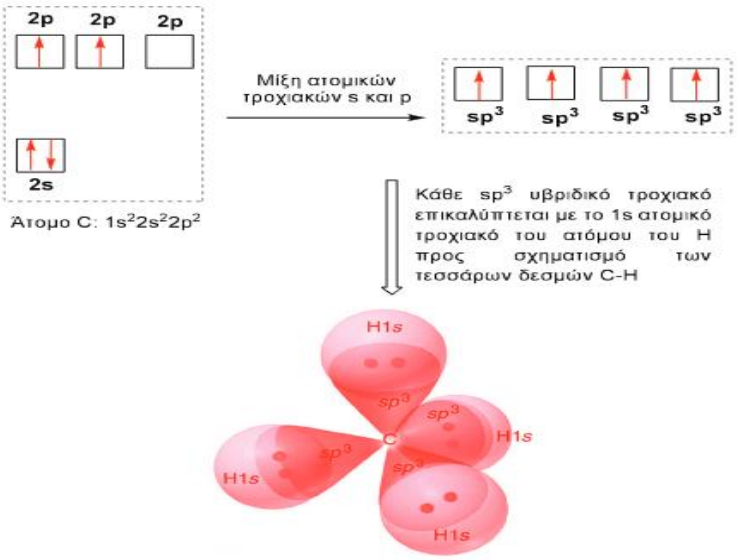
1.3.3 Υβριδισμός sp^3

Στον υβριδισμό sp^3 έχουμε την συγχώνευση ενός s με τρία p ατομικά τροχιακά του ίδιου ατόμου. Η διάταξη σ' αυτού του είδους τα τροχιακά είναι τετραεδρική σχηματίζοντας γωνία 109,5 μοιρών σύμφωνα με το σχήμα.



Σχήμα 11: Γεωμετρική διάταξη sp^3 υβριδισμού.

Αντίστοιχο παράδειγμα τέτοιου υβριδισμού είναι το μεθάνιο (CH_4). Με παρόμοιο σκεπτικό απαιτείται να σχηματιστούν τέσσερις δεσμοί στον άνθρακα, ένας για κάθε υδρογόνο. Έτσι έχουμε την δημιουργία τεσσάρων ισότιμων υβριδικών τροχιακών sp^3 (Σχήμα 12).



Σχήμα 12: Σχηματισμός του CH_4 με την επικάλυψη τεσσάρων sp^3 υβριδικών τροχιακών του ατόμου του άνθρακα με τέσσερα ατομικά τροχιακά s του υδρογόνου.

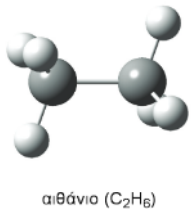
Υπάρχουν κι άλλα δύο είδη υβριδισμού, όπως του τύπου sp^3d (πέντε sp^3d υβριδικά τροχιακά σχηματίζονται από ένα s τρία p και ένα d ατομικά τροχιακά) και ο υβριδισμός τύπου sp^3d^2 (έξι sp^3d^2 υβριδικά τροχιακά σχηματίζονται από ένα s τρία p και δύο d ατομικά τροχιακά) και εξηγούνται με παρόμοια λογική γι' αυτό και δεν περιγράφονται αναλυτικά.

1.4 Υβριδισμός και πολλαπλοί δεσμοί.

Για την εξέταση των πολλαπλών δεσμών θα μελετηθούν τα μόρια του αιθανίου (C_2H_6), αιθυλενίου (C_2H_4) και του ακετυλενίου (C_2H_2).

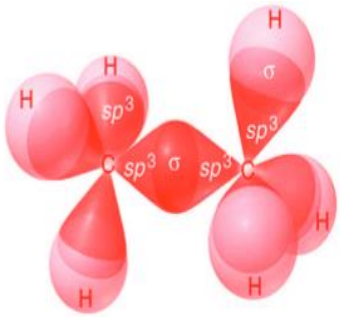
1.4.1 Απλός δεσμός

Για την κατανόηση των απλών δεσμών θα μελετήσουμε το μόριο του αιθανίου (C_2H_6). Σχήμα 13.



Σχήμα 13: Αιθάνιο (C_2H_6)

Οι δεσμοί C-H είναι σ δεσμοί που οφείλονται στην επικάλυψη sp^3 υβριδικών τροχιακών με s ατομικά τροχιακά ενώ οι απλοί δεσμοί C-C είναι πάλι σ δεσμοί που οφείλονται σε επικαλύψεις sp^3- sp^3 τροχιακών όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα.

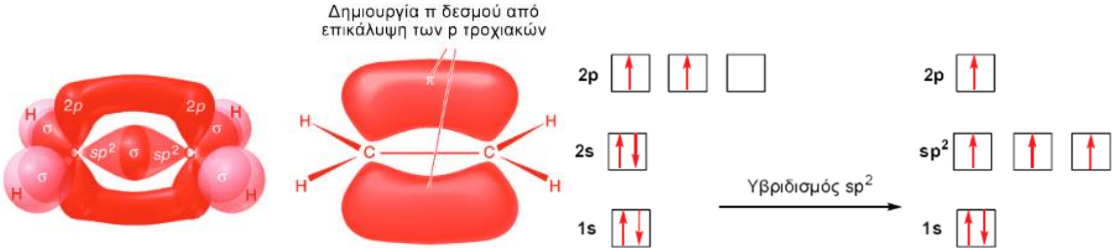


Σχήμα 14: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του αιθανίου(C_2H_6).

1.4.2 Διπλός δεσμός

Στο μόριο αιθένιο ή αιθυλένιο (C_2H_4) όπως και είναι γνωστό ο διπλός δεσμός προκύπτει απ' την επικάλυψη των sp^{2-} sp^2 υβριδικών τροχιακών μεταξύ των ατόμων του άνθρακα και απ' την πλευρική επικάλυψη των p ατομικών τροχιακών (που μένουν ανεπηρέαστα απ'

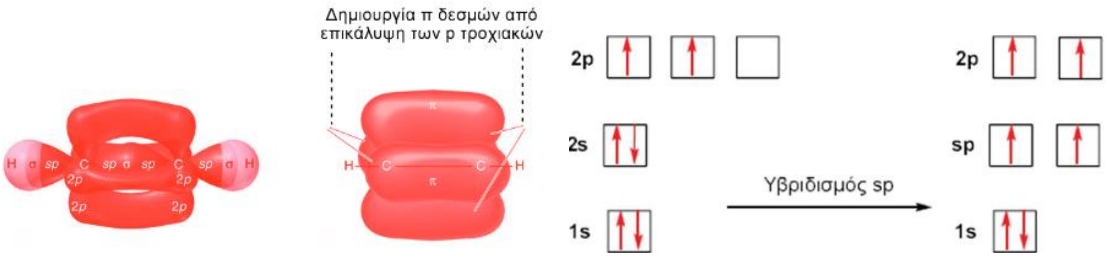
τον υβριδισμό) με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ενός p δεσμού όπως στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 15: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του αιθυλενίου(C_2H_4) και υβριδισμός sp^2.

1.4.3 Τριπλός δεσμός

Για να σχηματιστεί το μόριο του αιθινίου ή ακετυλενίου (C_2H_2) θα πρέπει να σχηματιστούν τρείς δεσμοί μεταξύ των ανθράκων με την επικάλυψη τριών τροχιακών και ένας δεσμός ακόμα για κάθε άτομο άνθρακα με ένα υδρογόνο με την επικάλυψη ενός επιπλέον τροχιακού από κάθε άτομο άνθρακα με το τροχιακό 1s του υδρογόνου. Αυτό επιτυγχάνεται με τον sp υβριδισμό στο άτομο του άνθρακα έτσι ώστε ο τριπλός δεσμός να οφείλεται σ' έναν σ δεσμό από sp υβριδικά τροχιακά και σε 2 p δεσμούς από την πλευρική επικάλυψη δύο π τροχιακών όπως απεικονίζεται και πιο κάτω.



Σχήμα 16: Δημιουργία σ και π δεσμών στο μόριο του ακετυλενίου (C_2H_2) και υβριδισμός sp.

1.5 Απορρόφηση ακτινοβολίας

Όταν ένα μόριο απορροφά φως, τότε το φωτόνιο δίνει ενέργεια στο μόριο αυτό έτσι ώστε να μεταβεί σε μια ανώτερα ενεργειακά ηλεκτρονιακή κατάσταση. Βέβαια για να συμβεί αυτό θα πρέπει το φωτόνιο να έχει αρκετή ενέργεια έτσι ώστε να είναι εφικτή η μεταπήδηση του ηλεκτρονίου (e^-) που θα λάβει την ενέργεια απ' το φωτόνιο, απ' τη θεμελιώδη σε μία διεγερμένη ηλεκτρονιακή στάθμη. Αν i η θεμελιώδης στάθμη και f η διεγερμένη τότε απ' τη σχέση του Bohr:

$$E = hv = E_f - E_i \qquad (3)$$

όπου Ε η ενέργεια του φωτονίου, h η σταθερά του Plank και ν η συχνότητα της ακτινοβολίας. Επίσης για να συμβεί μετάβαση θα πρέπει το ολοκλήρωμα της ροπής μετάβασης το οποίο ορίζεται ως $V_{fi} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_f(\bar{r})\, V_{int} \Psi_i(\bar{r}) dr^3$, όπου $\Psi_i(\bar{r})$, $\Psi_f(\bar{r})$ οι κυματοσυναρτήσεις της i, f αντίστοιχα κατάστασης και V_{int} το δυναμικό αλληλεπίδρασης με το πεδίο, να είναι διάφορο του μηδενός. Για παράδειγμα αν το δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι κεντροσυμμετρικό τότε δεν μπορούμε να έχουμε μετάβαση από άρτια σε άρτια ούτε από περιττή σε περιττή κυματοσυνάρτηση. Πιο συγκεκριμένα, απουσία ηλεκτρομαγνητικού πεδίου η χαμιλτονιανή του φυσικού μας συστήματος $\hat{H}$ είναι ανεξάρτητη απ' το χρόνο, $\hat{H}=\hat{T}+\widehat{Vo}=\widehat{Ho}$.

Αν λύσουμε την εξίσωση του Schrödinger $i\hbar\frac{\partial\psi}{\partial t}=\hat{H}\psi$ (4)

με τη μέθοδο των χωριζομένων μεταβλητών η λύση της θα είναι η

$\psi(\bar{r},t)=\sum_n C_n\, \psi_n(\bar{r}) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$ όπου η $\psi_n(\bar{r})$ ικανοποιεί την χρονικά ανεξάρτητη εξίσωση $\hat{H}\psi_n = E\psi_n$ (5)

Όταν υπάρχει ηλεκτρομαγνητικό πεδίο όμως η χαμιλτονιανή θα αλλάξει και θα προστεθεί ένας χρονικά εξαρτημένος όρος που θα εκφράζει την αλληλεπίδραση του συστήματος με το πεδίο. Δηλαδή θα είναι:

$\hat{H}=\hat{T}+\widehat{Vo}+\widehat{V_{int}}$ και η κυματοσυνάρτηση τώρα θα έχει τη μορφή $\psi(\bar{r},t)=\sum_n C_n\,(t)\psi_n(\bar{r}) e^{\frac{-iE_n t}{\hbar}}$ όπου η χρονική εξάρτηση της ενσωματώθηκε στους συντελεστές $C_n(t)$ τα τετράγωνα των οποίων μας δίνουν την πιθανότητες να βρούμε το σύστημα σε μία απ' τις ιδιοκαταστάσεις ψ_n. Με τη θεωρία διαταραχών μπορούμε να υ-

πολογίσουμε σε πρώτη φάση αυτές τις πιθανότητες. Για ένα ασθενές ηλεκτρομαγνητικό πεδίο αν i η θεμελιώδης κατάσταση και f αυτή που θέλουμε να υπολογίσουμε την πιθανότητα μετάβασης τότε:

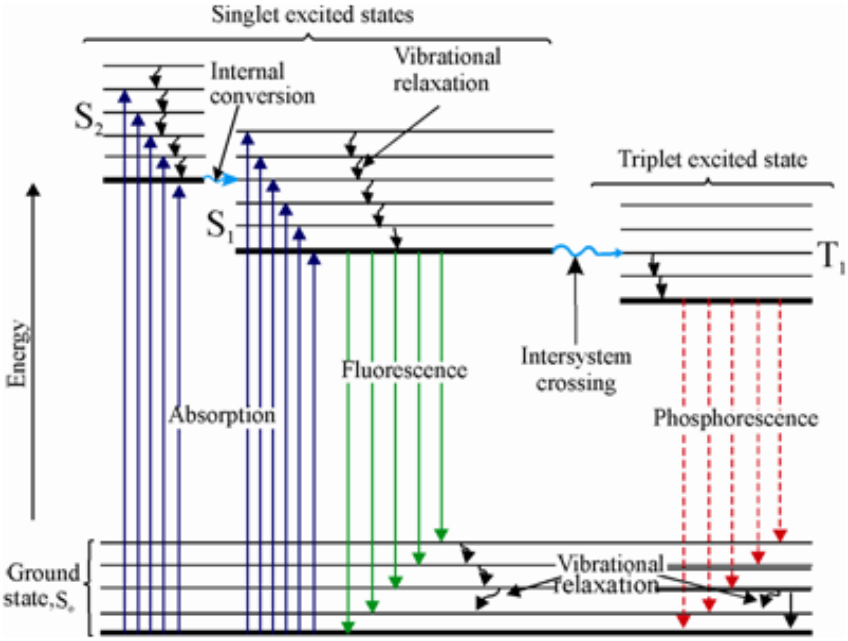
$$P_f\left(t=\frac{1}{\hbar^2}\right) \mid \int_0^t V_{fi}(t)e^{i\omega_{fi}t}\,dt \mid^2 \quad (6)$$

Αξίζει να σημειωθεί το πόσο μοιάζει το πρόβλημα της μετάβασης στο κβαντικό σύστημα με ένα κλασικό πρόβλημα ενός μηχανικού ταλαντωτή ο όποιος διεγείρεται με μια εξωτερική δύναμη και ταλαντώνεται γύρω απ' τη θέση ισορροπίας του, έτσι και στο κβαντικό σύστημα το ηλεκτρόνιο διεγείρεται από ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο και ταλαντώνεται μεταξύ των δύο καταστάσεων που γίνεται η μετάβαση. Μάλιστα, όπως στο μηχανικό ταλαντωτή κατά το συντονισμό το πλάτος ταλάντωσης γίνεται μέγιστο και δεν απειρίζεται λόγω τριβών έτσι και στο κβαντικό ταλαντωτικό σύστημα η πιθανότητα μετάβασης κατά το συντονισμό τείνει στο άπειρο. Ο αντίστοιχος μηχανισμός της τριβής που αποτρέπει τον απειρισμό της πιθανότητας μετάβασης είναι η διαπλάτυνση των ενεργειακών σταθμών και η αρχή της απροσδιοριστίας χρόνου-ενέργειας $\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2}$ και η αντιμετώπιση τους ως ενεργειακές ζώνες. Για την καλύτερη προσέγγιση των ηλεκτρονιακών μεταβάσεων θα πρέπει να αντιμετωπίσουμε διαφορετικά το πρόβλημα και να ξεχάσουμε το μοντέλου του ιδανικού διακριτού φάσματος.

1.6 Εκπομπή ακτινοβολίας

Ας θεωρήσουμε ένα μόριο το οποίο έχει διεγερθεί με απορρόφηση ακτινοβολίας και απ' τη θεμελιώδη κατάσταση μετέβηκε σε μια διεγερμένη. Υπάρχουν διάφοροι τρόποι για να αποδιεγερθεί το μόριο αυτό. Έστω S_0 η θεμελιώδης κατάσταση η οποία είναι singlet δηλαδή το συνολικό της spin είναι μηδέν και έστω S_1, S_2 η πρώτη και η δεύτερη ηλεκτρονική διεγερμένη κατάσταση. Έστω επίσης T_1 η πρώτη διεγερμένη κατάσταση με διαφορετική πολλαπλότητα, έστω triplet , δηλαδή με συνολικό spin της κατάστασης ίσο με 1. Αν το μόριο απορροφήσει ένα φωτόνιο με ενέργεια αρκετή έτσι ώστε να μεταβεί σε μία απ' τις στάθμες ταλάντωσης της ηλεκτρονικής κατάστασης S_2 (μια διαδικασία που

συμβαίνει σε χρόνο της τάξεως 10^{-18} sec) τότε σε μικρό χρόνο, της τάξεως 10^{-10} sec, μέρος της ενέργειας του θα χαθεί απ' την σύγκρουση με κάποιο άλλο μόριο, καταλήγοντας σε μια χαμηλότερη ενεργειακά στάθμη ταλάντωσης, με την ενέργεια αυτή να μετατρέπεται σε θερμότητα και σε ενέργεια περιστροφής των μορίων που συγκρούονται. Ο τρόπος με τον οποίο το μόριο αποδιεγείρεται λέγεται και αποδιέγερση ταλάντωσης (vibrational relaxation), η διαδικασία δε, είναι γνωστή ως μεταφορά ενέργειας χωρίς εκπομπή ακτινοβολίας.



Σχήμα 17: Ενεργειακό διάγραμμα Jablonski.

Για μικρά μόρια αερίου υπό πίεση μιας ατμόσφαιρας (1atm) ένα μόριο συγκρούεται κατά μέσο όρο κάθε 10^{-10} sec. Στα υγρά ο μέσος χρόνος αυτός γίνεται 10^{-13}sec κάτι το οποίο φανερώνει το πόσο εύκολο είναι να γίνει μεταφορά ενέργειας μεταξύ των μορίων. Βέβαια, δεν γίνεται σε κάθε σύγκρουση μεταφορά ενέργειας. Για την περιστροφική ενέργεια η πιθανότητα να έχουμε μεταφορά ενέργειας κυμαίνεται από 0,1-1, για την ενέργεια ταλάντωσης από 10^{-4}-10^{-2}, ενώ για την μεταφορά ηλεκτρονιακής ενέργειας η πιθανότητα είναι αρκετά μικρότερη.

Όταν η καμπύλη δυναμικού της ηλεκτρονιακής κατάστασης S_2 συναντά την αντίστοιχη καμπύλη της S_1 ηλεκτρονικής κατάστασης τότε το μόριο μπορεί να περάσει απ' την S_2 στην S_1 εύκολα, σε χρόνο περίπου 10^{-10}sec. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται εσωτερική μετατροπή (internal conversion). Μια άλλη διαδικασία είναι η αποδιέγερση του μορίου απ' την κατώτερη στάθμη ταλάντωσης της ηλεκτρονικής κατάστασης S_2 στην S_1 ή S_0 με αποτέλεσμα την εκπομπή φωτονίου. Αυτή η διαδικασία λέγεται φθορισμός (fluorescence) και ο χρόνος που χρειάζεται για να συμβεί είναι περίπου 10^{-8}sec. Ακόμη, είναι δυνατόν το μόριο να αποδιεγερθεί χωρίς να εκπέμψει κανένα φωτόνιο. Για παράδειγμα αν το μόριο έχει βρεθεί στην κατώτερη στάθμη ταλάντωσης της S_1 και εφόσον οι καμπύλες δυναμικού της S_1 και S_0 τέμνονται, με εσωτερική μετατροπή (internal conversion) το μόριο να περάσει στην S_0 και έπειτα με αποδιέγερση ταλάντωσης (vibrational relaxation) να κατέλθει στη χαμηλότερη στάθμη ταλάντωσης της θεμελιώδης κατάστασης S_1.

Επίσης αν υποθέσουμε και πάλι ότι το μόριο έχει βρεθεί στην χαμηλότερη στάθμη ταλάντωσης της ηλεκτρονικής κατάστασης S_1 και ότι οι καμπύλες δυναμικού της S_1 και της T_1 συναντιόνται, όπου T_1 η πρώτη διεγερμένη κατάσταση με διαφορετική πολλαπλότητα, έστω triplet, με μικρότερη ενέργεια απ' την S_1, είναι δυνατό, το μόριο να περάσει απ' την S_1 στην T_1 σε χρόνο περίπου 10^{-8}sec. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως σταθμική διασταύρωση (intersystem crossing). Ο λόγος που η διαδικασία αυτή χρειάζεται περισσότερο χρόνο απ' αυτήν της εσωτερικής μετατροπής είναι διότι απαιτείται αλλαγή στην διάταξη των spin των ηλεκτρονίων. Εφόσον το μόριο βρεθεί στην χαμηλότερη στάθμη ταλάντωσης της ηλεκτρονικής κατάστασης T_1, μπορεί να αποδιεγερθεί στην S_0 εκπέμποντας ένα φωτόνιο, μια διαδικασία που ονομάζεται φωσφορισμός (phosphorescence) σε χρόνο που κυμαίνεται από 10^{-2}-10^{2}sec. Ο λόγος που η διαδικασία αυτή απαιτεί τόσο χρόνο είναι διότι η T_1 κατάσταση έχει spin ένα ενώ η S_0 έχει spin μηδέν, δηλαδή $\Delta S=1$ και άρα ο κανόνας επιλογής για τα spin($\Delta S=0$) δεν πληρείται. Κάτι το οποίο σημαίνει ότι η μετάπτωση απ' την T_1 στην S_0 απαγορεύεται η αλλιώς έχει πολύ μικρή πιθανότητα για να συμβεί.

Επίσης είναι δυνατό το μόριο να περάσει απ' την S_1 ή την T_1 στην S_0 χωρίς να εκπέμψει κανένα φωτόνιο με άλλους μηχανισμούς αποδιέγερσης. Οι διαδικασίες αυτές είναι γνωστές ως αποσβέσεις (quenching) φθορισμού και φωσφορισμού αντίστοιχα.

1.7 Μη γραμμική οπτική

Στη γραμμική οπτική η σχέση που συνδέει την ηλεκτρική πόλωση ενός διηλεκτρικού και το ηλεκτρικό πεδίο μιας πηγής φωτός είναι η εξής: $\vec{P} = \varepsilon_o \chi \vec{\mathrm{E}}$ (7), όπου P, η πόλωση, ε_o η ηλεκτρική δεκτικότητα του κενού, χ η ηλεκτρική επιδεκτικότητα και E το ηλεκτρικό πεδίο. Όταν όμως η πηγή φωτός έχει πολύ μεγάλη ένταση όπως δηλαδή η δέσμη φωτός ενός λέιζερ υπεισέρχονται κι άλλοι όροι στην (7) και η σχέση πλέον που συνδέει την πόλωση με την ένταση είναι μη γραμμική της μορφής : $\vec{P} = \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_o \chi^{(i)} E^i$. Ο πρώτος όρος του αθροίσματος είναι ίδιος με την (7) και περιγράφει τη γραμμική απόκριση του μέσου και το $\chi^{(1)}$ συμπίπτει με τη γραμμική ηλεκτρική επιδεκτικότητα χ της (7). Συνήθως οι μη γραμμικές επιδεκτικότητες έχουν πολύ μικρές τιμές πράγμα που σημαίνει ότι όταν το ηλεκτρικό πεδίο δεν είναι πολύ ισχυρό τότε οι μη γραμμικοί όροι μπορούν να αγνοηθούν αλλά όταν είναι αρκετά ισχυρό τότε δεν γίνεται να τους αγνοήσουμε.

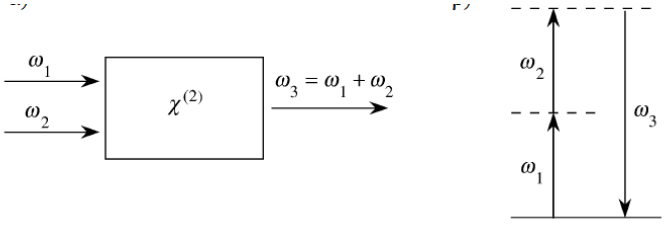
1.7.1 Γένεση αθροίσματος και διαφοράς συχνοτήτων

Ας εξετάσουμε τί γίνεται στην περίπτωση στην οποία σ' ένα υλικό επιδεκτικότητας $\chi^{(2)}$ διάφορης του μηδενός (μη κεντροσυμμετρικό) προσπίπτουν δύο φωτόνια διαφορετικής συχνότητας, έστω ω_1 και ω_2. Τότε το ηλεκτρικό πεδίο θα έχει την εξής μορφή [5]: $\vec{\mathrm{E}}(t) = E_1 e^{-i\omega_1 t} + E_2 e^{-i\omega_2 t} + c.c$ και η πόλωση θα δίνεται απ' την εξίσωση:

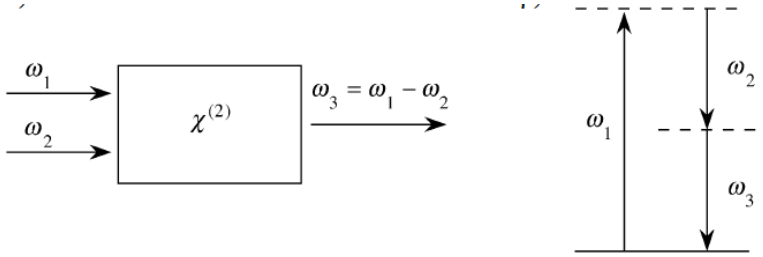
$$\vec{P}^{(2)}(t) = \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{\mathrm{E}}(t)^2$$
$$= \varepsilon_o \chi^{(2)} \left[|E_1|^2 e^{2i\omega_1 t} + |E_2|^2 e^{2i\omega_2 t} + 2E_1 E_2 e^{i(\omega_1+\omega_2)t} + 2E_1 E_2 e^{i(\omega_1-\omega_2)t} + c.c. \right]$$
$$+2\chi^{(2)} \left[E_1 E_1^* + E_2 E_2^* \right] \quad (8)$$

Όπως παρατηρούμε απ' το 2ο μέλος της σχέσης (8) υπάρχουν όροι που δίνουν συχνότητες $\omega_{1,2} \pm \omega_{1,2}$ (σχήματα 18, 19).

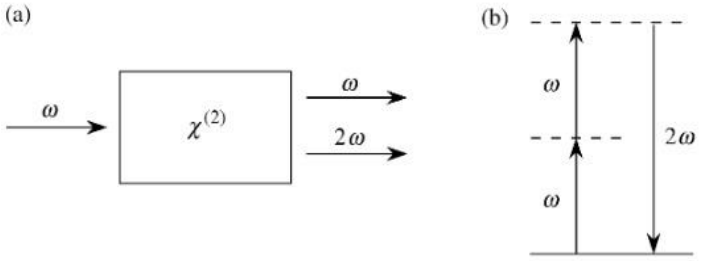
Όταν τα φωτόνια που προσπίπτουν στο υλικό έχουν την ίδια ενέργεια δηλαδή όταν $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ τότε θα πάρουμε όρους διπλάσιας συχνότητας ή και μηδενική. Αυτό το φαινόμενο λέγεται και γένεση 2ης αρμονικής (σχήμα 20),



Σχήμα 18: Sum Frequency Generation (SFG)



Σχήμα 19: Difference Frequency Generation (DFG)



Σχήμα 20: Second Harmonic Generation (SHG).

Τα ενεργειακά επίπεδα με διακεκομμένες γραμμές στα σχήματα αναπαριστούν εικονικές καταστάσεις δηλαδή καταστάσεις με ελάχιστο χρόνο ζωής δηλαδή με ελάχιστη πιθανότητα μετάβασης και μη παρατηρήσιμες. Η εξίσωση του Schrodinger δεν προβλέπει τέτοιες καταστάσεις και η ύπαρξή τους ερμηνεύεται μέσω σχέσεων αβεβαιότητας.

Βιβλιογραφία

[1] Παναγιώτης Γιαννούλης. Εισαγωγή στη μοριακή φυσική, Εκδόσεις Πατρών, (2012).

[2] Konsolakis_Chapter_9Inticative_chapter-2191.pdf.

[3] Στέφανος Τραχανάς. Κβαντομηχανική ΙΙ, ΠΕΚ(Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης), (2016).

[4] Mark Fox. Κβαντική Οπτική, ΠΕΚ(Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης), (2015).

[5] Robert W. Boyd. Nonlinear Optics third edition, Academic Press (2008).

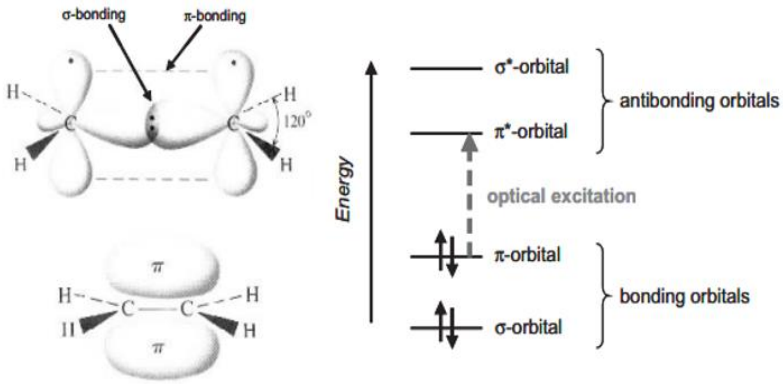
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Συζυγιακά Πολυμερή, Πορφυρίνες, Περοβσκίτες

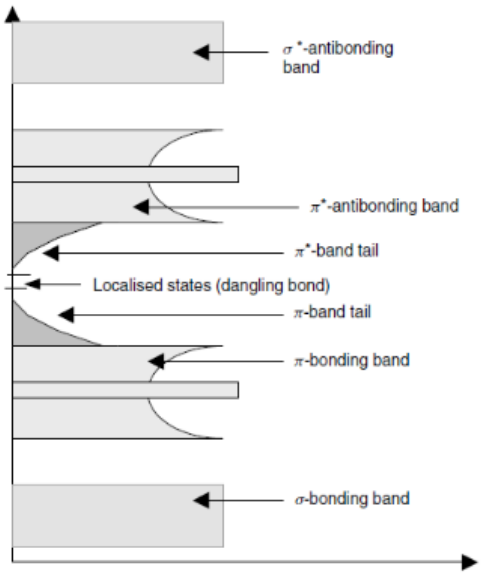
2.1 Συζυγιακά πολυμερή

Τα συζυγιακά πολυμερή είναι οργανικά μακρομόρια που αποτελούνται από τουλάχιστον μια πολυμερική αλυσίδα που εκτείνεται κατά μήκος του πολυμερούς με εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών σε όλη την έκτασή του. Στα συζυγιακά πολυμερή, ο υβριδισμός των ατόμων του άνθρακα της αλυσίδας του είναι υβριδισμός τύπου sp^2. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα μονήρη ηλεκτρόνια στα Pz ατομικά τροχιακά των ατόμων του άνθρακα να είναι κάθετα στο επίπεδο του πολυμερούς και η επικάλυψη με τα γειτονικά τους κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας οδηγεί στον ισχυρό απεντοπισμό των αντίστοιχων π ηλεκτρονίων και στη δημιουργία τελικά π (δεσμικό) και π* (αντιδεσμικό) μοριακών τροχιακών με την ενεργειακή διαφορά μεταξύ τους να είναι στην περιοχή των 2-3 eV και να έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά. Εδώ πρέπει να τονιστεί ότι η εναλλαγή απλών (σ) και διπλών (σ+π) δεσμών σε όλο το εύρος του συζυγιακού συστήματος λόγω της παρουσίας των π ηλεκτρονίων έχει ως συνέπεια την αλλαγή του μήκους δεσμού από τα 1.52 A° για απλούς δεσμούς άνθρακα-άνθρακα (C-C) στα 1.34 A° και 1.47 A°, αντίστοιχα, για διπλούς και απλούς δεσμούς C-C, αφού η πυκνότητα του ηλεκτρονικού νέφους των π-ηλεκτρονίων γενικά δεν κατανέμεται απολύτως ομοιόμορφα κατά μήκος των π-δεσμών. Αντίθετα η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των αντίστοιχων σ και σ* μοριακών τροχιακών είναι στην περιοχή των 5-8 eV κάτι που αντιστοιχεί σε μονωτική συμπεριφορά. Το π τροχιακό είναι το υψηλότερο κατειλημμένο μοριακό τροχιακό με ηλεκτρόνια (highest occupied molecular orbital, HOMO) ενώ το π* τροχιακό είναι το χαμηλότερο μη κατειλημμένο μοριακό τροχιακό (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO). Αυτά τα επίπεδα είναι τα αντίστοιχα της ζώνης σθένους και αγωγιμότητας στους ανόργανους ημιαγωγούς. Η διέγερση ηλεκτρονίου παρουσία εξωτερικού αιτίου (πχ. θερμική/οπτική διέγερση, εφαρμογή

εξωτερικού πεδίου κλπ.) έχει ως αποτέλεσμα τη μετάβασή του από το HOMO στο LUMO, κάτι που έχει ως συνέπεια να μείνει πίσω ένα κενό από τη θέση που έφυγε το η-λεκτρόνιο, που το ονομάζουμε οπή (φορέας θετικού φορτίου). Στο σχήμα 21 απεικονίζονται τα ατομικά τροχιακά sp^2 και p_z του ατόμου του C καθώς και οι αντίστοιχοι σ και π δεσμοί/τροχιακά ενώ στο σχήμα 22 δίνεται ένα απλοϊκό σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα των σ, σ* , π και π* δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών.



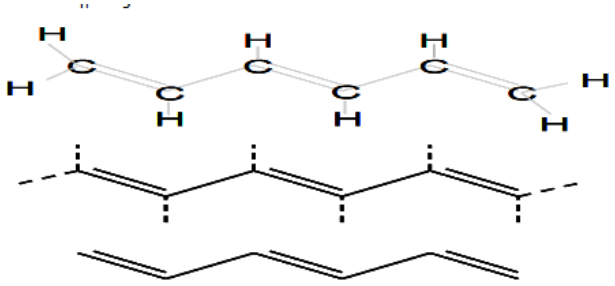
Σχήμα 21: Αριστερά: σ και π δεσμικά τροχιακά για το πιο απλό συζυγιακό σύστημα π-ηλεκτρονίων . Δεξιά: Ενεργειακά επίπεδα ενός π-συζυγιακό μόριο.



Σχήμα 22: Ενεργειακό διάγραμμα των σ, σ* , π και π* δεσμικών και αντιδεσμικών τροχιακών.

2.1.1 Ιστορία των συζυγιακών πολυμερών

Η ανακάλυψη της αγωγιμότητας των συζυγιακών πολυμερών έγινε το 1977 από τους A. Heeger, A. MacDiarmid και H. Shirikawa όταν αποδείχτηκε πειραματικά ότι στο πιο απλό συζυγιακό πολυμερές που ονομάζεται πολυακετυλένιο (Σχήμα 23) το οποίο έχει ενδογενή αγωγιμότητα μικρότερη από 10^{-5} $(\Omega cm)^{-1}$ μπορούσε η αγωγιμότητά του να αυξηθεί τάξεις μεγέθους (~10^{3} $(\Omega cm)^{-1}$) όταν εκτεθεί σε οξειδωτικούς ή αναγωγικούς παράγοντες (σε μια διαδικασία που είναι ανάλογη με αυτή της νόθευσης στους ανόργανους ημιαγωγούς). Η πειραματική επιβεβαίωση της αύξησης της αγωγιμότητας του πολυακετυλενίου έγινε με έκθεσή του σε ατμούς ιωδίνης που είναι ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας. Γι' αυτή τους την ανακάλυψη, που έφερε επανάσταση στον τομέα των οργανικών/πολυμερικών ημιαγωγών και με τη σταδιακή τους ενσωμάτωση σε οπτοηλεκτρονικές/φωτονικές διατάξεις και συσκευές, οι τρεις αυτοί επιστήμονες μοιράστηκαν το 2000 το βραβείο Nobel Χημείας Επιλογή Υλικού.



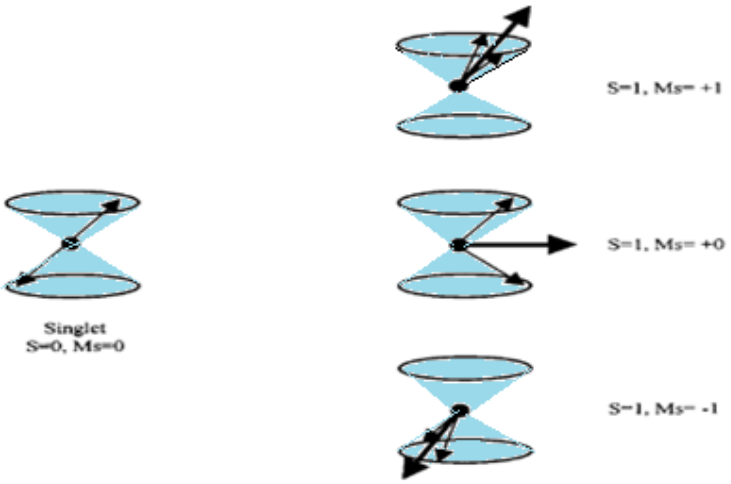
Σχήμα 23: Χημική δομή πολυακετυλενίου.

2.2 Εξιτόνια

Η οπτική διέγερση ενός συζυγιακού πολυμερούς με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση αυτής του ενεργειακού χάσματος θα διεγείρει ένα ηλεκτρόνιο από το HOMO (βασική κατάσταση)

στο LUMO αφήνοντας πίσω μια οπή. Με αυτόν τον τρόπο, δημιουργείται ένα δέσμιο ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής που λέγεται εξιτόνιο. Τα εξιτόνια ως διεγερμένες καταστάσεις που δημιουργούνται ως αποτέλεσμα του συνδυασμού ενός ηλεκτρονίου και μιας οπής είναι δύο ειδών (δείτε το σχετικό σχήμα 24): α) μονά εξιτόνια (singlets) με σπιν 0 (και μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν m_s=0), που προκύπτουν από το συνδυασμό δύο φορέων αντιθέτου φορτίου και αντιπαράλληλου σπιν, και τα οποία συνήθως αποδιεγείρονται με ακτινοβολητικές διεργασίες (εκπομπή φωτός) και β) τριπλά εξιτόνια (triplets) με σπιν 1 (και μαγνητικό κβαντικό αριθμό του σπιν m_s=-1,0,+1), που προέρχονται από το συνδυασμό αντιθέτων φορτίων με παράλληλα σπιν, και τα οποία συνήθως αποδιεγείρονται με μη ακτινοβολητικές διεργασίες (πχ. εκπομπή θερμότητας) για την πλειοψηφία των πολυμερικών ημιαγωγών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτό οφείλεται στο ότι για τα τριπλά εξιτόνια, η αποδιέγερση της τριπλής διεγερμένης κατάστασης είναι γενικά μια απαγορευμένη διεργασία καθώς, σε αυτήν την περίπτωση, η μετάβαση στη βασική κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας θα οδηγούσε σε μεταβολή του σπιν κατά 1 (αφού η βασική κατάσταση είναι μονή κατάσταση), κάτι που δεν επιτρέπεται από την κβαντομηχανική αφού θα παραβιαζόταν ο σχετικός κανόνας επιλογής $\Delta S=0$ (για μετάβαση από την πρώτη διεγερμένη στη βασική κατάσταση). Αυτό έχει ως συνέπεια τα τριπλά εξιτόνια να έχουν πολύ μεγαλύτερο χρόνο ζωής (~6-9 τάξεις μεγέθους, μs-ms) από τα μονά εξιτόνια και, κατά συνέπεια, να υπάρχει μεγαλύτερη πιθανότητα να υπόκεινται σε μη ακτινοβολητικές διεργασίες ή διεργασίες απόσβεσής τους χωρίς εκπομπή (ή με πολύ χαμηλής απόδοσης εκπομπή). Η απλή στατιστική συνδυασμού των σπιν υποδηλώνει ότι η αναλογία δημιουργίας μονών προς τριπλών εξιτονίων θα είναι 1:3, κάτι που παρατηρείται και πειραματικά για την πλειονότητα των πολυμερικών ημιαγωγών αν και πρόσφατες μελέτες έχουν δείξει ότι αυτή η αναλογία μπορεί να είναι μεγαλύτερη (έως και 1:1) προς όφελος της δημιουργίας μονών εξιτονίων σε συζυγιακά πολυμερή με αρκετά εκτεταμένο μήκος συζυγίας. Επιπλέον, γίνεται κατανοητό ότι στην τριπλή κατάσταση η απαγορευτική αρχή του Pauli δεν θα επιτρέπει στους φορείς να πλησιάσουν πολύ κοντά μειώνοντας την επίδραση της ενέργειας αλληλεπίδρασής τους (απωστικός μηχανισμός) και σταθεροποιώντας την τριπλή κατάσταση σε χαμηλότερη ενέργεια, της τάξεως του 0.7 eV, από την αντίστοιχη μονή διεγερμένη κατάσταση. Για να ενισχυθεί η πιθανότητα εκπομπής ακτινοβολίας από την τριπλή κατάσταση (φωσφορισμός), πρέπει να αυξηθεί η σύζευξη σπιν-τροχιακής στρο-

φορμής και επομένως να αυξηθεί η πιθανότητα αλλαγής προσανατολισμού του σπιν. Κάτι τέτοιο έχει διαπιστωθεί πειραματικά ότι επιτυγχάνεται με την ενσωμάτωση στοιχείων μετάλλων με μεγάλο ατομικό αριθμό στο πολυμερές και τη δημιουργία οργανο-μεταλλικών ενώσεων.



Σχήμα 24: Singlet και tripled εξιτόνια.

Επιπλέον, το εξιτόνιο έχει τη δυνατότητα να μεταβεί από το σημείο δημιουργίας του προς γειτονικά ή και μακρινότερα σημεία κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ή μεταξύ πολυμερικών αλυσίδων. Χαρακτηρίζεται αυτή η διεργασία από μια χαρακτηριστική παράμετρό του που ονομάζεται μήκος διάχυσης του εξιτονίου L_D που εκφράζει την απόσταση στην οποία μπορεί να διαχυθεί εντός του χρόνου ζωής του και το οποίο ορίζεται από τη σχέση: $L_D=(Dτ)^{1/2}$,όπου τ ο χρόνος ζωής του και D συντελεστής διάχυσής του. Μονά εξιτόνια έχουν L_D της τάξεως των μερικών nm ενώ τα τριπλά εξιτόνια έχουν L_D της τάξεως των μερικών δεκάδων έως και εκατοντάδων nm καθώς οι αντίστοιχοι χρόνοι ζωής για τα μονά εξιτόνια είναι της τάξεως των ps-ns ενώ των τριπλών της τάξεως των μs έως και sec, ενώ οι αντίστοιχοι συντελεστές διάχυσής τους είναι της ίδιας τάξεως μεγέθους.

2.3 Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες είναι τα πιο δημοφιλή μόρια στη βιολογία αφού έχουν κυρίαρχο ρόλο στα φυτικά και ζωικά κύτταρα.

Προέρχονται από το μόριο της πορφύνης το οποίο είναι το απλούστερο μόριο της οικογένειας των πορφυρινών. Οι πορφυρίνες θεωρούνται αρωματικές ενώσεις. Έτσι σύμφωνα με τον κανόνα του Huckel διαθέτουν (4ν + 2) π ηλεκτρόνια. Το αρωματικό σύστημα αποτελείται από 22π ηλεκτρόνια απ' τα οποία τα 18 συμμετέχουν στους δεσμούς.

Η βιολογική σημασία των πορφυρινών είναι τεράστια καθώς συμμετέχουν στη μεταφορά του οξυγόνου (αιμοσφαιρίνη, μυοσφαιρίνη), στη μεταφορά ενέργειας (χλωροφύλλη) και τέλος στη μεταφορά των ηλεκτρονίων (κυτόχρωμα c, κυτόχρωμα οξειδάσης).

Επίσης χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατες σε ανόργανα και οργανικά μεταλλικά σύμπλοκα, στην χημεία των υλικών, ως μέσο μεταφοράς ενέργειας και ηλεκτρονίων, ως μέσο για τη γονιδιακή ρύθμιση, ως μέσο για τη σύνθεση ορμονών, για τον μεταβολισμό του σιδήρου και διαφόρων φαρμάκων, στη νανοτεχνολογία, ως βιομιμητικά ένζυμα πρωτεϊνών, ως ανιχνευτές του DNA ή ως παράγοντες για τη διάσπασή του, ως πολυμερή στα φωτοβολταϊκά και τέλος ως χρωμοφόρα κατά τη φωτοδυναμική θεραπεία του καρκίνου (PDT).

2.3.1 Ταξινόμηση των πορφυρίνων

Για τη διερεύνηση της αλληλεπίδρασης μετάλλου-πορφυρίνης ο Gouterman διέκρινε τις πορφυρίνες σε κανονικές (regular) και σε μη κανονικές (irregular) με τις τελευταίες να τις διαχωρίζει σε hyper και hypso ανάλογα με τα φάσματα απορρόφησης τους.

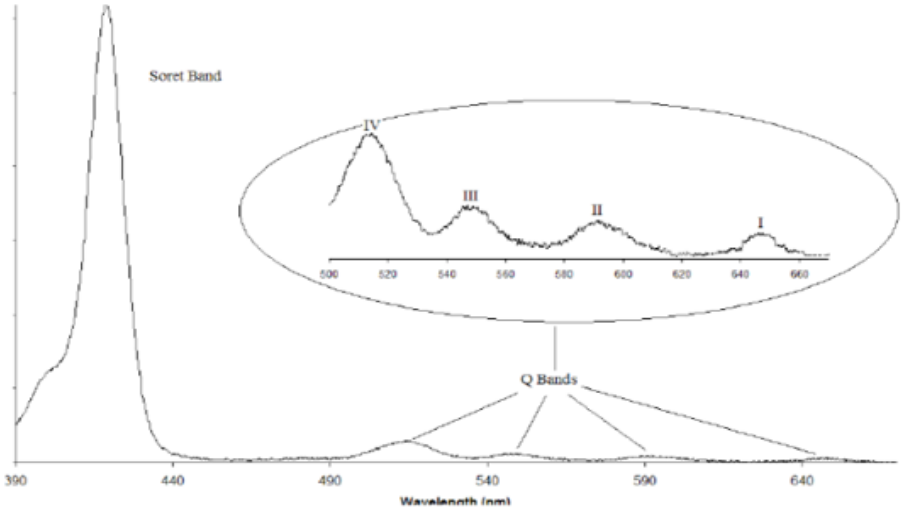
Στις κανονικές πορφυρίνες, τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής, εξαρτώνται απ' τα π ηλεκτρόνια του πορφυρινικού δακτυλίου με μικρή διατάραξη απ' το κεντρικό ιόν του μετάλλου κι εμφανίζουν τρείς περιοχές απορρόφησης.

Η περιοχή με την ισχυρότερη κορυφή λέγεται Soret Band (ή B-Band's), εμφανίζεται κοντά στην υπεριώδης περιοχή του φάσματος της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας και πιο

συγκεκριμένα γύρω στα 390-425 nm, εξαρτάται απ' το είδος της υποκατάστασης της πορφυρίνης και αφορά τη δεύτερη απλή διεγερμένη κατάσταση.

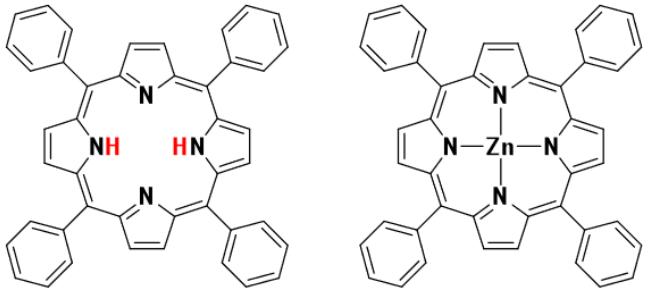
Η δεύτερη πιο χαρακτηριστική περιοχή απορρόφησης της πορφυρίνης είναι η Q-band στην οποία εμφανίζονται περισσότερες από μία κορυφές χαμηλότερης έντασης σε σχέση με τη Soret Band σε μεγαλύτερα μήκη κύματος (480-650 nm).

Τέλος υπάρχει και μια τρίτη κατηγορία κορυφών οι οποίες εμφανίζονται σε χαμηλότερα μήκη κύματος και ονομάζονται N,L,M με την N περίπου στα 325 nm, την M στα 215 nm και την L οπουδήποτε ανάμεσα στις M και N.



Σχήμα 25: Τυπικό φάσμα απορρόφησης μιας πορφυρίνης.

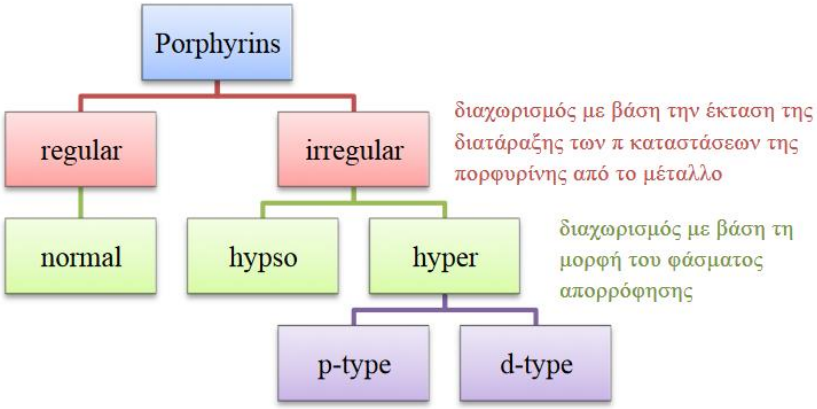
Ως επί προσθέτως η συμμετρία αυξάνεται σε μια συμπλοκοποιημένη πορφυρίνη σε σχέση με την ελεύθερη μειώνοντας το πλήθος των κορυφών σε δύο έναντι των τεσσάρων που εμφανίζονται στην ελεύθερη κάτι το οποίο φανερώνει την ύπαρξη ή όχι κάποιου μετάλλου στον πορφυρινικό δακτύλιο. Αυτό οφείλεται στη μείωση της συμμετρίας της ελεύθερης πορφυρίνης (με την παρουσία των δύο πρωτονίων απ' τα υδρογόνα) σε σχέση με τη μεταλλοπορφυρίνη.



Σχήμα 26: Διαφορά στη συμμετρία ανάμεσα στις δύο πορφυρίνες.

Όσον αφορά τις μη κανονικές πορφυρίνες, διακρίνονται σε hyper και hypso όπως προ αναφέρθηκε. Πιο αναλυτικά οι hypso μη κανονικές πορφυρίνες έχουν φάσματα παρόμοια μ' αυτά των κανονικών αλλά εμφανίζουν υψοχρωμικές μετατοπίσεις (blue shift). Αυτό συμβαίνει διότι στις συγκεκριμένες μεταλλοπορφυρίνες υπάρχει σημαντική διατάραξη του μετάλλου στις π-π* μεταπτώσεις του τετραπυρολικού δακτυλίου.

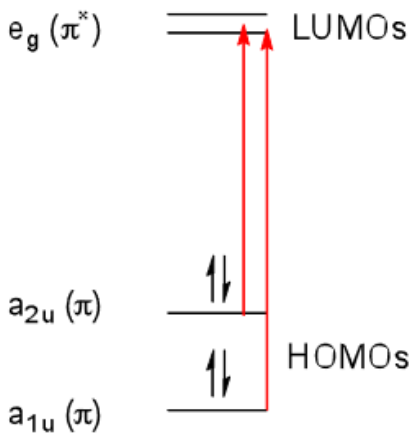
Οι hyper πορφυρίνες εμφανίζουν ακόμη μια περιοχή απορρόφησης πάνω απ' τα 320nm. Αυτές είναι μέταλλα με ηλεκτρονικές διαμορφώσεις d^{6-9} οι οποίες έχουν πλήρη e_g τροχιακά. Οι hyper πορφυρίνες διακρίνονται σε p και d τύπου όπου οι πρώτες παρουσιάζουν δυο Soret band's περίπου στα 350 και 450 nm και μια ομάδα ασθενέστερων ταινιών στο ερυθρό φάσμα. Παραδείγματα μετάλλων που βρίσκονται στις πορφυρίνες είναι τα Sn(II), Pb(II), As(III), Sb(III), Bi(III). Οι d τύπου συναντώνται σε μέταλλα με ηλεκτρονικές διαμορφώσεις d^{1-6} οι οποίες έχουν κενά e_g τροχιακά και χαμηλές οξειδωτικές καταστάσεις όπως είναι μέταλλα Fe(III), Cr(III),Mn(III).



Σχήμα 27: Συνοπτικό διάγραμμα για την κατάταξη των μεταλλοπορφυρινών με βάση τα φάσματα απορρόφησης

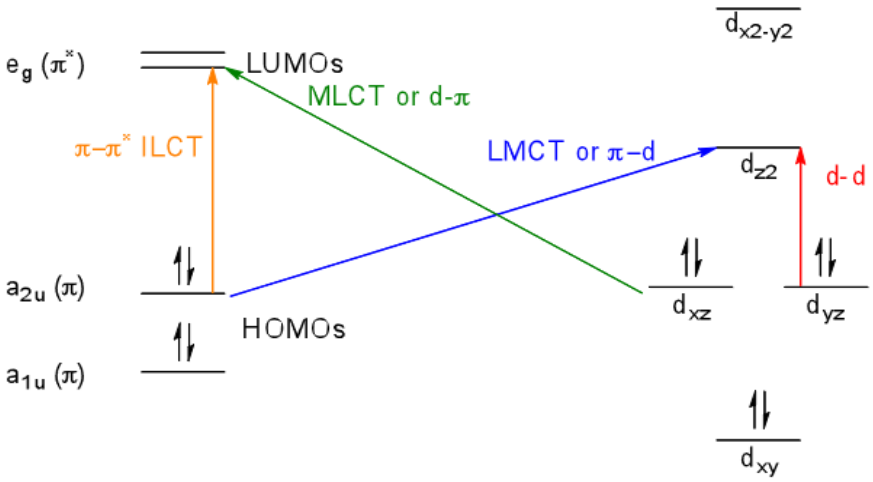
2.3.2 Το μοντέλο του Gouterman

Ο Gouterman προκειμένου να εξηγήσει τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής των πορφυρινών πρότεινε το μοντέλο των τεσσάρων τροχιακών (four orbital Gouterman's model) [4] στο οποίο οι μεταπτώσεις που συμβαίνουν στον πορφυρινικό δακτύλιο προέρχονται από δυο HOMO κι από δυο LUMO τροχιακά. Οι μεταπτώσεις αυτές είναι τύπου π-π* όπως φαίνονται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 28: Ηλεκτρονιακή δομή πορφυρινών

Όταν έχουμε κάποιο μέταλλο στην πορφυρίνη τότε υπάρχει αλληλεπίδραση των τροχιακών του μετάλλου μ' αυτά του πορφυρινικού δακτυλίου. Πιο συγκεκριμένα για μέταλλα με συμπληρωμένη στιβάδα (π.χ. Zn^{2+}, όπου η υποστιβάδα έχει 10 ηλεκτρόνια d^{10}) οι μεταπτώσεις είναι π-π*χαρακτήρα, ενώ όταν η πορφυρίνη έχει κάποιο μέταλλο με μη συμπληρωμένη στιβάδα συμβαίνουν κ' άλλες μεταπτώσεις. Αυτές οι μεταπτώσεις πραγματοποιούνται μεταξύ του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού του μετάλλου και του κενού τροχιακού π* της πορφυρίνης (d-π* ή MLCT μετάπτωση), μεταξύ του υψηλότερου κατειλημμένου τροχιακού της πορφυρίνης και του κενού d τροχιακού του μετάλλου (π-d ή LMCT μετάπτωση) και τέλος πραγματοποιούνται και μεταπτώσεις d-d στο μέταλλο. Στο σχήμα που ακολουθεί περιγράφονται όλες οι μεταπτώσεις για τυχαίο μέταλλο με μη συμπληρωμένη στιβάδα d^6.



Σχήμα 29: **Μεταπτώσεις σε μεταλλοπορφυρίνες.**

2.4 Περοβσκίτες

Οι περοβσκίτες είναι μια κατηγορία ενώσεων που προκύπτουν απ' το χημικό τύπο ABX_3. Διακρίνονται στους φυσικούς και στους τεχνητούς περοβσκίτες. Οι φυσικοί περοβσκίτες είναι ορυκτά και κατά κύριο λόγο οξείδια μετάλλων ενώ οι τεχνητοί μπορούν να περιλάβουν διάφορα χημικά στοιχεία όπως A = αλκαλικά μέταλλα και αλκαλικές γαίες, B = Ti, Zr, Ge, Sn, Pb και X = O, S, Cl, Br.

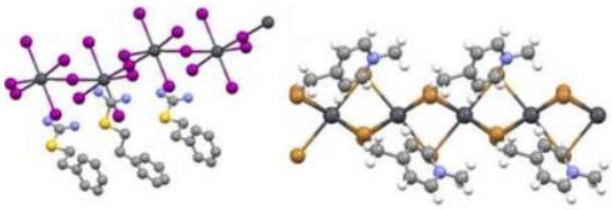
Ανάλογα με την κρυσταλλικότητα διακρίνονται σε περοβσκίτες οξειδίων ABO_3 και αλογονιδίων ABX_3. Οι τελευταίοι δε, χωρίζονται σε αλογονούχους με οργανικά(λέγονται και υβριδικοί) κατιόντα και σε αλογονούχους με ανόργανα κατιόντα.

2.4.1 Περοβσκίτες μηδενικής διάστασης (0D) ή κβαντικές τελείες

Οι περοβσκίτες μηδενικής διάστασης έχουν χημικό τύπο A_4MX_6 όπου A: μονοσθενής αμίνη, M: Pb,Sn X :αλογόνο και δομούνται από οκτάεδρα. Οι οπτικές τους ιδιότητες που εμφανίζουν προκύπτουν απ' τις μεταπηδήσεις των ηλεκτρονιακών σταθμών των ιόντων του Pb^2 και ο φθορισμός τους απ' την αποδιέγερση εξιτονίων Frenkel των ιόντων του δισθενούς μόλυβδου. Τα υλικά αυτά εμφανίζουν έντονη αυτοπαγίδευση των εξιτονίων τους κι έχουν ισχυρές αλληλεπιδράσεις με τα φωνόνια κάτι το οποίο οφείλεται στον ισχυρό κβαντικό περιορισμό που τα διέπει.

2.4.2 Περοβσκίτες μιας διάστασης (1D)

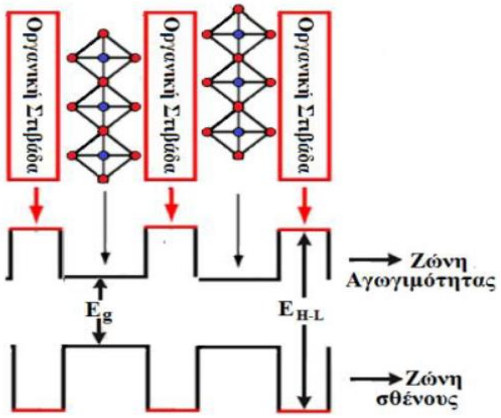
Οι περοβσκίτες μιας διάστασης έχουν χημικό τύπο A_3MX_5 ή AMX_3 (σχήμα 30) όπου Α: μονοσθενής αμίνη, Μ: Pb,Sn Χ :αλογόνο. Εξαιτίας της μιας διάστασης τα εξιτόνια που δημιουργούνται αυτοπαγιδεύονται ευκολότερα, εξαιτίας της αλληλεπίδρασής τους με τα φωνόνια, σε σχέση με τους περοβσκίτες δυο διαστάσεων. Έτσι εμφανίζουν πλατιές ζώνες φθορισμού με σημαντικές μετατοπίσεις Stokes, με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλα υλικά για την εκπομπή λευκού φωτός.



Σχήμα 30: Κρυσταλλική δομή των $(C_6H_5CH_2SC(NH_2)_2)_3PbI_5$ και $CH_3(C_5NH_4)CH_3PbBr_3$

2.4.3 Περοβσκίτες δύο διαστάσεων (2D)

Οι περοβσκίτες δυο διαστάσεων παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στο ενεργειακό χάσμα μεταξύ του οργανικού και του ανόργανου μέρους . Έτσι τα εξιτόνια που δημιουργούνται περιορίζονται μέσα στο ανόργανο μέρος σαν να βρίσκονται μέσα σε κβαντικά πηγάδια όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 31: Σχηματική αναπαράσταση ενεργειακού χάσματος 2D περοβσκίτη.

Από αλογονούχα μίγματα και μίγματα αμινών μπορούμε να φτιάξουμε ενώσεις με χημικό τύπο $(\mu\alpha)_{\nu-1})(MA)_2M_\nu X_{3\nu+1}$ (όπου μΑ: μικρή αμίνη, ΜΑ: μεγάλη αμίνη, M: Pb, Sn X= Cl, Br, I)

Εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειας των δυο διαστάσεων περοβσκιτών είναι δυνατή η μεταφορά ενέργειας με άλλα συστήματα δυο διαστάσεων.

Βιβλιογραφία

[1] Λ. Παλίλης. Υλικά και Διατάξεις Μικροηλεκτρονικής Μέρος Δεύτερο, (2014).

[2] Kalyan Sundaram, K., Photochemistry of polypyridine and porphyrin complexes. Academic Press London San Diego, (1992).

[3] Α. Ζαρκαδούλας: Σύνθεση και μελέτη χρωμοφόρων. Εφαρμογή στη φωτοκαταλυτική διάσπαση του νερού. Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα (2013).

[4] Gouterman, M.; Wagnière, G. H.; Snyder, L. C., Spectra of porphyrins: Part II. Four orbital model. Journal of Molecular Spectroscopy, 11, (1–6), 108-127, (1963).

[5] Τίρον-Σταθόπουλος Ανδρέας: Φαινόμενα μεταφοράς ενέργειας μεταξύ ψηφίδων άνθρακα και χαμηλοδιάστατων περοβσκιτικών δομών. Μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα (2021).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Κατανόηση και μοντελοποίηση του φαινομένου της Μεταφοράς ενέργειας

3.1 Μεταφορά Ενέργειας

Η μεταφορά ενέργειας από μία διεγερμένη κατάσταση ενός δότη(D) σε μία διεγερμένη αλλά χαμηλότερης ενέργειας κατάσταση ενός αποδέκτη(A) είναι πιθανή όταν υπάρχει κάποια αλληλοεπικάλυψη του φάσματος απορρόφησης του αποδέκτη με το φάσμα εκπομπής του δότη.

Η μεταφορά ενέργειας διακρίνεται σε ομομεταφορά(homotransfer) και ετερομεταφορά(heterotransfer) καθώς και σε ακτινοβολιτική(radiative) και μη ακτινοβολιτική(non radiative).

Ομομεταφορά έχουμε όταν τα μόρια τα οποία ανταλλάσσουν ενέργεια είναι πανομοιότυπα.

Δηλαδή,

$$(D^*,D)\rightarrow(D,D^*) \qquad (9)$$

Ενώ για διαφορετικά μόρια λέμε ότι έχουμε ετερομεταφορά.

$$(D^*,A)\rightarrow(D,A^*) \qquad (10)$$

Ακτινοβολιτική μεταφορά ενέργειας πραγματοποιείται όταν ένα φωτόνιο εκπέμπεται απ' το διεγερμένο δότη και απορροφάται απ' τον αποδέκτη μεταφέροντας έτσι την ενέργεια του, ενώ στη μη ακτινοβολιτική μεταφορά ενέργειας δεν έχουμε εκπομπή πραγματικών φωτονίων αλλά λέμε ότι πραγματοποιείται μέσω «εικονικών» φωτονίων.

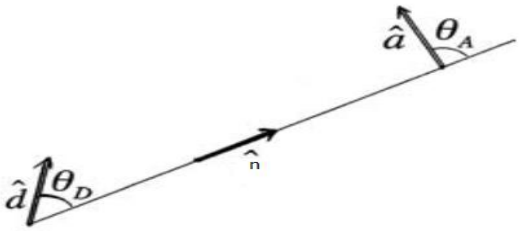
3.2 Κλασική Περιγραφή της Μεταφοράς Ενέργειας

Με κλασσικούς όρους, η ηλεκτρονιακή μεταφορά ενέργειας από ένα δότη σ' ένα αποδέκτη περιγράφεται απ' την αλληλεπίδραση των αντίστοιχων ταλαντευόμενων ηλεκτρικών τους δίπολων. Το ταλαντευόμενο ηλεκτρικό δίπολο του δότη αλληλοεπιδρά μέσω συντονισμού με το αρχικά ακίνητο δίπολο του αποδέκτη μεταφέροντας έτσι ενέργεια.

Το ηλεκτρικό πεδίο του ταλαντευόμενου ηλεκτρικού δίπολου δίνεται για το κενό απ' την παρακάτω σχέση.

$$\vec{E}(r,t) = \frac{p(t')}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\left[3(\vec{n}\cdot\vec{d})\vec{n}-\vec{d}\right]\left(\frac{1}{r^3}-\frac{ik}{r^2}\right)+\left[(\vec{n}\cdot\vec{d})\vec{n}-\vec{d}\right]\frac{k^2}{r}\right\} \quad (11)$$

Όπου $p(t)=p_0\cos(\omega t)$ η χρονοεξαρτημένη διπολική ροπή με πλάτος p_0, $t'=t-r/c$.Τα d, n είναι τα μοναδιαία διανύσματα της διπολικής ροπής του δότη και της ευθείας που ενώνει δότη και αποδέκτη, $k=\omega/c$ και r απόσταση των δίπολων[2].



Σχήμα 32: Σχηματική αναπαράσταση των μοναδιαίων διανυσμάτων d(δότη),a(αποδέκτη) και γωνιών θA,θd.

Η εξάρτηση του ηλεκτρικού πεδίου απ' την απόσταση r ορίζει δύο διαφορετικές ζώνες. Για $r<<\lambda$(near zone) έχουμε την εγγύς ζώνη όπου ο όρος r^{-3} κυριαρχεί και τη μακράν ζώνη(radiative or far zone) για $r>>\lambda$ όπου ο όρος r^{-1} κυριαρχεί και έχουμε διάδοση ακτινοβολίας(P: Ισχύς ακτινοβολίας ανάλογο του r^{-2}, η επιφάνεια σφαίρας είναι ανάλογη

του r^2 ,συνεπώς η ολική ενέργεια μέσω της σφαίρας θα είναι σταθερή κι έτσι έχουμε διάδοση ακτινοβολίας).

Η συνολική ακτινοβολούμενη ισχύς που εκπέμπεται απ' το δίπολο του δότη θα είναι

$$P^0 = \frac{p_0^2 \omega^4}{12\pi\varepsilon_0 c} \qquad (12)$$

και η ισχύς που απορροφά ο αποδέκτης απ' το δότη σε απόσταση r θα είναι

$$P' = \frac{1}{2} c\varepsilon_0 E_0^2 \sigma \qquad (13)$$

όπου σ η ενεργός διατομή σκέδασης του αποδέκτη και E_0^2 το πλάτος του ηλεκτρικού πεδίου Ε όπως δίνεται απ' την σχέση (11), το οποίο θα ισούται με

$$E_0^2 = 2\left(\frac{p_0}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \left(\frac{k^4}{3r^2} + \frac{k^2}{3r^4} + \frac{1}{r^6}\right) \qquad (14)$$

Απ' τις σχέσεις (13), (14) προκύπτει

$$P' = \frac{\sigma}{4\pi r^2}\left[1 + \left(\frac{\lambda}{r}\right)^2 + 3\left(\frac{\lambda}{r}\right)^4\right] P^0 \qquad (15)$$

όπου ƛ=λ/2π. Για μεγάλες αποστάσεις r>>λ η παραπάνω σχέση γίνεται

$$P' = \frac{\sigma}{4\pi r^2} P^0 \qquad (16) \qquad (\text{διάδοση ακτινοβολίας}) .$$

Απ' την άλλη μεριά στην εγγύς ζώνη δηλαδή για r<<λ έχουμε

$$P' = \frac{3\sigma}{64\pi^5}\left(\frac{\lambda^4}{r^6}\right) P^0 \qquad (17)$$

Η παραπάνω σχέση μπορεί να συσχετιστεί με το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας k_T και το ρυθμό εκπομπής ακτινοβολίας k_r του δότη, διαιρώντας και τα δυο μέλη hu και σχετίζοντας το σ με το ε_α (συντελεστή μοριακής απορρόφησης) γίνεται:

$$k_T = k_r \left(\frac{3ln10\varepsilon_A \lambda^4}{64\pi^5 N_A n^4}\right)\frac{1}{r^6} \qquad (18)$$

όπου $k_r = Q_D/\tau_0$ όπου τ_0 ο χρόνος ζωής του δότη απουσία αποδέκτη και Q_D η κβαντική απόδοση του δότη την οποία αν την αναπτύξουμε θα έχουμε τελικά τη σχέση:

$$k_T = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{Q_D 3ln10}{64\pi^5 N_A n^4}\right)\left(\frac{1}{r^6}\right)\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A\lambda^4 d\lambda = \frac{1}{\tau_0}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \qquad (19)$$

όπου R_0 η ακτίνα Forster προς τιμήν του Theodor Forster ο οποίος ήταν ο πρώτος που κατέληξε στην παραπάνω σχέση απ' την κλασική [3] και κβαντική [4] περιγραφή της αλληλεπίδρασης δίπολου-δίπολου δότη και αποδέκτη.

3.3 Κβαντική περιγραφή της μεταφοράς ενέργειας

Στη κβαντική περιγραφή του φαινομένου της μεταφοράς ενέργειας θεωρούμε ότι δύο ηλεκτρόνια συμμετέχουν, απ' τα οποία το ένα ανήκει στο δότη και το άλλο στον αποδέκτη.

Συνεπώς οι αντισυμμετρικές κυματοσυναρτήσεις για την αρχική διεγερμένη κατάσταση έστω Ψ_i (ο δότης(D) είναι σε διεγερμένη κατάσταση ενώ ο αποδέκτης (A) όχι) και την τελική κατάσταση Ψ_f (ο αποδέκτης(A) είναι σε διεγερμένη κατάσταση ενώ ο δότης(D) όχι) μπορούν να γραφούν ως εξής:

$$\Psi_i = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2) - \Psi_{D^*}(2)\Psi_A(1)]$$

(20)

$$\Psi_f = \frac{1}{\sqrt{2}}[\Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2) - \Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1)]$$

Όπου οι αριθμοί 1 και 2 αναφέρονται στα δύο ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στη μεταφορά ενέργειας.

Ο πίνακας αλληλεπίδρασης που περιγράφει τη σύζευξη μεταξύ αρχικής και τελικής κατάστασης θα δίνεται απ' τη σχέση

$$U = \langle \Psi_i | \hat{V} | \Psi_f \rangle \qquad (21)$$

Όπου V ο όρος διαταραχής της Χαμιλτονιανής $H=H_A+H_D+V$

Με αντικατάσταση η σχέση (21) γράφεται ως το άθροισμα δύο όρων

$$U = \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2)|\hat{V}|\Psi_D(1)\Psi_{A^*}(2)\rangle - \langle \Psi_{D^*}(1)\Psi_A(2)|\hat{V}|\Psi_D(2)\Psi_{A^*}(1)\rangle \qquad (22)$$

Ο πρώτος όρος είναι ο όρος Κουλόμπ(Coulombic term), U_c, όπου το αρχικά διεγερμένο ηλεκτρόνιο του δότη επιστρέφει στη θεμελιώδη κατάσταση ενώ ένα ηλεκτρόνιο του αποδέκτη περνάει σε διεγερμένη κατάσταση. Ο δεύτερος όρος ονομάζεται όρος ανταλλαγής(exchange term), U_{ex}, και περιγράφει την ανταλλαγή των ηλεκτρονίων μεταξύ δότη και αποδέκτη.

Ο όρος Κουλόμπ μπορεί να αναπτυχθεί σ' ένα άθροισμα πολύπολου-πολύπολου όρων, αλλά συνήθως προσεγγίζεται με την αλληλεπίδραση δίπολου-δίπολου μεταξύ των διπολικών ροπών μετάβασης M_D και M_A του δότη(D→D*) και του αποδέκτη(A→A*) αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί ότι το τετράγωνο των διπολικών ροπών μετάβασης είναι ανάλογο της πιθανότητας μετάβασης(oscillator strength). Συνεπώς ο όρος Κουλόμπ μπορεί να γραφεί ως

$$U_{d-d} = \frac{\overrightarrow{M_D}\cdot\overrightarrow{M_A}}{r^3} - \frac{(\overrightarrow{M_A}\cdot\overrightarrow{r})(\overrightarrow{M_D}\cdot\overrightarrow{r})}{r^5} \qquad (23)$$

ή αλλιώς

$$U_{d-d} = 5{,}04\frac{|\overrightarrow{M_D}||\overrightarrow{M_A}|}{r^3}(cos\theta_{DA} - 3\,cos\theta_D cos\theta_A) \qquad (24)$$

Όπου r η απόσταση μεταξύ δότη-αποδέκτη, U_{d-d} μετράτε σε cm^{-1} ,οι διπολικές ροπές σε debye(1debye=3.33×10^{-30} Cm), το r σε nm, θ_{DA} η γωνία μεταξύ των διπολικών ροπών μετάβασης.

Η προσέγγιση δίπολου είναι επιτρεπτή όταν η απόσταση μεταξύ δότη-αποδέκτη είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με τις διαστάσεις των μορίων δότη και αποδέκτη. Σε κοντινές αποστάσεις ή όταν οι διπολικές ροπές είναι μεγάλες, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν πολυπολικοί όροι.

Ο όρος ανταλλαγής αναπαριστά την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ των σύννεφων φορτίων. Η ανταλλαγή πραγματοποιείται μέσω της αλληλοεπικάλυψης των νεφών ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση είναι κοντινής εμβέλειας επειδή η ηλεκτρονιακή πυκνότητα πέφτει εκθετικά έξω απ' τα όρια. Για δύο ηλεκτρόνια σε απόσταση r_{12} στο ζεύγος D-A το χωρικό μέρος της αλληλεπίδρασης ανταλλαγής γράφεται ως εξής:

$$U_{ex} = \left\langle \Phi_{D^*}(1)\Phi_A(2)\left|\frac{e^2}{r_{12}}\right|\Phi_D(2)\Phi_{A^*}(1)\right\rangle \quad (25)$$

Ο ρυθμός μεταφοράς k_T δίνεται απ' το χρυσό κανόνα του Φέρμι

$$k_T = \frac{2\pi}{\hbar}|U|^2\rho \quad (26)$$

Όπου ρ η πυκνότητα καταστάσεων στη «γειτονιά» της στάθμης της τελικής κατάστασης.

Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας τύπου Forster που αφορά αλληλεπίδραση δίπολου-δίπολου(μακράς εμβέλειας) δίνεται αντικαθιστώντας στην σχέση (26) την (24) ,ενώ ο ρυθμός μεταφοράς τύπου Dexter(κοντινής εμβέλειας) αντικαθιστώντας την σχέση (25) στην σχέση (26).

3.4 Ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας

Η ακτινοβολιτική μεταφορά ενέργειας είναι μια διαδικασία δυο βημάτων όπου ένα φωτόνιο εκπέμπεται απ' το δότη κι έπειτα απορροφάται απ' τον αποδέκτη.

1) $D^* \rightarrow D + h\upsilon$ (27)

2) $h\upsilon + A \rightarrow A^*$ ή $h\upsilon + D \rightarrow D^*$ (28)

Αν και είναι μια απλή διαδικασία η ποσοτική περιγραφή της ακτινοβολιτικής μεταφοράς ενέργειας είναι περίπλοκη επειδή εξαρτάται απ' το μέγεθος του δείγματος και τη διάταξή του. Το μέρος των φωτονίων που εκπέμπονται απ' το δότη και απορροφούνται απ' τον αποδέκτη θα είναι

$$f = \frac{1}{Q_D}\int_0^\infty I_D(\lambda)\left[1 - 10^{\varepsilon_A(\lambda)C_A l}\right] d\lambda \quad (29)$$

όπου C_A η μοριακή απορρόφηση του αποδέκτη , Q_D η κβαντική απόδοση του δότη εν απουσία του αποδέκτη, l το πάχος του δείγματος, $\varepsilon_A(\lambda)$ ο συντελεστής μοριακής απορρόφησης του αποδέκτη και $I_D(\lambda)$ είναι ένταση ακτινοβολίας του δότη με τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$Q_D = \int_0^\infty I_D(\lambda)\, d\lambda \quad (30)$$

Αν η οπτική πυκνότητα δεν είναι πολύ μεγάλη, το f προσεγγίζεται απ' τη σχέση

$$f = \frac{2.3}{Q_D} C_A l \int_0^\infty I_D(\lambda)\, \varepsilon_A(\lambda) d\lambda \quad (31)$$

Όπου το ολοκλήρωμα αντιπροσωπεύει την αλληλοεπικάλυψη του φάσματος εκπομπής του δότη με το φάσμα απορρόφησης του αποδέκτη.

3.5 Μη ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας

Η μη ακτινοβολιτική μεταφορά ενέργειας απαιτεί την αλληλεπίδραση του δότη με τον αποδέκτη και προϋποθέτει αλληλοεπικάλυψη του φάσματος απορρόφησης του αποδέκτη με το φάσμα εκπομπής του δότη έτσι ώστε διάφορες δονητικές μεταβάσεις μεταξύ δότη και αποδέκτη, με την ίδια ενέργεια στο δότη και τον αποδέκτη αντίστοιχα, να συντονιστούν. Αυτού του τύπου η μεταφορά καλείται resonance energy transfer(RET).

Οι αλληλεπιδράσεις που αφορούν τη μεταφορά ενέργειας RET μπορεί να είναι αλληλεπιδράσεις Κουλόμπ και/ή αλληλεπιδράσεις που οφείλονται στη αλληλοεπικάλυψη τροχιακών. Οι πρώτες, αποτελούνται από μακράς εμβέλειας αλληλεπιδράσεις δίπολου-δίπολου(μηχανισμός Forster) και από κοντινής εμβέλειας πολυπολικές αλληλοεπιδράσεις.

Οι αλληλεπιδράσεις που οφείλονται σε αλληλοεπικάλυψη τροχιακών, οι οποίες περιλαμβάνουν την ανταλλαγή ηλεκτρονίων(μηχανισμός Dexter) και αλληλοεπιδράσεις συντονισμού φορτίου, είναι κοντινής εμβέλειας. Αξίζει να σημειωθεί ότι στη μεταφορά

ενέργειας από μονή σε μονή (singlet-singlet) κατάσταση($^1D^*+^1A\rightarrow{}^1D+^1A^*$) και οι δύο τύποι αλληλοεπιδράσεων μπορεί να λαμβάνουν χώρα, ενώ η μεταφορά ενέργειας από τριπλή σε τριπλή (triplet-triplet) κατάσταση($^3D^*+^1A\rightarrow{}^1D+^3A^*$) οφείλεται μόνο σε τροχιακές αλληλοεπικαλύψεις. Για επιτρεπτές μεταβάσεις μεταξύ δότη και αποδέκτη κυρίαρχες είναι αλληλοεπιδράσεις Κουλόμπ ακόμα και για κοντινές αποστάσεις, ενώ για απαγορευμένες μεταβάσεις μεταξύ δότη-αποδέκτη κυριαρχεί ο μηχανισμός ανταλλαγής ηλεκτρονίων(Dexter). Το εύρος της απόστασης μεταξύ δότη-αποδέκτη για τα δύο είδη αλληλοεπιδράσεων είναι μικρότερο των 20nm για τις αλληλοεπιδράσεις Κουλόμπ και μικρότερο του 1nm για το μηχανισμό ανταλλαγής ηλεκτρονίων. Ανάλογα με τις σχετικές τιμές της ενέργειας αλληλεπίδρασης (U), της ηλεκτρονιακής διαφοράς ενέργειας μεταξύ D*-A* (ΔE), του εύρους απορρόφησης (Δw) και του εύρους των δονητικών επιπέδων (Δε) ορίζονται τριών ειδών συζεύξεις.

Ισχυρή σύζευξη (Strong Coupling)(U>> ΔE, U>> Δw, Δε): Εδώ ο όρος Κουλόμπ U_C είναι πολύ μεγαλύτερος απ' το πλάτος των μεταβάσεων D-D* και A-A*. Γι' αυτό όλες οι δονητικές υπό-μεταβάσεις μεταξύ δότη-αποδέκτη είναι σε συντονισμό μεταξύ τους . Η μεταφορά ενέργειας στη συγκεκριμένη περίπτωση είναι γρηγορότερη απ' τις πυρηνικές δονήσεις και τις δονητικές χαλαρώσεις. Η μεταφερόμενη ενέργεια στην ουσία είναι μη εντοπισμένη έχοντας μια ταλαντωτική συμπεριφορά μεταξύ δότη-αποδέκτη.

$$k_T \approx \frac{4|U|}{h} \qquad (32)$$

Όπου η U προσεγγίζεται με την αλληλεπίδραση δίπολου-δίπολου και το k_T έχει εξάρτηση απ' την απόσταση r^{-3} όπως και η U

Ασθενής σύζευξη (Weak Coupling)(U>> ΔE, Δw>> U>>Δε): Στην περίπτωση αυτή αλληλεπίδραση είναι μικρότερη απ' το εύρος απορρόφησης αλλά μεγαλύτερη απ' το πλάτος ενός δονητικού επιπέδου .Αυτού του είδους η μεταφορά ενέργειας επηρεάζει σε μικρό βαθμό το φάσμα απορρόφησης. Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας δίνεται απ' τη σχέση

$$k_T \approx \frac{4|U|S_{vw}^2}{h} \quad (33)$$

Όπου S_{vw} είναι ολοκλήρωμα αλληλοεπικάλυψης της ενδομοριακής μετάβαση μεταξύ των δονητικών επιπέδων ν και w . Αυτή είναι η μετάβαση μεταξύ ενός διεγερμένου μορίου με δονητικό κβαντικό αριθμό ν και ενός μη διεγερμένου με δονητικό κβαντικό αριθμό w. Εδώ $S_{vw}<1$ γι' αυτό και ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας είναι μικρότερος σε σχέση με την περίπτωση της ισχυρής σύζευξης.

Πολύ ασθενή σύζευξη (Very Weak Coupling) (U<< Δε<< Δw): Η ενέργεια αλληλεπίδρασης είναι πολύ μικρότερη απ' το δονητικό εύρος γι' αυτό η δονητική χαλάρωση συμβαίνει πριν τη μεταφορά ενέργειας. Αυτού του είδους η μεταφορά ενέργειας δεν επηρεάζει το φάσμα απορρόφησης. Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας δίνεται απ' τη σχέση

$$k_T \approx \frac{4\pi^2}{h\Delta\varepsilon}|US_{vw}^2|^2 \quad (34)$$

Εδώ παρατηρούμε την εξάρτηση του k_T απ' το τετράγωνο της αλληλεπίδρασης γι' αυτό και στην αλληλεπίδραση δίπολου-δίπολου εμφανίζεται ο όρος r^{-6}.

3.6 Μη ακτινοβολιτική Μεταφορά Ενέργειας τύπου Forster

Όπως έχει αναφερθεί κα πιο πάνω στην περίπτωση της μη ακτινοβολιτικής μεταφοράς ενέργειας (NRET) η ενέργεια μεταφέρεται απ' το διεγερμένο δότη στον αποδέκτη χωρίς την εκπομπή κάποιου φωτονίου απ' το δότη. Ο κύριος εκπρόσωπος αυτής της κατηγορίας είναι η μη ακτινοβολιτική μεταφορά ενέργειας τύπου Forster(FRET), ένα ηλεκτροδυναμικό φαινόμενο που ερμηνεύεται μέσω της αλληλεπίδρασης μακράς εμβέλειας δίπολου-δίπολου μεταξύ δότη και αποδέκτη. Ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας τύπου FRET ε-

ξαρτάται απ' τους εξής παράγοντες: Την αλληλοεπικάλυψη του φάσματος εκπομπής του δότη με το φάσμα απορρόφησης του αποδέκτη, την κβαντική απόδοση του δότη, το σχετικό προσανατολισμό των δίπολων μετάβασης του δότη και του αποδέκτη και την απόσταση μεταξύ δότη-αποδέκτη.

Η διαδικασία της μεταφοράς ενέργειας Forster περιγράφεται σαν μια μετάβαση από μία κατάσταση σε μια άλλη:

$$(D^*, A) \rightarrow^{k_T} (D, A^*) \tag{35}$$

Όπου D*(D) είναι η διεγερμένη(θεμελιώδη) κατάσταση του δότη και A(A*) η θεμελιώδης(διεγερμένη) κατάσταση του αποδέκτη και k_T ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας μεταξύ δότη-αποδέκτη. Στη διαδικασία αυτή ο δότης μέσω της απορρόφησης φωτονίων από εξωτερική πηγή ακτινοβολίας περνάει σε μια διεγερμένη κατάσταση· στη συνέχεια η ενέργεια απ' το δότη μεταφέρεται, μέσω μη ακτινοβολιτικής διαδικασίας, στον αποδέκτη με αποτέλεσμα τη μεταβίβαση του αποδέκτη σε μια διεγερμένη κατάσταση.

Ο Theodor Forster ήταν ο πρώτος που περιέγραψε την παραπάνω διαδικασία σωστά[6−8]. Απ' τη θεωρία του Forster ο ρυθμός ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας μεταξύ δότη-αποδέκτη k_T θα ισούται με [9,10]

$$k_T(\mathrm{r}) = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \tag{36}$$

Όπου τ_D είναι ο χρόνος ζωής του δότη εν απουσία του αποδέκτη, R_0 η ακτίνα του Forster και r η απόσταση μεταξύ δότη-αποδέκτη. Παρατηρώντας την παραπάνω σχέση, φαίνεται η ισχυρή εξάρτηση του ρυθμού μεταφοράς της ενέργειας απ' την απόσταση($k_T \sim r^{-6}$). Επίσης για $r=R_0$ ο ρυθμός μεταφοράς της ενέργειας είναι ίσος με το ρυθμό που φθίνει(decay rate) ο δότης $1/\tau_D$ κι έτσι η απόδοση της μεταφοράς ενέργειας θα είναι 50%. Απ' την παρατήρηση αυτή ορίζεται η ακτίνα Forster ως η απόσταση για την οποία η απόδοση της FRET είναι 50%. Πιο αναλυτικά ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας k_T μεταξύ ενός δότη και ενός αποδέκτη που βρίσκονται σε απόσταση r είναι[10, 11]:

$$k_T = \frac{Q_D \kappa^2}{\tau_D r^6}\left(\frac{9000 ln10}{128\pi^5 N_A n^4}\right)\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A \lambda^4 d\lambda \tag{37}$$

Όπου και Q_D η κβαντική απόδοση του δότη απουσία του αποδέκτη, n ο δείκτης διάθλασης του μέσου, N_A ο αριθμός Avogadro, τ_D ο χρόνος ζωής του δότη απουσία αποδέκτη. Το κ^2 είναι ένας διορθωτικός παράγοντας που αφορά το σχετικό προσανατολισμό των δίπολων μετάβασης δότη και αποδέκτη στο κενό· παίρνει για τυχαίο προσανατολισμό την τιμή 2/3.

Το $F_D(\lambda)$ είναι η εκπομπή του δότη κανονικοποιημένη στη μονάδα και $\varepsilon_A(\lambda)$ ο συντελεστής απορρόφησης του αποδέκτη ο οποίος συνήθως μετριέται σε μονάδες

$M^{-1}cm^{-1}$(M=mol/L).

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης μεταξύ της εκπομπής του δότη και απορρόφησης του αποδέκτη συμβολίζεται με J(λ) και ισούται με

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A\lambda^4 d\lambda \quad (38)$$

Όπου για τον υπολογισμό του θα πρέπει ο φθορισμός του δότη $F_D(\lambda)$ να έχει κανονικοποιηθεί στη μονάδα. Οι μονάδες του J(λ) είναι $M^{-1}cm^3$ εφόσον το $\varepsilon_A(\lambda)$ έχει μονάδες

$M^{-1}cm^{-1}$ και το λ δίνεται σε εκατοστά(cm) ενώ όταν λ δίνεται σε νανόμετρα(nm) οι μονάδες του J(λ) είναι $M^{-1}cm^{-1}nm^4$.

Για πρακτικούς λόγους είναι ευκολότερο να σκέφτεται κανείς με όρους απόστασης παρά με όρους ρυθμού μεταφοράς. Γι' αυτό η σχέση (37) εκφράζεται συναρτήσει της ακτίνας Forster και συγκεκριμένα:

$$R_0^6 = \left(\frac{9000(ln10)Q_D\kappa^2}{128\pi^5 N_A n^4}\right)\int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A\lambda^4 d\lambda \quad (39)$$

Έτσι μπορεί κανείς χρησιμοποιώντας τις φασματικές ιδιότητες του δότη και του αποδέκτη, καθώς και την κβαντική απόδοση του δότη Q_D, να υπολογίσει την ακτίνα Forster.. Η απόδοση της μεταφοράς ενέργειας(ξ) θα δίνεται απ' τη σχέση:

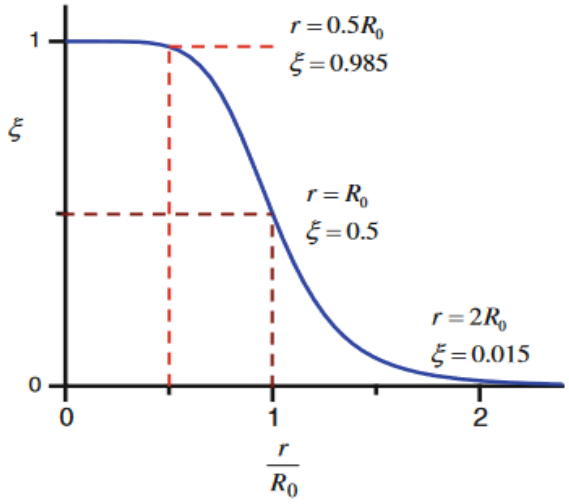
$$\xi = \frac{k_T(r)}{\tau_D^{-1} + k_T(r)} \quad (40)$$

Δηλαδή απ' το ρυθμό που μεταφέρεται η ενέργεια προς το συνολικό ρυθμό που αποδιεγείρεται ο δότης υπό την παρουσία του αποδέκτη. Παρατηρούμε ότι η απόδοση(ξ) είναι

αποτελεσματική μόνο όταν η ενέργεια μεταφέρεται πιο γρήγορα απ' ότι αποδιεγείρεται ο δότης.

Ένας άλλος τρόπος γραφής της απόδοσης ξ είναι να την εκφράσουμε συναρτήσει της απόστασης χρησιμοποιώντας τη σχέση (36) και βρίσκουμε ότι:

$$\xi = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \tag{41}$$



Σχήμα 33: Γραφική παράστασης της απόδοσης ξ της μεταφοράς ενέργειας συναρτήσει του r/Ro.

Απ' την σχέση (41) φαίνεται ότι η ισχυρή εξάρτηση της απόδοσης της μεταφοράς ενέργειας ξ από την απόσταση μεταξύ δότη-αποδέκτη όταν η απόσταση r είναι κοντά στην ακτίνα R_0. Ως επί προσθέτως η απόδοση ξ μειώνεται όταν η απόσταση r γίνεται μεγαλύτερη απ' την ακτίνα R_0. Για παράδειγμα για $r=2R_0$ η απόδοση είναι 1,5% ενώ για $r=0,5R_0$ η απόδοση γίνεται 98,5%.

Στη συνέχεια ακολουθούν κάποιες φόρμουλες που θα χρησιμοποιηθούν για την εκτίμηση του φαινομένου της μεταφοράς ενέργειας Forster.

Υπολογισμοί χαρακτηριστικών μεγεθών για τη FRET

J: Ολοκλήρωμα επικάλυψης Forster

$$J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A\lambda^4 d\lambda \quad \text{σε} \quad (nm^4/Mcm)$$

Όπου

(nm^4/Mcm) = (nm^4 *dm^3 /mol*cm) = (nm^4 *10^{24}nm^3/mol*10^{7}nm) =10^{17}nm^6 /mol= (10^{23} Å^6/mol)

Η **ακτίνα Forster** υπολογίζεται απ' τη σχέση:

$$R_0{}^6 = \frac{9(ln10)\kappa^2\Phi_D J}{128\pi^5 n^4 N_A} \quad \text{σε } (Å)^6 \qquad \text{(i)}$$

*όπου ο παρονομαστής έχει πολλαπλασιαστεί N_A=6,022*10^{23}mol^{-1} εξ ορισμού, έτσι ώστε ο τύπος να δίνει αποτέλεσμα σε Ώνγκστρεμ(Å).*

Ο τύπος (i) είναι η ισοδύναμος με τους παρακάτω τύπους (ii) και (iii)(οι οποίοι είναι πιο εύχρηστοι) οι οποίοι δίνουν την ακτίνα Forster σε nm και Å αντίστοιχα.

$$\frac{R_0}{nm} = 0.0211\left[\frac{\kappa^2\Phi_D}{n^4}\left(\frac{J}{mol^{-1}dm^3cm^{-1}nm^4}\right)\right]^{\frac{1}{6}} \qquad \text{(ii)}$$

ή

$$R_0 = 0.211\left[\frac{\kappa^2\Phi_D J}{n^4}\right]^{\frac{1}{6}} \sigma\varepsilon\ (\Omega\nu\gamma\kappa\sigma\tau\rho\varepsilon\mu, Å) \qquad \text{(iii)}$$

Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας Forster δίνεται απ' τη σχέση:

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6 \qquad \text{(iv)}$$

Ένας τρόπος για να τον υπολογίσουμε είναι χρησιμοποιώντας τα δεδομένα απ' τη μείωση του φθορισμού του δότη μέσα στο μίγμα (Determination by Donor Quenching).

Η **απόσταση r** δότη-αποδέκτη προσδιορίζεται απ' τη σχέση

$$r_{\mathrm{DA}} = R_0 \left(\frac{\tau_{DA}}{\tau_D - \tau_{DA}}\right)^{1/6} \quad \text{(v)}$$

Όπου οι χρόνοι ζωής τ_{DA},τ_D αφορούν τη καμπύλη χρονικής ανάλυσης φθορισμού στην περιοχή εκπομπής του δότη.

Η **απόδοση** της μεταφοράς ενέργειας υπολογίζεται απ' τη σχέση

$$n_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D} \quad \text{(vi)}$$

Υπολογισμός των $\mathbf{k_D^R}$ **(**ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς) και $\mathbf{k_D^{NR}}$**(**μη ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς).

$$n_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + k_D^R + k_D^{NR}} = k_{FRET}\tau_{DA} \quad \text{(vii)}$$

$$\Phi_D = \tau_D k_D^R \quad \text{(viii)}$$

Υπολογισμός της ισχύος αλληλεπίδρασης α και β **(Interaction strength α, β)** όπου α η ισχύς της αλληλεπίδρασης του δότη με τον αποδέκτη και β η ισχύς της αλληλεπίδρασης του δότη με τον εαυτό του.

$$\alpha = \frac{(R_{DA})^6}{\tau_D} \qquad \text{και} \qquad \beta = \frac{(R_{DD})^6}{\tau_D} \quad \text{(ix)}$$

3.7 Μεταφορά ενέργειας Dexter (Dexter Energy Transfer)

Η μεταφορά ενέργειας τύπου Dexter [12], η οποία είναι γνωστή και ως μεταφορά ενέργειας μέσω ανταλλαγής ηλεκτρονίων(electron exchange energy transfer) βασίζεται στην αλληλοεπικάλυψη των κυματοσυναρτήσεων των ηλεκτρονιακών καταστάσεων μεταξύ των μορίων στο εγγύς πεδίο. Πρόκειται, όπως έχει προαναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, για μια κοντινής εμβέλειας μεταφορά ενέργειας σε αντίθεση με τη FRET. Η μεταφορά ενέργειας τύπου Dexter συμβαίνει για αποστάσεις μεταξύ δότη-αποδέκτη της τάξεως του ενός νανομέτρου (1nm) ή και μικρότερες. Επίσης πραγματοποιείται μεταξύ ηλεκτρονιακών καταστάσεων που δεν εκπέμπουν ακτινοβολία, όπως μεταξύ τριπλών καταστάσεων όπου τα εξιτόνια δεν μπορούν να μεταφερθούν μέσω FRET επειδή έχουν πολύ μικρές πιθανότητες μετάβασης (oscillator strength) [13]. Αυτός ο μηχανισμός ανταλλαγής ηλεκτρονίων υπακούει το νόμο Βίγκνερ περί διατήρησης του σπιν· έτσι έχουμε τη μεταφορά ενέργειας από μονή σε μονή κατάσταση (singlet-singlet)

$$^1D^* + {}^1A \rightarrow^{k_{Dexter}} {}^1D + {}^1A^*$$

και από τριπλή σε τριπλή (triplet-triplet).

$$^3D^* + {}^1A \rightarrow^{k_{Dexter}} {}^1D + {}^3A^*$$

Η μεταφορά ενέργειας Dexter έχει εκθετική εξάρτηση απ' την απόσταση και ρυθμός μεταφοράς ενέργειας k_{Dexter} δίνεται απ' τη σχέση:

$$k_{Dexter} = \frac{2\pi}{\hbar} K J' e^{-\frac{2r}{L}} = k_0 J^{\frac{2(r-R_C)}{L}} \quad (42)$$

Όπου

$$J' = \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A d\lambda \quad (43)$$

Με τη συνθήκη κανονικοποίησης

$$\int_0^\infty F_D(\lambda)d\lambda = \int_0^\infty \varepsilon_A d\lambda = 1 \qquad (44)$$

Όπου R_C η απόσταση για τη πιο κοντινή προσέγγιση (collisional radius) και L η μέση ακτίνα Bohr, K είναι μια σταθερά που δεν σχετίζεται με φασματοσκοπικά δεδομένα. Παρατηρείστε τη διαφορά στα ολοκληρώματα επικάλυψης J,J' για τις διαδικασίες Forster και Dexter αντίστοιχα.

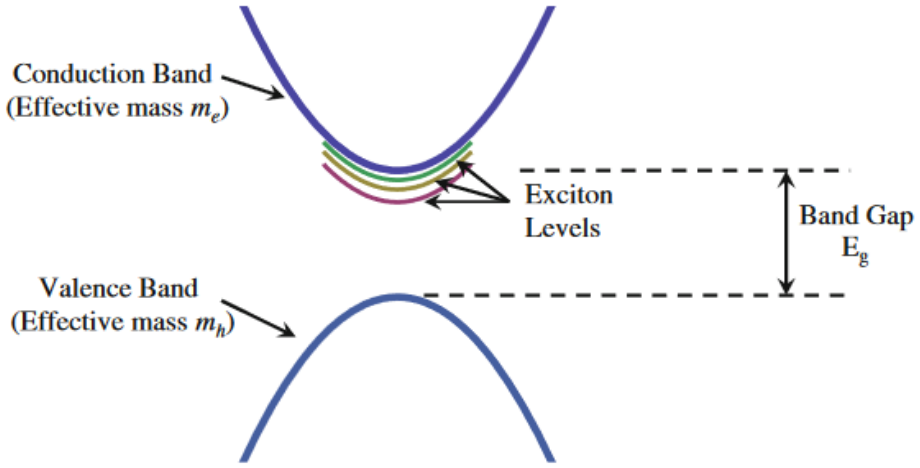
3.8 Θεωρητικές προσεγγίσεις: Εξιτονιακή θεωρία(Exciton theory), Αλληλοεπιδράσεις Κουλόμπ (Coulomb Interactions), Θεώρημα Διακύμανσης Διασποράς (Fluctuation-Dissipation Theorem)

3.8.1 Αλληλεπίδραση Ηλεκτρονίου-Οπής (Εξιτόνιο)

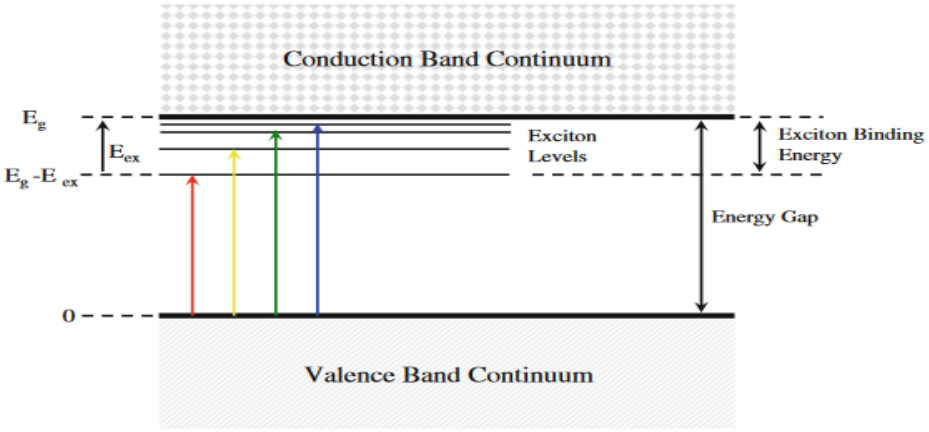
Εξιτόνιο είναι ένα ψευδοσωματίδιο που αποτελείται από ένα ηλεκτρόνιο και μία οπή που είναι «δεμένα» με δύναμη Κουλόμπ. Ένα εξιτόνιο μπορεί να κινείται μέσα στο υλικό στο οποίο βρίσκεται και να μεταφέρει ενέργεια χωρίς να μεταφέρει φορτίο μιας και είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Για τη δημιουργία ενός εξιτονίου χρειάζεται εξωτερική διέγερση. Για παράδειγμα με την απορρόφηση ενός φωτονίου με ενέργεια $E \geq E_g$· έτσι ένα ηλεκτρόνιο διεγείρεται και περνάει απ' τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας αφήνοντας πίσω του μια οπή με την οποία αλληλοεπιδρά μέσω δύναμης Κουλόμπ. Εξαιτίας της έλξης αυτής μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής, οι καταστάσεις ενός εξιτονίου θα είναι ανάλογες μ' αυτή το άτομο του υδρογόνου, και μερικές απ' τις χαμηλότερες ενεργειακά καταστάσεις θα βρίσκονται λίγο κάτω απ' τη ζώνη αγωγιμότητας με ενέργεια ίση με την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου.

Ένα εξιτόνιο περιγράφεται από δύο ποσότητες: Την ψευδοορμή ενός ζεύγους e-h, η οποία είναι ίση με το διανυσματικό άθροισμα των δύο επιμέρους ορμών(του ηλεκτρονίου και

της οπής) και επιτρέπει στο εξιτόνιο να κινείται μέσα στο υλικό το οποίο βρίσκεται και την σχετική ορμή η οποία καθορίζει τη δομή του εξιτονίου. Τα εξιτόνια είναι δύο ειδών, τα ισχυρά δεμένα(Frenkel exciton) και τα ασθενώς δεμένα(Mott-Wannier exciton) εξιτόνια.



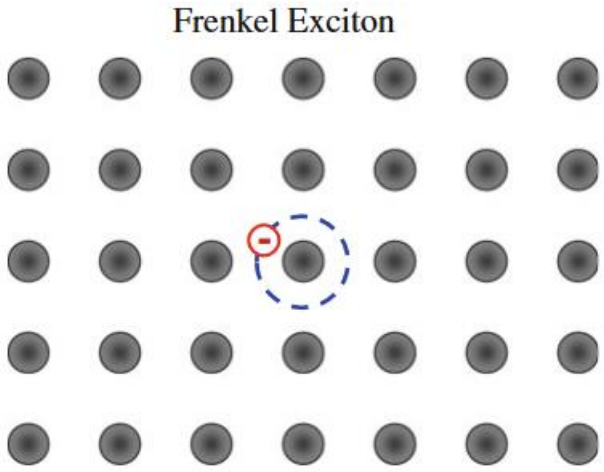
Σχήμα 34: Ενεργειακές στάθμες του εξιτονίου για k=0



Σχήμα 35: Ενεργειακά επίπεδα εξιτονίου. Οι οπτικές μεταβάσεις απεικονίζονται με τα διάφορα βέλη.

3.8.2 Εξιτόνια Frenkel (Frenkel excitons)

Σ' ένα εξιτόνιο Frenkel, στο οποίο όπως αναφέρθηκε το ζεύγος ηλεκτρονίου οπής(e-h) είναι ισχυρά δεμένο, η διέγερση είναι εντοπισμένη σ' ένα άτομο(σχ. 36). Δηλαδή το εξιτόνιο είναι η διεγερμένη κατάσταση ενός ατόμου και μπορεί να μεταπηδάει από ένα γειτονικό άτομο σ' ένα άλλο.



Σχήμα 36: Αναπαράσταση ενός ισχυρά δεμένου εξιτονίου(εξιτόνιο Frenkel) το οποίο εντοπίζεται σ' ένα άτομο του κρυστάλλου.

Ας θεωρήσουμε κρύσταλλο που αποτελείται από N άτομα. Αν u_j είναι η θεμελιώδης κατάσταση ενός ατόμου έστω j, η θεμελιώδης κατάσταση για το συνολικό σύστημα του κρυστάλλου θα είναι [15]:

$$\psi_g = u_1 u_2 \ldots u_j \ldots u_{N-1} u_N \qquad (45)$$

Αν το άτομο j είναι σε διεγερμένη κατάσταση έστω v_j τότε το σύστημα περιγράφεται απ' την κατάσταση:

$$\varphi_j=u_1u_2\ldots u_{j-1}v_ju_{j+1}\ldots u_{N-1}u_N \quad (46)$$

Επίσης αν θεωρήσουμε ότι ένα διεγερμένο άτομο αλληλοεπιδρά μόνο με τα γειτονικά του άτομα, τότε η διέγερση θα μεταφερθεί από άτομο σε άτομο. Εφαρμόζοντας την χαμιλτονιανή του συστήματος στην φ_j όπου το j άτομο είναι διεγερμένο θα έχουμε:

$$H\varphi_j = \varepsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1}) \quad (47)$$

Όπου ε η ενέργεια διέγερσης ενός ελεύθερου ατόμου, T ο ρυθμός μεταφοράς της διέγερσης απ' το j στα γειτονικά του άτομα j-1, j+1. Οι λύσεις της (47) είναι οι συναρτήσεις Block

$$\psi_k = \sum_j e^{ijka}\varphi_j \quad (48)$$

Εφαρμόζοντας την χαμιλτονιανή στη εξίσωση (48) έχουμε

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka}H\varphi_j = \sum_j e^{ijka}\left[\varepsilon\varphi_j + T(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})\right] \quad (49)$$

ή

$$H\psi_k = \sum_j e^{ijka}\left[\varepsilon + T(e^{ika} + e^{-ika})\right]\varphi_j = (\varepsilon + 2Tcoska)\psi_k \quad (50)$$

Άρα οι ιδιοτιμές της ενέργειας θα είναι

$$E_k = \varepsilon + 2Tcoska \quad (51)$$

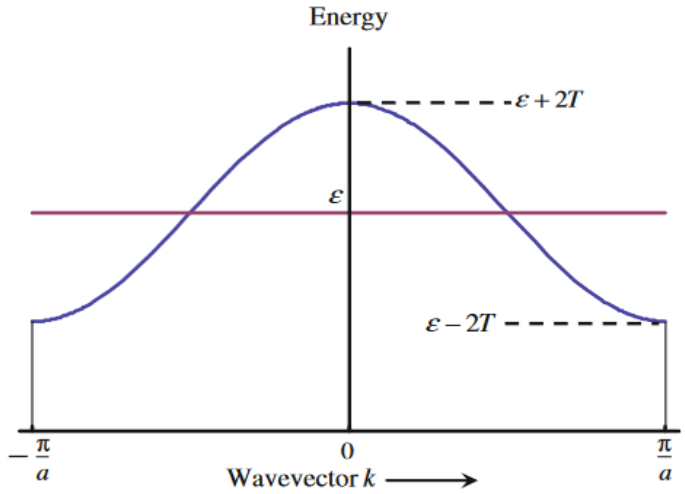
Εφαρμόζοντας και τις συνοριακές συνθήκες οι επιτρεπόμενες τιμές του κυματανύσματος k θα είναι:

$K=2\pi n/N\alpha$ όπου $n=-(1/2)N, -(1/2)N+1,\ldots ,(1/2)N-1$ (52)

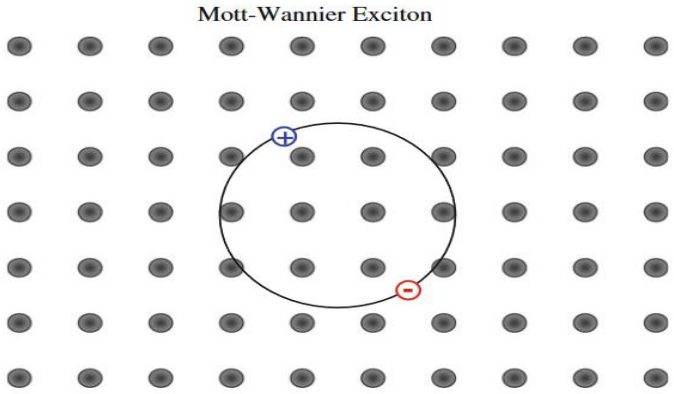
3.8.3 Εξιτόνια Mott-Wannier (Mott-Wannier Excitons)

Στα εξιτόνια τύπου Mott-Wannier το ζεύγος e-h είναι ασθενώς συνδεδεμένο, με αποτέλεσμα η απόσταση μεταξύ του ηλεκτρονίου και της οπής να είναι μεγαλύτερη απ' τη σταθερά του πλέγματος(lattice constant) του κρυστάλλου κι έτσι το εξιτόνιο να μην περιορίζεται σ' ένα άτομο (σχ.37). Τα εξιτόνια Mott-Wannier συμπεριφέρονται όπως το άτομο του υδρογόνου. Με άλλα λόγια ένα εξιτόνιο είναι ένα σύστημα δύο σωματιδίων που είναι ασθενώς συνδεδεμένα μεταξύ τους και η ενέργεια του ηλεκτρονίου και της οπής (για k=0) θα είναι[16, 17]:

$$\varepsilon_c(k) = \varepsilon_c(0) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \tag{53}$$



Σχήμα 37:. Διάγραμμα E-k για ένα Frenkel εξιτόνιο.



Σχήμα 38: Αναπαράσταση ενός ασθενώς δεμένου εξιτονίου(εξιτόνιο Mott-Wannier) το οποίο είναι μη εντοπισμένο μέσα στον κρύσταλλο.

Και

$$\varepsilon_v(k) = \varepsilon_v(0) - \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \tag{54}$$

Όπου $m_e^*, -|e|$ η μάζα και το φορτίο του ηλεκτρονίου αντίστοιχα και $m_h^*, |e|$ η μάζα και το φορτίο της οπής αντίστοιχα. Η συνολική κινητική ενέργεια θα είναι:

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{p_e^2}}{2\mathrm{m_e^*}} + \frac{\mathbf{p_h^2}}{2\mathrm{m_h^*}} \tag{55}$$

Όπου $\boldsymbol{p}_e^2, \boldsymbol{p}_h^2$ η ορμή του ηλεκτρονίου και της οπής αντίστοιχα. Η ενεργός Χαμιλτονιανή τους συστήματος των δύο σωματιδίων με την αλληλεπίδραση με μέσο με διηλεκτρική σταθερά ε είναι:

$$H_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\nabla_h^2 - \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{e^2}{|\boldsymbol{r}_e - \boldsymbol{r}_h|} \tag{56}$$

Η λύση της Χαμιλτονιανής είναι:

$$E_n = E_g - \frac{1}{(4\pi\varepsilon_0)^2}\frac{\mu_{ex}e^4}{2\hbar^2\varepsilon^2} + \frac{\hbar^2\boldsymbol{K}^2}{2M^*} \tag{57}$$

Όπου E_n η ενέργεια του εξιτονίου, $E_g=\varepsilon_c(0)-\varepsilon_v(0)$ το ενεργειακό χάσμα, $\frac{1}{\mu_{ex}}=\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}$ η ανηγμένη μάζα του εξιτονίου, και $M^*=m_e^*+m_h^*$ η ενεργός μάζα του εξιτονίου. Ως επι προσθέτως μια χρήσιμη παράμετρος για το εξιτόνιο είναι η ακτίνα Bohr εξιτονίου(α_{ex}) η οποία δίνεται απ' τη σχέση:

$$a_{ex}=4\pi\varepsilon_0\frac{\hbar^2\varepsilon}{\mu_{ex}e^2}n^2 \qquad (58)$$

3.8.4 Αλληλεπίδραση Κουλόμπ(Coulombic Interaction)

Στα μοντέλα των εξιτονίων και τα οποία μελετήθηκαν στα προηγούμενα υπό-κεφάλαια, η δύναμη αλληλεπίδρασης Κουλόμπ, αντιμετωπίζεται με θεωρία διαταραχών δεύτερης τάξης [18].

$$E=E_0+\lambda\langle 0|H'|0\rangle+\lambda^2\sum_i\frac{\left|\langle 0|H'|i\rangle\right|^2}{E_0-E_i} \qquad (59)$$

Όπου E_0 και $|0\rangle$ η αδιατάραχτη ιδιοενέργεια και το ιδιοδιάνυσμα της βασικής κατάστασης του εξιτονίου, H΄ διαταραχτικός όρος της Χαμιλτονιανής, E_i και $|i\rangle$ οι αδιατάραχες ιδιοενέργειες και τα ιδιοδιάνυσματα όλων των υπόλοιπων καταστάσεων του εξιτονίου. Η ενεργός αλληλεπίδραση Κουλόμπ θα είναι:

$$H'(\boldsymbol{r}_e,\boldsymbol{r}_h)=\lambda^{-1}V(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_\beta) \qquad (60)$$

Όπου $V(\boldsymbol{r}_a,\boldsymbol{r}_\beta)$ το δυναμικό το οποίο εξαρτάται απ' το R_{NC} την συνολική ακτίνα του νανοκρύσταλλου και τις διηλεκτρική σταθερά ε όπου $\varepsilon_{NC},\varepsilon_M$ οι διηλεκτρικές σταθερές του νανοκρύσταλλου και του μέσου που βρίσκεται το υλικό.

$$V(\boldsymbol{r_a},\boldsymbol{r_\beta}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_{NC}}\sum_{\alpha,\beta} q_\alpha q_\beta \left\{\frac{1}{|\boldsymbol{r_a}-\boldsymbol{r_\beta}|} + \frac{\varepsilon-1}{R_{NC}}\left[\sum_{\iota=1}^{\infty}\frac{(r_\alpha r_\beta)^i}{1+\varepsilon\left(\frac{j}{j+1}\right)} P_l\left(\frac{\boldsymbol{r_\alpha}\cdot\boldsymbol{r_\beta}}{r_\alpha r_\beta}\right) + \frac{1}{2}\sum_{\iota=1}^{\infty}\frac{(r_\alpha)^{2j}+(r_\beta)^{2j}}{1+\varepsilon\left(\frac{j}{j+1}\right)}\right]\right\} \quad (60')$$

Η ενέργεια E_x θα είναι τελικά:

$$E_X = E_0^e + E_0^h + \lambda\langle 0|H'|0\rangle + \lambda^2\sum_{\alpha,\beta}\frac{\left|\langle 0,0|H'|\alpha,\beta\rangle\right|^2}{(E_\alpha^e - E_0^e)(E_\beta^h - E_0^h)} \quad (61)$$

ή

$$E_X = E_0^e + E_0^h - \lambda V_{00} - \lambda^2\sum_{\alpha,\beta}\frac{|V_{a\beta}|^2}{(E_\alpha^e - E_0^e)(E_\beta^h - E_0^h)} \quad (62)$$

Όπου α,β≠0 και $V_{a\beta} = \langle 0,0|H'|\alpha,\beta\rangle$

3.8.5 Ο χρυσός κανόνας Fermi (Fermi's Golden Rule), Θεώρημα Διακύμανσης-Διασποράς (Fluctuation-Dissipation theorem)

Στο μέρος αυτό θα κάνουμε μια μακροσκοπική περιγραφή του φαινομένου της μεταφοράς ενέργειας δίπολου-δίπολου. Θα περιοριστούμε σ' ένα ζεύγος e-h(εξιτόνιο) που δημιουργείται στη νανοδομή του δότη. Θεωρούμε μόνο δύο καταστάσεις τη θεμελιώδη($|0\rangle$) και τη διεγερμένη($|exc\rangle$). (Δεν λαμβάνουμε υπ' όψιν το σπιν στο μοντέλο αυτό).

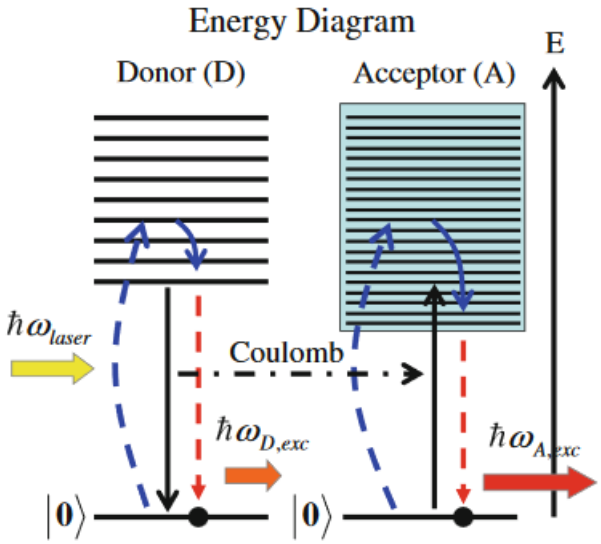
Η FRET είναι μια διαδικασία η οποία ξεκινά με την απορρόφηση ενός φωτονίου απ' το δότη, στον οποίο δημιουργείται ένα εξιτόνιο σε μία υψηλότερη διεγερμένη κατάσταση και πολύ γρήγορα το εξιτόνιο χαλαρώνει στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση. Έπειτα το εξιτόνιο μπορεί είτε να επανασυνδεθεί(με ακτινοβολιτική η μη ακτινοβολιτική αποδιέγερση) είτε να μεταφερθεί στον αποδέκτη εξαιτίας της αλληλοεπίδρασης Κουλόμπ μεταξύ των δίπολων στο ζεύγος δότη-αποδέκτη. Αν τελικά μεταφερθεί στον αποδέκτη αρχικά θα βρεθεί σε μία υψηλότερη διεγερμένη κατάσταση και πολύ γρήγορα θα χαλαρώσει στην πρώτη διεγερμένη κατάσταση του αποδέκτη όπου από κει τελικά θα γίνει η επανασύνδεση(με ακτινοβολιτική η μη ακτινοβολιτική αποδιέγερση). Ας σημειωθεί ότι για να πραγματοποιηθεί η FRET θα πρέπει το ενεργειακό χάσμα του δότη να είναι μεγαλύτερο ή τουλάχιστον ίσο μ' αυτό του αποδέκτη. Στο σχήμα 38 αναπαρίσταται το ενεργειακό διάγραμμα αυτής της διαδικασίας. Η πιθανότητα για να μεταφερθεί ένα εξιτόνιο απ' το δότη στον αποδέκτη δίνεται απ' το χρυσό κανόνα του Φέρμι όπου είναι:

$$\gamma_{trans} = \frac{2}{\hbar}\left\{\sum_f \left|\langle f_{exc}; 0_{exc}|\hat{V}_{int}|i_{exc}; 0_{exc}\rangle\right|^2 \delta\left(\hbar\omega_{exc} - \hbar\omega_f\right)\right\} \quad (63)$$

Όπου $|i_{exc}; 0_{exc}\rangle$ είναι η αρχική κατάσταση μ' ένα εξιτόνιο στο δότη και κανένα στον αποδέκτη, $|f_{exc}; 0_{exc}\rangle$ η τελική κατάσταση μ' ένα εξιτόνιο στον αποδέκτη και κανένα στο δότη, $\hat{V}_{int}$ ο τελεστής αλληλοεπίδρασης και $\hbar\omega_{exc}$ η ενέργεια του εξιτονίου. Προσεγγιστικά η αρχική και η τελική κατάσταση θα είναι $|i_{exc}; 0_{exc}\rangle = |i_{exc}\rangle|0_{exc}\rangle$ και $|f_{exc}; 0_{exc}\rangle = |f_{exc}\rangle|0_{exc}\rangle$

Και ο χρυσός κανόνας του Φέρμι θα γράφεται ως εξής:

$$\gamma_{trans} = \frac{2}{\hbar}\left\{\sum_f \left|\langle f_{exc}|\hat{U}_{int}|0_{exc}\rangle\right|^2 \delta\left(\hbar\omega_{exc} - \hbar\omega_f\right)\right\} \quad (64)$$



Σχήμα 39: Ενεργειακό διάγραμμα της εξιτονιακής μεταφοράς ενέργειας μεταξύ δότη-αποδέκτη. Οι μπλε διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν την απορρόφηση της ενέργειας στο δότη και αποδέκτη αντίστοιχα. Οι μπλε συνεχείς γραμμές δείχνουν την διαδικασία χαλάρωσης. Οι κόκκινες διακεκομμένες γραμμές συμβολίζουν την εκπομπή ακτινοβολίας(απ' την χαμηλότερη διεγερμένη στάθμη στη θεμελιώδη). Η κάθετη μαύρη συνεχείς γραμμή αναπαριστά τη μεταφορά ενέργειας απ' το δότη στον αποδέκτη ενώ η οριζόντια διακεκομμένη μαύρη γραμμή αναπαριστά την αλληλεπίδραση Κουλόμπ μεταξύ δότη-αποδέκτη [9].

Όπου $\widehat{U}_{int} = \langle 0_{exc}|\widehat{V}_{int}|i_{exc}\rangle$ η δυναμική ενέργεια του εξιτονίου. Με τη βοήθεια του θεωρήματος fluctuation dissipation theorem (FDT) [19] και το φορμαλισμό που δίνεται στα[20, 21], ο χρυσός κανόνας του Φέρμι θα γίνεται:

$$\gamma_{trans} = \frac{2}{\hbar}\left\{\sum_f \left|\langle f_{exc}|\widehat{U}_{int}|0_{exc}\rangle\right|^2 \delta(\hbar\omega_{exc} - \hbar\omega_f)\right\} \quad (65)$$

ή αλλιώς

$$\gamma_{trans} = \frac{2}{\hbar}\left\{\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{i\omega_{exc}t}\langle 0_{exc}|\widehat{U}_{int}(t)\widehat{U}_{int}(0)|0_{exc}\rangle dt\right\} \quad (66)$$

ή

$$\gamma_{trans} = -\frac{2\pi}{\hbar}\left\{\frac{1}{\pi} Im(F_{exc}(\omega_{exc})\right\} \quad (67)$$

Όπου είναι η συνάρτηση(response function) και δίνεται απ' τη σχέση:

$$F_{exc}(\omega_{exc}) = \int dV \rho(\boldsymbol{r})\, \Phi_{int}(\boldsymbol{r}) \tag{68}$$

Εδώ το ρ(r) είναι η τοπική πυκνότητα φορτίου και $\boldsymbol{\Phi}_{in}(\mathbf{r})$ το ενεργό ηλεκτρικό δυναμικό του εξιτονίου του δότη. Αφού η πυκνότητα φορτίου δίνεται απ' τη σχέση

$$\nabla \cdot (\varepsilon(\boldsymbol{r},\omega)\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r},\omega) = 4\pi\rho(\omega)$$

Η συνάρτηση (response function)γράφεται ως εξής:

$$F_{exc}(\omega_{exc}) = \int dV \rho(\boldsymbol{r})\, \Phi_{int}(\boldsymbol{r}) = -\int dV \frac{\varepsilon_A(\omega)}{4\pi} \boldsymbol{E}_{in}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E}^*_{in}(\boldsymbol{r}) \tag{69}$$

Όπου $\varepsilon_{A(}\omega)$ η διηλεκτρική συνάρτηση του αποδέκτη και $\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r})$ το ηλεκτρικό πεδίο μέσα στον αποδέκτη, το οποίο επάγεται απ' το εξιτόνιο του δότη. Τελικά ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας απ' το δότη στον αποδέκτη δίνεται απ' τη σχέση:

$$\gamma_{trans} = -\frac{2}{\hbar} Im\left[\int dV \frac{\varepsilon_A(\omega)}{4\pi} \boldsymbol{E}_{in}(\boldsymbol{r})\boldsymbol{E}^*_{in}(\boldsymbol{r})\right] \tag{70}$$

Όπου $\mathbf{E}_{in}(\mathbf{r})$ περιλαμβάνει το ενεργό δυναμικό που δημιουργείται απ' το εξιτόνιο του δότη.

Το ηλεκτρικό πεδίο θα είναι

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = -\nabla\Phi(\boldsymbol{r}) \tag{71}$$

Το ηλεκτρικό δυναμικό $\Phi(\mathbf{r})$ το οποίο χρειάζεται για τον υπολογισμό του γ_{trans} το οποίο αφορά το εξιτόνιο του δότη θα είναι:

$$\Phi_\alpha(\boldsymbol{r}) = \frac{e d_{exc}}{\varepsilon_{effD}} \frac{(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r_0})\cdot\hat{a}}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0|^3} \tag{72}$$

Όπου e_{dexc} η διπολική ροπή του εξιτονίου , ε_{effD} η ενεργός διηλεκτρική σταθερά του δότη, η οποία εξαρτάται απ' τη γεωμετρία και την κατεύθυνση του δίπολου του εξιτονίου, α=x,y,z. Ας σημειωθεί ότι για τον υπολογισμό του γ_{trans} χρειάζεται να υπολογιστεί και το ενεργό δυναμικό, το οποίο αφορά το εξιτόνιο του δότη παρουσία του αποδέκτη.

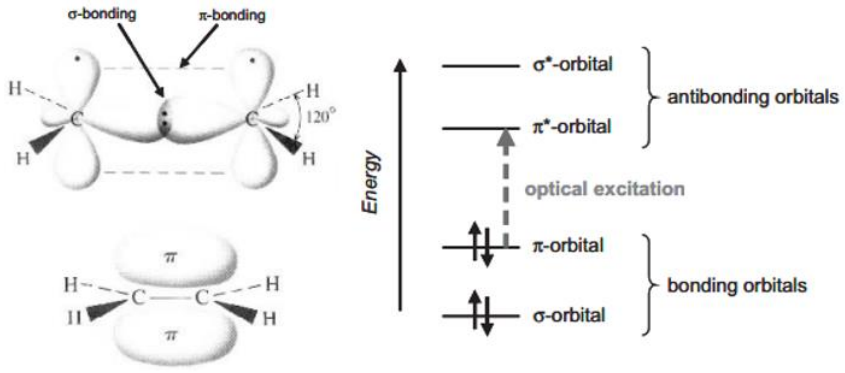
Ο μέσος ρυθμός μεταφοράς υπολογίζεται από' τη σχέση:

$$\gamma_{trans} = \frac{\gamma_{x,trans} + \gamma_{y,trans} + \gamma_{z,trans}}{3} \quad (73)$$

Όπου $\gamma_{\alpha,trans}$ είναι ο ρυθμός μεταφοράς για το α- εξιτόνιο(α=x,y,z).

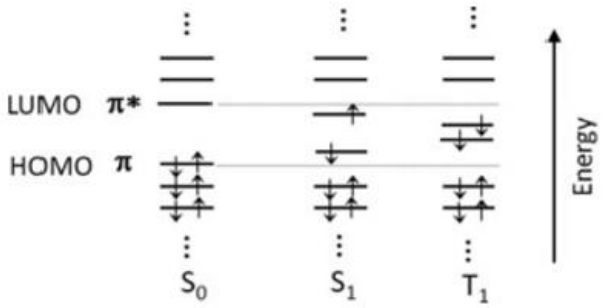
3.9 Μεταφορά φορτίου

Όπως έχει ειπωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, οι οργανικοί ημιαγωγοί(OSCs) είναι μόρια με σκελετό που αποτελείται κυρίως από άτομα άνθρακα. Συγκεκριμένα εμφανίζουν ένα σύστημα p-ηλεκτρονίων το οποίο σχηματίζεται απ' τα p_z τροχιακά του sp^2 υβριδισμού των ανθράκων(σχήμα 40). Σε σύγκριση με το σ δεσμικό τροχιακό το π δεσμικό τροχιακό είναι πολύ πιο ασθενές.



Σχήμα 40: Αριστερά: σ και π δεσμικά τροχιακά για το πιο απλό συζυγιακό σύστημα π-ηλεκτρονίων . Δεξιά: Ενεργειακά επίπεδα ενός π-συζυγιακό μόριο.

Στη θεμελιώδη κατάσταση του μορίου όλα τα δεσμικά τροχιακά σ και π μέχρι τα υψηλότερα της ζώνης σθένους είναι κατειλημμένα με δυο ηλεκτρόνια με αντιπαράλληλα σπιν, ενώ όλα τα αντιδεσμικά τροχιακά σ* και π* μέχρι τα χαμηλότερα στη ζώνη αγωγιμότητας είναι άδεια. Ουδέτερες διεγερμένες καταστάσεις σχηματίζονται όταν ένα ηλεκτρόνιο απ' τη ζώνη σθένους ανεβαίνει στη ζώνη αγωγιμότητας (σχήμα 41).

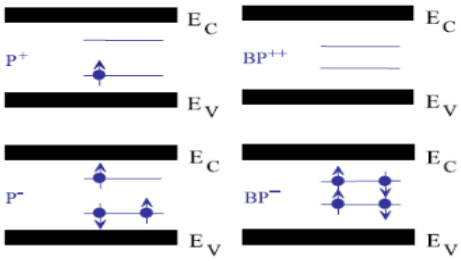


Σχήμα 41: Διάγραμμα μοριακών τροχιακών για που δείχνει την κατανομή των ηλεκτρονίων στη θεμελιώδη κατάσταση S_0, στην πρώτη διεγερμένη μονή S_1, στην πρώτη διεγερμένη τριπλή κατάσταση T_1.

Μεταφορά φορτίου στα οργανικά στερεά συμβαίνει όταν ένα ηλεκτρόνιο προστίθεται στο αντιδεσμικό π* τροχιακό ή όταν αφαιρείται απ' το π δεσμικό τροχιακό . Η πρόσθεση ή η αφαίρεση του ηλεκτρονίου αυτή γίνεται με διάφορους τρόπους.

Αυτή η πρόσθεση ή η αφαίρεση ενός ηλεκτρονίου στο π* ή στο π τροχιακό αντίστοιχα, προκαλεί μια αλλαγή στη χωρική κατανομή των ηλεκτρονίων των πιο ισχυρά δεμένων s τροχιακών με αποτέλεσμα το μήκος του δεσμού του μορίου να αλλάζει κι αυτό. Η ενέργεια η οποία σχετίζεται μαζί ' αυτή την αλλαγή στη γεωμετρία του μορίου ονομάζεται ενέργεια γεωμετρικής αναδιοργάνωσης(geometric reorganization energy). Αυτή η γεωμετρική παραμόρφωση του μορίου σε συνδυασμό με το φορτίο το οποίο προστίθεται ή αφαιρείται σ' αυτό ονομάζεται πολαρόνιο.

Για ένα μονό επιπλέον ή λιγότερο φορτίο θα έχουμε τη δημιουργία ενός πολαρόνιου ενώ όταν έχουμε δυο επιπλέον ή δυο λιγότερα φορτία θα έχουμε τη δημιουργία ενός διπολαρόνιου. Τονίζεται ότι το πολαρόνιο έχει σπιν ½ ενώ το διπολαρόνιο δεν έχει σπιν.



Σχήμα 42: Σχηματικό ενεργειακό διάγραμμα όπου διακρίνονται οι διακριτές ενεργειακές καταστάσεις των θετικών και αρνητικών πολαρονίων $P^{+,-}$ και διπολαρονίων $BP^{++,--}$.

Η μεταφορά φορτίου στα συζυγιακά πολυμερή εξαρτάται άμεσα από την χωρική αλληλοεπικάλυψη των π μοριακών τροχιακών και των αντίστοιχων κβαντικών κυματοσυναρτήσεων τους και από τη δυνατότητα του ηλεκτρονικού φορτίου να κινηθεί κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας ή/και μεταξύ διαφορετικών, σχετικά κοντινών, πολυμερικών αλυσίδων.

Ο κύριος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου στα συζυγιακά πολυμερή είναι ο μηχανισμός hopping όπου οι φορείς μετακινούνται τόσο κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας μεταξύ των απεντοπισμένων στο χώρο μοριακών τροχιακών (ενδομοριακή μεταφορά) όσο και μεταξύ διαφορετικών πολυμερικών αλυσίδων (διαμοριακή μεταφορά) με άλματα.

Βιβλιογραφία

[1] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, Molecular fluorescence: principles and applications, 2nd edn. (Wiley-VCH, Weinheim, 2012).

[2] M. Born, E. Wolf, Principles of optics, 7th edn. (Cambridge University Press, Cambridge,1999).

[3] T. Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszens. Ann. Phys. 437, 55-75 (1948).

[4] T. Förster, Fluoreszenz Organischer Verbindungen (Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen, 1951).

[5] B. Guzelturk, P.L. Hernandez Martinez, Q. Zhang, Q. Xiong, H. Sun, X.W. Sun, A.O. Govorov, H.V. Demir, Excitonics of semiconductor quantum dots and wires for lighting and displays. Laser Photonics Rev. 8(1), 73–93 (2014).

[6] Th Förster, Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszens. Ann. Phys. 437, 55−75 (1948).

[7] Th. Förster, Energieanwenderung und fluoreszenz. Naturwissenschaften 6, 166–175 (1946).

[8] Th. Förster, Expermentelle und theoretische untersuchtung des zwischengmolekularen übergangs von elektronenanregungsenergie. Z. Elektrochem. 53, 93–100 (1949).

[9] T.W.J. Gadella, Förster resonance energy transfer—FRET what is it, why do it, and how it'sdone by R.M.Clegg, Chap. 1, in Laboratory techniques in biochemistry and molecular biology, vol. 33 (Academic Press, Burlington, 2009).

[10] J.R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, 3rd edn. (Springer, Berlin, 2010).

[11] R.M. Clegg, Fluorescence resonance energy transfer, in Fluorescence imaging spectroscopy and microscopy, ed. by X.F. Wang, B. Herman (Wiley, New York,), pp. 179−252, (1996).

[12] D.L. Dexter, A theory of sensitized luminescence in solids. J. Chem. Phys. 21, 836 (1953).

[13] A. Köhler, H. Bassler, Triplet states in organic semiconductors. Mater. Sci. Eng., R 66,71–109,(2009).

[14] P.L. Hernández-Martínez, A.O. Govorov, H.V. Demir, Generalized theory of Förster-type nonradiative energy transfer in nanostructures with mixed dimensionality. J. Phys. Chem. C 117, 10203−10212 (2013).

[15] C. Kittel, Introduction to solid state physics, 8th edn. (Wiley, New York, 2005).

[16] P.Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties, 3rd edn.(Springer, New York, 2005).

[17] D.L. Dexter, R.S. Knox, Excitons (Interscience Publishers, Geneva, 1965).

[18] L. Banyai, S.W. Koch, Semiconductor quantum dots (World Scientific Press, Singapore, 1993).

[19] P.M. Platzman, P.A. Wolf, Waves and interactions in solid state plasma (Academic Press, NewYork, 1973).

[20] A.O. Govorov, J. Lee, N.A. Kotov, Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles. Phys. Rev. B 76, 125308/1−125308/16 (2007).

[21] P.L. Hernández-Martínez, A.O. Govorov, Exciton energy transfer between nanoparticles andnanowires. Phys. Rev. B, 78, 035314/1−035314/7 (2008).

[22] A Govorov et all. Understanding and Modeling Forster-type Resonance Energy Transfer(FRET),vol. 1 Springer(2016).

[23] Heinze Bassler, Anna Kohler. Charge Transport in Organic Semiconductors: Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2011).

Πειραματικό μέρος

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματικές Τεχνικές

4.1 Αρχή λειτουργίας φασματοφωτομετρίας ορατού-υπεριώδους-κοντινού υπέρυθρου (UV-VS-NIR)

Όταν προσπέσει ακτινοβολία πάνω σε σ' ένα μόριο, τότε αυτό θα απορροφήσει μέρος της ακτινοβολίας αυτής, εφόσον βέβαια το φως (ακτινοβολία) έχει την απαιτούμενη ενέργεια έτσι ώστε το μόριο να μεταβεί σε μια άλλη διεγερμένη κατάσταση. Αν προσθέσουμε περισσότερα από ένα μόρια στην δέσμη του φωτός, τόσο περισσότερο ακτινοβολία θα απορροφηθεί απ' αυτά. Συνεπώς, μετρώντας το φως που απορροφάται πριν και μετά την προσθήκη των μορίων είναι δυνατό να εκτιμηθεί ο αριθμός τους. Αυτή η διαδικασία γίνεται και με το γυμνό μάτι αν το σκεφτεί κανείς, καθώς όταν παρατηρούμε για παράδειγμα ένα υδατικό διάλυμα μιας συγκεκριμένης ουσίας, ανάλογα με το αν είναι σκούρο ή ανοιχτόχρωμο μπορούμε να συμπεράνουμε αν είναι πυκνό η αραιό αντίστοιχα. Βέβαια δεν γίνεται να υπολογίσουμε τον αριθμό των μορίων που υπάρχουν στα διαλύματα παρά μόνο να τα συγκρίνουμε μεταξύ τους κι αυτό ορισμένες φορές. Αυτό που το ανθρώπινο μάτι αδυνατεί να επιτελέσει γίνεται με το φασματοφωτόμετρο, το οποίο μετράει την ένταση του φωτός που διέρχεται από ένα δείγμα, έστω I και την συγκρίνει με την ένταση του προσπίπτοντος φωτός έστω Io.

Το ποσοστό της ακτινοβολίας που απορροφάται κάθε φορά συνδέεται άμεσα με τον νόμο των Lambert-Beer ο οποίος συσχετίζει την ένταση της ακτινοβολίας που προσπίπτει σ' ένα διάλυμα με την ένταση της ακτινοβολίας που απορροφάται απ' αυτό και την συγκέντρωση του διαλύματος και δίνεται απ' τον παρακάτω τύπο: $I=Ioe^{-acl}$ (i) όπου Io η ένταση

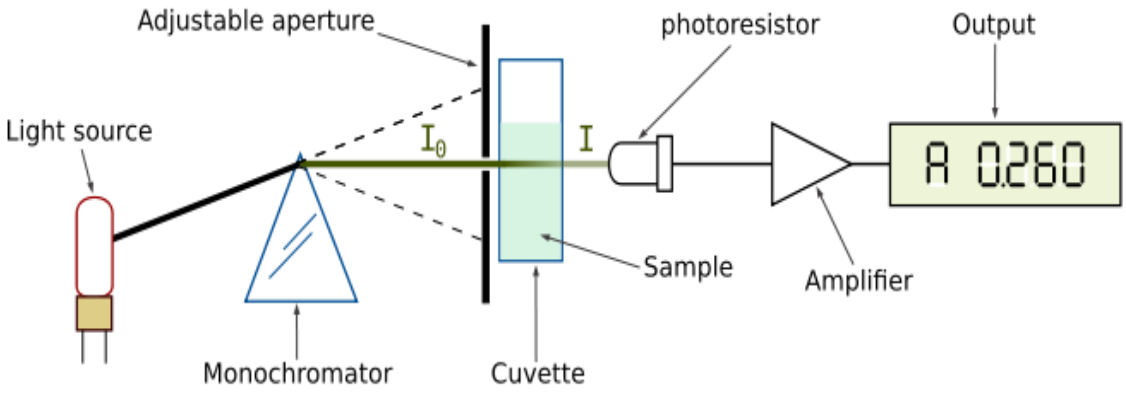
της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, I η ένταση της ακτινοβολίας που εξέρχεται απ' το διάλυμα, c η συγκέντρωση του διαλύματος, a ο συντελεστής απορρόφησης και l η διαδρομή που διανύει η ακτινοβολία μέσα στο διάλυμα. Συνήθως γράφεται και στην εξής μορφή: A=εlc (ii) όπου A είναι ο λογάριθμος του λόγου εντάσεως του φωτός που προσπίπτει στο διάλυμα προς το φως που τελικά περνάει απ' αυτό, ε η μοριακή απορρόφηση και c η συγκέντρωση του διαλύματος όπως προαναφέρθηκε. Πιο συγκεκριμένα οι πράξεις που γίνονται στην (i) για να καταλήξουμε στην (ii) είναι:

$I = Ioe^{-acl} \Rightarrow \frac{I}{Io} = e^{-acl} \Rightarrow \ln(\frac{I}{Io}) = -acl \Rightarrow \log(\frac{I}{Io}) = \frac{-acl}{2.3} \Rightarrow \log(\frac{I}{Io}) = -ecl$, $(\varepsilon = \frac{a}{2,3})$, $-\log(\frac{I}{Io}) = A = \varepsilon lc$.

Ο λόγος δε, $(\frac{I}{Io})$ αποτελεί την διαπερατότητα της ακτινοβολίας.

4.2 Φασματοφωτόμετρο UV-VIS-NIR

Η πηγή του Φασματοφωτόμετρο είναι μια λυχνία από δευτέριο (^2H) ή ξένο(Xe). Το σύστημα διαχωρισμού είναι ένα πρίσμα από χαλαζία ή συνηθέστερα ένα περιθλαστικό φράγμα το οποίο απομονώνει την επιθυμητή μονοχρωματική ακτινοβολία. Η ακτινοβολία αυτή περνάει μέσα από μια κυψελίδα που περιέχει το προς εξέταση δείγμα και όσο φως δεν απορροφά το διάλυμα μετρείται από ένα φωτόμετρο που βρίσκεται από την απέναντι πλευρά της κυψελίδας. Η διάταξη του φασματοφωτόμετρου απεικονίζεται στο σχήμα που ακολουθεί.



Σχήμα 43: Σχηματική διάταξη φαστατοφωτόμετρου UV-VIS-NIR.

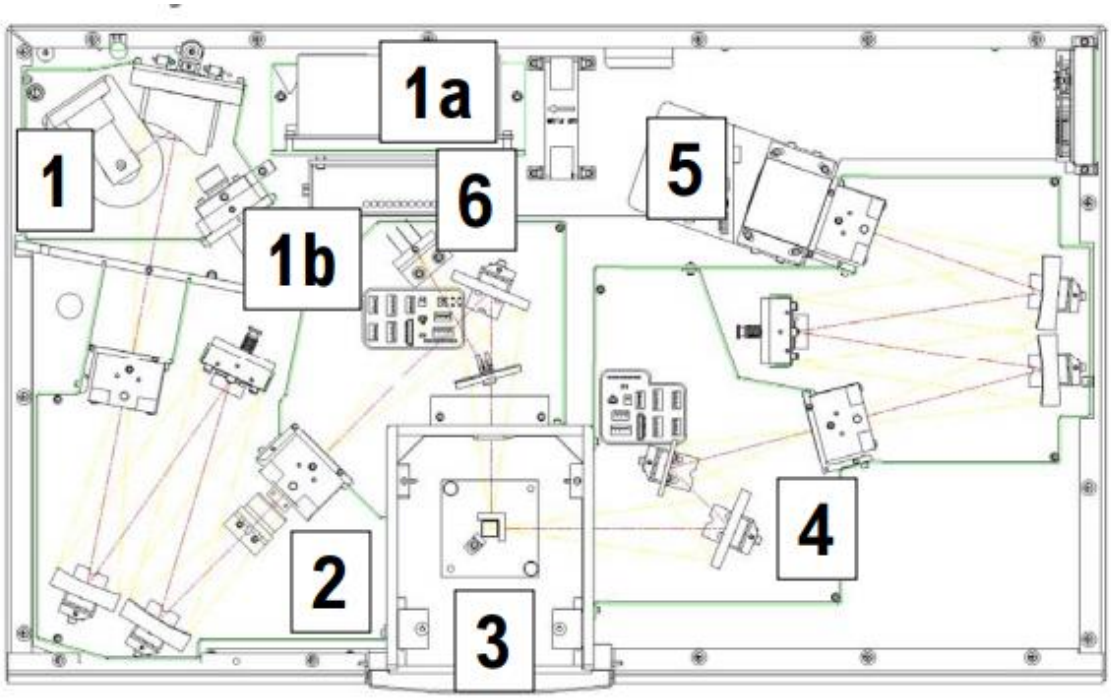
Το μοντέλο του φασματοφωτόμετρου UV-VS που χρησιμοποιήθηκε για την εκπόνηση των πειραμάτων είναι το jasco v670 όπου απεικονίζεται παρακάτω.

Σχήμα 44: Φασματοφωτόμετρο jasco v670

4.3 Αρχή λειτουργίας Φασματοφωτόμετρου φθορισμού (spectrofluorometer)

Το φασματοφωτόμετρο φθορισμού (spectrofluorometer) είναι ένα μηχάνημα που μετράει και καταγράφει την φθορίζουσα ακτινοβολία ενός δείγματος. Το δείγμα φωτίζεται από μια λάμπα από ξένο(χωρίς όζον) με συνεχής ροή, αφού πρώτα περάσει από έναν μονοχρωμάτορα διέγερσης. Το εκπεμπόμενο φως φιλτράρεται μέσα από έναν δεύτερο μονοχρωμάτορα εκπομπής και η εναπομένουσα ακτινοβολία καταλήγει πάνω σ' έναν ανιχνευτή όπου καταγράφεται. Το σήμα απ' τον ανιχνευτή καταγράφεται απ' ένα σύστημα ελέγχου και στο κεντρικό υπολογιστή στον οποίο είναι συνδεδεμένο το μηχάνημα όπου τα δεδομένα μπορούν να παρουσιαστούν με τη βοήθεια ειδικού λογισμικού.

Πιο συγκεκριμένα, στο μηχάνημα φθορισμού (spectrofluorometer) που χρησιμοποιήθηκε η πηγή φωτός ξένο έχει ισχύς 150 W. Ο μονοχρωμάτορας διέγερσης έχει φασματικό εύρος εύρος από 220-600 nm ενώ ο μονοχρωμάτορας εκπομπής από 290 – 850 nm. Το λογισμικό λέγεται FluorEssence^{TM} με ενσωματωμένο το πρόγραμμα Origin. Το μοντέλο του φασματοφωτομέτρου φθορισμού είναι το Horiba FluoroMax 4 Spectrometer. Πιο κάτω σχηματίζεται η οργανολογία του.



1 Xenon arc-lamp and lamp housing
1a Xenon-lamp power supply
1b Xenon flash lamp (FluoroMax®-4P only)
2 Excitation monochromator
3 Sample compartment
4 Emission monochromator
5 Signal detector (photomultiplier tube and housing)
6 Reference detector (photodiode and current-acquisition module)
Host computer (not on diagram)

Σχήμα 45: Σχηματική διάταξη φασματοφωτόμετρου φθορισμού Horiba FluoroMax 4 Spectrometer.

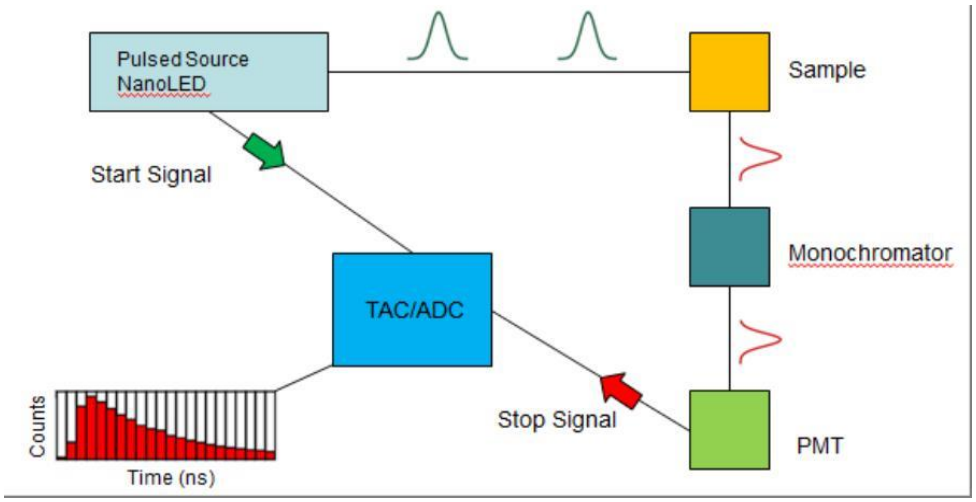
4.4 Τεχνική φθορισμού χρονικής ανάλυσης Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC)

Η τεχνική Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC) χρησιμοποιείται για την εύρεση του χρόνου ζωής της διεγερμένης κατάστασης του εξεταζόμενου δείγματος. Για το σκοπό αυτό το δείγμα διεγείρεται με παλμικό φως με αποτέλεσμα να εκπέμπονται φωτό-

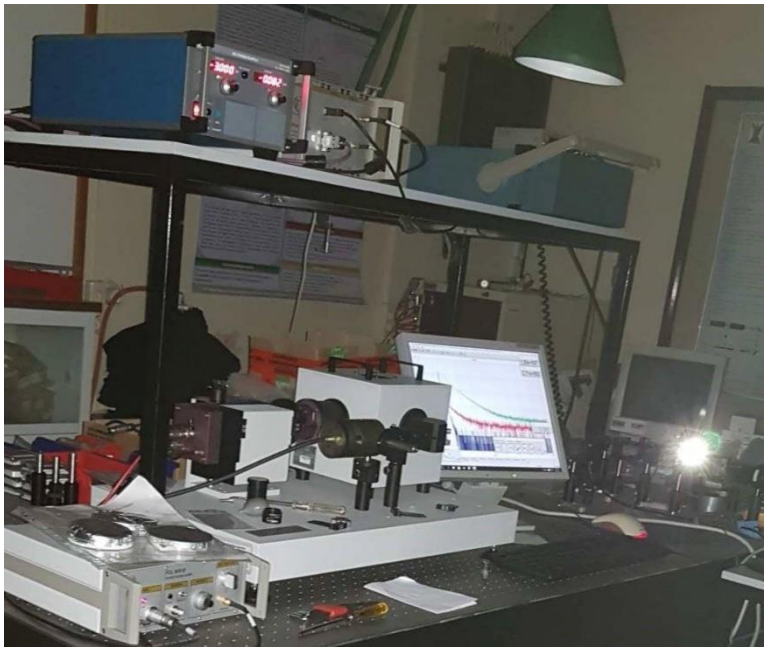
νια τα οποία καταγράφονται από έναν ανιχνευτή, με συχνότητα ένα φωτόνιο ανά εκατό παλμούς. Για κάθε φωτόνιο που εκπέμπεται περνάει ένας συγκεκριμένος χρόνος μέχρι να ανιχνευτεί απ' τη στιγμή που διεγέρθηκε με το παλμικό φως το δείγμα. Έτσι, καταγράφοντας όλες αυτές τις διαφορές χρόνων για τα εκπεμπόμενα φωτόνια δημιουργείται ένα γράφημα του αριθμού των φωτονίων σε σχέση με το χρόνο που αποτελεί τελικά την καμπύλη φθορισμού του δείγματος.

Πιο συγκεκριμένα, ο παλμός φωτός ο οποίος εκπέμπεται από λέιζερ μεγάλης επαναληπτικότητας διεγείρει το δείγμα και ταυτόχρονα η χρονική στιγμή διέγερσης του καταγράφεται απ' ένα κανάλι ενώ ξεκίνα παράλληλα μια ράμπα τάσης δηλαδή μια τάση που αυξάνεται με το χρόνο στην κλίμακα των ns. Το εκπεμπόμενο φωτόνιο ανιχνεύεται απ' ένα άλλο κανάλι και την στιγμή αυτή της ανίχνευσης του η όλο και αυξανόμενη τάση της ράμπας σταματά. Η τιμή της τάσης αυτής που τελικά σταμάτησε η ράμπα μεταφράζεται στον χρόνο που πέρασε για να ανιχνευτεί το φωτόνιο απ' τη στιγμή που διεγέρθηκε το δείγμα απ' το λέιζερ.

Στην πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν δύο παλμικά λέιζερ, ένα στα 403 nm και ένα στα 470 nm. Παρακάτω φαίνεται η σχηματική διάταξη.



Σχήμα 46: Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC)



Σχήμα 47: Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC)

4.5 Φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (UPS)

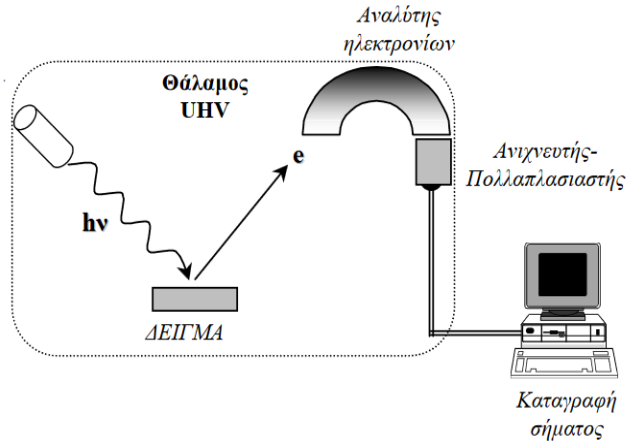
Η φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, (UPS) βασίζεται στο φωτοηλεκτρικό φαινόμενο, όπου όταν φως προσπίπτει στην επιφάνεια ενός υλικού τα φωτόνια αλληλοεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια του υλικού μεταφέροντας την ενέργειά τους, E= hν, με αποτέλεσμα τη διέγερση ενός ηλεκτρόνιου (απ' ένα φωτόνιο) από μια κατειλημμένη στάθμη σε μια μη-κατειλημμένη στάθμη. Εφόσον η ενέργεια διέγερσης είναι μεγαλύτερη από την ενέργεια σύνδεσης (binding energy) του ηλεκτρονίου στο άτομο, τότε το ηλεκτρόνιο θα ξεφύγει το άτομο έχοντας αποκτήσει συγκεκριμένη κινητική ενέργεια.

Στη φασματοσκοπία φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους η πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας προέρχεται συνήθως από λάμπα εκκένωσης ευγενών αερίων (He, Ar, Ne). Επειδή τα φωτόνια απ' την πηγή της υπεριώδους ακτινοβολίας έχουν μικρή ενέργεια, εκπέμπονται από το δείγμα ηλεκτρόνια που έχουν χαμηλές ενέργειες σύνδεσης και τα οποία προέρχονται

από τη ζώνη σθένους του υλικού. Απ' τα φάσματα UPS προσδιορίζεται το έργο εξόδου και η θέση του υψηλότερου κατειλημμένου μοριακού τροχιακού (HOMO) του δείγματος.

4.5.1 Οργανολογία της Φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υ-περιώδους (UPS)

Η πειραματική διάταξη της φασματοσκοπίας UPS, περιλαμβάνει πηγή παραγωγής ακτινοβολίας, αναλυτή και ανιχνευτή ηλεκτρονίων καθώς και πολλαπλασιαστή του σήματος. Ισχυρή ακτινοβολία παράγεται από κατάλληλη πηγή και προσπίπτει στην επιφάνεια του δείγματος προκαλώντας εξαγωγή ηλεκτρονίων από αυτό. Τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται σε μια ορισμένη στερεά γωνία, συλλέγονται και διαχωρίζονται ανάλογα με την κινητική τους ενέργεια από αναλυτή ηλεκτρονίων. Έπειτα εστιάζονται σε ανιχνευτή-πολλαπλασιαστή ηλεκτρονίων όπου ο αριθμός των ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε αντίστοιχο ηλεκτρικό σήμα και τέλος το πλήθος των ηλεκτρονίων σαν συνάρτηση της κινητικής τους ενέργειας καταγράφεται από κατάλληλο λογισμικό που συνδέεται μέσω υπολογιστή στο σύστημα. Τα όργανα παραγωγής και μέτρησης των ηλεκτρονίων βρίσκονται εγκατεστημένα σε θάλαμο υπερυψηλού κενού (UHV).



Σχήμα 48: Διάταξη φασματοσκοπίας φωτοηλεκτρονίων υπεριώδους ακτινοβολίας.

Βιβλιογραφία

[1] Σημειώσεις Αρχές χαρακτηρισμού υλικών, Πανεπιστημίου Πατρών Τμήμα Φυσικής (2016-2017).

[2] W. Becker Advanced Time Correlated Single Photon Counting Techniques, Springer Berlin Heidelberg New York, (2005).

[3] Βερύκιος Απόστολος. Πολυοξομεταλλικές ενώσεις του βολφραμίου και του μολυβδαινίου ως στρώματα μεταφοράς φορτίων σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός. Διπλωματική εργασία, ΕΜΠ. (2016).

[4] Γεώργιος Χ. Χαϊδόγιαννος. Ολθγομερικά Κρυσταλλικά Υλικά για Εφαρμογές σε Οργανικές Διατάξεις Τρανζίστορ Επίδρασης Πεδίου. Διδακτορική διατριβή, ΕΜΠ. (2007).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Υλικά-Πειραματική διαδικασία

5.1 Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη εργασία καθώς και κάποια χαρακτηριστικά τους αλλά και περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία.

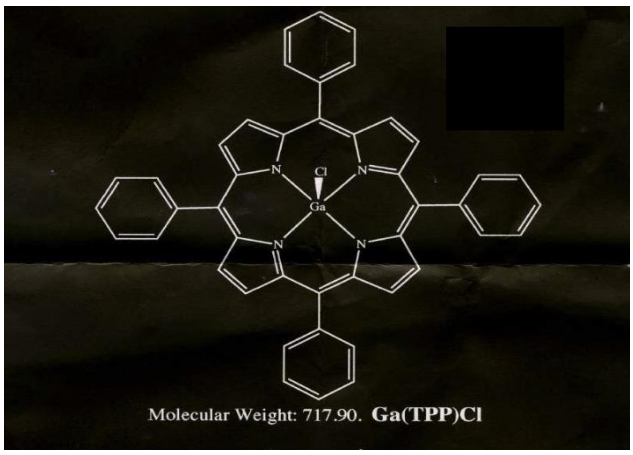
5.2 Πορφυρίνες

Οι πορφυρίνες που χρησιμοποιήθηκαν είναι οι εξής:

Η πορφυρίνη **Ga(TPP)Cl** η οποία είναι μια μεταλλοπορφυρίνη με Γάλλιο στο κέντρο της (σχήμα 48).

HOMO = -5,3 eV, LUMO = -3,4 eV

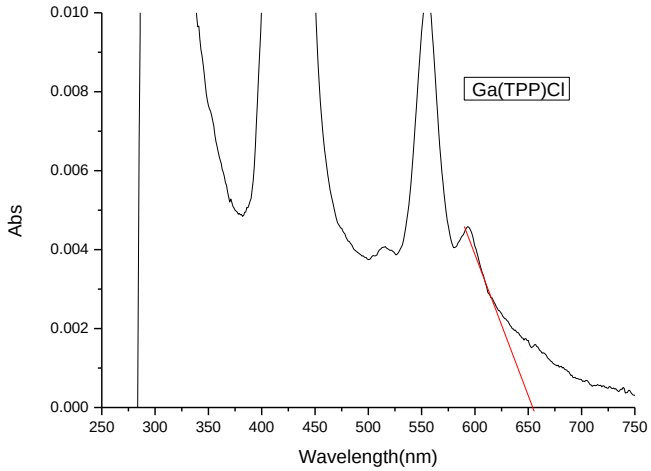
M.W= 717,9



Σχήμα 48: Πορφυρίνη Ga(TPP)Cl.

Υπολογισμός του LUMO της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl.

HOMO=-5,3 eV (Το HOMO βρέθηκε απ' τη καμπύλη UPS.)



Απ' την καμπύλη απορρόφησης της πορφυρίνης βρίσκουμε το λ=654 nm το οποίο τέμνει η ευθεία που έχουμε χαράξει τον άξονα του μήκος κύματος έτσι ώστε να υπολογίσουμε το

ενεργειακό χάσμα κι έπειτα το LUMO, εφόσον έχουμε βρει με την τεχνική UPS το HOMO της πορφυρίνης.

Eg=hv=(1240/654)eV=1,89eV. Άρα Eg=HOMO-LUMO,

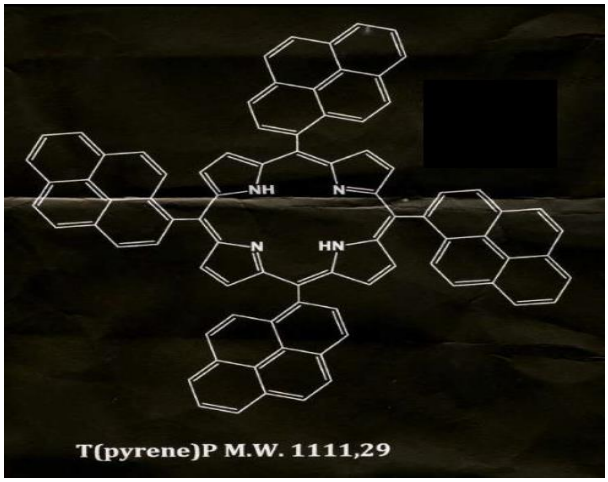
LUMO=HOMO-Eg=5.3-1.89=3,4eV

LUMO=-3,4eV

Η πορφυρίνη **T(Pyrene)P** μια ελεύθερη πορφυρίνη που έχει περιμετρικά της τέσσερα πυρένια όπως φαίνεται και στο σχήμα που ακολουθεί.

HOMO = -5.4 eV, LUMO = -3,4 eV

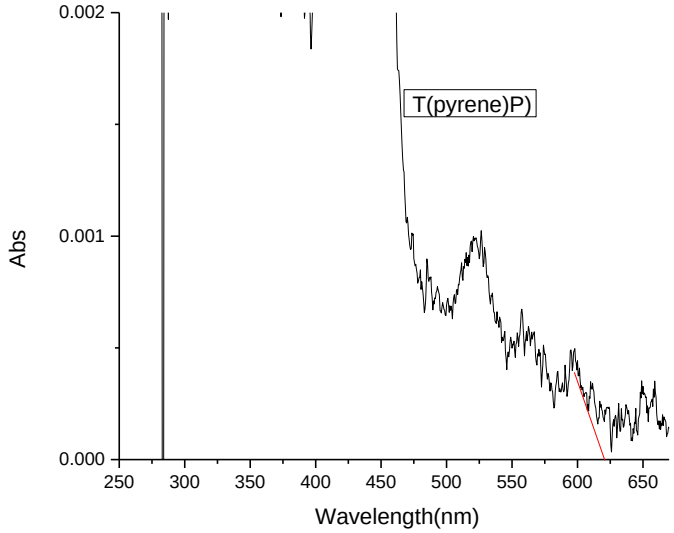
M.W= 1111,3



Σχήμα 49: Πορφυρίνη T(Pyrene)P.

Υπολογισμός του LUMO της πορφυρίνης T(Pyrene)P.

HOMO=-5,3 eV



Απ' την καμπύλη απορρόφησης της πορφυρίνης βρίσκουμε το λ=620 nm το οποίο τέμνει η ευθεία που έχουμε χαράξει τον άξονα του μήκος κύματος έτσι ώστε να υπολογίσουμε το ενεργειακό χάσμα κι έπειτα το LUMO, εφόσον έχουμε βρει με την τεχνική UPS το HOMO της πορφυρίνης.

Eg=hv=(1240/620)eV=2 eV. Άρα Eg=HOMO-LUMO,

LUMO=HOMO-Eg=5.4-2=3.4eV

LUMO=-3,4eV

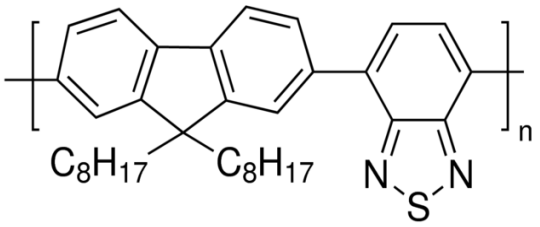
5.3 Συζυγιακά Πολυμερή

Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα εξής:

Το **F8BT** (Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) το οποίο ανήκει στις οικογένειες των πολυφλουρενίων και βενζοθειαζόλων και είναι τύπου δότη (fluorene)-αποδέκτη (benzothiadiazole) φορτίου.

HOMO = -5.9 eV, LUMO = -3,3 eV [1]

M.W(monomer)= 552.8

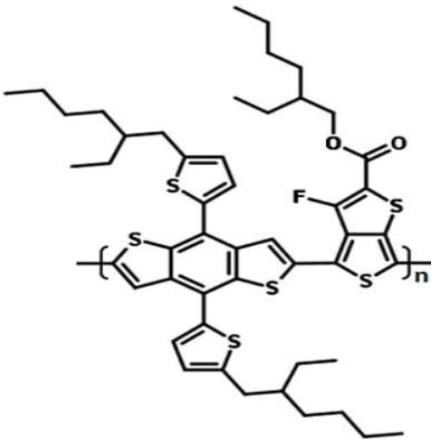


Σχήμα 50: F8BT (Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole).

Το **PCE10** Poly[4,8-bis(5-(2-ethylhexyl)thiophen-2-yl)benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene-2,6-diyl-alt-(4-(2-ethylhexyl)-3-fluorothieno[3,4-b]thiophene-)-2-carboxylate-2-6-diyl)] το οποίο ανήκει στην οικογένεια των βενζοδιθειοφενίων και είναι τύπου δότη (benzodithiophene)-αποδέκτη (fluoro-thienothiophene(FTT)) φορτίου.

HOMO: -5.24 eV LUMO: -3.6 eV [6]

M.W(monomer)= 889.36

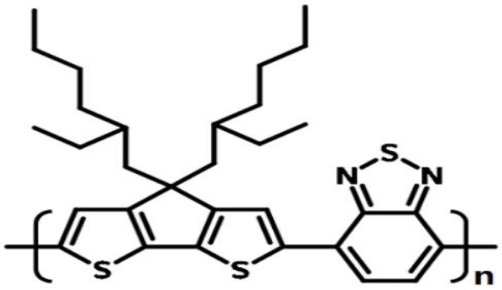


Σχήμα 51: PCE10 ($C_{49}H_{57}FO_2S_6)_n$.

Το **PCPDTBT** (Poly[2,6-(4,4-bis-(2-ethylhexyl)-4-cyclopenta[2,1-b;3,4-b′] dithiophene)-alt-4,7(2,1,3-benzothiadiazole)])] το οποίο ανήκει στην οικογένεια των διθειοφενίων (Cyclopenta dithiophene και είναι τύπου δότη (dithiophene)-αποδέκτη (benzothiadiazole) φορτίου.

HOMO: -5.3 eV LUMO: -3.6 eV [2]

M.W(monomer)= 534.84

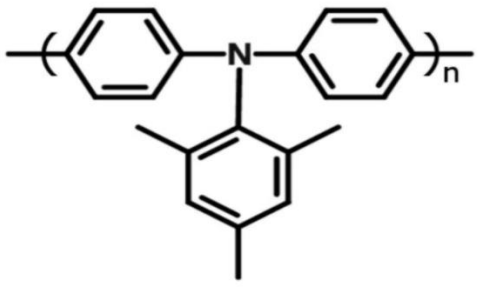


Σχήμα 52: PCPDTBT($C_{31}H_{38}N_2S_3$)$_n$.

Το **PTAA** (Poly(triarylamine) το οποίο ανήκει στην οικογένεια των πολυαμινών.

HOMO: -5.25 eV LUMO: -2.30 eV [3]

M.W(monomer)= 285.38

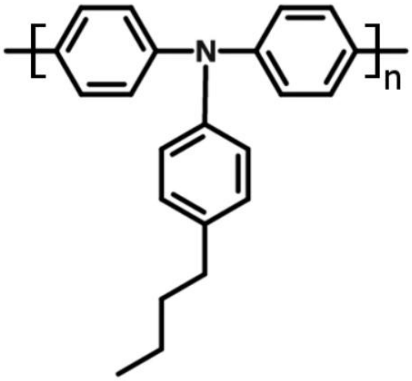


Σχήμα 53: PTAA ($C_{21}H_{19}N$)n.

Το **PolyTPD (**Poly (4-butylphenyl diphenylamine) το οποίο ανήκει στην οικογένεια των πολυαμινών.

HOMO: -5.2 eV LUMO: -2.3 eV [4]

M.W(monomer)= 299.41



Σχήμα 54: PolyTPD $(C_{22}H_{21}N)_n$

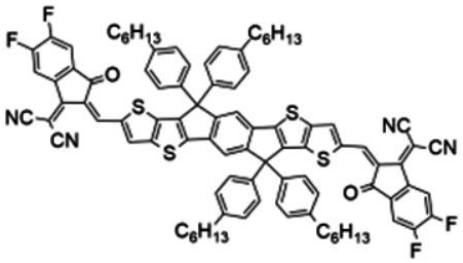
5.4 ITIC-2F

Πρόκειται για ένα υλικό που είναι αποδέκτης ηλεκτρονίων και ανήκει στην κατηγορία των μη-φουλερενίων αποδεκτών ηλεκτρονίου μικρών μορίων (non-foullerene electron accepting small molecules).

ITIC-2F (3,9-bis(2-methylene-((3-(1,1-dicyanomethylene)-6,7-difluoro)-indanone))-5,5,11,11-tetrakis(4-hexylphenyl)-dithieno[2,3-d:2’,3’-d’]-s-indaceno[1,2-b:5,6-b’]dithiophene)

HOMO = -5.66 eV, LUMO = -4.14 eV [5]

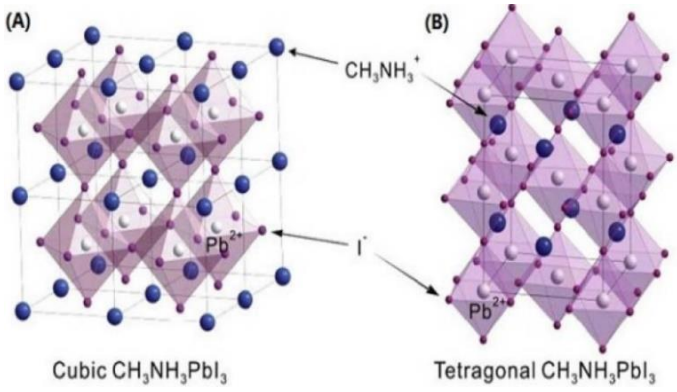
M.W=1499.9



Σχήμα 55 : ITIC-2F($C_{94}H_{78}F_4N_4O_2S_4$).

5.5 Περοβσκίτης

$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ ή $MAPbI_{3-x}Cl_x$ (MA συντομογραφία του CH_3NH_3).



Σχήμα 56: Δομή του περοβσκίτη $CH_3NH_3PbI_3$.

Για τον περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$

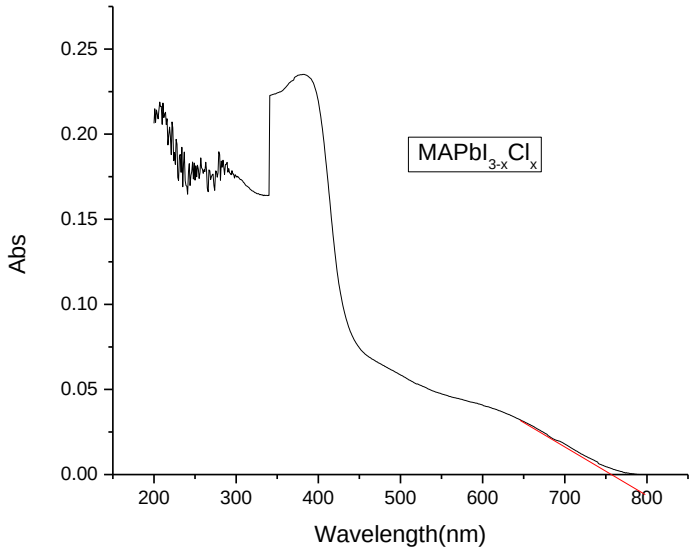
Τα ενεργειακά επίπεδα είναι τα εξής:

HOMO : -5.9 eV LUMO : -4.2 eV

M.W ($MAPbI_3$) =619.98

Υπολογισμός του LUMO του περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$

HOMO=-5,9 eV



Eg=hv=(1240/750)eV=1,65 eV. Άρα Eg=HOMO-LUMO,

LUMO=HOMO-Eg=5.9-1,65=4,24 eV

LUMO=-4,2 eV

5.6 Παρασκευή των δειγμάτων για τη μελέτη μεταφοράς ενέργειας

Όπως έχει προαναφερθεί, η μεταφορά ενέργειας μεταξύ (συμ)πολυμερών(είτε μεταξύ πολυμερών με μικρά μόρια όπως οι πορφυρίνες) που αποτελούνται από δύο διαφορετικές δομικές μονάδες γίνεται με τη μεταφορά εξιτονίου από τη μία δομική ομάδα, η οποία λειτουργεί ως δότης , στην άλλη που λειτουργεί σαν αποδέκτης του εξιτονίου άρα και της ενέργειας. Σκοπός του πειράματος ήταν να δημιουργηθούν δείγματα που αποτελούνται

από δύο δομικές μονάδες και ενδείκνυνται για μεταφορά ενέργειας. Απαραίτητη προϋπόθεση για να συμβεί αυτό θα πρέπει τα ενεργειακά επίπεδα HOMO και LUMO του αποδέκτη να βρίσκονται εντός των αντίστοιχων ενεργειακών επιπέδων του δότη. Ένας τρόπος για να προβλέψει κανείς ότι θα ευνοείται η μεταφορά ενέργειας μεταξύ των διάφορων δομικών μονάδων είναι να υπάρχει μεγάλη επικάλυψη στο φάσμα εκπομπής του δότη με το αντίστοιχο της απορρόφησης του αποδέκτη.

Για το σκοπό αυτό, χρησιμοποιήθηκε ζυγός ακριβείας για να μετρηθεί το βάρος των υλικών. Έπειτα φτιάχτηκαν διαλύματα πολυμερών με διαλύτες το χλωροφόρμιο(για τα F8BT, PCE10, PCPDTBT), τουλουόλιο (για τα PTAA, PolyTPD), διχλωρομεθάνιο (για τις πορφυρίνες). Η διαδικασία της άντλησης και έκχυσης των διαλυτών στα πολυμερή έγινε με τη βοήθειας πιπέτας. Στη συνέχεια για να επιτευχθεί η διάλυση των πολυμερών, πορφυρινών και να ομογενοποιηθεί το εκάστοτε δείγμα τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε θερμαινόμενη εστία με ταυτόχρονη ανάδευση με τη βοήθεια ειδικών μικροσκοπικών μαγνητών (stirring magnets) που εισήχθησαν μέσα στα διαλύματα. Στη συνέχεια έγινε επίστρωση του διαλυμάτων πάνω σε λεπτές στρώσεις γυαλιού (ή ITO στην περίπτωση του περοβσκίτη) με την τεχνική spin coating.

Για τη μελέτη μεταφοράς ενέργειας μεταξύ πολυμερούς-περοβσκίτη αρχικά πραγματοποιήθηκε η επίστρωση του περοβσκίτη πάνω σε ειδικά υποστρώματα ITO (σύμφωνα με τις οδηγίες που δίνονται απ' την Ossila [7]) και στη συνέχεια έγινε επίστρωση του εκάστοτε πολυμερούς πάνω στο υπάρχον δείγμα περοβσκίτη.

Τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής τα πήραμε με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου UV-VS jasco v670 και του φασματοφωτόμετρου φθορισμού Horiba FluoroMax 4 Spectrometer αντίστοιχα. Τέλος πραγματοποιήθηκε χρονική ανάλυση του φθορισμού των εξεταζόμενων δειγμάτων με την τεχνική Time Correlated Singlet Photon Counting(TCSPC).

Επιλέχθηκαν τα εξής ζεύγη πολυμερών-πορφυρίνων, πολυμερών-πολυμερών, πολυμερών- περοβσκίτη: F8BT_Ga(TPP)Cl, PTAA_T(Pyrene)P και PolyTPD_T(Pyrene)P με τα πολυμερή να έχουν το ρόλο του δότη και οι πορφυρίνες του αποδέκτη της ενέργειας, τα F8BT_PCE10, F8BT_PCPDTBT ,με το F8BT ως δότη και τα PCE10, PCPDTBT ως αποδέκτες της ενέργειας, τα F8BT_$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$, PTAA_$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_{x,,}$

PolyTPD_$CH_3NH_3PbI_{3-x}Cl_x$ με τα πολυμερή ως δότες και τον περοβσκίτη ως αποδέκτη της ενέργειας και τέλος το ζεύγος (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F με το συμπολυμερές (F8BT_PCPDTBT) ως δότη ηλεκτρονίου και το ITIC-2F ως αποδέκτη ηλεκτρονίου. Έπειτα έγινε συστηματική μελέτη για το κάθε ζεύγος ξεχωριστά.

Ακολουθούν οι συγκεντρώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για όλα τα δείγματα ξεχωριστά αλλά και περισσότερες πληροφορίες για την πειραματική διαδικασία.

Για τα δείγματα F8BT_ Ga(TPP)Cl:

Αρχικά διαλύματα:

F8BT:0,5mg/0,5ml(διαλύτης: χλωροφόρμιο)

Ga(TPP)Cl: 0.075mg/0.5ml (διαλύτες: 0,25ml χλωροφόρμιο, 0,25ml διχλωρομεθάνιο)

C%	F8BT (μL)	Ga(TPP)Cl (μL)
1	300	20
2	150	20
3	150	30
5	60	20
10	30	20
20	60	100

Για το δείγμα Ga(TPP)Cl σε πολυστυρένιο:

Αρχικά διαλύματα:

Polystyrene: 2mg/1ml (διαλύτης: χλωροφόρμιο)

Ga(TPP)Cl: 0,5mg/1ml (διαλύτες: 0,5mlχλωροφόρμιο, 0,5ml διχλωρομεθάνιο)

C%	Polystyrene (μL)	Ga(TPP)Cl (μL)
5	225	50

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για όλα τα δείγματα ήταν 800/λεπτό.

Για τα δείγματα PTAA_ T(Pyrene)P

Αρχικά διαλύματα:

PTAA: 2mg/1ml (διαλύτης: τολουόλιο)

T(Pyrene)P: 1mg/1ml (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο)

C%	PTAA (μL)	T(Pyrene)P (μL)
2	225	10
5	225	23
10	225	45
20	120	60

Για το δείγμα T(Pyrene)P σε πολυστυρένιο:

Αρχικά διαλύματα:

Polystyrene: 2mg/1ml (διαλύτης: τολουόλιο)

T(Pyrene)P: 0.56mg/1ml (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο)

C%	Polystyrene (μL)	T(Pyrene)P (μL)
5	250	50

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για όλα τα δείγματα ήταν 800/λεπτό.

Για τα δείγματα PolyTpd_ T(Pyrene)P

Αρχικά διαλύματα:

PolyTpd: 2mg/1ml (διαλύτης: τολουόλιο)

T(Pyrene)P: 0,28mg/0.56ml (διαλύτης: διχλωρομεθάνιο)

Polystyrene: 2mg/1ml (διαλύτης: τολουόλιο)

C%	PolyTpd (μL)	T(Pyrene)P (μL)
1	225	10
2	225	20
3	225	30
4	225	40
5	225	50

Για το δείγμα T(Pyrene)P σε πολυστυρένιο:

C%	Polystyrene (μL)	T(Pyrene)P (μL)
2	250	20

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για όλα τα δείγματα ήταν 800/λεπτό.

Για τα δείγματα F8BT_ PCE10

C%	F8BT (mg)	PCE10 (mg)	Διαλύτης(χλωροφόρμιο)(ml)
5	10	0,5	0,5
17	5	1	0,5
33	2	1	0,5
50	3	2,7	0,5

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για όλα τα δείγματα ήταν 800/λεπτό.

Για τα δείγματα F8BT_ PCPDTBT

Για τη συγκέντρωση 3% κατά βάρος.

Αρχικά διαλύματα:

F8BT: 2mg/1ml(διαλύτης: χλωροφόρμιο)

PCPDTBT: 2,5mg/1ml (χλωροφόρμιο)

C%	F8BT (μL)	PCPDTBT (μL)
3	400	10

Για τις συγκεντρώσεις 4%, 7%, 15%,30%, 40% κατά βάρος:

C%	F8BT (mg)	PCPDTBT(mg)	Διαλύτης(χλωροφόρμιο)(ml)
4	3,33	0,13	0,55
7	2,66	0,2	0,48
15	2.66	0,4	0,56
30	1,33	0,5	0,4
40	1,33	1	0,6

Για τα δείγματα (F8BT_ PCPDTBT)_ITIC-2F

Αρχικά διαλύματα:

Στο (F8BT_PCPDTBT) το PCPDTBT είναι σε συγκέντρωση 7% κατά βάρος.

Γι' αυτή τη συγκεκριμένη συγκέντρωση θα προστεθούν διαφορετικές συγκεντρώσεις του αποδέκτη ηλεκτρονίων ITIC-2F.

F8BT_PCPDTBT (διαλύτης: χλωροφόρμιο): (0,185 mg ουσίας δηλ. F8BT+PCPDTBT)/0,09 ml (χλωροφόρμιο)

C%	F8BT_PCPDTBT(μL)	ITIC-2F (μL)
50%	90	180
33%	90	90
25%	90	60
17%	90	37

Οι στροφές που ρυθμίστηκε ο spin coater για όλα τα δείγματα ήταν 800/λεπτό.

Για τα δείγματα F8BT,PolyTPD, PTAA_$MAPbI_{3-x}Cl_x$

Αρχικά διαλύματα:

F8BT: 2mg/5ml (διαλύτης: χλωροφόρμιο)

PolyTpd: 1mg/3ml (διαλύτης: τολουόλιο)

PTAA: 4,5mg/2,25ml (διαλύτης: τολουόλιο)

1η επίστρωση (σε ITO): 30μL απ' το περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$ σύμφωνα με τις οδηγίες απ' την Ossila [7]

2η επίστρωση(στον περοβσκίτη): 80μL απ' το πολυμερές (ή F8BT ή PolyTPD ή PTAA).

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για την επίστρωση των πολυμερών στον περοβσκίτη ήταν 3000/λεπτό.

Για τα δείγματα PTAA_$MAPbI_{3-x}Cl_x$

Αρχικό διάλυμα:

PTAA: 4,5mg/2,25ml (διαλύτης: τολουόλιο)

1η επίστρωση (σε ITO): 30μL απ' το περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$ σύμφωνα με τις οδηγίες απ' την Ossila [7]

2η επίστρωση (στον περοβσκίτη): 80μL απ' το πολυμερές PTAA σε συγκεντρώσεις 2mg/1ml, 1mg/1ml,1mg/2ml, 1mg/5ml.

Οι στροφές που ρυθμίστηκε το spin coater για την επίστρωση του PTAA στον περοβσκίτη για όλες τις συγκεντρώσεις ήταν 3000/λεπτό.

Βιβλιογραφία

[1] Yuan Zhang, Paul W. M. Blom, Electron and Hole Transport in poly(fluorene-benzothiadiazole), Appl. Phys. Lett. 98, 143504(2011).

[2] T. Pratyusha, G.Sivakumar, A.Yella, D.Gupta, Novel Ternary Blend of PCDTBT, PCPDTBT and PC70BM for the Fabrication of Bulk Heterojunction Organic Solar Cells, Mater. Today: Proceedings 4 5067–5073 (2017).

[3] A. Intaniwet, C. A. Mills, P. J. Sellin, M. Shkunov, J. L. Keddie, Achieving a stable time response in polymeric radiation sensors under charge injection by X-rays, ACS Appl Mater Interfaces. 2(6), 1692-9 (2010).

[4] Q. Sun, Y. Wang, L. Li et all. Bright, multicoloured light-emitting diodes based on quantum dots, Nat. Photonics, 1, 717 - 722 (2007).

[5] Wenchao Zhao, Sunsun Li, Huifeng Yao, Shaoqing Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, J. Am. Chem. Soc., 139 (21), 7148–7151 (2017).

[6] S. Zhang, Ye Long, Zhao Wenchao, Liu Delong, Yao Huifeng, Hou Jianhui, Side Chain Selection for Designing Highly Efficient Photovoltaic Polymers with 2D-Conjugated Structure, Macromolecules, 47, 4653-4659 (2014).

[7] https://www.ossila.com/en-eu/products/perovskite-ink-air.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Αποτελέσματα

6.1 Εισαγωγή

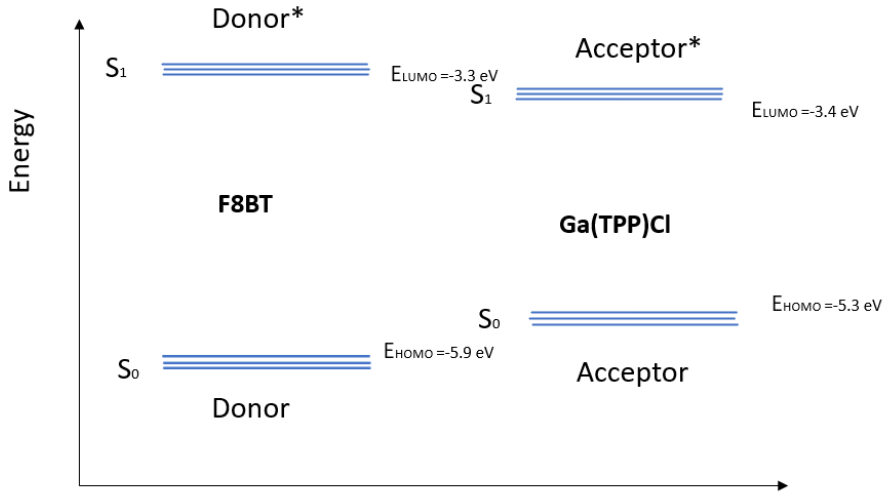
Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα φάσματα εκπομπής, απορρόφησης και φθορισμού χρονικής ανάλυσης των δειγμάτων που πάρθηκαν στο εργαστήριο. Επίσης πραγματοποιείται ο υπολογισμός διάφορων μεγεθών τα οποία είναι χαρακτηριστικά για το φαινόμενο της μεταφοράς ενέργειας Forster.

6.2 Πολυμερές_Πορφυρίνη(Donor_Acceptor)

F8BT_Ga(TPP)Cl

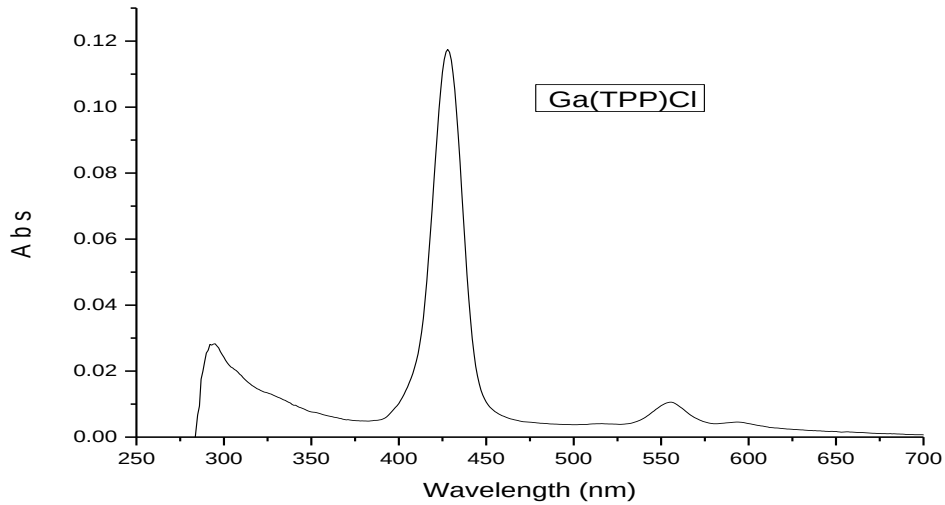
Έξι διαφορετικά μείγματα δημιουργήθηκαν με συγκεντρώσεις της πορφυρίνης του Γαλλίου 1,2,3,5,10,20% κατά βάρος. Το F8BT χρησιμοποιείται ως δότης της ενέργειας και η πορφυρίνη ως αποδέκτης.

Στο σχεδιάγραμμα που ακολουθεί φαίνεται ότι το ενεργειακό χάσμα της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl βρίσκεται εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς, κάτι το οποίο είναι πολύ σημαντικό αφού θα πρέπει το εξιτόνιο που δημιουργείται στο δότη να έχει αρκετή ενέργεια προκειμένου να μεταφερθεί στον αποδέκτη.



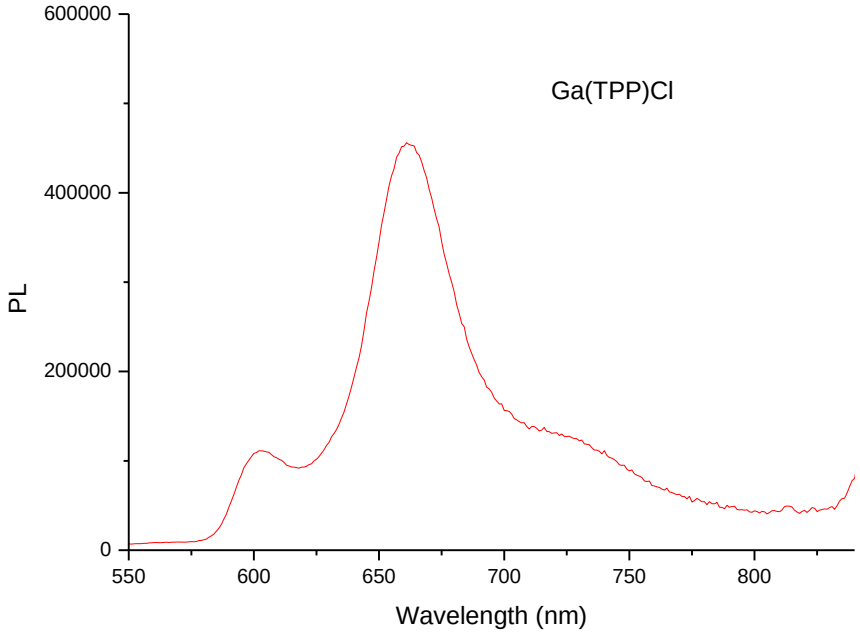
Σχήμα 57: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, Ga(TPP)Cl.

Έπειτα ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής της πορφυρίνης η οποία είναι μέσα σε πολυστυρένιο σε συγκέντρωση 5% κατά βάρος. Χρησιμοποιήθηκε δηλαδή μια ουδέτερη πολυμερική μήτρα με σκοπό την αποφυγή της δημιουργίας συσσωματωμάτων μέσα στον όγκο της πορφυρίνης.



Γράφημα 1: Φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl σε πολυστυρένιο.

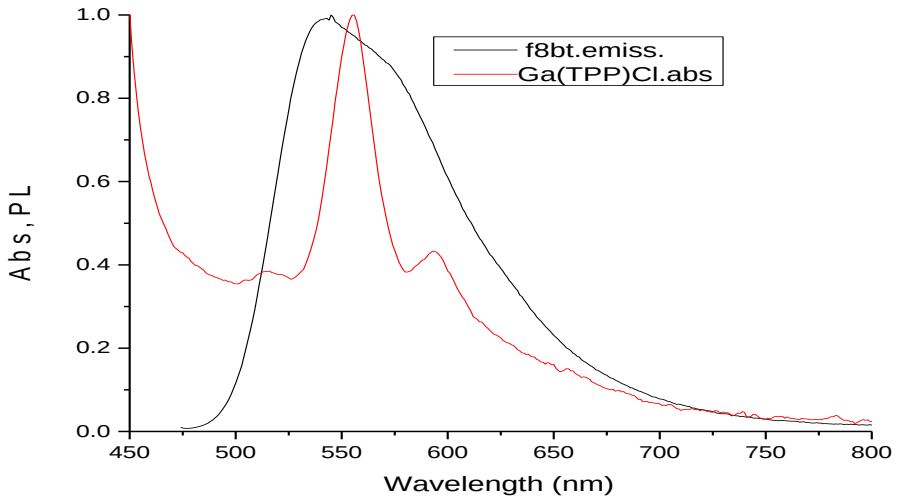
Όπως παρατηρούμε στο γράφημα 1 το φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl η μέγιστη απορρόφηση είναι στα 428 nm και βρίσκεται στην περιοχή που ονομάζεται Soret band, όπως προαναφέρθηκε στο κεφάλαιο 2.3. Πιο δεξιά υπάρχουν άλλες δύο κορυφές στα 555, 594 nm οι οποίες ονομάζονται Q-bands. Τέλος παρατηρείται άλλη μια κορυφή στα 295nm και αφορά τις κορυφές απορρόφησης N,M και L.



Γράφημα 2: Φάσμα της εκπομπής της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl σε συγκέντρωση 5% κατά βάρος σε πολυστυρένιο(exc.428nm).

Στο φάσμα εκπομπής της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl διακρίνονται δύο κορυφές, η μεγαλύτερη στα 661 nm και η δεύτερη στα 601 nm. Επίσης υπάρχει και μια τρίτη κορυφή ή πιο σωστά ένας «ώμος» πιο δεξιά περίπου στα 725 nm.

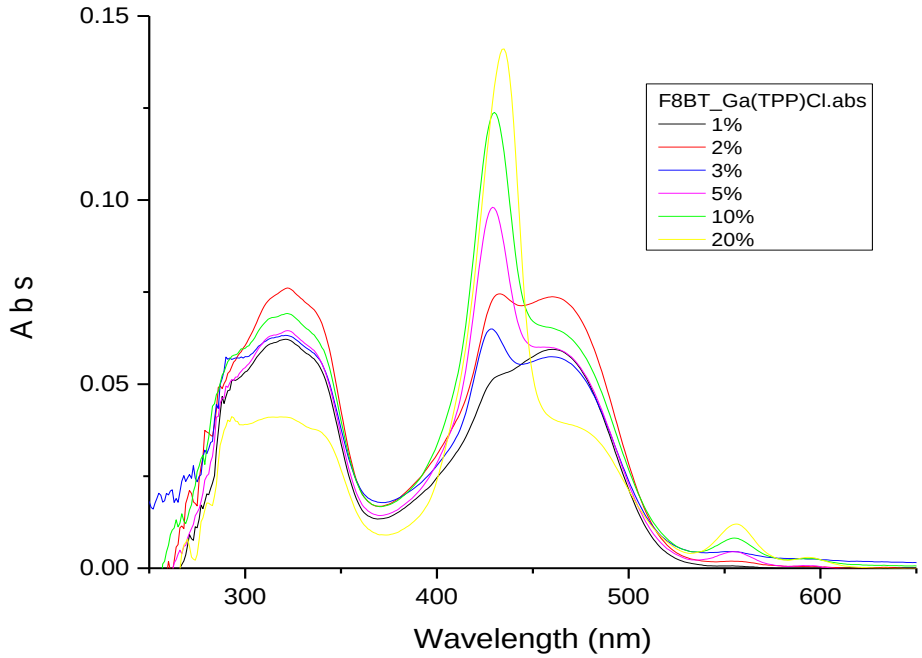
Ένα απ' τα σημαντικότερα κριτήρια για το αν μπορεί γίνει μεταφορά ενέργεια Forster είναι, όπως έχει διατυπωθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο, η αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης του αποδέκτη και εκπομπής του δότη. Κατά συνέπεια πιο κάτω έχουμε την αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl και εκπομπής του F8BT.



Γράφημα 3: Αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl και εκπομπής του F8BT(exc.464nm).

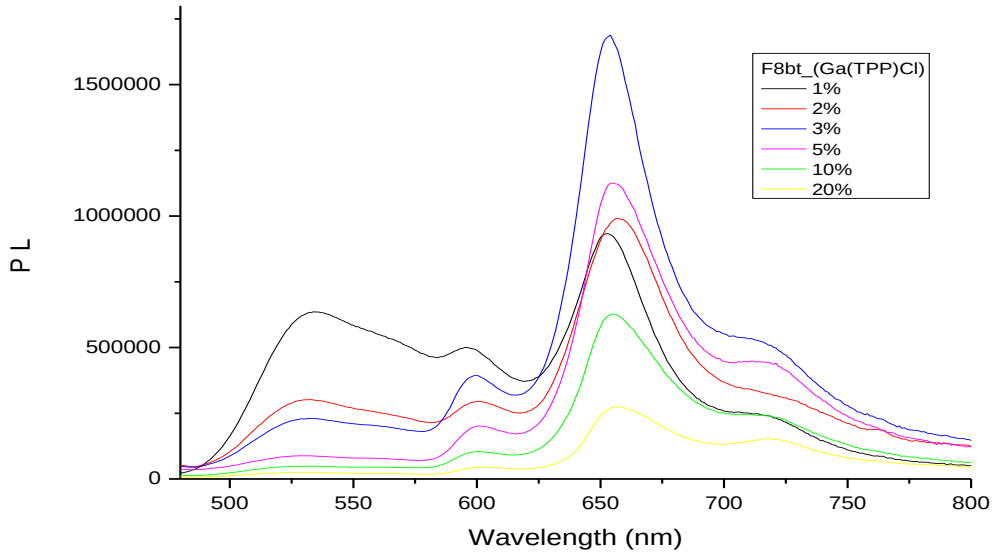
Απ' το γράφημα 3 παρατηρείται σημαντική αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων, απορρόφησης της πορφυρίνης Ga(TPP)Cl και εκπομπής του F8BT και συγκεκριμένα η αλληλοεπικάλυψη αφορά την περιοχή απορρόφησης των Q-bands της πορφυρίνης, στην οποία έχει γίνει και κανονικοποίηση στη μονάδα.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής σταθερής κατάστασης των μειγμάτων F8BT_Ga(TPP)Cl για τις διάφορες συγκεντρώσεις που κατασκευάστηκαν.



Γράφημα 4: Φάσματα απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_Ga(TPP)Cl για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης.

Απ' γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_Ga(TPP)Cl διακρίνονται οι κορυφές του F8BT περίπου στα 322, 460 nm καθώς και οι κορυφές της πορφυρίνης στα 428-435 nm(Soret band), όπου έχουμε μια μετατόπιση προς τα δεξιά λόγω του σχηματισμού συσσωματωμάτων στην πορφυρίνη για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, και στα 556, 595 nm (Q-bands), η ένταση των οποίων αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της πορφυρίνης. Τέλος παρατηρείται και απορρόφηση στα αριστερά του φάσματος, περίπου στα 293 nm για τη συγκέντρωση 20% στην οποία είναι και η πιο ευδιάκριτη κορυφή απορρόφησης της περιοχής, και οφείλεται στην πορφυρίνη.



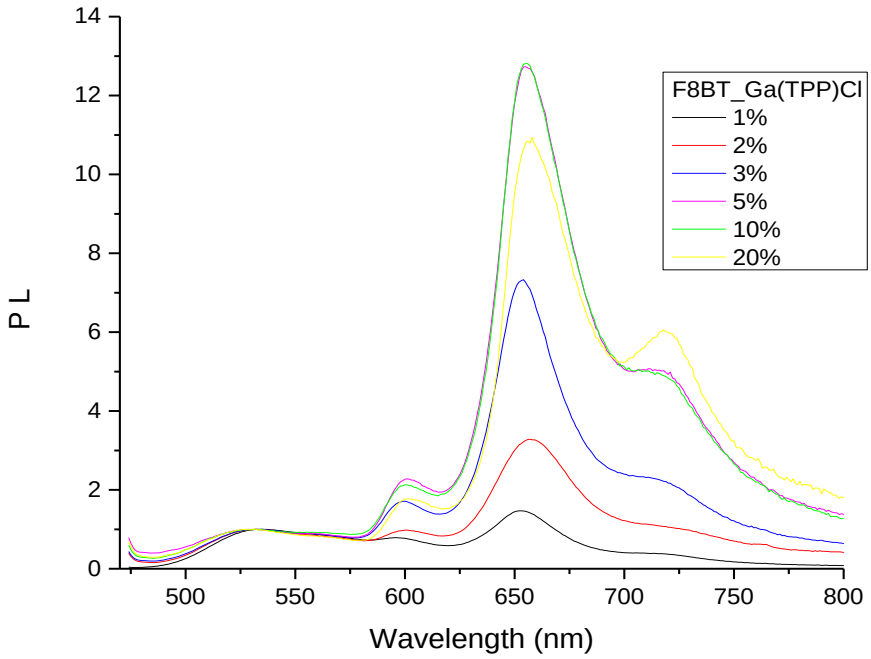
Γράφημα 5: Φάσματα εκπομπής των δειγμάτων F8BT- Ga(TPP)Cl για συγκεντρώσεις του αποδέκτη(Ga(TPP)Cl) 1%,2%,3%5%,10%,20% κατά βάρος (exc:464nm).

Στο γράφημα 5 παρατηρούμε τρεις κύριες περιοχές κορυφών. Οι πρώτες κορυφές στα αριστερά του φάσματος στα 534-530 nm οφείλονται στην εκπομπή του F8BT, όπου αυτή η μετατόπιση προς τα αριστερά οφείλεται στην αραίωση(dilution) του πολυμερούς εξαιτίας της παρουσίας της πορφυρίνης, ενώ οι δεύτερες 597-601 nm και οι τρίτες 653-658 nm στην εκπομπή της πορφυρίνης του γαλλίου. Παρατηρείται κι εδώ μετατόπιση προς τα δεξιά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση κάτι που οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων κι επειδή η πορφυρίνη είναι ένα επίπεδο μόριο ενδεχομένως να σχηματίζονται και J συσσωματώματα. Επίσης παρατηρούνται και οι εκπομπές στα δεξιά του φάσματος(περίπου στα 720nm) όπου εμφανίζονται σαν «ώμοι» και προέρχονται απ' την πορφυρίνη.

Αυξανόμενης της συγκέντρωσης της πορφυρίνης παρατηρείται η προοδευτική μείωση της εκπομπής του F8BT κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας απ' το F8BT στην πορφυρίνη (στο F8BT δεν σχηματίζονται συσσωματώματα). Το ότι η πορφυρίνη εκπέμπει ακτινοβολία ενώ δεν έχει διεγερθεί σε περιοχή που απορροφά είναι μια επιπλέον ένδειξη ότι ενέργεια μεταφέρθηκε μέσω του μηχανισμού Forster απ' το δότη ενέργειας(F8BT) στον αποδέκτη(Ga(TPP)Cl).

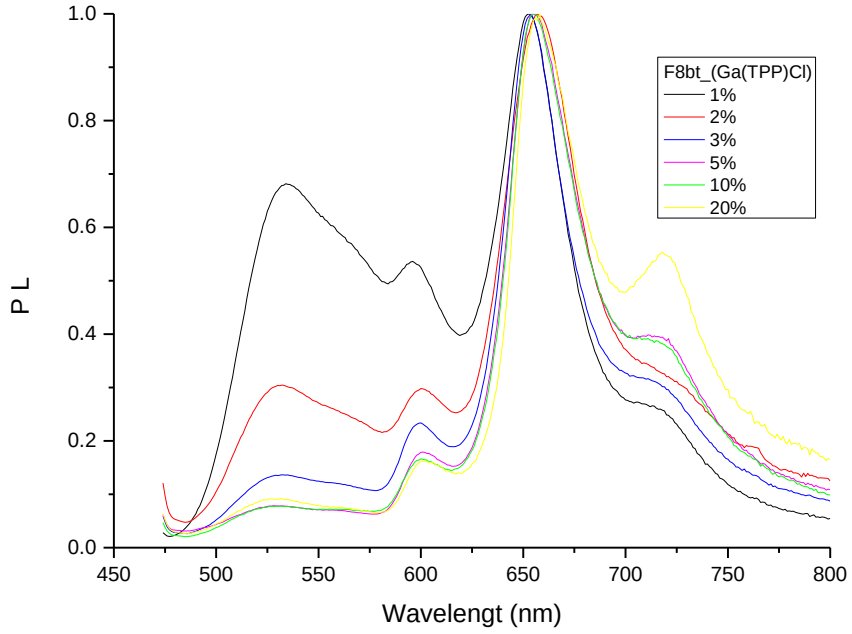
Επίσης παρατηρούμε ότι για τις τρεις πρώτες συγκεντρώσεις 1,2,3%, η σταδιακή πτώση του φθορισμού του δότη(F8BT) περίπου στα 535 nm, συνοδεύεται με τη σταδιακή αύξηση του φθορισμού της κύριας κορυφής του αποδέκτη(Ga(TPP)Cl) περίπου στα 655 nm, το οποίο σημαίνει ότι όλο και περισσότερη ενέργεια απ' το F8BT μεταφέρεται μέσω του μηχανισμού Forster στην πορφυρίνη ενώ στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις 5,10,20% η ένταση του φθορισμού της πορφυρίνης μειώνεται κάτι το οποίο πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων(quenching).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στη δουλειά των Jordan Shaikh και άλλων [1] όπου μελετήθηκε το F8BT με μια πορφυρίνη με ψευδάργυρο(Zn) παρατηρήθηκε εκπομπή από τριπλή κατάσταση, για την οποία όπως αναφέρεται στο συγκεκριμένο άρθρο, κυρίως οφείλονται μονά εξιτόνια τα οποία δημιουργήθηκαν στο F8BT και μετέφεραν ενέργεια σε μονά εξιτόνια στον αποδέκτη(δηλαδή είχαμε singlet-singlet energy transfer) τα οποία με εσωτερική διασταύρωση(intersystem crossing) κατέληξαν σε τριπλή κατάσταση. Σύμφωνα με προσομοιώσεις βάση της θεωρίας συναρτησιακού πυκνότητας(DFT), πρόκειται για μια μικτή τριπλή κατάσταση του μίγματος F8BT_πορφυρίνη η οποία δημιουργείται απ' τη μίξη των τροχιακών του BT(benzothiadiazole) και της πορφυρίνης. Βέβαια στο πείραμα αυτό το πολυμερές F8BT είχε συνδεθεί με τριπλό δεσμό με το μόριο της πορφυρίνης κάτι το οποίο προσέφερε σταθερότητα στην πορφυρίνη κι έτσι την εμπόδιζε να στρέφεται σε σχέση με την πολυμερική αλυσίδα κάτι το οποίο ήταν καταλυτικής σημασίας για τη δημιουργία της μικτής τριπλής κατάστασης.



Γράφημα 6: Κανονικοποιημένα(ως προς την κορυφή της εκπομπής του F8BT) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων F8BT-Ga(TPP)Cl για τις διάφορες συγκεντρώσεις ης πορφυρίνης(exc.464nm).

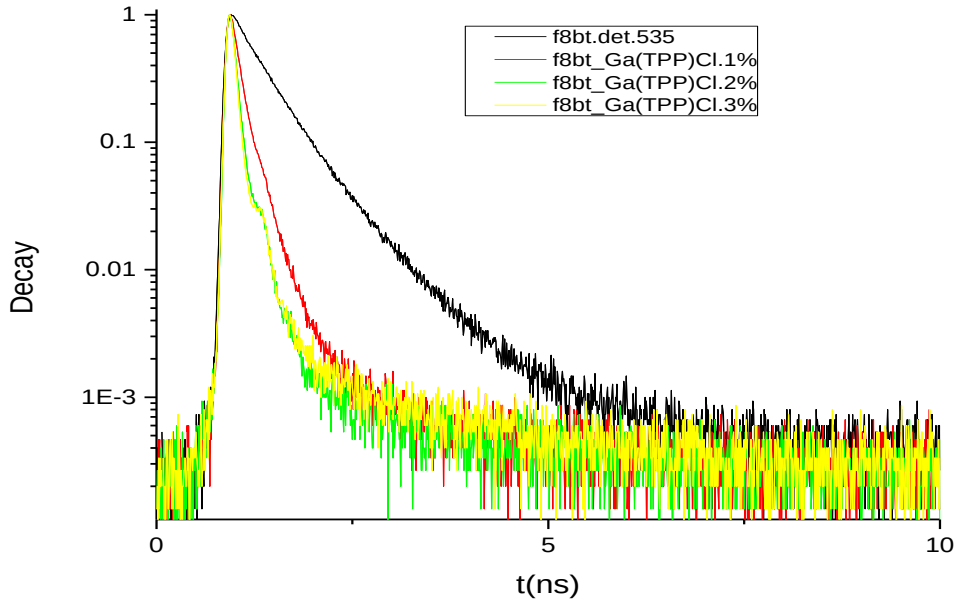
Απ' το παραπάνω γράφημα μπορούμε να σχηματίσουμε μια εικόνα για την απόδοση της μεταφοράς ενέργειας Forster, σχετίζοντας την ένταση της εκπομπής του F8BT(περίπου στα 535nm) με την ένταση της εκπομπής της πορφυρίνης του γαλλίου(στα 653-658nm). Συνεπώς αν και απ' ότι φαίνεται οι συγκεντρώσεις με τη μεγαλύτερη απόδοση μεταφοράς ενέργειας είναι οι 5,10%, θα πρέπει να αξιοποιείται και η ενέργεια αυτή κι απ' τον αποδέκτη(πορφυρίνη). Αν κρίνουμε κι απ' τα δυο γραφήματα των φασμάτων εκπομπής, το πιο πιθανόν είναι οι πιο ιδανικές συγκεντρώσεις για μεταφορά ενέργειας Forster σε λεπτά υμένια από F8BT_Ga(TPP)Cl είναι οι 3,5%.



Γράφημα 7: Κανονικοποιημένα(ως προς την κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων F8BT-Ga(TPP)Cl για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης(exc.464nm).

Όσον αφορά το παραπάνω το φάσμα εκπομπής με κανονικοποίηση στην κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης του Γαλλίου, αυτό που φαίνεται είναι ότι η ένταση του φθορισμού του F8BT μειώνεται προοδευτικά έως τη συγκέντρωση 5%, δηλαδή υπάρχει βελτίωση στη μεταφορά ενέργειας Forster και μετά μένει σχεδόν σταθερή για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις 10, 20% δηλαδή επέρχεται κορεσμός και δε βελτιώνεται η μεταφορά ενέργειας σ' αυτές τις συγκεντρώσεις.

Στη συνέχεια ακολουθούν οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT- Ga(TPP)Cl για τις διάφορες συγκεντρώσεις. Στον παρακάτω πίνακα επίσης καταγράφονται οι τ_1, τ_2 και τ_3 που είναι μέσοι χρόνοι για τα τμήματα της καμπύλης με διαφορετική εκθετικότητα(οι καμπύλες φθορισμού είναι της μορφής: $y = A_1e^{-t_1} + A_2e^{-t_2} + A_3e^{-t_3}$) και τα w_1 w_2 w_3 είναι τα αντίστοιχα στατιστικά βάρη των μέσων χρόνων αυτών.

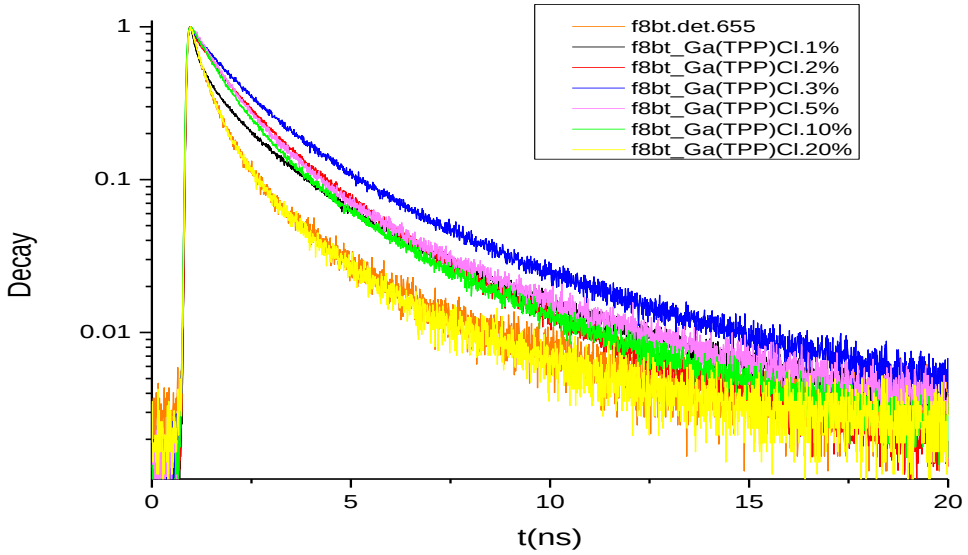


Γράφημα 8: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT- Ga(TPP)Cl για συγκεντρώσεις του αποδέκτη(Ga(TPP)Cl) 0%,1%,2%,3% κατά βάρος (exc:470nm,det:535nm).

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
0%	0,77	0,43	0,13	0,1	0,1	1	0,31
1%	0,58	0,04	0,4	0,16	0,02	1,1	0,057
2%	0,89	0,02	0,09	0,16	0,01	2,23	0,025
3%	0,93	0,02	0,05	0,24	0,02	2,35	0,021

Απ' το γράφημα της χρονικής ανάλυσης φθορισμού με ανίχνευση στα 535 nm για τα μίγματα F8BT-Ga(TPP)Cl έχουμε την μαύρη καμπύλη που αφορά το χρόνο ζωής της διεγερμένης κατάστασης του F8BT, καθώς και τις καμπύλες που αντιστοιχούν στους χρόνους ζωής των μιγμάτων με συγκεντρώσεις 1,2,3%. Οι καμπύλες που αφορούν τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δεν εμφανίζονται στο γράφημα καθώς το σήμα που παίρναμε

ήταν πού ασθενές και δεν μπορέσαμε να παρατηρήσουμε τις εκπομπές τους. Παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της πορφυρίνης στο εκάστοτε μίγμα, τόσο μειώνεται ο χρόνος ζωής των διεγερμένων καταστάσεων. Το ότι συμβαίνει αυτό είναι μια ένδειξη μεταφοράς της ενέργειας μεταξύ δότη-αποδέκτη.



Γράφημα 9: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT- Ga(TPP)Cl για συγκεντρώσεις του Ga(TPP)Cl 0%,1%,2%,3%,5%,10%,20% κατά βάρος(exc:470nm,det:655nm).

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
0%	0,44	2,51	0,56	0,41	-	-	0,66
1%	0,13	0,14	0,55	1,41	0,33	5,61	0,75
2%	0,05	0,11	0,59	1,19	0,36	3,69	0,94
3%	0,06	0,25	0,62	1,55	0,33	5,27	1,47
5%	0,24	0,56	0,5	1,58	0,25	5,25	1,24
10%	0,23	0,48	0,54	1,49	0,23	5,13	1,12
20%	0,31	0,25	0,45	0,97	0,24	3,62	0,57

Απ' το γράφημα 9 παρατηρούμε ότι όλες οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού(για ανίχνευση στα 655 nm την περιοχή δηλαδή που εκπέμπει η πορφυρίνη) των μιγμάτων φθίνουν αρκετά πιο αργά απ' την καμπύλη που αφορά το F8BT με εξαίρεση την καμπύλη με συγκέντρωση 20% που έχει πολύ μικρή διαφορά σε σχέση με το πολυμερές κάτι το οποίο πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων της πορφυρίνης καθώς είναι πιο εύκολο να δημιουργηθούν όσο αυξάνεται η συγκέντρωση των υλικών. Επίσης οι καμπύλες που φθίνουν πιο αργά είναι αυτές με συγκέντρωση 3% και 5% οι οποίες έχουν και τους μεγαλύτερους μέσους χρόνους ζωής όπως φαίνεται και στον πιο πάνω πίνακα. Τα αποτελέσματα αυτά έρχονται σε συμφωνία με την ανάλυση που έγινε για τα φάσματα των εκπομπών σταθερής κατάστασης. Όπως είχαμε πει οι ιδανικότερες συγκεντρώσεις για μεταφορά ενέργειας Forster φαίνεται να είναι η 3,5%.

Υπολογισμοί για τα δείγματα F8BT_Ga(TPP)Cl [κεφ. 3.6]

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης(D-A) υπολογίζεται απ' τη σχέση $J(\lambda) = \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A\lambda^4 d\lambda$ σε (nm^4/Mcm) και είναι $J=1.27*10^{17}\ \ nm^4/Mcm$

Η ακτίνα Forster δίνεται απ' τη σχέση $R_0 = 0.211\left[\frac{\kappa^2\Phi_D J}{n^4}\right]^{\frac{1}{6}}\ \sigma\varepsilon\ (\Omega\nu\gamma\kappa\sigma\tau\rho\varepsilon\mu, Å)$

Όπου (Φ_D=0.5) [2]. Προκύπτει R_{DA} = 80.5Å ή 8.05nm

Επίσης βρίσκουμε για την αυτοαπορρόφηση του δότη δηλ. του F8BT $J= 4.7*10^{15}$ nm^4/Mcm και R_{DD} = 46Å ή 4.6nm

Παρατηρούμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των D-A(F8BT_ Ga(TPP)Cl) είναι πολύ μεγαλύτερη απ' την αλληλοεπικάλυψη D-D(F8BT).

Απ' τη μείωση του φθορισμού του δότη μέσα στο μίγμα(Determination by Donor Quenching) υπολογίζουμε την απόσταση r των μορίων δότη-αποδέκτη καθώς και την απόδοση n της μεταφοράς ενέργειας Forster κι έπειτα υπολογίζουμε και το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας Forster K_{FRET}. Οι τιμές των διάφορων μεγεθών τα οποία υπολογίζονται απ' τις πιο κάτω σχέσεις δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

$k_T(\mathrm{r}) = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{r}\right)^6$, $r_{\mathrm{DA}} = R_0\left(\frac{\tau_{DA}}{\tau_D - \tau_{DA}}\right)^{1/6}$, $n_{FRET} = 1 - \frac{\tau_{DA}}{\tau_D}$

C_A%	r(nm)	$k_{FRET}((ns)^{-1})$	n_{FRET}
1	6,34	13,51	0,81
2	5,41	35,01	0,92
3	5,29	40,05	0,93

Υπολογίζουμε τους όρους k_D^R **(**ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς) και k_D^{NR}**(**μη ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς) χρησιμοποιώντας τις σχέσεις: [3]

$$n_{FRET} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET}+k_D^R+k_D^{NR}} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET}+\tau_D^{-1}} = k_{FRET}\tau_{DA} \quad \text{και} \quad \Phi_D = \tau_D k_D^R$$

Βρίσκουμε $\underline{k_D^R = 0{,}61(ns)^{-1}}$και

C_A%	$k_D^{NR}(ns)^{-1}$
1	2,56
2	2,43
3	2,4

Υπολογισμός της ισχύος αλληλεπίδρασης(Interaction strength) α, β [4]

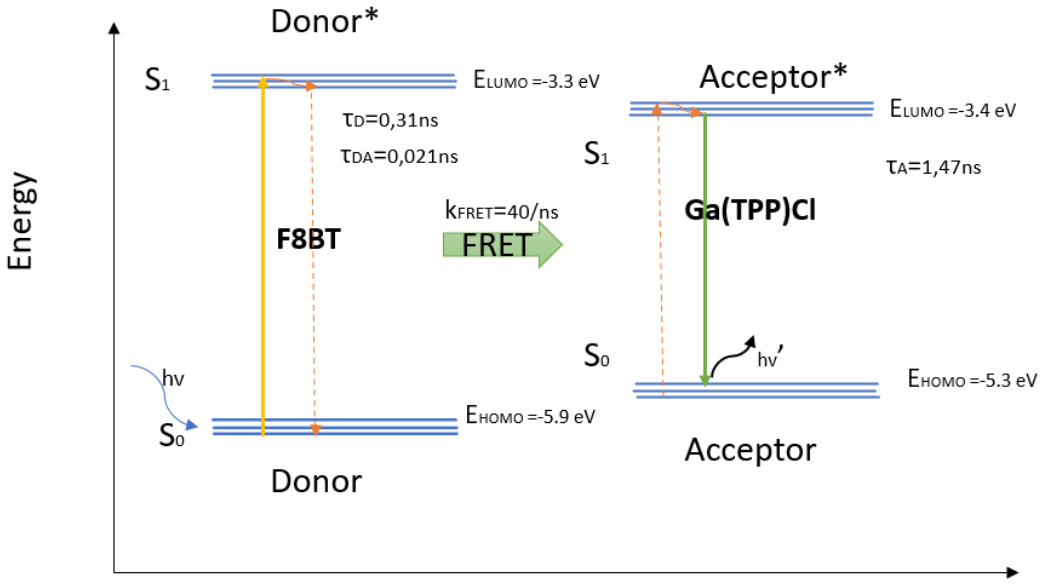
όπου

$\alpha = \frac{(R_{DA})^6}{\tau_D}$ και $\beta = \frac{(R_{DD})^6}{\tau_D}$

Προκύπτει:

$\underline{\alpha = 877836.4 nm^6/ns}$ $\underline{\beta = 30562.2(nm^6/ns)}$

Προφανώς η ισχύς της αλληλεπίδρασης δότη-αποδέκτη είναι σημαντικά μεγαλύτερη απ' την αντίστοιχη ισχύ του δότη-δότη.



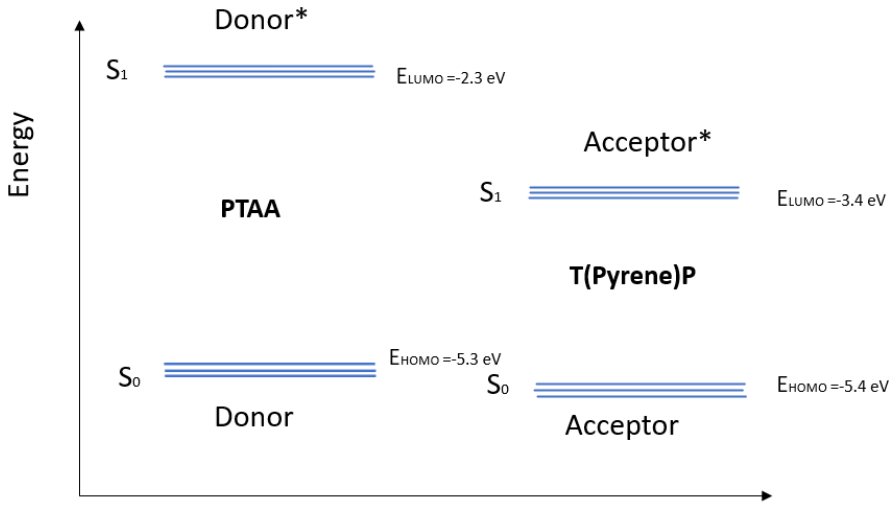
Σχήμα 58: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, Ga(TPP)Cl όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster (ο χρόνος τ_{DA} το k_{FRET} αφορούν τη συγκέντρωση 3%).

Το παραπάνω σχήμα μας δείχνει τις επιμέρους διαδικασίες(απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας, μεταφορά ενέργειας κατά Forster) που λαμβάνουν χώρα κατά την αλληλεπίδραση των μορίων F8BT_Ga(TPP)Cl. Ο ρυθμός μεταφοράς ενέργειας k_{fret} =40 ns^{-1} αφορά τη συγκέντρωση C_A=3%, κι αν κάνουμε και μια σύγκριση με το ρυθμό που αποδιεγείρεται το F8BT (δηλ. $1/\tau_D$) βλέπουμε ότι είναι πολύ μεγαλύτερος άρα θα έχουμε υψηλής απόδοσης μεταφορά ενέργειας.

PTAA_T(pyrene)P

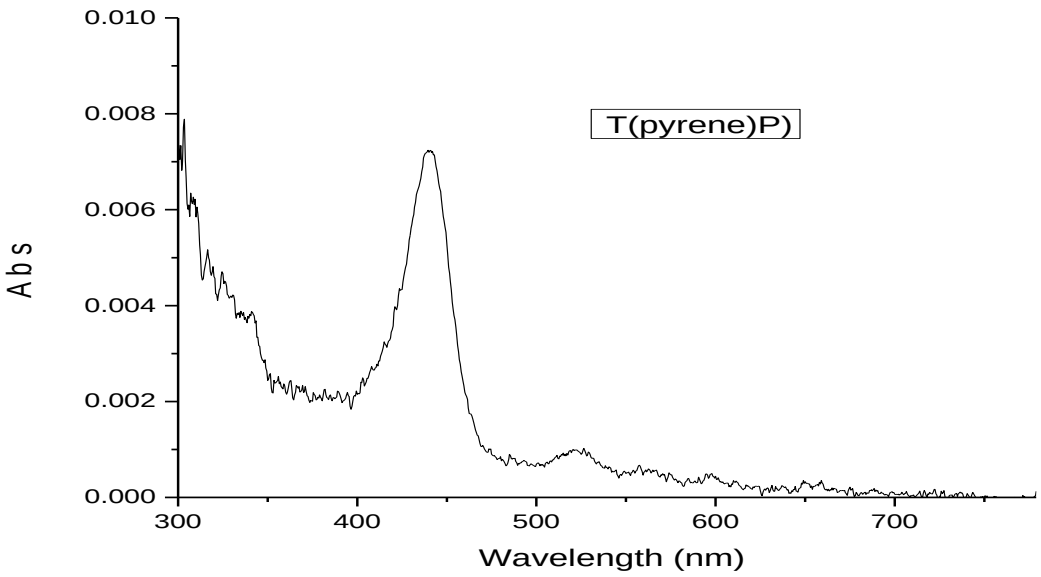
Τέσσερα διαφορετικά μείγματα δημιουργήθηκαν με συγκεντρώσεις πορφυρίνης T(Pyrene)P 2,5,10,20% κατά βάρος. Όπως φαίνεται κ απ' το σχήμα 59 η πορφυρίνη T(Pyrene)P είναι κατάλληλη για μεταφορά ενέργειας απ' το PTAA, αφού το ενεργειακό χάσμα της πορφυρίνης είναι πολύ μικρότερο απ' αυτό του PTAA κι επιπλέον το LUMO

του πολυμερούς είναι αρκετά πιο πάνω απ' το αντίστοιχο ενεργειακό επίπεδο της πορφυρίνης.



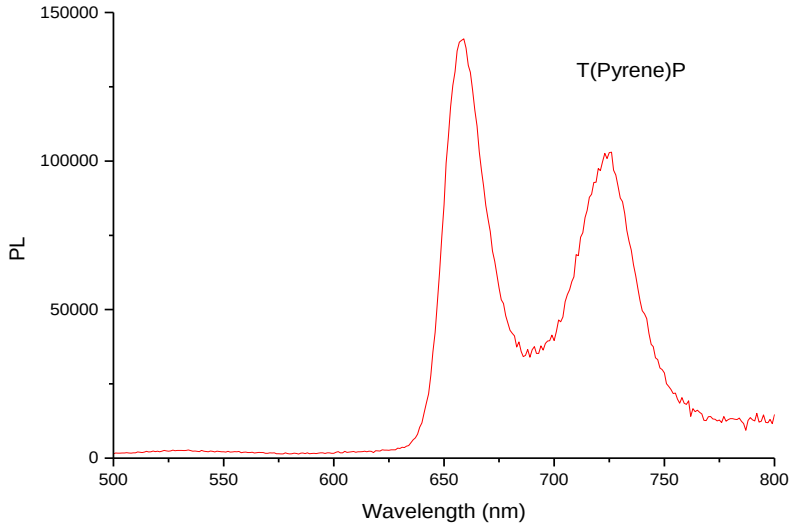
Σχήμα 59: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PTAA, T(Pyrene)P.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης, εκπομπής της πορφυρίνης T(Pyrene)P καθώς και η αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης T(Pyrene)P και εκπομπής του PTAA.



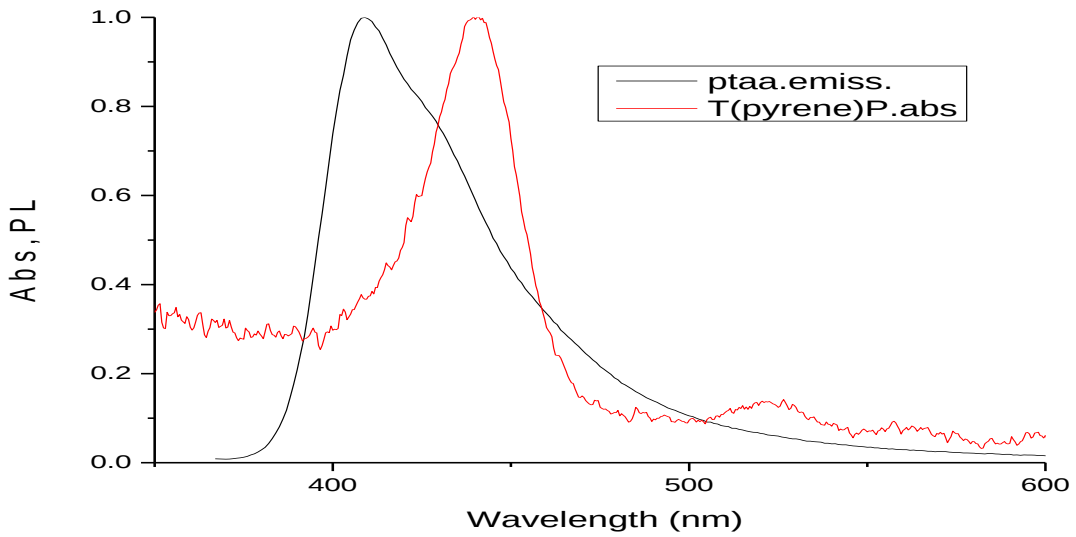
Γράφημα 10: Φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης T(pyrene)P σε πολυστυρένιο σε συγκέντρωση 5% κατά βάρος.

Όπως παρατηρούμε στο γράφημα 10 το φάσμα απορρόφησης της πορφυρίνης T(Pyrene)P(σε πολυστυρένιο σε συγκέντρωση 5%, για τον ίδιο λόγο που είχαμε και την πορφυρίνη του Γαλλίου μέσα σε πολυστυρένιο) η μέγιστη απορρόφηση είναι στα 440 nm(Soret band). Πιο δεξιά υπάρχουν άλλες τρεις κορυφές περίπου στα 522, 562, 597 nm (Q-bands).



Γράφημα 11: Φάσμα εκπομπής της πορφυρίνης T(Pyrene)P σε πολυστυρένιο σε συγκέντρωση 5% (exc.441nm).

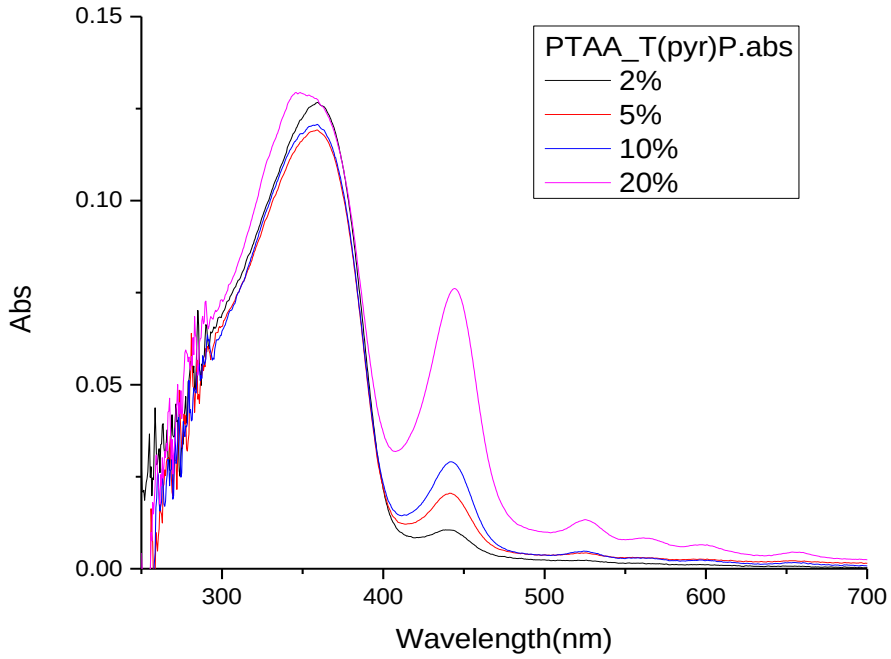
Στο παραπάνω γράφημα έχουμε το φάσμα εκπομπής της πορφυρίνης T(Pyrene)P στο οποίο εμφανίζονται δυο κορυφές η μία στα 659 nm και η δεύτερη και χαμηλότερη σε ένταση στα 726 nm.



Γράφημα 12: Αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης T(pyrene)P και εκπομπής του PTAA(exc.357nm).

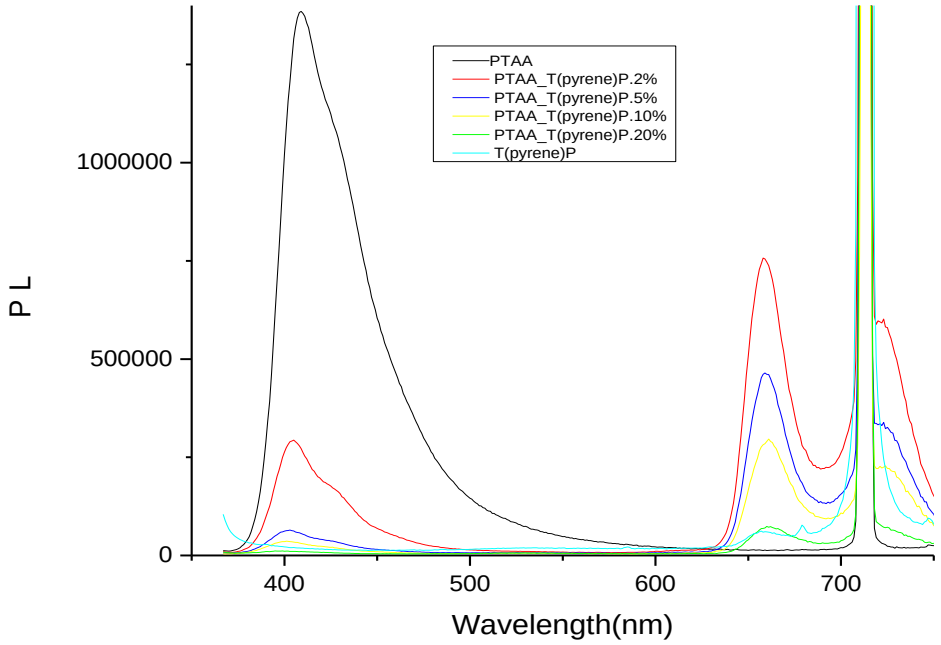
Στο παραπάνω γράφημα φαίνεται η αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων, απορρόφησης της πορφυρίνης T(Pyrene)P και εκπομπής του PTAA και συγκεκριμένα η αλληλοεπικάλυψη αφορά κυρίως την περιοχή απορρόφησης Soret band της πορφυρίνης, στην κορυφή της οποίας έχει γίνει και κανονικοποίηση στη μονάδα.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής σταθερής κατάστασης των μειγμάτων PTAA-T(pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις που κατασκευάστηκαν.



Γράφημα 13: Φάσματα απορρόφησης των μιγμάτων PTAA-T(pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης.

Απ' γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων PTAA-T(pyrene)P διακρίνονται οι κορυφές της πορφυρίνης στα 440-444 nm(Soret band) και οι τέσσερεις κορυφές στα 525, 561,600,657 nm (Q-bands) οι οποίες είναι ευδιάκριτες περισσότερο στη συγκέντρωση 20%, και η απορρόφηση τους αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της πορφυρίνης. Τέλος παρατηρείται και απορρόφηση του PTAA κοντά στα 358 nm για όλες τις συγκεντρώσεις εκτός της 20% που είναι μετατοπισμένη προς τα αριστερά στα 345 nm κάτι που οφείλεται στην αραίωση(dilution) του πολυμερούς εξαιτίας της πορφυρίνης.



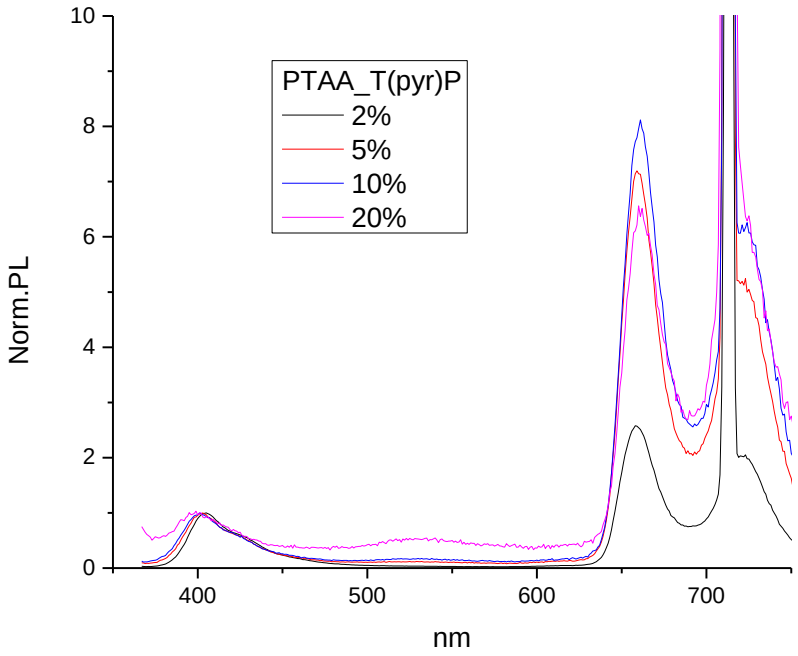
Γράφημα 14: Φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PTAA_T(Pyrene)P για συγκεντρώσεις του αποδέκτη(T(Pyrene)P) 2%,5%,10%,20%,100% κατά βάρος (exc:357nm).

Στο γράφημα 14 παρατηρούμε τρεις περιοχές κορυφών. Οι πρώτες κορυφές στα αριστερά του φάσματος στα 405-401 nm οφείλονται στην εκπομπή του PTAA, όπου αυτή η μετατόπιση προς τα αριστερά οφείλεται στην αραίωση(dilution) του πολυμερούς εξαιτίας της παρουσίας της πορφυρίνης, ενώ οι δεύτερες στα 658-662 nm(παρατηρείται μετατόπιση προς τα δεξιά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, κάτι που οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων κι όπως προαναφέρθηκε η πορφυρίνη είναι ένα επίπεδο μόριο κι έτσι ενδεχομένως να σχηματίζονται και J συσσωματώματα) και οι τρίτες περίπου στα 722 nm και οφείλονται στην εκπομπή της πορφυρίνης T(Pyrene)P.

Αυξανόμενης της συγκέντρωσης της πορφυρίνης παρατηρείται η προοδευτική μείωση της εκπομπής του PTAA κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας Forster απ' το PTAA στην πορφυρίνη. Το γεγονός ότι η ένταση της εκπομπής της πορφυρίνης είναι η χαμηλότερη απ' όλες τις καμπύλες των μιγμάτων PTAA_T(Pyrene)P, αποτελεί μια επι-

πλέον ένδειξη ότι ενέργεια μεταφέρθηκε μέσω του μηχανισμού Forster απ' το πολυμερές στην πορφυρίνη.

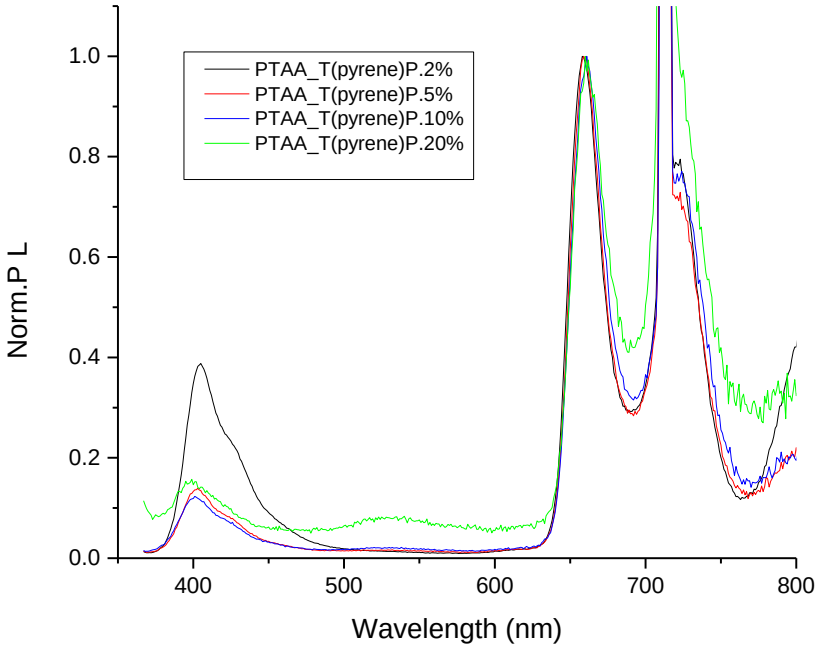
Τέλος παρατηρούμε ότι όσο αυξάνεται συγκέντρωση της πορφυρίνης στο μίγμα μειώνεται και η εκπομπή της πορφυρίνης κάτι το οποίο πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων(quenching) της πορφυρίνης.



Γράφημα 15: Κανονικοποιημένα(ως προς την κορυφή της εκπομπής του PTAA) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PTAA_T(Pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις ης πορφυρίνης(exc.357nm).

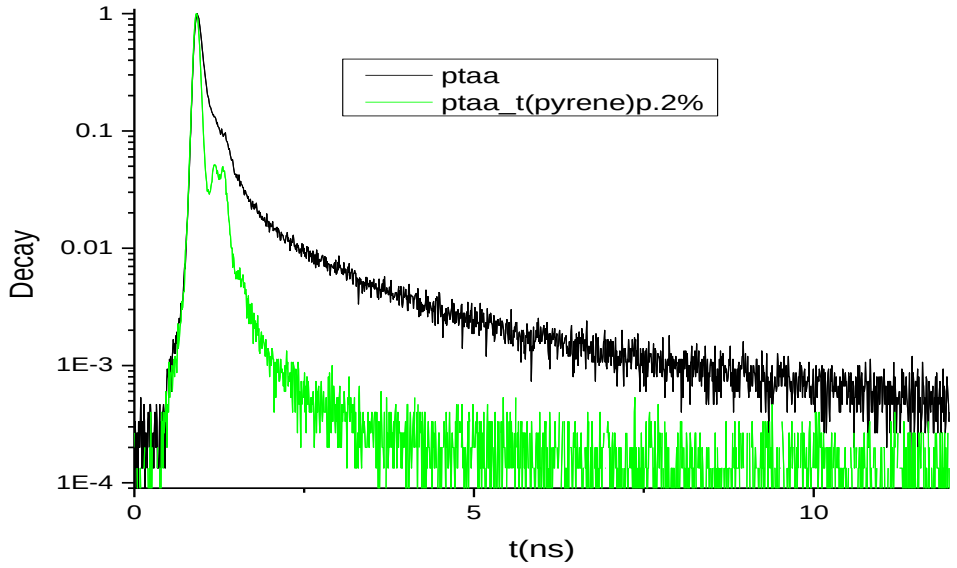
Απ' το παραπάνω γράφημα μπορούμε να σχηματίσουμε μια εικόνα για την απόδοση της μεταφοράς ενέργειας Forster, σχετίζοντας την ένταση της εκπομπής του PTAA (περίπου στα 405-401 nm) με την ένταση της κύριας κορυφής εκπομπής της πορφυρίνης T(Pyrene)P (658-662 nm). Συνεπώς αν και οι συγκεντρώσεις με τη μεγαλύτερη απόδοση μεταφοράς ενέργειας είναι οι 5,10%, απ' το γράφημα 14, φαίνεται ότι η καταλληλότερη συγκέντρωση για μεταφορά ενέργειας σε λεπτά υμένια PTAA_T(Pyrene)P είναι η 2%

καθώς εκεί η εκπομπή της πορφυρίνης είναι πιο έντονη γιατί πιθανόν να σχηματίζονται λιγότερα συσσωματώματα της πορφυρίνης στο μίγμα.



Γράφημα 16: Κανονικοποιημένα(ως προς την κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PTAA_T(Pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης(exc.357nm).

Απ' το παραπάνω το φάσμα εκπομπής με κανονικοποίηση στην κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης αυτό που φαίνεται είναι ότι η ένταση του φθορισμού του PTAA μειώνεται προοδευτικά έως τη συγκέντρωση 5%, δηλαδή υπάρχει βελτίωση στη μεταφορά ενέργειας Forster και μετά μένει σχεδόν σταθερή για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δηλαδή επέρχεται κορεσμός και δε βελτιώνεται η μεταφορά ενέργειας σ' αυτές τις συγκεντρώσεις.

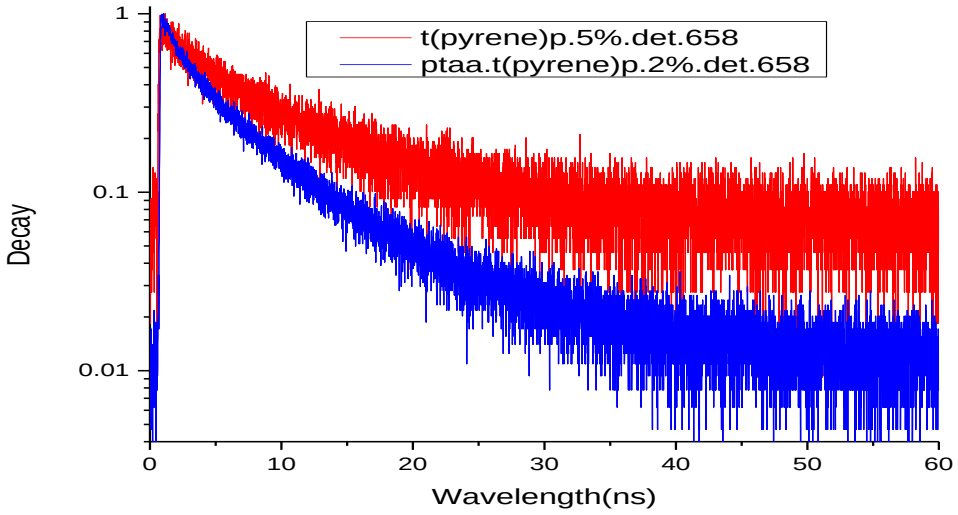


Γράφημα 17 : Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα PTAA, PTAA-T(Pyrene)P σε συγκέντρωση του αποδέκτη(Ga(TPP)Cl) 2% κατά βάρος (exc:400nm,det:450nm).

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
0%	0,54	0,05	0,32	0,27	0,15	2,09	0,09
2%	0,89	0,02	0,11	0,25	-	-	0,02

Στο παραπάνω γράφημα δεν εμφανίζονται οι καμπύλες που αφορούν τις συγκεντρώσεις 5,10,20% καθώς οι διεγερμένες καταστάσεις των δειγμάτων αυτών απέδιδαν πολύ ασθενές σήμα και δεν μπορούσαμε τις μετρήσουμε. Επίσης παρατηρούμε ότι η καμπύλη χρονικής ανάλυσης φθορισμού του μίγματος PTAA-T(Pyrene)P (η 2% με ανίχνευση στα 450nm) φθίνει πιο γρήγορα απ' την αντίστοιχη καμπύλη του πολυμερούς. Ο λόγος που συμβαίνει αυτό είναι η μεταφορά ενέργειας Forster απ' το πολυμερές στην πορφυρίνη.

Πιο κάτω παρουσιάζονται οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού των δειγμάτων T(Pyrene)P σε πολυστυρένιο σε συγκέντρωση 5% κατά βάρος και του PTAA_ T(Pyrene)P σε συγκέντρωση 2% κατά βάρος.



Γράφημα 18: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα T(Pyrene)P συγκέντρωσης 5% σε πολυστυρένιο και PTAA_T(Pyrene)P σε συγκέντρωση του αποδέκτη T(Pyrene)P 2% κατά βάρος (exc:400nm,det:658nm,723nm).

Στο παραπάνω γράφημα παρατηρούμε ότι το δείγμα PTAA_T(Pyrene)P με συγκέντρωση της πορφυρίνης 2% αποδιεγείρεται πιο γρήγορα απ' ότι το δείγμα της πορφυρίνης σε πολυστυρένιο. Ας σημειωθεί ότι διεγείρουμε στα 400nm, όπου εκεί το PTAA το οποίο είναι ο δότης της ενέργειας, έχει πολύ ασθενής απορρόφηση κι έτσι δεν μεταδίδει αρκετή ενέργεια στην πορφυρίνη.

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	τ(ns)
100%	0,87	10,35	0,13	2,8	7,67
2%	0,74	8,19	0,26	2,11	4,69

Υπολογισμοί για τα δείγματα PTAA_T(Pyrene)P

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης(D-A) υπολογίζεται ότι είναι $J=2.8*10^{16}$ nm^4/Mcm

Η ακτίνα Forster προκύπτει R_{DA} = 38.5Å ή 3.85nm

Επίσης βρίσκουμε για την αυτοαπορρόφηση του δότη δηλ. του PTAA $J= 9.8*10^{14}$ nm^4/Mcm και R_{DD} = 21.8 Å ή 2.18 nm

Παρατηρούμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των D-A είναι πολύ μεγαλύτερη απ' την αλληλοεπικάλυψη D-D.

Απ' τη μείωση του φθορισμού του δότη μέσα στο μίγμα(Determination by Donor Quenching) υπολογίζουμε την απόσταση r των μορίων δότη-αποδέκτη καθώς και την απόδοση n της μεταφοράς ενέργειας Forster κι έπειτα υπολογίζουμε και το ρυθμό μεταφοράς ενέργειας Forster $K_{FRET.}$ Οι τιμές των διάφορων μεγεθών δίνονται στον παρακάτω πίνακα.

C_A%	r(nm)	$k_{FRET}((ns)^{-1})$	n_{FRET}
2	3,15	37,03	0,77

Υπολογίζουμε τους όρους k_D^R (ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς) και k_D^{NR}(μη ακτινοβολιτικός ρυθμός μεταφοράς). Βρίσκουμε k_D^R =0.22 και

C_A%	k_D^{NR}
2	10,84

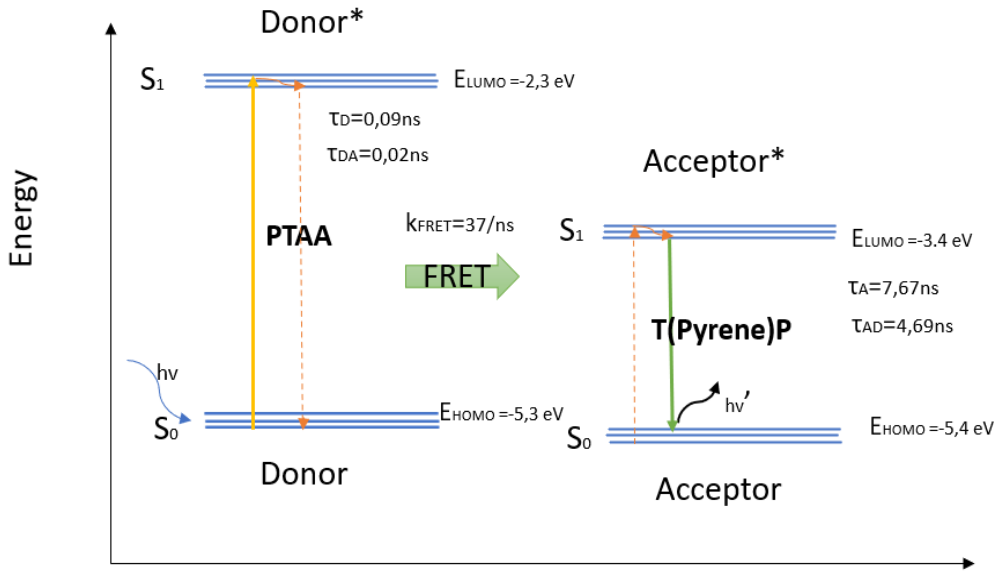
Υπολογισμός της ισχύος αλληλεπίδρασης(Interaction strength) α, β

όπου

$\alpha = \frac{(R_{DA})^6}{\tau_D}$ και $\beta = \frac{(R_{DD})^6}{\tau_D}$

Προκύπτει:

α=36184.4 nm^6/ns β=1192.6 nm^6/ns



Σχήμα 59: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PTAA, T(Pyrene)P όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster (ο χρόνος τDA το kFRET αφορούν τη συγκέντρωση 2%).

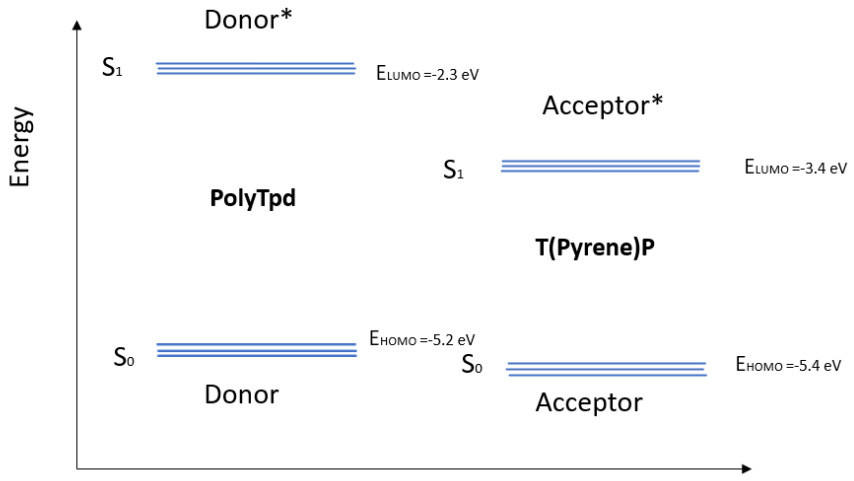
.

Απ' το παραπάνω σχήμα το οποίο μας δείχνει τις επιμέρους διαδικασίες(απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και τη μεταφορά ενέργειας κατά Forster) για τα μόρια F8BT_Ga(TPP)Cl, φαίνεται όπως και στο προηγούμενο μίγμα ότι ρυθμός μεταφοράς ενέργειας k_{fret} =37 ns^{-1} (για τη συγκέντρωση C_A=2%) είναι πολύ μεγαλύτερος απ' το ρυθμό που αποδιεγείρεται το PTAA κι άρα θα έχουμε υψηλής απόδοσης μεταφορά ενέργειας. Επίσης μπορούμε να κάνουμε και μια σύγκριση μεταξύ των πορφυρινών Ga(TPP)Cl, T(Pyrene)P. Παρατηρούμε ότι η πορφυρίνη T(Pyrene)P αποδιεγείρεται πιο αργά κάτι το οποίο μάλλον οφείλεται στα πυρένια που υπάρχουν περιμετρικά της πορφυρίνης αυτής και αφενός τη βοηθάνε να διατηρείται επίπεδη κι έτσι να μην χάνει τόσο

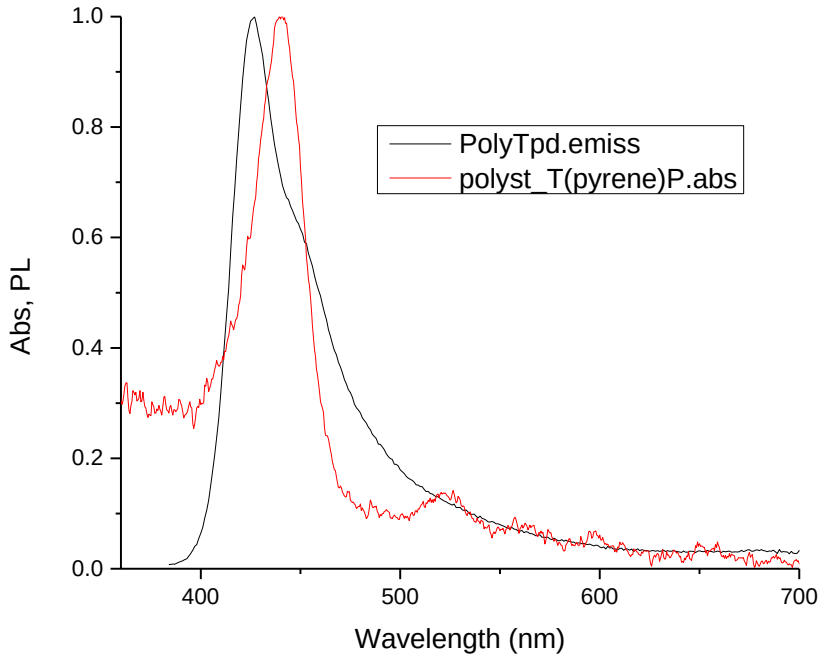
εύκολα ενέργεια (π.χ. από περιστροφές του μορίου) αλλά και την προστατεύουν σχηματίζοντας δυσκολότερα συσσωματώματα με άλλα μόρια.

PolyTPD_ T(pyrene)P

Πέντε διαφορετικά μείγματα δημιουργήθηκαν με συγκεντρώσεις της πορφυρίνης 1,2,3,4,5% κατά βάρος. Ακολουθεί το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών των PolyTpd, T(Pyrene)P το οποίο είναι περίπου ίδιο με το προηγούμενο των PTAA, T(Pyrene)P.



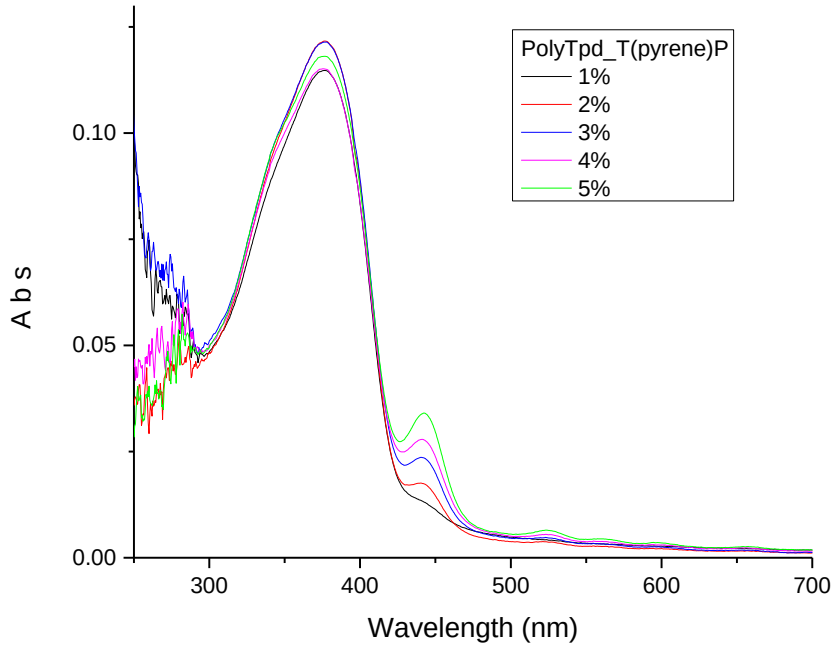
Σχήμα 60: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PolyTpd, T(Pyrene)P.



Γράφημα 19: Αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων απορρόφησης της πορφυρίνης T(pyrene)P και εκπομπής του PolyTpd(exc.374nm).

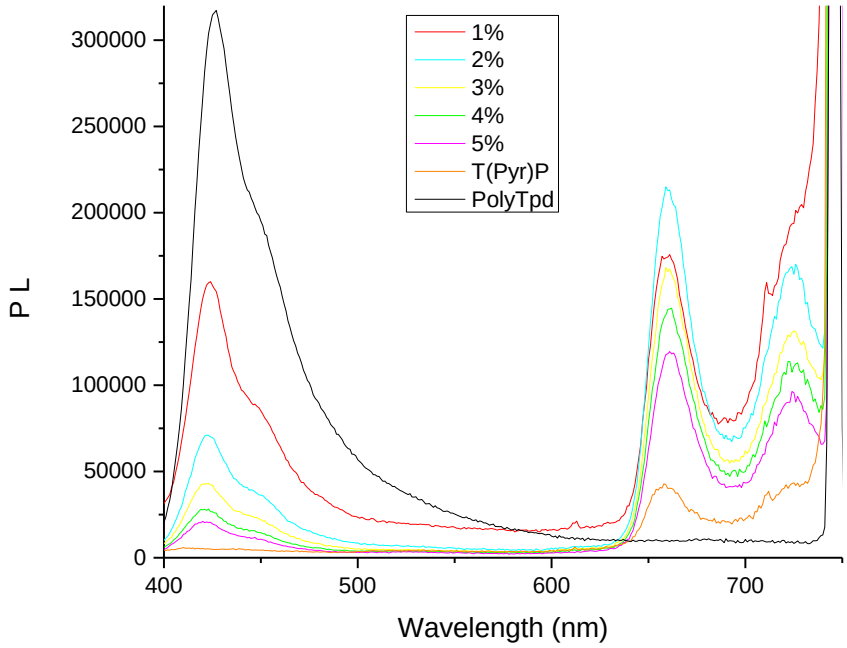
Στο παραπάνω γράφημα φαίνεται η αλληλοεπικάλυψη των φασμάτων, απορρόφησης της πορφυρίνης T(Pyrene)P και εκπομπής του PolyTpd και συγκεκριμένα η αλληλοεπικάλυψη αφορά την περιοχή απορρόφησης Soret band της πορφυρίνης, στην κορυφή της οποίας έχει γίνει και κανονικοποίηση στη μονάδα, αλλά και την περιοχή των Q-bands της πορφυρίνης.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής σταθερής κατάστασης των μειγμάτων PolyTpd_T(pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις που κατασκευάστηκαν.



Γράφημα 20: Φάσματα απορρόφησης των μιγμάτων PolyTpd_T(pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης.

Απ' γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων PolyTpd-T(pyrene)P διακρίνονται οι κορυφές της πορφυρίνης περίπου στα 439-442 nm(Soret band) και οι τέσσερεις κορυφές στα 523, 560, 598, 656 nm (Q-bands) οι οποίες είναι ευδιάκριτες περισσότερο στη συγκέντρωση 5%, και η απορρόφηση τους αυξάνεται όσο αυξάνεται και η συγκέντρωση της πορφυρίνης. Τέλος παρατηρείται και απορρόφηση του PolyTpd κοντά στα 377 nm για όλες τις συγκεντρώσεις.



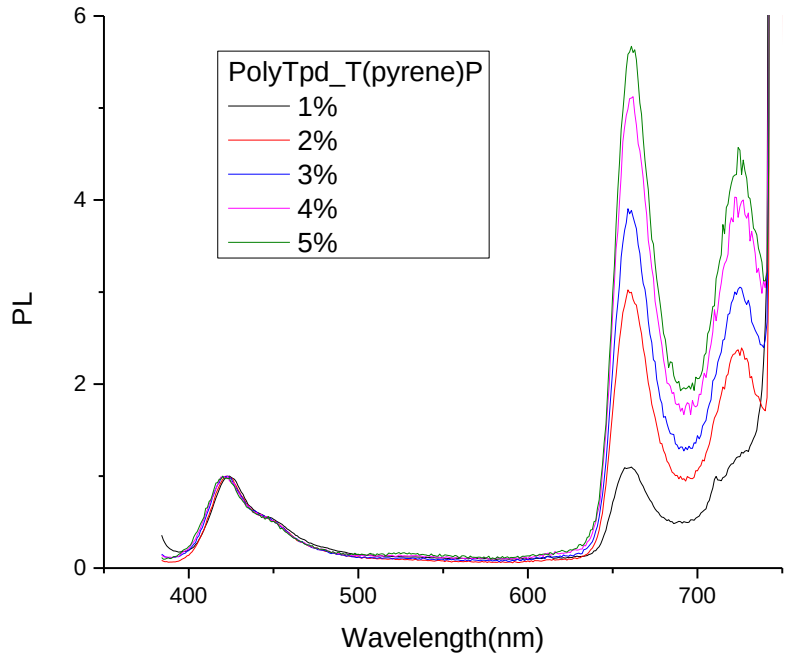
Γράφημα 21: Φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PolyTpd_T(Pyrene)P για συγκεντρώσεις του αποδέκτη(T(Pyrene)P) 1%,2%,3%,4%,5%,100%,0% κατά βάρος (exc:374nm).

Στο παραπάνω γράφημα παρατηρούμε τρεις περιοχές κορυφών. Οι πρώτες κορυφές στα αριστερά του φάσματος στα 424-420 nm οφείλονται στην εκπομπή του PolyTpd όπου κι εδώ έχουμε μια μικρή μετατόπιση προς τα αριστερά λόγω της αραίωσης του διαλύματος του πολυμερούς εξαιτίας της πορφυρίνης, ενώ οι δεύτερες στα 659-661 nm(υπάρχει μετατόπιση προς τα δεξιά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, κάτι που οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων κι όπως προαναφέρθηκε η πορφυρίνη είναι ένα επίπεδο μόριο κι έτσι ενδεχομένως να σχηματίζονται και J συσσωματώματα) και οι τρίτες περίπου στα 726 nm οφείλονται στην εκπομπή της πορφυρίνης T(Pyrene)P.

Αυξανόμενης της συγκέντρωσης της πορφυρίνης παρατηρείται η προοδευτική μείωση της εκπομπής του PolyTpd κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας Forster απ' το πολυμερές στην πορφυρίνη. Το ότι η ένταση της εκπομπής της πορφυρίνης η οποία αφορά συγκέντρωση 5% μέσα σε πολυστυρένιο είναι η χαμηλότερη απ' όλες τις καμπύλες των

μιγμάτων PTAA_T(Pyrene)P, υποδεικνύει το γεγονός ότι ενέργεια μεταφέρθηκε μέσω του μηχανισμού Forster απ' το πολυμερές στην πορφυρίνη.

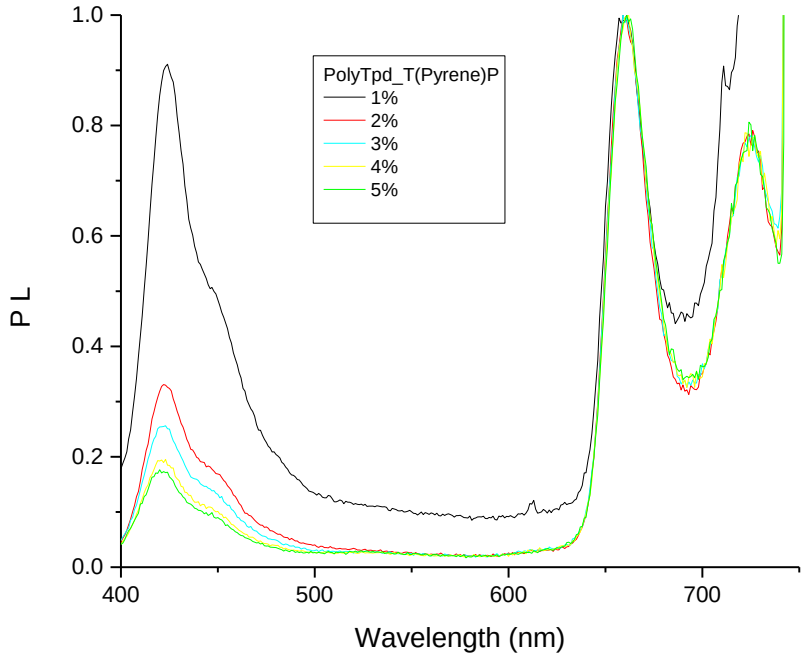
Τέλος παρατηρούμε απ' τη συγκέντρωση 2% και μετά μειώνεται η ένταση του φθορισμού της πορφυρίνης κάτι το οποίο πιθανόν να οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων.



Γράφημα 22: Κανονικοποιημένα(ως προς την κορυφή της εκπομπής του PolyTpd) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PolyTpd- T(Pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις ης πορφυρίνης(exc.374nm).

Απ' το παραπάνω γράφημα μπορούμε να σχηματίσουμε μια εικόνα για την απόδοση της μεταφοράς ενέργειας Forster, σχετίζοντας την ένταση της εκπομπής του PolyTpd(424-420 nm) με την ένταση της εκπομπής της πορφυρίνης (659-661 nm). Συνεπώς με μια πρώτη ματιά φαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις με τη μεγαλύτερη απόδοση μεταφοράς ενέργειας είναι οι 4,5%. Παρ' όλα αυτά οι πιο ιδανικές συγκεντρώσεις για μεταφορά ενέργειας

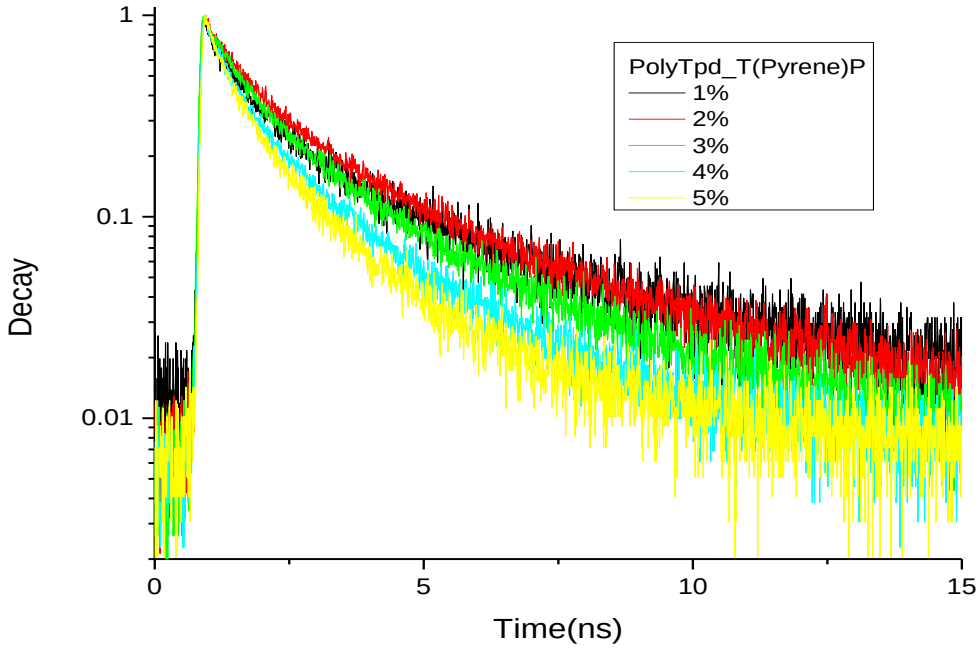
Forster στην συγκεκριμένη περίπτωση είναι οι 2,3% όπου αξιοποιείται περισσότερο η μεταφορά ενέργειας αφού εκεί η ένταση της εκπομπή της είναι μεγαλύτερη.



Γράφημα 23: Κανονικοποιημένα(ως προς την κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης) φάσματα εκπομπής των δειγμάτων PolyTpd_T(Pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης(exc.374nm).

Απ' το παραπάνω το φάσμα εκπομπής με κανονικοποίηση στην κύρια κορυφή της εκπομπής της πορφυρίνης αυτό που φαίνεται είναι ότι η ένταση του φθορισμού του PolyTpd μειώνεται προοδευτικά έως τη συγκέντρωση 3%, δηλαδή υπάρχει βελτίωση στη μεταφορά ενέργειας Forster και μετά μένει σχεδόν σταθερή για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις δηλαδή επέρχεται κορεσμός και δε βελτιώνεται η μεταφορά ενέργειας σ' αυτές τις συγκεντρώσεις.

Έπειτα ακολουθούν οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα PolyTpd-T(Pyrene)P για τις διάφορες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης. Οι μετρήσεις αφορούν την περιοχή που εκπέμπει η πορφυρίνη όπου έγινε και η ανίχνευση. Για την περιοχή εκπομπής του πολυμερούς δεν ήταν δυνατόν να πάρουμε μετρήσεις καθώς είχαμε πολύ ασθενές σήμα.



Γράφημα 24: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα PolyTpd_T(Pyrene)P σε συγκέντρωση του αποδέκτη T(Pyrene)P 1%,2%,3%,4%,5% κατά βάρος (exc:400nm,det:660nm).

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
1%	0,43	5,19	0,43	1,57	0,14	0,36	1,34
2%	0,5	4,5	0,4	1,43	0,1	0,36	1,5
3%	0,36	4,28	0,48	1,52	0,17	0,41	1,26

4%	0,34	3,4	0,49	1,2	0,18	0,32	0,95
5%	0,28	3,15	0,53	1,05	0,19	0,28	0,78

Απ' το πιο πάνω γράφημα τα δείγματα που αποδιεγείρονται γρηγορότερα είναι αυτά με συγκέντρωση 5% και 4% τα οποία έχουν τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της πορφυρίνης. Ο πιθανότερος λόγος που συμβαίνει αυτό είναι γιατί αυξανόμενης της συγκέντρωσης σχηματίζονται ευκολότερα συσσωματώματα(quenching) τα οποία μειώνουν την ένταση του φθορισμού αλλά και το χρόνο ζωής μιας διεγερμένης κατάστασης. Αντιθέτως το δείγμα που αποδιεγείρεται πιο αργά είναι αυτό με συγκέντρωση 2% κάτι το οποίο έρχεται σε συμφωνία με την υψηλή ένταση φθορισμού που παρατηρήθηκε στα φάσματα σταθερής κατάστασης για τη συγκεκριμένη συγκέντρωση.

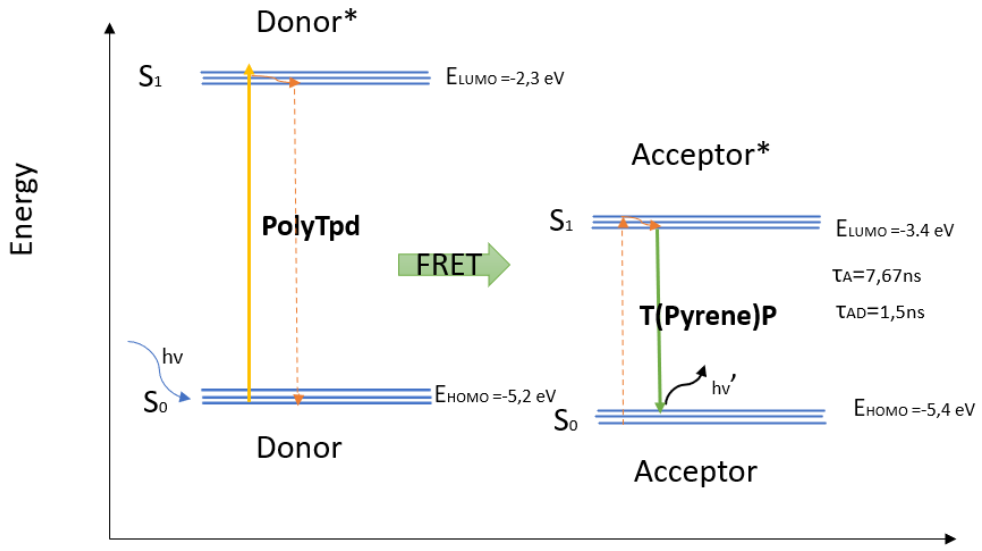
Υπολογισμοί για τα δείγματα PolyTPD_T(Pyrene)P

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης(D-A) υπολογίζεται ότι είναι $J=1*10^{17}$ nm^4/Mcm

Η ακτίνα Forster προκύπτει R_{DA} = 48 Å ή 4.8 nm

Επίσης βρίσκουμε για την αυτοαπορρόφηση του δότη δηλ. του PolyTPD $J= 9.6*10^{14}$ nm^4/Mcm και R_{DD} = 21.8 Å ή 2.18 nm

Παρατηρούμε ότι κι εδώ η αλληλοεπικάλυψη των D-A είναι πολύ μεγαλύτερη απ' την αλληλοεπικάλυψη D-D.



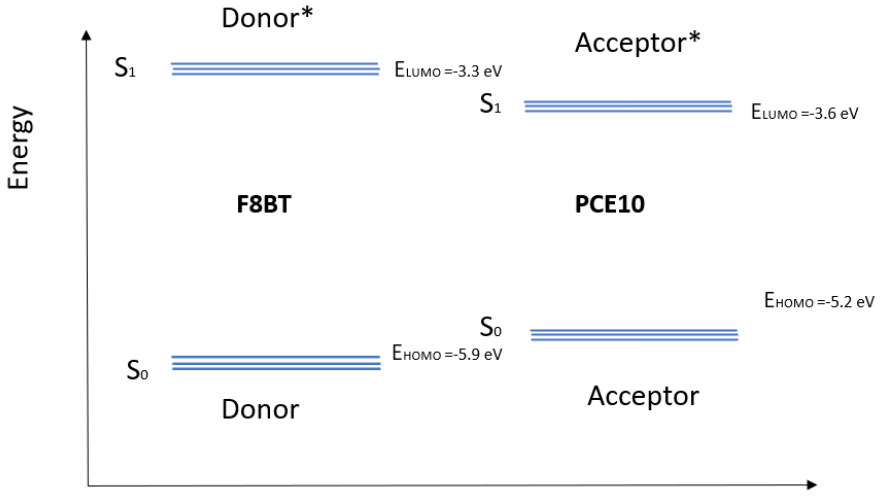
Σχήμα 61: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PolyTpd, T(Pyrene)P όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster.

6.3 Πολυμερές_Πολυμερές(D_A)

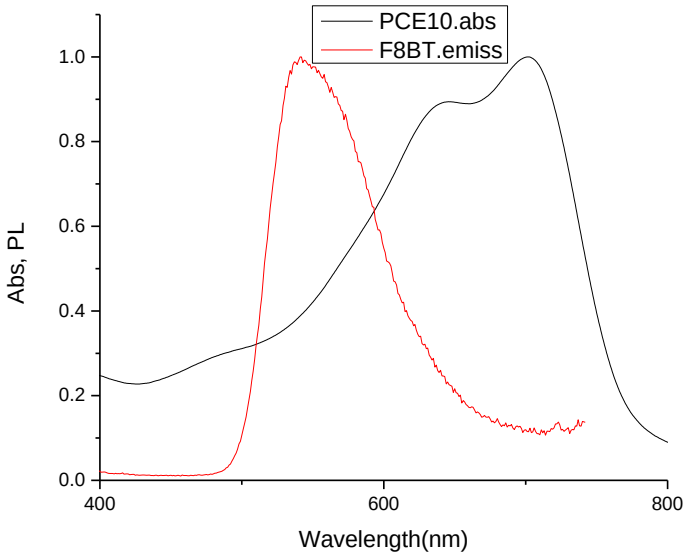
F8BT_PCE10

Τέσσερα μίγματα F8BT_PCE10 δημιουργήθηκαν σε συγκεντρώσεις του PCE10 5%,17%,33%,50% κατά βάρος.

Ακολουθεί το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCE10 στο οποίο φαίνεται ότι το ενεργειακό χάσμα του PCE10 είναι μικρότερο απ' το ενεργειακό χάσμα του F8BT και το LUMO του είναι χαμηλότερα απ' το αντίστοιχο LUMO του F8BT.



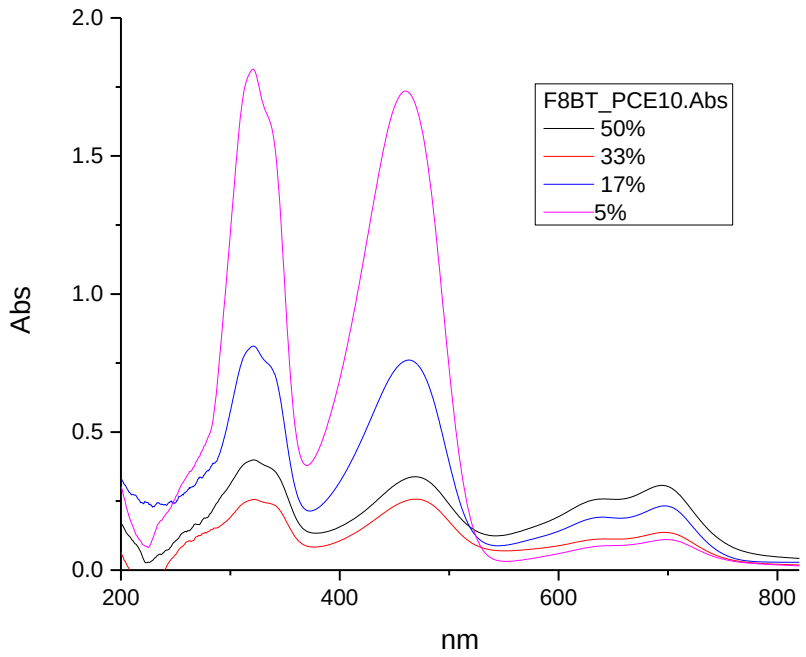
Σχήμα 62 : Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCE10.



Γράφημα 25: Αλληλοεπικάλυψη του φάσματος εκπομπής του F8BT με το φάσμα απορρόφησης του PCE10.

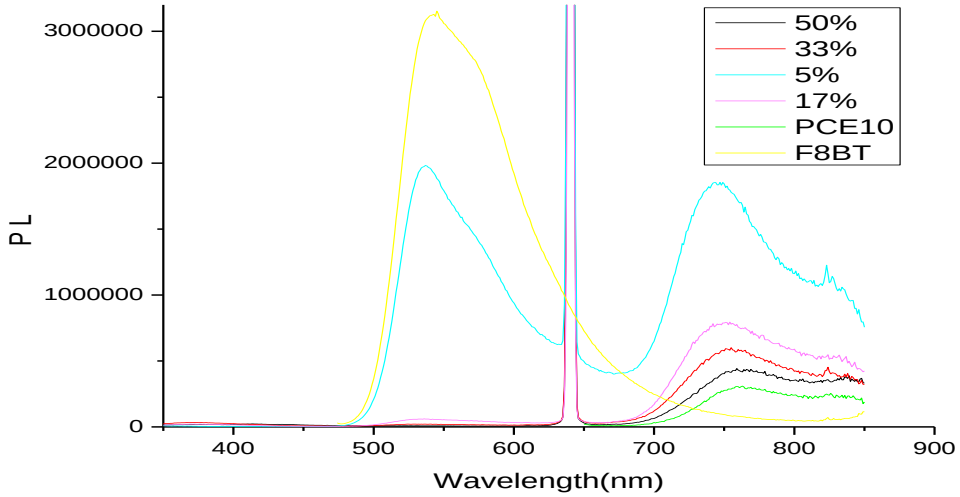
Παρατηρούμε σημαντική αλληλοεπικάλυψη μεταξύ του φάσματος εκπομπής του F8BT και του φάσματος απορρόφησης του PCE10.

Στη συνέχεια ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής σταθερής κατάστασης των μειγμάτων F8BT_PCE10 για τις διάφορες συγκεντρώσεις που κατασκευάστηκαν.



Γράφημα 26: Φάσματα απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_PCE10 για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

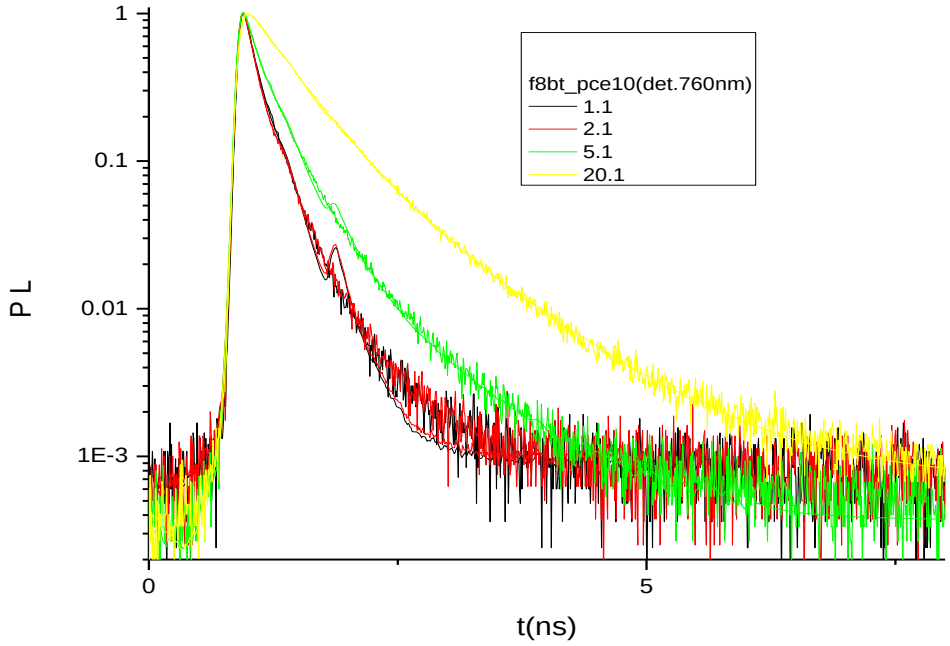
Απ' γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_PCE10 οι δυο κορυφές στα αριστερά 321 nm, και 460-469 nm οφείλονται στο F8BT ενώ οι άλλες δυο περίπου στα 630, 695 nm στο PCE10.



Γράφημα 17: Φάσματα εκπομπής των μιγμάτων F8BT_PCE10 για διαφορετικές συγκεντρώσεις(exc321nm).

Στο παραπάνω γράφημα παρατηρούνται δυο περιοχές κορυφών, η μία περίπου στα 537 nm που οφείλεται στο F8BT και η άλλη στα 747-763 nm που οφείλεται στην εκπομπή του PCE10 και η οποία παρουσιάζει μετατόπιση προς τα δεξιά(redshift) αυξανόμενης της συγκέντρωσης του PCE10 μέσα στο μίγμα λόγω των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στο PCE10. Αρχικά παρατηρούμε ότι υπάρχει απόσβεση στο φθορισμό του F8BT κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας Forster απ' το F8BT στο PCE10. Παρατηρούμε ότι η ισχυρότερη εκπομπή για την περιοχή που εκπέμπει το PCE10 είναι στη συγκέντρωση 5% όπου υπάρχει μικρότερη ποσότητα του PCE10 απ' ότι στις υπόλοιπες αναλογίες. Αυτό οφείλεται στο ότι στη συγκέντρωση αυτή το F8BT απορροφά περισσότερη ακτινοβολία(Γράφημα 26) και άρα μπορεί να μεταδώσει και περισσότερη ενέργεια στο PCE10. Αντίθετα στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις αν και υπάρχει μεγαλύτερη ποσότητα PCE10 στα μίγματα η ένταση του φθορισμού του PCE10 είναι αρκετά μειωμένη αφενός γιατί δεν μεταφέρεται αρκετή ενέργεια στο PCE10 κι αφετέρου σχηματίζονται κι ευκολότερα συσσωματώματα που αποσβένουν το φθορισμό. Τέλος βλέπουμε ότι το PCE10 έχει ασθενή φθορισμό από μόνο του αλλά βελτιώνεται σ' ένα βαθμό με την παρουσία του F8BT.

Έπειτα ακολουθούν οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT_PCE10 για τις διάφορες συγκεντρώσεις του PCE10. Οι μετρήσεις αφορούν την περιοχή που εκπέμπει το PCE10 όπου έγινε και η ανίχνευση. Για την περιοχή εκπομπής του F8BT δεν ήταν δυνατόν να πάρουμε μετρήσεις καθώς είχαμε πολύ ασθενές σήμα.



Γράφημα 28: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT_PCE10 για τις συγκεντρώσεις 50%,33%,17%,5% κατά βάρος (exc:430nm,det:760nm).

Απ' το παραπάνω γράφημα παρατηρείται πιο αργός φθορισμός στη συγκέντρωση 5%, κάτι το οποίο συμβαίνει διότι απ' τη μία όπως προαναφέρθηκε το F8BT απορροφά περισσότερη ακτινοβολία στη συγκέντρωση αυτή(Γράφημα 26) και άρα μπορεί να μετα-

δώσει και περισσότερη ενέργεια στο PCE10 κι απ' την άλλη σχηματίζονται λιγότερα συσσωματώματα σε σχέση με τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις.

c	w_1	$t_{1(}$ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
50%	0,04	0,17	0,99	0,001	-	-	0,001
33%	0,03	0,036	0,92	0,001	0,05	0,19	0,0014
17%	0,025	0,21	0,97	0,0013	0,004	0,77	0,0013
5%	0,63	0,32	0,36	0,83	0,01	4,8	0,41

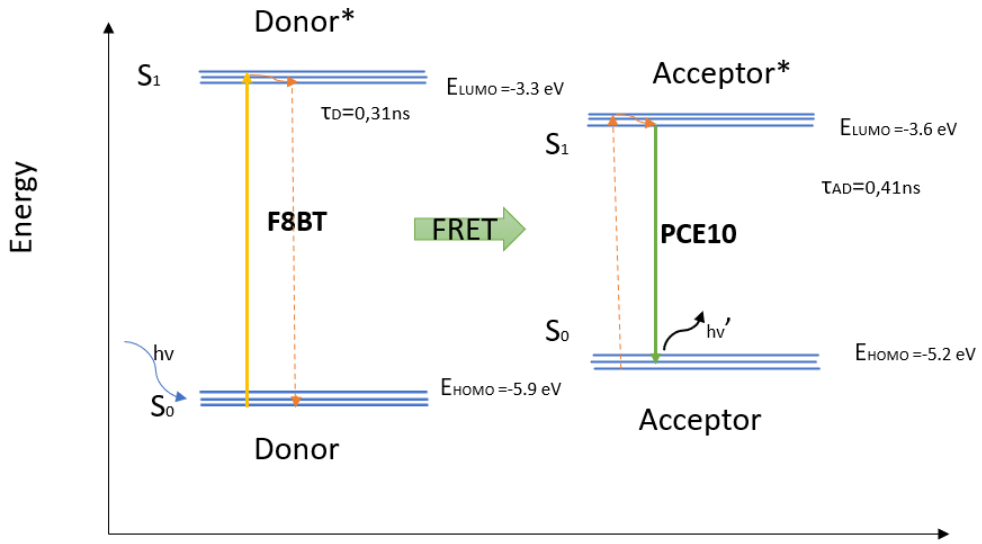
Υπολογισμοί για τα δείγματα F8BT_PCE10

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης(D-A) υπολογίζεται ότι είναι $J=1.5*10^{17}$ nm^4/Mcm

Η ακτίνα Forster προκύπτει $R_{DA} = 82.65$ Å ή 8.27 nm

Επίσης βρίσκουμε για την αυτοαπορρόφηση του δότη δηλ. του F8BT $J= 4.7*10^{15}$ nm^4/Mcm και $R_{DD} = 46.05$ Å ή 4.6 nm

Παρατηρούμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των D-A(F8BT_ PCE10) είναι πολύ μεγαλύτερη απ' την αλληλοεπικάλυψη D-D(F8BT).

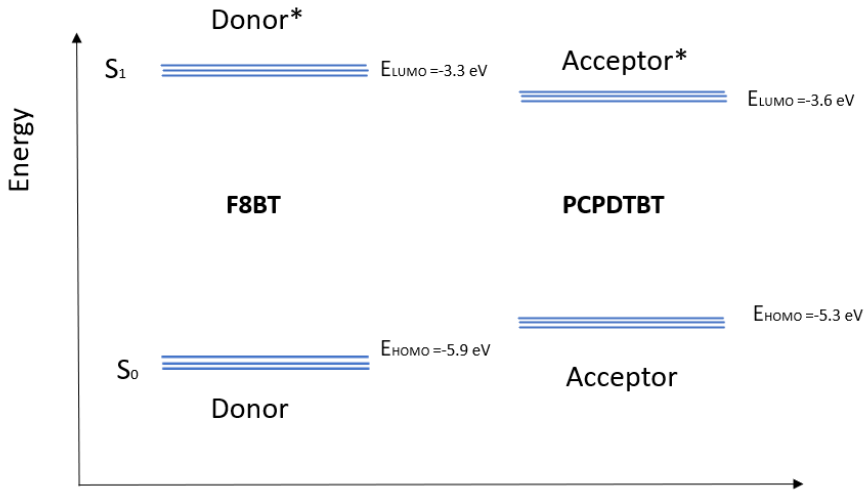


Σχήμα 63: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT_PCE10 όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster.

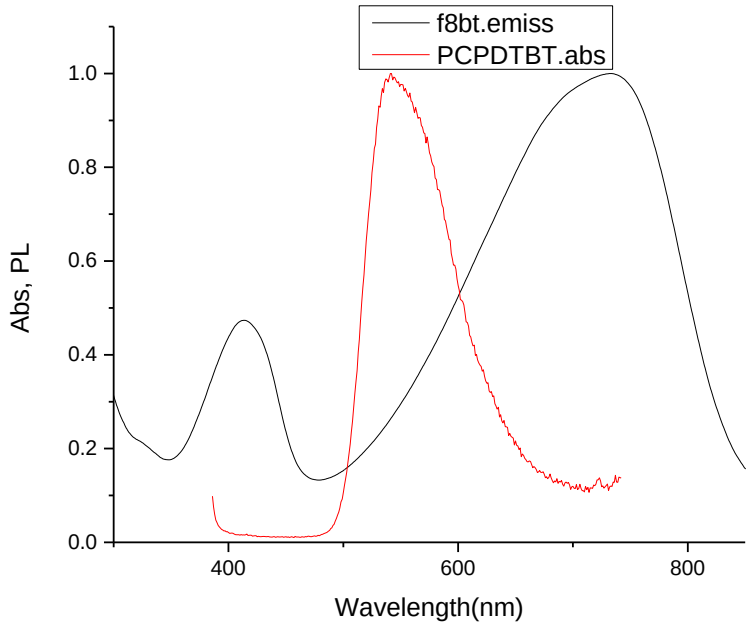
F8BT_PCPDTBT [5]

Δημιουργήθηκαν έξι διαφορετικά μίγματα F8BT_PCPDTBT σε συγκεντρώσεις του PCPDTBT 3%,5%,7%,15%,30%,40% κατά βάρος.

Έπειτα έχουμε το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCPDTBT στο οποίο φαίνεται ότι το ενεργειακό χάσμα του PCPDTBT είναι μικρότερο απ' το ενεργειακό χάσμα του F8BT και το LUMO του είναι χαμηλότερα απ' το αντίστοιχο LUMO του F8BT.

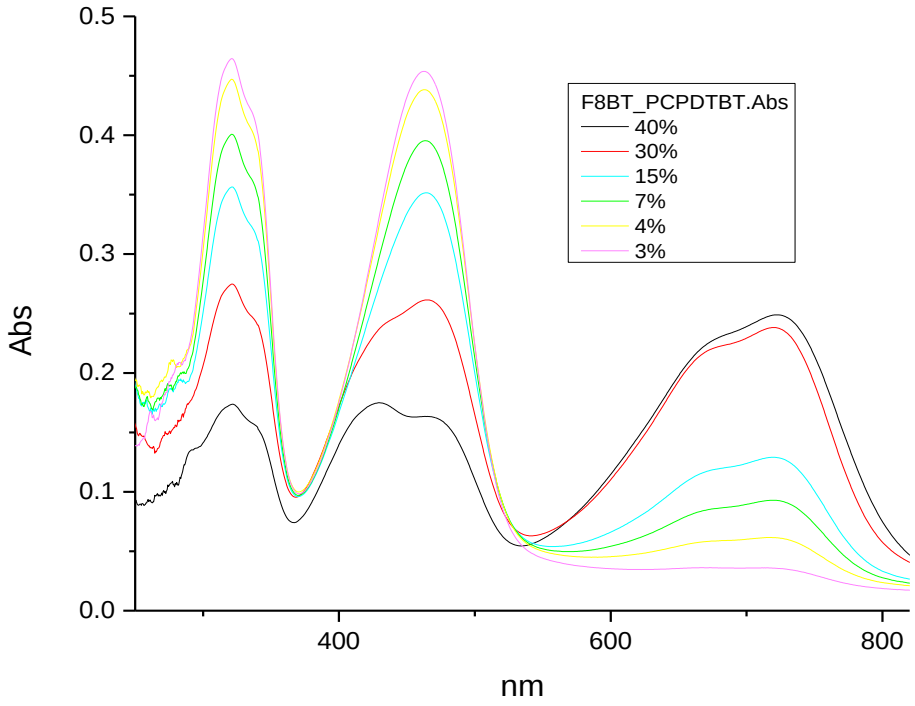


Σχήμα 64 : Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCPDTBT.



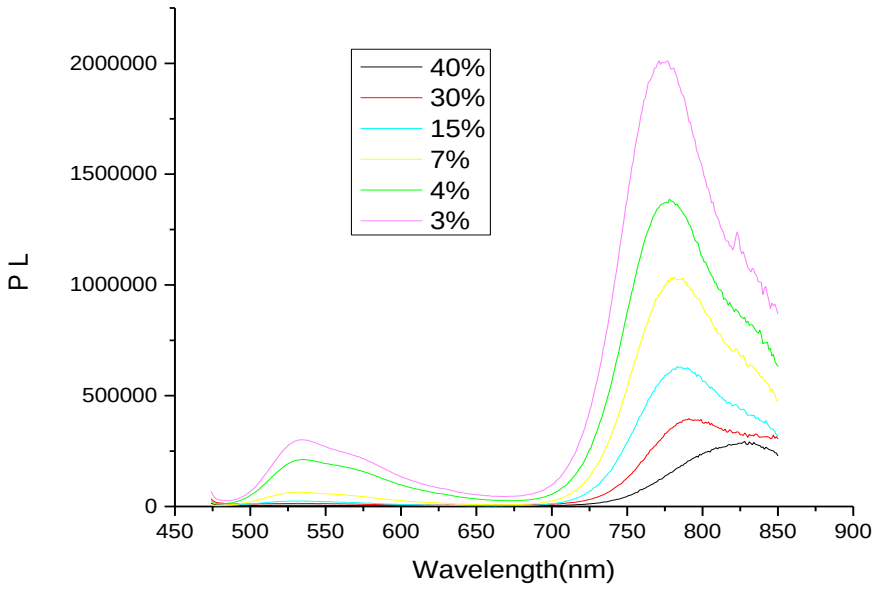
Γράφημα 29 : Αλληλοεπικάλυψη του φάσματος εκπομπής του F8BT με το φάσμα απορρόφησης του PCPDTBT.

Παρατηρούμε ότι υπάρχει αλληλοεπικάλυψη μεταξύ του φάσματος εκπομπής του F8BT και του φάσματος απορρόφησης του PCPDTBT.



Γράφημα 30 : Φάσματα απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_PCPDTBT για διαφορετικές συγκεντρώσεις.

Απ' το γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων F8BT_PCPDTBT οι δυο κορυφές στα αριστερά 321 nm και 463-465 nm οφείλονται στο F8BT ενώ στα δεξιά ο «ώμος» μαζί με την κορυφή στα 720 nm οφείλονται στο PCPDTBT η οποία είναι πιο έντονη στις μεγάλες συγκεντρώσεις όπου η ποσότητα του PCPDTBT στο μίγμα είναι μεγαλύτερη. Επίσης η κορυφή στα 425nm εμφανίζεται στις μεγάλες συγκεντρώσεις και οφείλεται κι αυτή στο PCPDTBT.

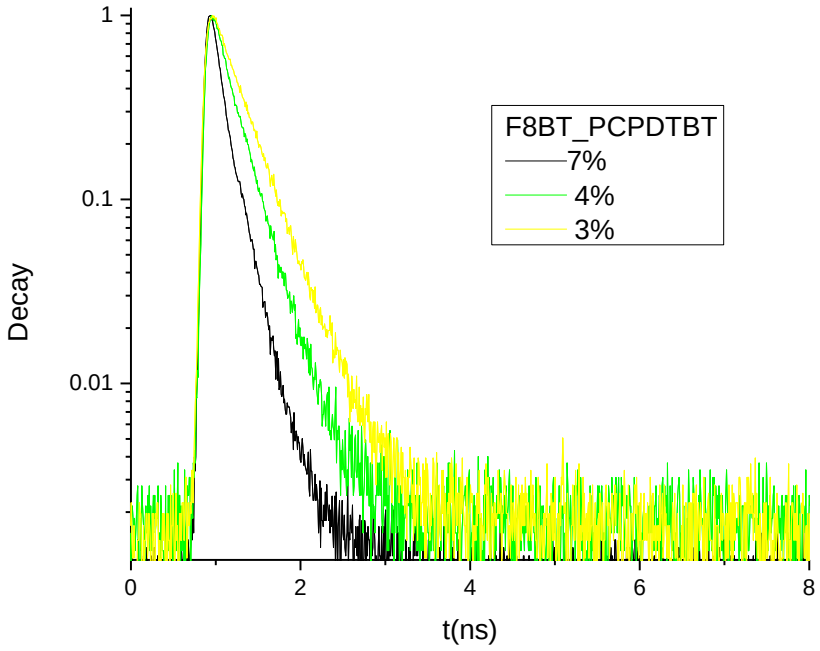


Γράφημα 31: Φάσματα εκπομπής των μιγμάτων F8BT_PCPDTBT για διαφορετικές συγκεντρώσεις(exc464nm).

Στο παραπάνω γράφημα παρατηρούνται δυο περιοχές κορυφών, η μία στα 535 nm που οφείλεται στο F8BT και η άλλη περιοχή στα 775-831 nm που οφείλεται στην εκπομπή του PCPDTBT και η οποία μετατοπίζεται προς τα δεξιά όσο αυξάνεται η συγκέντρωση PCPDTBT μέσα στο μίγμα εξαιτίας των συσσωματωμάτων που δημιουργούνται στο PCPDTBT. Αρχικά παρατηρούμε ότι υπάρχει απόσβεση στο φθορισμό του F8BT κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας Forster απ' το F8BT στο PCPDTBT. Παρατηρούμε επίσης ότι η ισχυρότερη εκπομπή για την περιοχή που εκπέμπει το PCPDTBT είναι αυτή με συγκέντρωση 3% όπου υπάρχει μικρότερη ποσότητα του PCPDTBT απ' ότι στις υπόλοιπες αναλογίες. Αυτό οφείλεται στο ότι στη συγκέντρωση αυτή το F8BT απορροφά περισσότερη ακτινοβολία (Γράφημα 30) και άρα μπορεί να μεταδώσει και περισσότερη ενέργεια στο PCPDTBT. Αντίθετα όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του PCPDTBT μειώνεται η ένταση του φθορισμού του γιατί αφενός το F8BT έχει μικρότερη απορρόφηση(Γράφημα 30) κι άρα δεν μεταφέρει αρκετή ενέργεια στο PCPDTBT και α-

φετέρου θα σχηματίζονται και συσσωματώματα σ' αυτό τα οποία προκαλούν απόσβεση στο φθορισμό.

Έπειτα ακολουθούν οι καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT_PCPDTBT για τις διάφορες συγκεντρώσεις του PCPDTBT. Οι μετρήσεις αφορούν την περιοχή που εκπέμπει το PCPDTBT όπου έγινε και η ανίχνευση. Για την περιοχή εκπομπής του F8BT δεν ήταν δυνατόν να πάρουμε μετρήσεις καθώς είχαμε πολύ ασθενές σήμα.



Γράφημα 32: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού για τα δείγματα F8BT_PCPDTBT για τις συγκεντρώσεις 7%,4%,3% κατά βάρος (exc:430nm,det:785nm).

Απ' τις καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού των δειγμάτων F8BT_PCPDTBT φαίνεται ότι το δείγμα το αποδιεγείρεται πιο αργά είναι αυτό με συγκέντρωση 3% για τους λόγους που προαναφέρθηκαν και στο προηγούμενο γράφημα.

c	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
7%	0,84	0,004	0,16	0,16	0,006	1,9	0,004
4%	0,4	0,009	0,57	0,22	0,02	1,8	0,022
3%	0,23	0,015	0,74	0,3	0,02	1,4	0,055

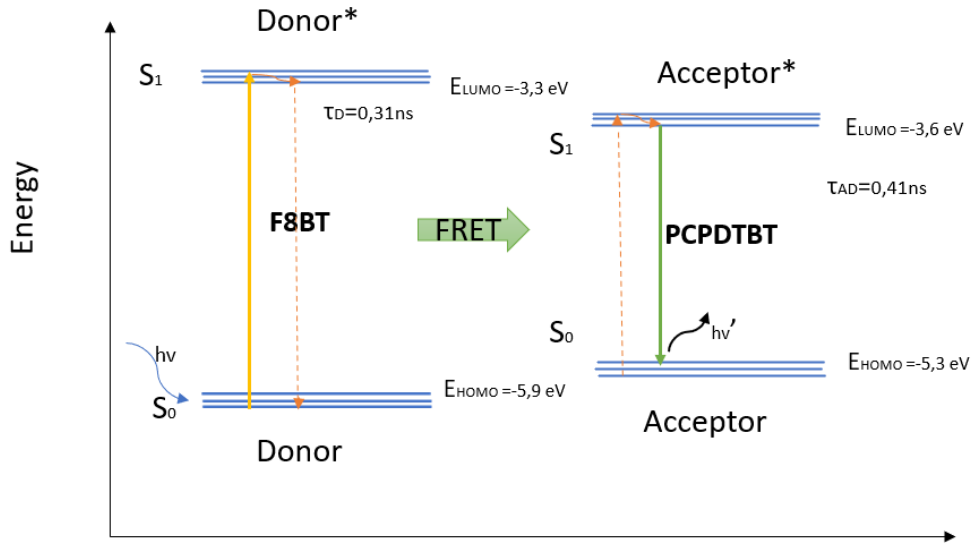
Υπολογισμοί για τα δείγματα F8BT_PCPDTBT

Το ολοκλήρωμα επικάλυψης(D-A) υπολογίζεται ότι είναι $J=1.1*10^{17}$ nm^4/Mcm

Η ακτίνα Forster προκύπτει R_{DA} = 78.65 Å ή 7.87 nm

Επίσης βρίσκουμε για την αυτοαπορρόφηση του δότη δηλ. του F8BT $J= 4.7*10^{15}$ nm^4/Mcm και R_{DD} = 46.05 Å ή 4.6 nm

Παρατηρούμε ότι η αλληλοεπικάλυψη των D-A(F8BT_ PCPDTBT) είναι πολύ μεγαλύτερη απ' την αλληλοεπικάλυψη D-D(F8BT).

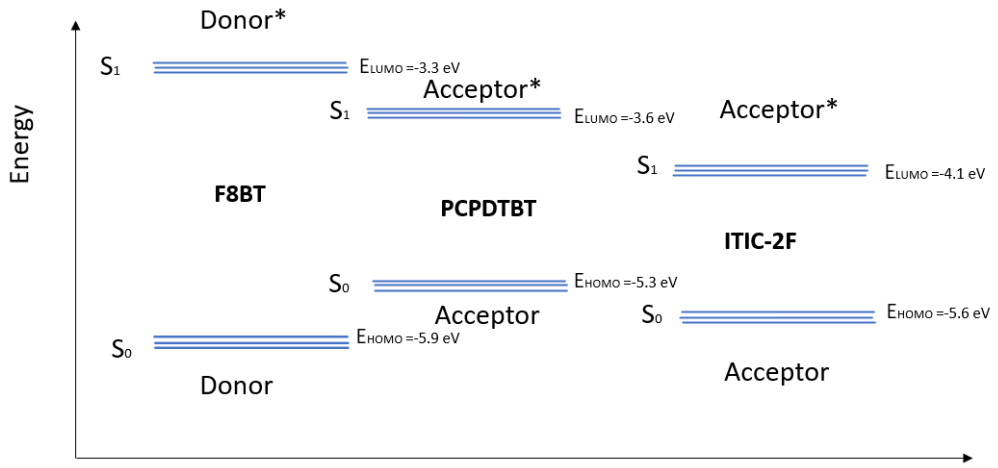


Σχήμα 65: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT_PCPDTBT όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster.

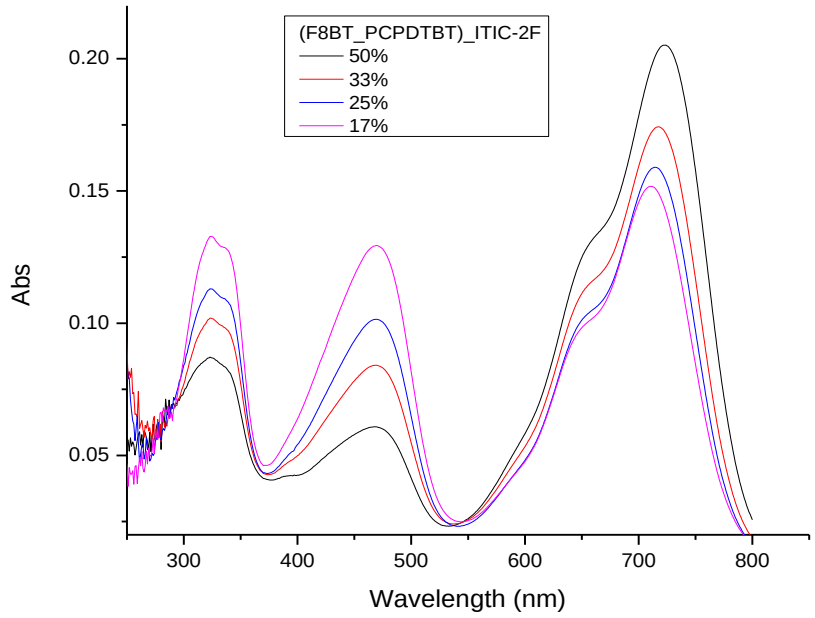
(F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F

Εφόσον διαπιστώθηκε ότι μπορεί να μεταφερθεί ενέργεια απ' το F8BT στο PCPDTBT, δημιουργήθηκε ένα δείγμα από το F8BT, το PCPDTBT και το ITIC-2F(όπου όπως έχει αναφερθεί είναι ένας αποδέκτης ηλεκτρονίων) με σκοπό να δούμε αν μπορεί να παρατηρηθεί μεταφορά φορτίου απ' το μίγμα (F8BT_PCPDTBT) στο ITIC-2F. Έτσι, δημιουργήθηκαν τέσσερα διαφορετικά μίγματα (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F με συγκεντρώσεις του ITIC-2F 50%,33%,25%, 17% κατά βάρος. Για τα πολυμερή στο δότη (F8BT_PCPDTBT) το PCPDTBT είναι σε συγκεκριμένη συγκέντρωση 7% κατά βάρος για όλα τα δείγματα.

Ακολουθεί το διάγραμμα των ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCPDTBT, ITIC-2F στο οποίο φαίνεται ότι το ενεργειακό χάσμα του ITIC-2F είναι μικρότερο απ' των πολυμερών κι επιπλέον το LUMO του είναι χαμηλότερα απ' τα αντίστοιχα LUMO των πολυμερών.

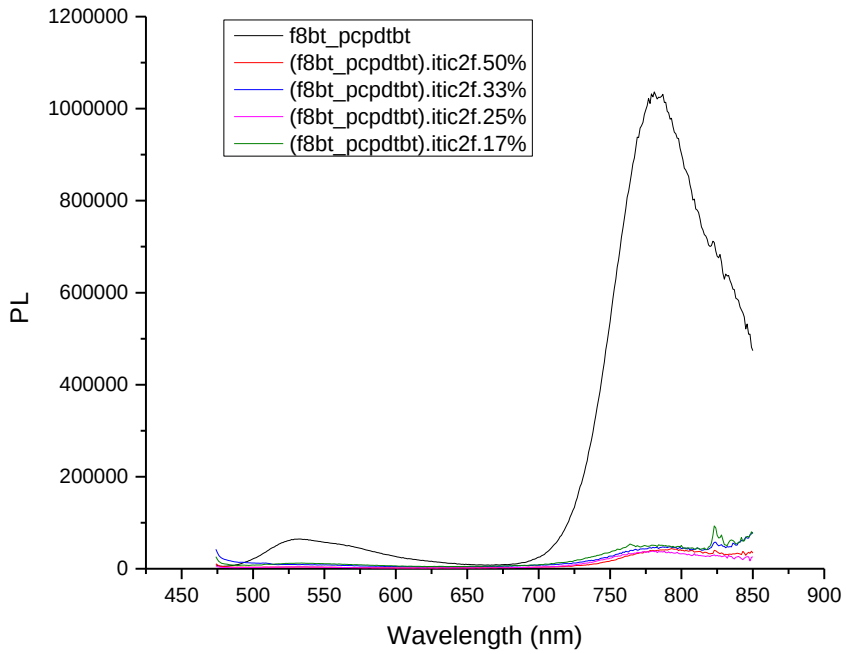


Σχήμα 66: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCPDTBT, ITC-2F.



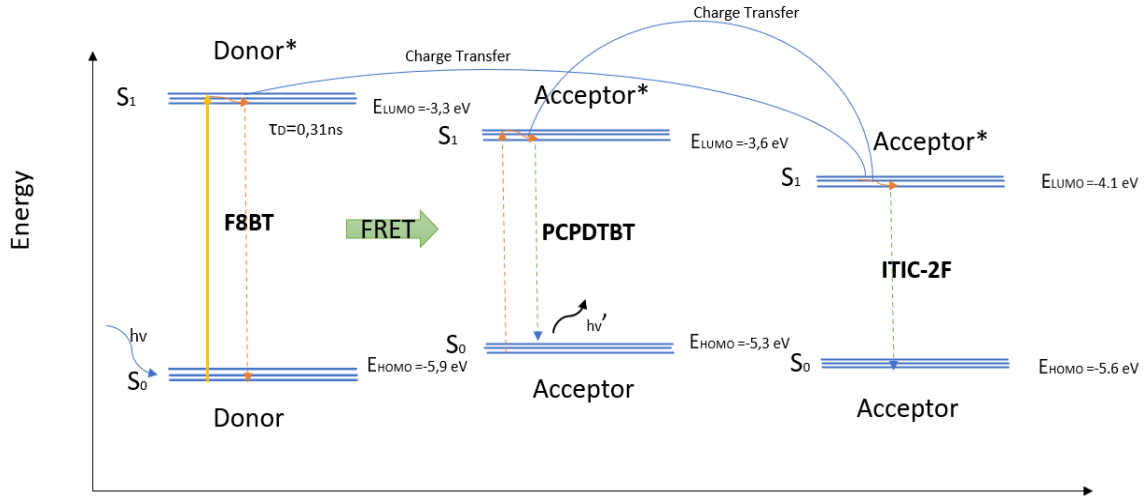
Γράφημα 33: Φάσμα απορρόφησης των δειγμάτων (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F σε συγκεντρώσεις του ITIC-2F 50%,33%,25%,17% κατά βάρος.

Απ' το γράφημα της απορρόφησης των μιγμάτων (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F οι δυο κορυφές στα αριστερά 324 nm και 465 nm οφείλονται στο F8BT ενώ στα δεξιά ο «ώμος» μαζί με την κορυφή στα 711-722 nm οφείλονται στο PCPDTBT η οποία αυξάνεται όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση του ITIC-2F. Αυτό πιθανόν να συμβαίνει διότι το ITIC-2F βοηθάει κατά κάποιο τρόπο, ενδεχομένως αυξάνοντας τον ελεύθερο όγκο του PCPDTBT έτσι κι έτσι να απορροφά περισσότερη ακτινοβολία.



Γράφημα 34: Φάσμα εκπομπής των δειγμάτων (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F σε συγκεντρώσεις του ITIC-2F 50%,33%,25%,17% κατά βάρος (exc.464nm).

Απ' το γράφημα 34 παρατηρούμε ότι στο μίγμα (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F η παρουσία του ITIC-2F είχε ως αποτέλεσμα την μείωση των εκπομπών του συστήματος F8BT_PCPDTBT κατά ένα πολύ μεγάλο βαθμό. Αυτό οφείλεται στο ITIC-2F το οποίο λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων κι έτσι εμποδίζει το φθορισμό των F8BT, PCPDTBT, αφού «τραβάει» πάνω του τα διεγερμένα ηλεκτρόνια, και αυτά που δημιουργούνται στο F8BT αλλά κι αυτά που δημιουργούνται στο PCPDTBT. Άρα απ' τη μία το F8BT προσπαθεί να μεταφέρει ενέργεια στο PCPDTBT και απ' την άλλη το ITIC-2F προσπαθεί να «αποσπάσει» αυτή την ενέργεια που έχει το διεγερμένο F8BT, δηλαδή μπορούμε να πούμε ότι γίνεται ανταγωνισμός μεταξύ των δύο φαινομένων της μεταφοράς ενέργειας και μεταφοράς φορτίου(δείτε σχήμα 67).



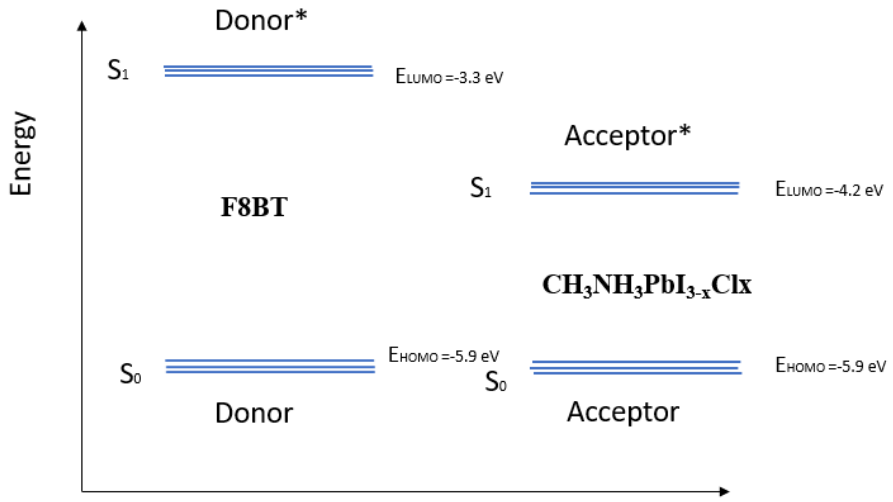
Σχήμα 67: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, PCPDTBT, ITIC-2F όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και οι μεταφορές ενέργειας(Forster) και φορτίου(ηλεκτρονίου).

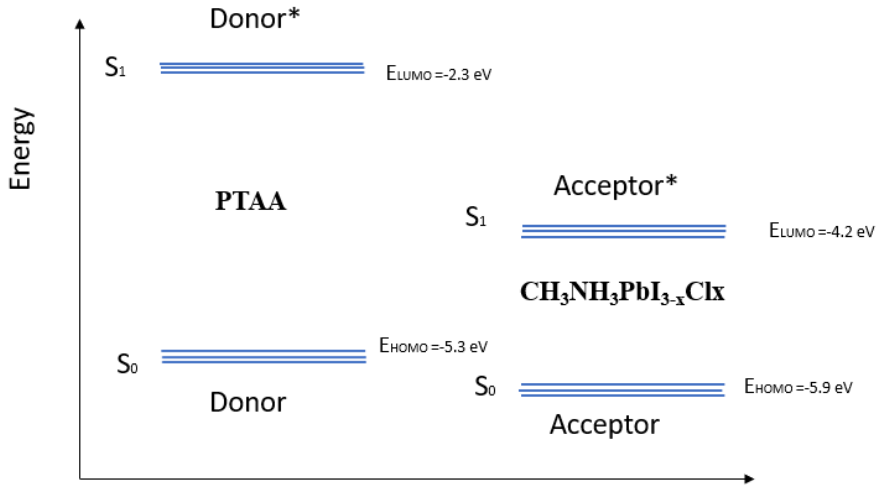
6.4 Πολυμερές_Περοβσκίτης(D_A)

(PTAA or PolyTPD or PTAA) __ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ [6]

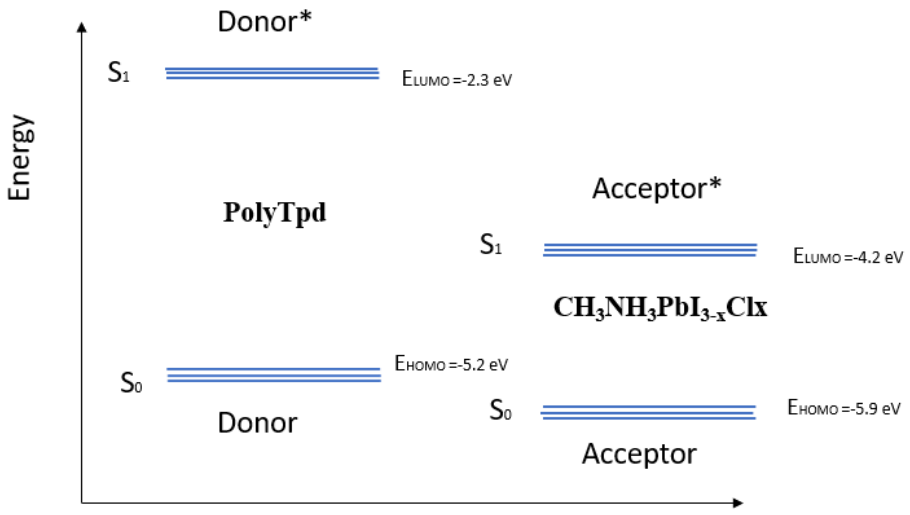
Κατασκευάστηκαν τρία διαφορετικά μίγματα ένα από F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_x$ ένα από PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ κι ένα από PolyTPD_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$.

Ακολουθούν τα ενεργειακά διαγράμματα των πολυμερών και του περοβσκίτη απ' τα οποία φαίνεται ότι το LUMO του περοβσκίτη είναι χαμηλότερα απ' τα αντίστοιχα LUMO των πολυμερών και ειδικά σε σχέση με τα PTAA, PolyTpd τα οποία έχουν υψηλότερο LUMO απ' ότι το F8BT.



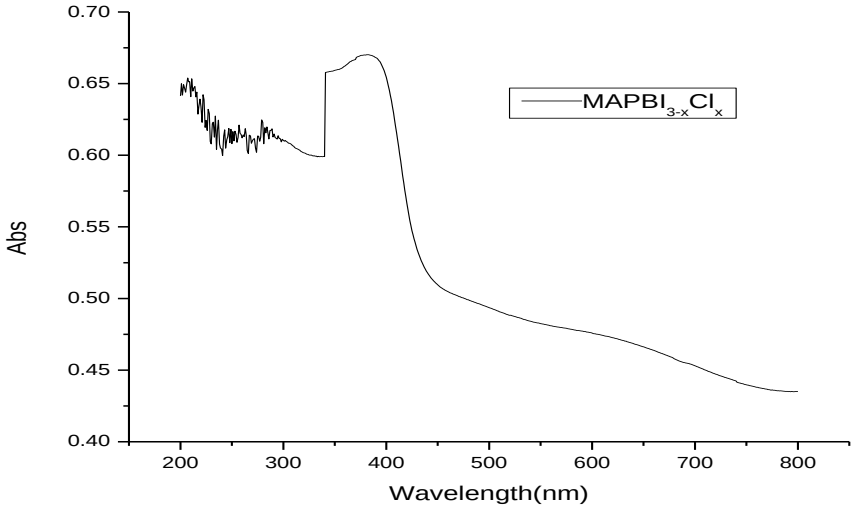


Σχήματα 68,69 : Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των F8BT, PTAA, $MAPbI_{3-x}Cl_x$, .



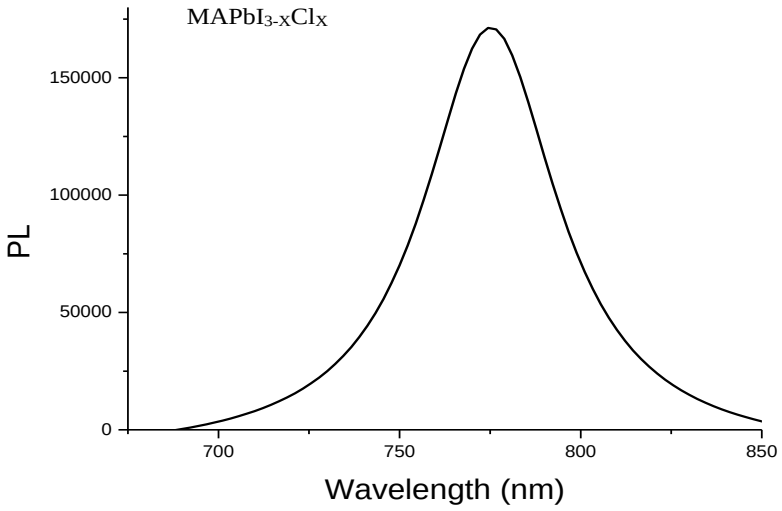
Σχήματα 70 : Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PolyTpd, $MAPbI_{3-x}Cl_x$,

Ακολουθούν τα φάσματα απορρόφησης και εκπομπής του περοβσκίτη.



Γράφημα 35 : Φάσμα απορρόφησης περοβσκίτη.

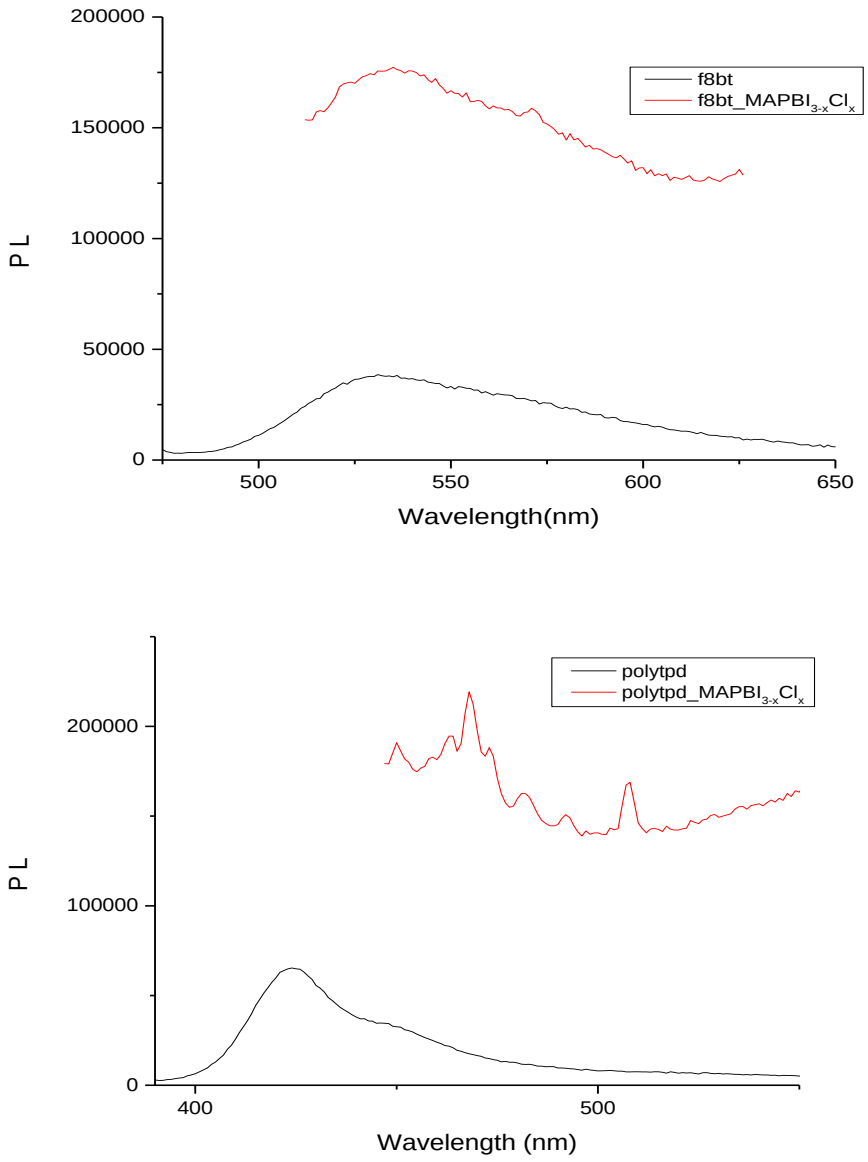
Απ' το παραπάνω γράφημα βλέπουμε ότι ο περοβσκίτης αν κι έχει ένα ευρύ φάσμα απορρόφησης απορροφά πιο έντονα στην περιοχή 340-415 nm με μέγιστη κορυφή απορρόφησης περίπου στα 383 nm.



Γράφημα 36: Φάσμα εκπομπής περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$ exc(400nm).

Το φάσμα εκπομπής του περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_x$ δεν ήταν δυνατόν να μετρηθεί με το φασματοφωτόμετρο καθώς είχε πολύ έντονη σκέδαση και πολύ ασθενή εκπομπή. Το φάσμα το οποίο βλέπουμε προκύπτει από επαναλαμβανόμενες μετρήσεις με ανίχνευση σε διάφορα μήκη κύματος με την τεχνική TCSPC. Παρ' όλα αυτά παρατηρούμε ότι εκπέμπει περίπου στα 760 nm.

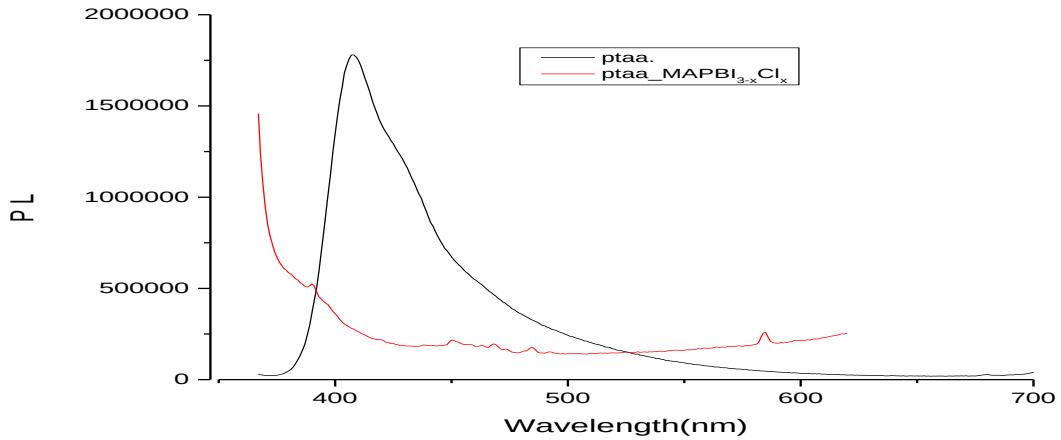
Έπειτα ακολουθούν τα φάσματα εκπομπής σταθερής κατάστασης των μιγμάτων F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_x$, PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$, PolyTPD_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ τα οποία συγκρίνονται με το αντίστοιχο πολυμερές του κάθε μίγματος όταν είναι μόνο του κάθε φορά.



Γραφήματα 37,38: Φάσματα εκπομπής F8BT_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ exc(464nm), PolyTpd_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ exc(374nm).

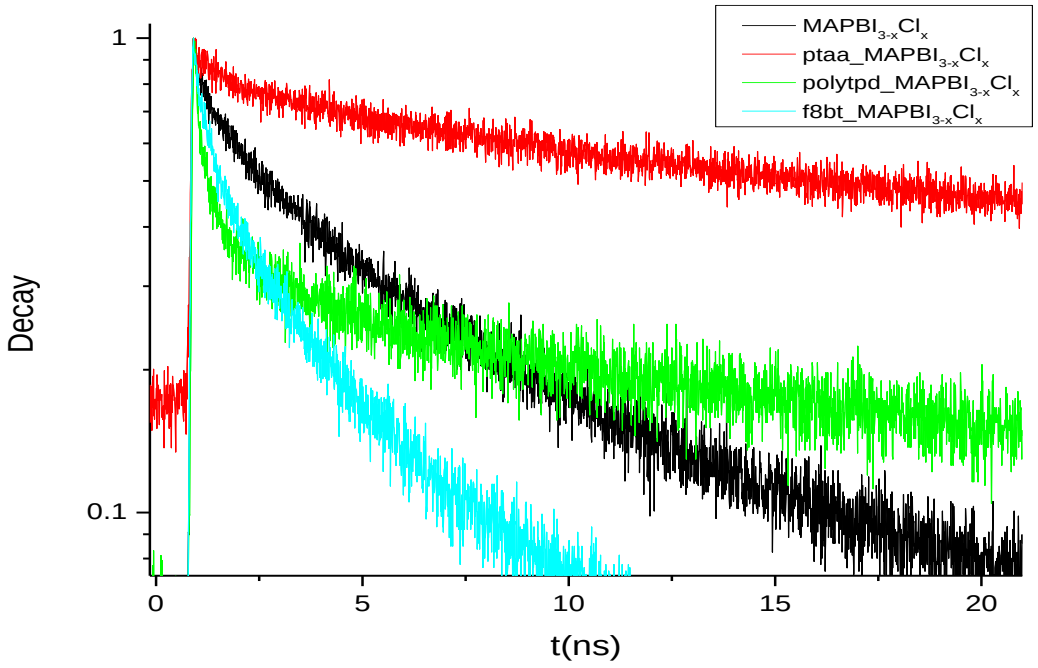
Στο παραπάνω γραφήματα έχουμε την εκπομπή του F8BT και την εκπομπή του μίγματος F8BT_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ κι αντίστοιχα την εκπομπή του PolyTpd και την εκπομπή του μίγματος PolyTpd_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$. Εξαιτίας της έντονης σκέδασης του περοβσκίτη και της μικρής συγκέντρωσης των πολυμερών F8BT, PolyTpd στη συγκεκριμένη περίπτωση, η

εκπομπή των πολυμερών είναι μικρότερη απ' τη σκέδαση του περοβσκίτη κι δεν μπορούμε να έχουμε μια καλή εικόνα για το τί συμβαίνει. Παρ' όλα αυτά, αν παρατηρήσουμε προσεκτικά την εκπομπή του μίγματος πολυμερούς_περοβσκίτη φαίνεται να υπάρχει εξασθένηση της εκπομπής των πολυμερών μέσα στα μίγματα και κυρίως στην περίπτωση του PolyTpd_$MAPbI_{3-x}Cl_x$.



Γράφημα 39: Φάσμα εκπομπής PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ exc(357nm).

Απ' το παραπάνω γράφημα φαίνεται η εκπομπή του PTAA στα 408nm(μαύρη καμπύλη) ενώ στο μίγμα PTAA_$MAPbI_{3-x}Cl_x$ παρατηρούμε ότι έχει μειωθεί σε σημείο που δεν μπορούμε να διακρίνουμε που ακριβώς είναι εκπομπή μου πολυμερούς στο μίγμα. Αυτή η μείωση υποδεικνύει τη μεταφορά ενέργειας μεταξύ του πολυμερούς και του περοβσκίτη.



Γράφημα 40: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού των διάφορων μιγμάτων με περοβσκίτη_πολυμερές (det:770nm).

Απ' το γράφημα 40 αρχικά παρατηρούμε ότι το δείγμα PTAA_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ αποδιεγείρεται πιο αργά απ' ότι τα υπόλοιπα δείγματα κι αυτό φαίνεται και απ' τους μέσους χρόνους ζωής που υπάρχουν στον πιο κάτω πίνακα. Επίσης παρατηρούμε ότι το δείγμα με F8BT_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ φθίνει πιο γρήγορα ακόμα κι απ' το δείγμα του περοβσκίτη. Ακόμη όσον αφορά το δείγμα με PolyTpd_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ αν και αρχικά φαίνεται να αποδιεγείρεται πιο γρήγορα απ' το δείγμα του περοβσκίτη μετά από ένα σημείο η καμπύλη που αφορά το PolyTpd_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ βρίσκεται πιο πάνω απ' την καμπύλη του MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ έχοντας συνολικά και μεγαλύτερο χρόνο ζωής απ' ότι φαίνεται κι απ' τον παρακάτω πίνακα. Τελικά βλέπουμε ότι στα δείγματα PTAA, PolyTpd_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ ο φθορισμός του περοβσκίτη φαίνεται να είναι πιο αργός. Αυτό ίσως να οφείλεται σε δύο λόγους. Αφενός ενδέχεται να σημαίνει ότι ενέργεια μεταφέρεται μέσω του μηχανισμού Forster απ' τα PTAA, PolyTpd στον περοβσκίτη, αν λάβουμε υπ' όψιν και τη δουλειά των Eggimann,

Patel, Johnston και Herz [6] οι οποίοι ισχυρίζονται ότι συμβαίνει μεταφορά ενέργειας Forster σε δείγματα από PTAA και του περοβσκίτη $MAPbI_3$, κι αφετέρου τα πολυμερή να προστατεύουν κατά κάποιο τρόπο τον περοβσκίτη με αποτέλεσμα να αποδιεγείρεται πιο αργά. Το ότι δεν συμβαίνει αυτό στην περίπτωση του F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_X$ σημαίνει αρχικά ότι σίγουρα δεν υπάρχει κάποια μεταφορά ενέργειας σ' αυτό το δείγμα(ας σημειωθεί ότι το F8BT έχει πολύ μικρότερη αλληλοεπικάλυψη με τον περοβσκίτη σε σχέση με τα πολυμερή PTAA_PolyTpd τα οποία εκπέμπουν στην περιοχή που απορροφά περισσότερο ο περοβσκίτης και άρα πληρούν το βασικότερο κριτήριο για μεταφορά ενέργειας Forster) αλλά κι ότι το F8BT δεν φαίνεται να προστατεύει τον περοβσκίτη όπως ειπώθηκε προηγουμένως για τα άλλα πολυμερή. Ένας ακόμη λόγος ενδεχομένως να είναι και το υψηλότερο ενεργειακά LUMO των PTAA, PolyTPD σε σχέση με του F8BT το οποίο εμφανίζεται αρκετά χαμηλότερα πολύ κοντά στο LUMO του περοβσκίτη $MAPbI_{3-x}Cl_X$. Τέλος ας σημειωθεί ότι οι καμπύλες των δειγμάτων F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_X$ και PolyTpd_$MAPbI_{3-x}Cl_X$, στα πρώτα νανοδευτερόλεπτα φθίνουν πιο απότομα απ' ότι το δείγμα με τον περοβσκίτη. Ίσως αυτό να συμβαίνει λόγω μεταφοράς(εξαγωγής) οπών απ' το περοβσκίτη στα πολυμερή.

Donor_Acceptor	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
PTAA_$MAPbI_{3-x}Cl_X$	0,94	38,81	0,05	5,46	0,01	0,5	17,1
PolyTPD_$MAPbI_{3-x}Cl_X$	0,89	37,8	0,08	3,99	0,03	0,24	6,28
F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_X$	0,39	12,24	0,5	3,18	0,1	0,42	2,24
$MAPbI_{3-x}Cl_X$	0,55	19,72	0,4	4,82	0,05	0,63	5,37

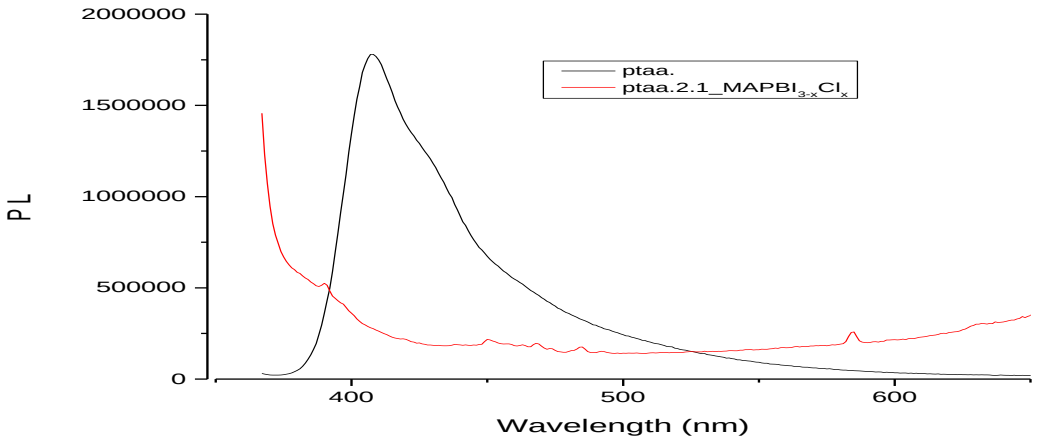
PTAA_ $MAPBI_{3-x}Cl_x$

Σύμφωνα με όσα ειπώθηκαν προηγουμένως το δείγμα PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_X$ φάνηκε να έχει περισσότερο ενδιαφέρον κι έτσι μελετήθηκε ξεχωριστά. Για το λόγο αυτό κατασκευ-

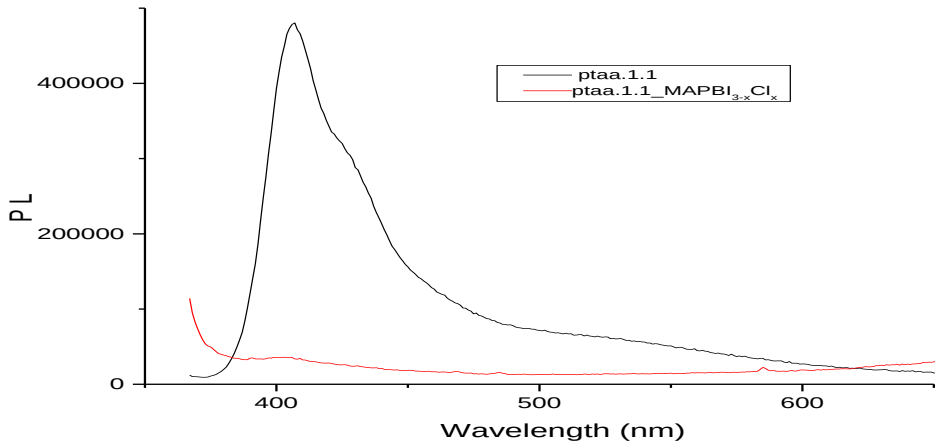
άστηκαν τρία διαφορετικά δείγματα από PTAA_περοβσκίτη καθένα απ' αυτά με διαφορετική συγκέντρωση του δότη PTAA : 2mg/1ml, 1mg/1ml,1mg/2ml, 1mg/5ml.

(Π.χ. το πρώτο δείγμα θα συμβολίζεται ως εξής PTAA.2.1_MAPBI$_{3-x}$Cl$_x$ όπου το 2.1 αντιστοιχεί στη συγκέντρωση του PTAA 2mg/1ml).

Έπειτα ακολουθούν τα φάσματα εκπομπής των μιγμάτων PTAA_MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$ για τις διάφορες συγκεντρώσεις του PTAA, απ' τα οποία μίγματα, το καθένα απ' αυτά συγκρίνεται κάθε φορά με το πολυμερές με την ίδια συγκέντρωση που είναι στο μίγμα.

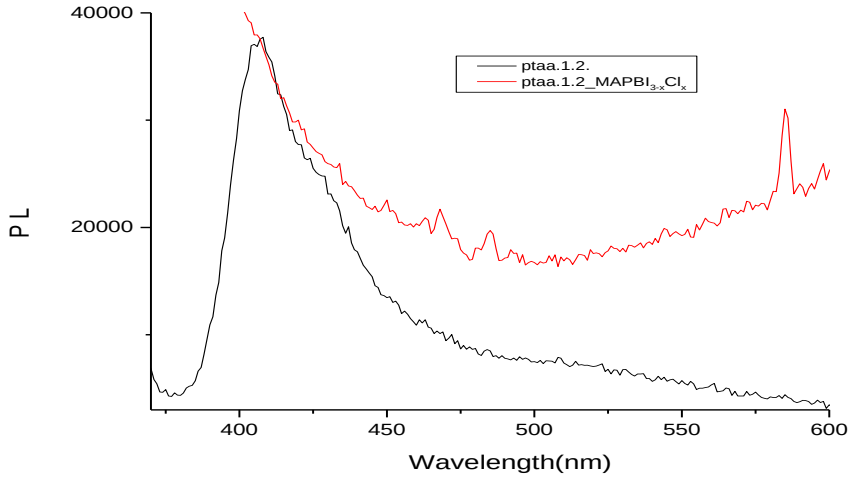


Γράφημα 41: Φάσμα εκπομπής PTAA_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ με το PTAA(2mg/1ml) exc(357nm).

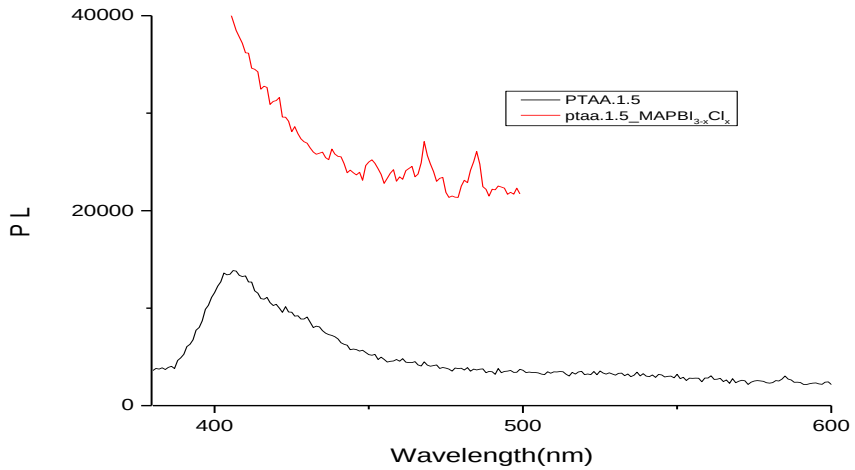


Γράφημα 42: Φάσμα εκπομπής PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ με το PTAA(1mg/1ml) exc(357nm).

Στα γραφήματα 41, 42 φαίνεται η εκπομπή του PTAA περίπου στα 408nm(μαύρη καμπύλη) ενώ στα μίγματα PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_X$ παρατηρούμε ότι η εκπομπή του PTAA έχει μειωθεί πολύ και για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις του πολυμερούς. Αυτή η μείωση πιθανόν να οφείλεται σε μεταφορά ενέργειας μεταξύ του πολυμερούς και του περοβσκίτη.

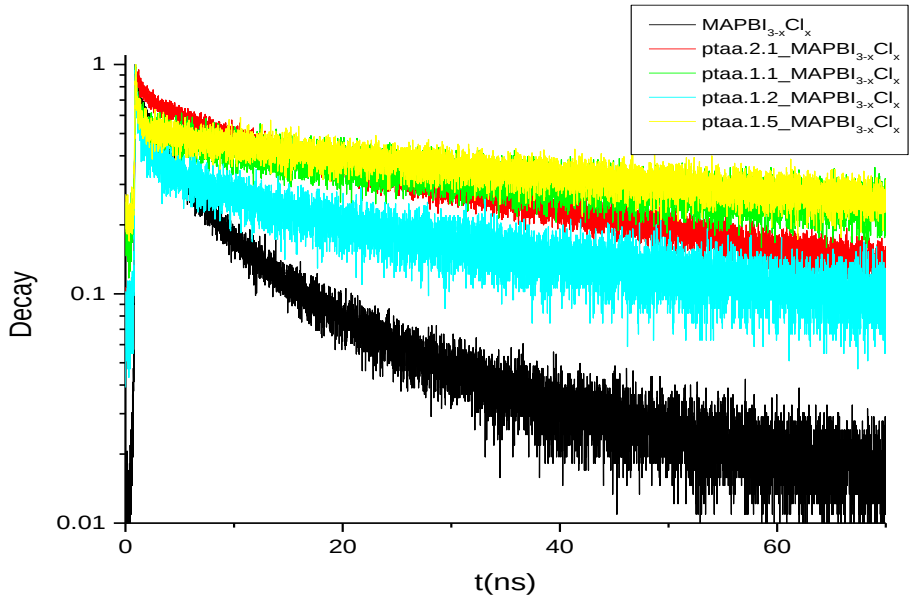


Γράφημα 43: Φάσμα εκπομπής PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_X$ με το PTAA(1mg/2ml) exc(357nm).



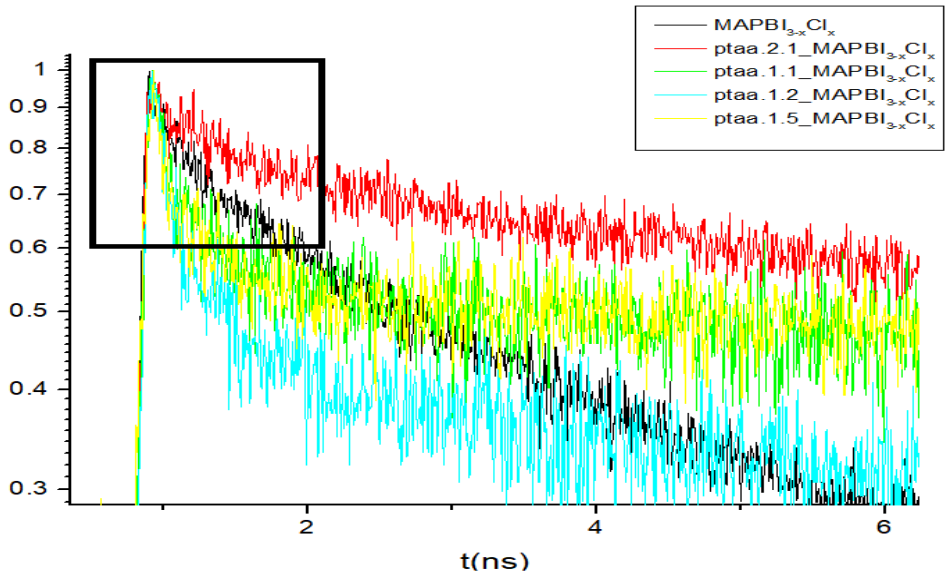
Γράφημα 44: Φάσμα εκπομπής PTAA_ $MAPbI_{3-X}Cl_X$ με το PTAA(1mg/5ml) exc(357nm).

Στα γραφήματα 43, 44 εξαιτίας της έντονης σκέδασης του περοβσκίτη και της μικρής συγκέντρωσης του πολυμερούς PTAA στις συγκεκριμένες περιπτώσεις, δεν μπορούμε να έχουμε μια καλή εικόνα για το τί συμβαίνει καθώς η εκπομπή του PTAA μέσα στα μίγματα στην ουσία «κρύβεται» απ' την έντονη σκέδαση του περοβσκίτη.



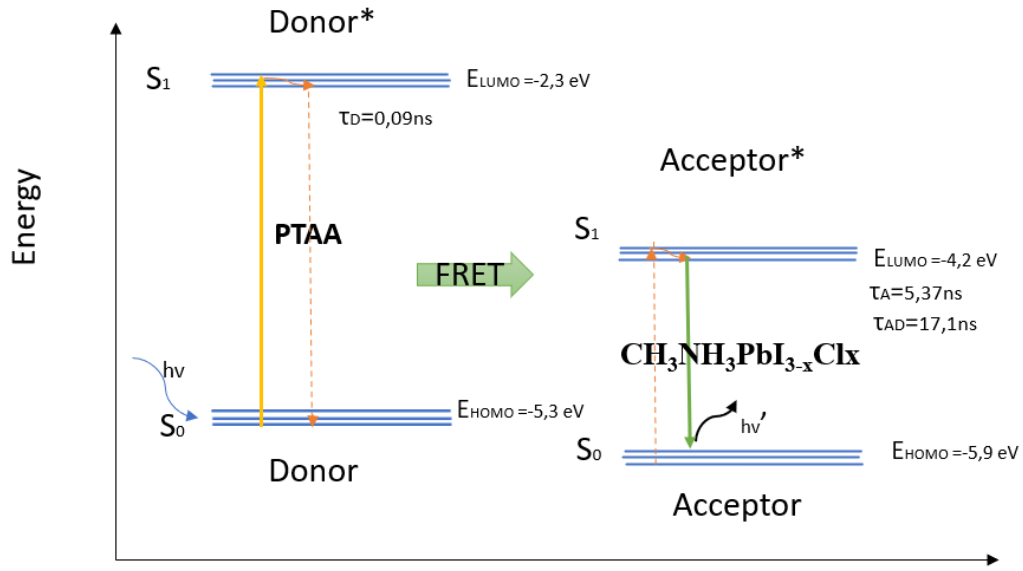
Γράφημα 45: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού των διάφορων μιγμάτων PTAA_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ (det:770nm).

Απ' το γράφημα 45 αρχικά παρατηρούμε ότι οι καμπύλες των δειγμάτων πολυμερούς_ περοβσκίτη, βρίσκονται πάνω απ' την καμπύλη του περοβσκίτη. Τελικά βλέπουμε ότι στα δείγματα PTAA_MAPbI$_{3-x}$Cl$_x$ ο φθορισμός του περοβσκίτη φαίνεται να είναι πιο αργός. Αυτό όπως είπαμε και προηγουμένως μπορεί να συμβαίνει διότι ενέργεια μεταφέρεται μέσω του μηχανισμού Forster απ' τα PTAA στον περοβσκίτη, αν λάβουμε υπ' όψιν και ότι ο φθορισμός του PTAA εξασθενεί μέσα στο μίγμα (απ' τα γραφήματα σταθερής κατάστασης) αλλά κι ότι το πολυμερές προστατεύει τον περοβσκίτη κι έτσι αποδιεγείρεται με αργότερο ρυθμό. Επίσης τα δείγματα με συγκέντρωση του PTAA 1.1, 1.2 και 1.5 στα πρώτα νανοδευτερόλεπτα φθίνουν πιο απότομα απ' ότι το δείγμα που είναι μόνο περοβσκίτης. Αυτό όπως είπαμε και πριν μπορεί να συμβαίνει λόγω εξαγωγής οπών απ' το περοβσκίτη. Απ' την άλλη στο δείγμα με συγκέντρωση του PTAA 2.1 δεν φαίνεται να συμβαίνει κάτι τέτοιο· αντιθέτως η καμπύλη του δείγματος αυτού φαίνεται να έχει μια πολύ μικρή αύξηση στην αρχή(σχήμα 71) κάτι που μπορεί να οφείλεται σε μεταφορά ενέργειας Forster.



Σχήμα 71: Καμπύλες χρονικής ανάλυσης φθορισμού των διάφορων μιγμάτων PTAA_MAPbI3-xClx (det:770nm).

Donor_Acceptor	w_1	t_1(ns)	w_2	t_2(ns)	w_3	t_3(ns)	τ(ns)
PTAA.2/1_MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$	0,94	38,81	0,05	5,46	0,01	0,5	17,1
PTAA.1/1_MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$	0,99	27,6	0,01	0,11	-	-	9,55
PTAA.1/2_MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$	0,98	15,5	0,02	0,12	-	-	5,01
PTAA.1/5_MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$	0,99	34,7	0,01	0,13	-	-	12,58
MAPbI$_{3-X}$Cl$_X$	0,55	19,72	0,4	4,82	0,05	0,63	5,37



Σχήμα 72: Διάγραμμα ενεργειακών σταθμών των PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_x$ όπου φαίνονται οι διαδικασίες της απορρόφησης-εκπομπής ακτινοβολίας καθώς και η μεταφορά ενέργειας κατά Forster.

6.5 Συμπεράσματα

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η μεταφορά ενέργειας μεταξύ δότη-αποδέκτη για τα εξής συστήματα: F8BT_Ga(TPP)Cl, PTAA,PolyTpd_T(Pyrene)P, F8BT_PCE10,PCPDTBT, F8BT,PolyTPD, PTAA_$MAPbI_{3-x}Cl_x$.

Απ' τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απορρόφησης, της εκπομπής σταθερής κατάστασης και της χρονικής ανάλυσης φθορισμού των φασμάτων, συμπεραίνουμε τα εξής:

Για τα συστήματα Πολυμερές_Πορφυρίνη παρατηρήθηκε μεταφορά ενέργειας Forster για όλα τα συστήματα καθώς είχαμε έντονη απόσβεση του φθορισμού των πολυμερών μέσα στα μίγματα και ταυτόχρονα την αύξηση της εκπομπής της εκάστοτε πορφυρίνης στο σύστημα. Στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις παρατηρήθηκε απόσβεση του φθορισμού του αποδέκτη της ενέργειας δηλαδή της πορφυρίνης, το οποίο κατά πάσα πιθανότητα οφείλεται στη δημιουργία συσσωματωμάτων σ' αυτή.

Για τα συστήματα F8BT_PCE10 και F8BT_PCPDTBT παρατηρήθηκε η μεταφορά ενέργειας απ' το F8BT στα πολυμερή PCE10 και PCPDTBT. Αυτό διαπιστώνεται κυρίως απ' τη μείωση του φθορισμού του πολυμερούς F8BT στα συστήματα συμπολυμερών αλλά κι απ' την αύξηση του φθορισμού των PCE10, PCPDTBT τα οποία έχουν μικρές κβαντικές αποδόσεις για αυτό παρουσιάζουν ασθενή φθορισμό ενώ η παρουσία του F8BT ενισχύει σημαντικά την ένταση του φθορισμού τους.

Όσον αφορά τα συστήματα με τον περοβσκίτη, η αύξηση του χρόνου αποδιέγερσης των δειγμάτων περοβσκίτη με PTAA και PolyTPD, πιθανόν να οφείλεται στο ότι τα συγκεκριμένα πολυμερή προστατεύουν κατά κάποιο τρόπο τον περοβσκίτη αλλά μπορεί να συμβαίνει και μεταφορά ενέργειας Foster και κυρίως στην περίπτωση του PTAA_ $MAPbI_{3-x}Cl_X$ απ' το PTAA στον περοβσκίτη, σε αντίθεση με το σύστημα F8BT_$MAPbI_{3-x}Cl_X$ όπου δεν είχαμε κάποια ένδειξη για τίποτα απ' τα παραπάνω. Επίσης τα περισσότερα δείγματα στα πρώτα νανοδευτερόλεπτα φαίνεται να αποδιεγείρονται πιο απότομα απ' ότι το δείγμα που είναι μόνο περοβσκίτης. Αυτό ενδεχομένως να συμβαίνει λόγω μεταφοράς οπών(εξαγωγής) οπών απ' τον περοβσκίτη στο πολυμερές.

Επίσης μελετήθηκε η μεταφορά φορτίου για το σύστημα (F8BT_PCPDTBT)_ITIC-2F.

Η παρουσία του ITIC-2F στο μίγμα είχε ως αποτέλεσμα τη μείωση των εκπομπών των F8BT και PCPCDTBT κάτι το οποίο υποδεικνύει τη μεταφορά φορτίου απ' τα πολυμερή στο ITIC-2F το οποίο λειτουργεί ως αποδέκτης ηλεκτρονίων.

Βιβλιογραφία

[1] Jordan Shaikh, David M.E Freeman, Hugo Bronstein and Tracey M.Clarke. Energy-Transfer Pathways and Triplet Lifetime Manipulation in a Zinc Porphyrin/F8BT Hybrid Polymer. The Journal of physical chemistry,122,42, 23950-23958, (2018).

[2] Youngkoo Kim, Donal D.C. Bradley. Bright red emission from single layer polymer light-emitting devices based on blends of regioregular P3HT and F8BT. Current Applied Physics, Volume 5, Issue 3,222-226, (2005).

[3] Igor Medintz and Niko Hildebrandt. FRET-Forster Resonance Energy Transfer. Wiley-VCH, (2014).

[4] Hemlata Bisht Abhinav, Abhinav Singh, Satyabrata Jit, Hirdeyesh Mishra. Forster Resonance Energy Transfer between Fluorescent Organic Semiconductors: Poly(9,9-dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole) and 6,13 Bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene. J. Phys Chem. B, 126, 3931-3939, (2022).

[5] Y. Xu, G. Hai, H. Xu, H. Zhang, Z. Zuo, Qi Zhang, R. C. Sun, J.Castro-Smirnov, A. Sousaraei, S. Casado, M. R. Osorio, D. Granados, I. Rodriguez, and J. Cabanillas Gonza-lez. Efficient Optical Gain from Near-Infrared Polymer Lasers Based on Poly[N-9′-heptadecanyl-2,7-carbazolealt-5,5-(4′,7′-di-2-thienyl-2′,1′,3′-benzothiadiazole)]. Advanced Optical Materials, Volume 6, Issue 15, 1800263, (2018).

[6] H.J. Eggimann, J.B. Patel, M.B. Johnston, L. M. Herz. Efficient energy transfer miti-gates parasitic light absorption in molecular charge-extraction layers for perovskite solar cells. Nat commun 11, 5525 (2020).

[7] Hassaan, Muhammad Umair Liu, Yee-Chen Hasan, Kamran ul, Rafique, Mohsin Yeti Sen, Ali K., Butt Haider, Richard Henry. Highly efficient energy transfer in light emissive poly(9,9-dioctylfluorene) and poly(p-phenylene vinylene) blend system. ACS Photonics, 5, 2, 607-613, (2018).

[8] X. Xiong, C. Wei, L. Xie, M. Chen, P. Tang, W. Shen, Z. Deng, X. Li, Y. Duan, W. Su, H. Zeng, Z. Cui. Realizing 17 & external quantum efficiency in red quantum dor light-emitting diodes by pursuing the ideal inkjet-printed film and interface. Organic Electronics Vol. 73, 247-254, (2019).