

Софийски Университет „Свети Климент Охридски“  
Физически Факултет  
Катедра Оптика и Спектроскопия

---

**Станислав Балусhev Балусhev**

Енергиен Транспорт в Оптически-създадени  
Плътно-заселени Органични Триплетни  
Ансамбли

## **АВТОРЕФЕРАТ**

на дисертация за получаване на научната степен  
“доктор на науките”

професионално направление 4.1 “Физически науки”

Физика на Атомите и Молекулите

СОФИЯ, МАЙ 2020

## БЛАГОДАРНОСТИ

### **Изказвам моята дълбока благодарност на:**

- *Prof. Dr. Nir Davidson*, Dept. of Complex Systems, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel.
- *Prof. Dr. Akio Yasuda*, Medical Business Unit, SONY CSL, Sony Corporation, Tokyo, Japan.
- *Dr. Tzenka Miteva*, Zweigniederlassung Deutschland, SONY Europe Ltd., Stuttgart, Germany.
- *Dr. Gabrielle Nelles*, R&D Center Europe, Stuttgart Laboratory 2, Germany.
- *Prof. Dr. Andreas Buchleitner*, Freiburg Institute for Advanced Studies, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Germany.
- *Prof. Dr. Wolfgang Knoll*, AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Austria.
- *Prof. Dr. Gerhard Wegner*, Organic Solid State Chemistry, Max Planck Institute for Polymer Research, Germany
- *Prof. Dr. Katharina Landfester*, Physical Chemistry of Polymers, Max Planck Institute for Polymer Research, Germany

### **Благодаря за финансовата подкрепа на моите изследвания, предоставена от:**

- *Deutscher Akademischer Austauschdienst (DAAD)*, Deutschland.
- *Österreichischer Austauschdienst (OeAD)*, Österreich.
- *Feinberg Fellowship*, Israel.
- *Federal Ministry for Science and Research*, Germany
- *Max Planck Society*, Germany
- *SONY International (Europe) GmbH*, Berlin, Germany
- *European Commission*
- *Bulgarian National Science Fund*, Bulgaria

На моето семейство

## УВОД

Твърди се, че бъдещият източник на чиста енергия ще бъде Слънцето; същевременно, голяма част от ниско енергетичните фотони (т.е. тези, които са червено-отместени по отношение на абсорбционният спектър на съответния уред, използван за съхраняване и/или преобразуване на слънчевата енергия) не се използват, поради спектралните ограничения, наложени от конкретните фотоволтаични / фотохимични процеси. *Up*-конверсията на фотонната енергия е процес на генериране на фотони, спектрално отместени в синята област, по отношение на дължините на вълните на възбуждащите фотони, посредством едновременното или последователно поглъщане на два или повече фотона с ниска енергия.

Предвижда се, че фотонни уреди, базирани на процеса на *up*-конверсия ще увеличат спектралната плътност на мощността на слънчевото излъчване за спектралните региони, припокриващи се оптимално със спектъра на поглъщане на фотоволтаичните / фотохимични устройства [1-3]. Като източник на енергия за този конверсионен процес би трябвало да се използва червено-отместеното излъчване на Слънцето. Основното преимущество на *up*-конверсионната хипотеза е, че процесите на конверсия на фотонната енергия могат да се изследват и оптимизират независимо, без да интерферират с физико-химичните процеси, протичащи в конкретните фотоволтаични / фотохимични устройства. Като следствие на тази относителна автономност, оптимизираните *up*-конверсионни устройства могат да бъдат комбинирани със съществуващите фотоволтаични/фотохимични технологии, без съществена промяна на архитектурата им.

Триплет-триплетната анихилационна *up*-конверсия (ТТА-UC) е единственият *up*-конверсионен метод, демонстриран експериментално да бъде извършван с некохерентна светлина с нисък интензитет – такава като слънчевата светлина [N35, N39, 4]. Беше показано, че слабо концентрирана слънчева светлина може да генерира ефективна ТТА-UC, позволявайки създаването на редица уникални органични оптоелектронни приложения в науката за материалите [5, 6], органичните слънчеви клетки [7], слънчеви горива [8], и био-изображения *in vitro* [G1] при критично намален електромагнитен стрес.

От друга страна, забележителният прогрес в методите на синтез и обработка на материалите води до драстично намаляване на размерите на изследваните образци – до характерни дължини на суб-микрометрова скала ( $<10^{-6}$  m) и специфични обеми от порядъка на пиколитър ( $\sim 1 \times 10^{-15}$  m<sup>3</sup>). Като следствие, директното количествено тестване на локалната температура, топлинният транспорт или локалната вискозност в

многослойни оптоелектронни или микрофлуидни устройства, в индивидуални наноструктури или наноструктурирани материали, продължава да бъде съществено експериментално предизвикателство.

Още по-големи експериментални усложнения възникват, ако се изследват био-образци. Всички биохимични реакции, отговорни за клетъчните функции са екзотермични или ендотермични, и се осъществяват в органели, изложени на различно кислородно съдържание и са корегулирани от вътреклетъчното температурно разпределение. Вътреклетъчната концентрация на кислорода и локалната температура в цитоплазмата са строго контролирани и поддържани в тесни, физиологично дефинирани граници [9, 10]. В идеалният случай, неинвазивните вътреклетъчни *термометрия* и *оксиметрия* могат да доставят информация за функционалните характеристики на биологичния обект, неговото физиологично поведение при различни условия на околната среда и/или изменението на метаболитните му параметри, като отговор на третиране с лекарства, химически стрес или замърсяване на средата на обитание [11].

Паралелно с проблемите за тестващите технологии, възникващи от критично намаляващите размери на образците, в областта на науката за живота, изискването за минимална инвазивност става императивно. Напълно оптичните тестващи технологии изпитват допълнително усложнение – съществуват взаимно противоречиви изисквания за дължината на вълната на възбуждащата светлина. Като следствие на параметрите на прозореца на прозрачност на тъканите, само светлина с  $\Delta\lambda \sim 700 \div 940\text{nm}$  прониква добре в тъканта, същевременно само фотони с достатъчно голяма енергия, т.е.  $\lambda \ll 700\text{ nm}$  са в състояние да тригерират биохимичните процеси, необходими за тестването. Поради това, минимално инвазивният контрол, извършен в режим на реално време на локалните температурно и кислородно разпределения продължава да е съществено технологично предизвикателство.

Ефективно и елегантно решение на тези проблеми демонстрира процесът на ТТА – УС: вместо регистрирането на единичен материален отговор на действащият стресор (т.е промяна на температурата, вискозността или вариации на кислородната концентрация) се регистрира ратиометричен материален отговор. Процесът на ТТА–УС се базира на оптически създадени, плътно заселени органични триплетни ансамбли, в които *интер*-молекулният и *интра*-молекулният енергиен трансфер зависи критично от параметрите на околната среда, такива като температура, вискозност, замърсяване с кислород, наличие на тежки метални атоми или окислители. Зависимостта на остатъчната флуоресценция на сенсбилизатора и емитерната закъсняла

флуоресценция, като функция на действащите стресори осигуряват ратиометричен отговор, който позволява компенсирането на малки, нежелани и неконтролирани изменения на параметрите (такива като интензитетна нестабилност, малки локални вариации на молекулната концентрация, дебелина на активния слой, и т.н.).

Съвместяването на процесите на аниhilационната *ip*-конверсия и миниемулсионната полимеризация [12] ни позволи да създадем уникален наносензор, който демонстрира ***проведено в реално време, пространствено локално, едновременно*** тестване на *кислородната концентрация* и *температурата* в живи обекти, изпълнявайки принципа за минимална инвазивност:

- (i) Използван е екстремално нисък интензитет, сравним с 1 Слънце, т.е. тестващият интензитет е подобен на светлинния интензитет, при който протича Еволюцията;
- (ii) И възбуждането, и събирането на оптичката информация се извършва строго в прозореца на прозрачност на тъканта, т.е. с изчезваща фототоксичност;
- (iii) Тестващата субстанция е нанокапсулирана, така че генерираният в процеса на оптичкото тестване синглетен кислород е непрекъснато и ефективно ковалентно свързан.

Химическата гъвкавост на процеса на миниемулсионна полимеризация позволява създаването на структури ядро/обвивка със свободно избираеми качества, както на **обвивката**, т.е. кислородна пропускливост, химическа мимикрия и целеуказване, така и на **ядрото** – вискозност, хидрофилен-липофилен баланс, инкорпориране на багрила и консуматори на синглетен кислород.

Дисертацията отразява изследванията на автора в областта на енергийния транспорт в плътно заселени органични триплетни ансамбли и специално, на процеса на некохерентна аниhilационна *ip*-конверсия. Резултатите са получени след 1999 в няколко международни изследователски институции:

- *Institute of Experimental Physics, Technical University Graz, Austria*
- *Department of Complex Systems, Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel*
- *Physical Chemistry of Polymers, Max-Planck-Institute for Polymer Research, Mainz, Germany*
- *Freiburg Institute for Advanced Studies, (FRIAS), Albert-Ludwigs-Universität, Freiburg, Germany*
- *Optics and Spectroscopy Department, Faculty of Physics, Sofia University "Saint Kliment Ohridski", Sofia, Bulgaria.*

# СЪДЪРЖАНИЕ

1. Процеси, водещи до фотонна <i>up</i> -конверсия.....	1
2. ТТА-УС в матрица от мека материя с висока температура на встъкляване.....	9
3. ТТА-УС в матрица от мека материя с ниска температура на встъкляване .....	31
4. Оптимизация на процеса на ТТА-УС <i>чрез</i> модификация на молекулните структури.....	47
5. Органични, гъвкави и прозрачни многоцветни дисплеи, базирани на ТТА-УС.....	55
6. <i>Up</i> -конверсия, приложена за DSSC – слънчеви клетки .....	61
7. Разширяване на IR-границата за кислородна фотосинтеза <i>чрез</i> анихилационна <i>up</i> -конверсия.....	63
8. Дифузионно контролиран енергиен транспорт в плътно заселени органични триплетни ансамбли .....	65
9. ТТА-УС във водна среда .....	75
10. ТТА-УС в нано-конфигурирана среда на мека материя .....	81
11. Защита на плътно заселените триплетни състояния .....	91
12. Напълно оптично, едновременно и минимално инвазивно тестване на температурата и кислородното съдържание в злокачествени клетки .....	99
<b>ПРИНОСИ.....</b>	<b>119</b>
<b>ПУБЛИКАЦИИ</b>	
Научна периодика.....	123
Световни патенти.....	125
Доклади на конференции.....	127
<b>БИБЛИОГРАФИЯ.....</b>	<b>131</b>

## СЪКРАЩЕНИЯ / ПРЕВОД

При написването на Автореферата, срещнах големи затруднения с превода на **Български език** за редица научни термини, затова оригиналните термини и преводът им ще бъдат представени по-долу. С цел по-добра ориентация на читателя, в Автореферата са запазени, както оригиналното номериране на фигурите, така и заглавията на главите и съкращенията на научните термини на Английски език.

Термин на Английски език	Термин на Български език / съкращение
upconversion	<i>up</i> -конверсия (UC)
<i>Proof-of-principle</i>	<i>Proof-of-principle</i>
glove-box	glove-box
Metallated macrocycles	Метализираните макроцикли (ММ)
Softmatter matrix	Матрица мека материя
Doped / Blended	Легирани
Triplet-triplet transfer	Триплет-триплет трансфер (ТТТ)
Triplet-triplet annihilation	Триплет-триплет аниhilация (ТТА)
Initer system crossing	Пресичане на нивата (ISC)
Air mass	Air mass (AM)
Notch filter	Notch filter
Triplet harvesting	Използване на триплетите
Energetically conjoined proces	Енергетично оптимизиран процес
Photon-to-current efficiency	Photon-to-current efficiency (IPCE)
Random-walk	Random-walk
Nanoconfined	нано-конфигурирана
Sacrificial singlet oxygen scavenger	Консуматори на синглетен кислород (SSOS)

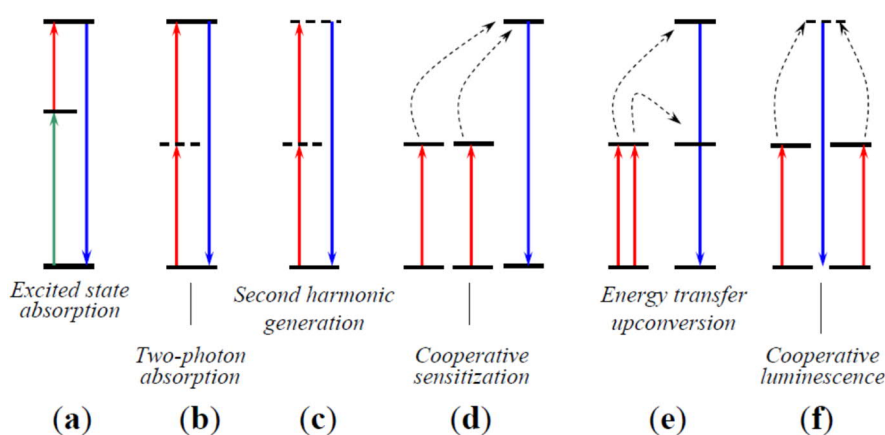


# ГЛАВА 1

## Процеси, водещи до фотонна *up*-конверсия

### 1.1. Сравнение между процесите, водещи до фотонна *up*-конверсия

Терминът фотонна *up*-конверсия (UC) описва различни методи за генерация на фотони, спектрално отместени към синята област относно дължината на вълната на напояващите фотони. За фотонни приложения в областта на органичната оптоелектроника е важна генерацията на фотони, които са съществено синьо отместени спрямо възбуждащите фотони, с енергийни разлики от 0.25eV до 2.5eV.



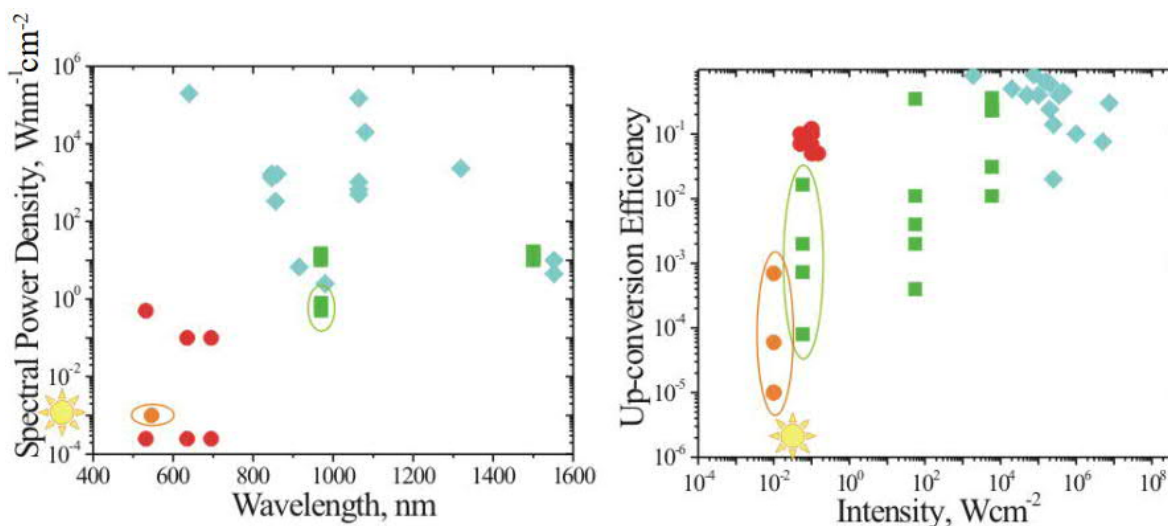
**Фигура 1.1:** Процеси, водещи до фотонна *up*-конверсия: (a) – последователно поглъщане; (b) – дву-фотонно поглъщане (ТРА); (c) – генерация на втора хармонична (SHG); (d) – кооперативно сенсibiliзиране от два метални йона, използвайки реално високоенергетично ниво; (e) – енергиен трансфер от сенсibiliзатор към емитер; (f) – кооперативно сенсibiliзиране от два метални йона, използвайки виртуално високоенергетично ниво.

Примерите за UC, описани в литературата, такива като едновременно (Фигура 1.1b) или последователно поглъщане на два (Фигура 1.1a) или повече фотони с по-ниска енергия и генерацията на втора и по-висока хармонична (Фигура 1.1c), като правило са били асоциирани с използването на много големи интензитети на възбуждане [13]. Необходимите интензитети са от порядъка на  $MW \times cm^{-2}$  до  $GW \times cm^{-2}$ . Допълнително, с изключение на процеса на последователно поглъщане на два или повече фотона (Фигура 1.1a), всички процеси ултимативно изискват възбуждане с *кохерентни* светлинни източници (лазери). Затова, в контекста на фотонни оптоелектронни приложения, специално внимание заслужават UC-системите, базирани на редкоземни (RE) фосфоресциращи стъкла. Процесът на UC в редкоземни йонни системи е бил наблюдаван в различни типове твърди вещества, такива като кристали и стъкла в обемни и вълноводни структури [14], както и в дисперсии, съдържащи нанокристали или

наночастици [15]. Процесът на *up*-конверсия с енергиен трансфер (ETU) се осъществява когато сенсбилизаторен йон прехвърля енергията си към съседен активаторен йон (Фигура 1.1e), използвайки реални енергийни нива в последователен мод на опериране. Кооперативният сенсбилизаторен процес позволява генерацията на фотони с по-висока енергия чрез прехвърляне на тяхната енергия към трети йон, емитиращ синьо отместени фотони (Фигура 1.1d). Процесът на кооперативна луминисценция е много подобен на описаните по-горе, но комбинирането на енергията на двата йона се извършва чрез виртуално енергийно ниво (Фигура 1.1f), което съществено понижава ефективността на процеса. Независимо от големият брой публикации и демонстрирани фотонни приложения, до момента на написване на тази дисертация (зимата на 2020 г.) не е докладвано директно възбуждане на UC в редкоземни йонни системи, осъществена със слабо концентрирана слънчева светлина [336].

## 1.2. Защо плътно заселени триплетни ансамбли: Мотивация

На Фигура 1.2a е представено сравнението на квантовата ефективност на различни *up*-конверсионни процеси като функция на спектралната плътност на мощността и интензитета на възбуждащия източник. За разлика от всички по-горе описани UC – методи, фундаменталното преимущество на триплет – триплетната аниhilационна *up*-конверсия (TTA –UC) е нейната *вътрешно-присъща* независимост [N35, NP45] от кохерентността на възбуждащата светлина.



**Фигура 1.2:** Сравнение на квантовата ефективност на различни *up*-конверсионни процеси като функция на: (a) – спектралната плътност на мощността и (b) – интензитета на източника на възбуждане. **Легенда:** ◆ – нелинейна среда, [от реф. 16 до реф. 28]; ■ – Стъкла, дотирани с редкоземни йони [14, 29]; ● – Бимолекулярни системи [30, 31, 32]; ● – триплет – триплетна аниhilация [G1, 33, G3, G5, G13, G15].

Друго принципно преимущество на този UC процес е изключително ниската интензивност (от порядъка на  $1 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$ ) и екстремално малката спектрална плътност на мощността [N38, P30] (от порядъка на  $100 \mu\text{W} \times \text{nm}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$ ) на възбуждащият източник (ние демонстрирахме експериментално, че това може да бъде Слънцето [G4, G20, P27, P28]). Възможността за стъпаловидна *up*-конверсия на зелената и дълбоко-червената (включително IR-A) спектрална област на терестриалното слънчево излъчване към сини дължини на вълните също беше демонстрирано [G7].

**Таблица 1.1:** Феноменологично сравнение на експерименталните характеристики на “класическите” типове UC и на TTA-UC.

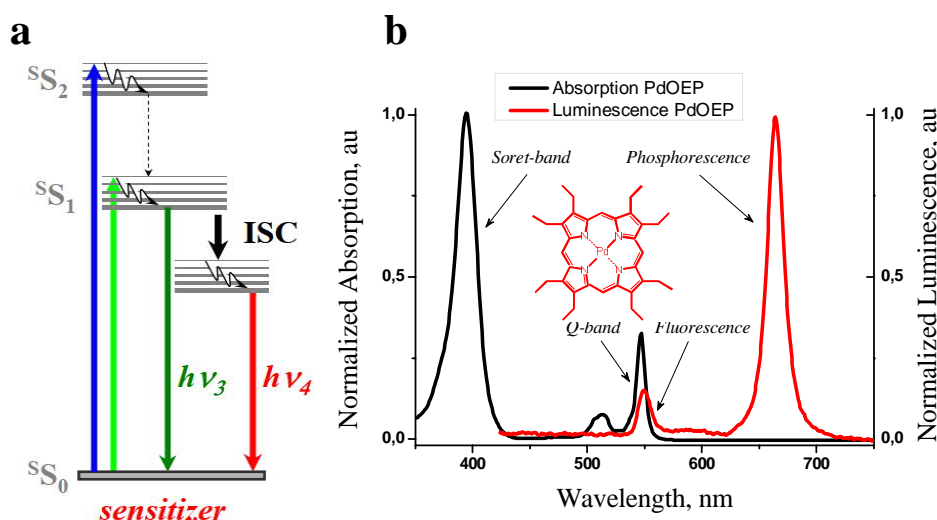
“Класически” – типове UC	TTA – UC (studied here)
– <b>изисква се кохерентно напомване</b>  (освен при последователното поглъщане)	+ <b>некохерентно напомване</b> (вътрешно присъщо)  <i>Proof-of-principle демонстриран експериментално в</i> [G4, G7, N35, N39, P30, P26]
– <b>висока или много висока интензивност на възбуждащата светлина</b>  $\sim \text{kW} \times \text{cm}^{-2}$ (реално, $\text{MW} \times \text{cm}^{-2}$ )	+ <b>ниска интензивност на възбуждащата светлина</b> $\sim 1 \text{ mW} \times \text{cm}^{-2}$  <i>Proof-of-principle демонстриран експериментално в</i> [G1, N40, P25, P29]
– <b>екстремално висока спектрална плътност на мощността</b> $\sim \text{pW} \times \text{nm}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$	+ <b>ниска спектрална плътност на мощността</b> $\sim 100 \mu\text{W} \times \text{nm}^{-1} \times \text{cm}^{-2}$  <i>Proof-of-principle демонстриран експериментално в</i> [G5, N38, P22]
– <b>силно ограничена ширина на абсорбционния спектър</b>  $\sim \text{GHz}$ или до около $\sim \text{nm}$ (само в случая на ETU)	+ <b>широк абсорбционен спектър</b>  $\sim 20\text{nm}$ или до $200\text{nm}$ (в случая на сенсibiliзаторни ансамбли),  <i>Proof-of-principle демонстриран експериментално в</i> [G6, G8, G10, N38, N42, P24, P27]

В следствие, спектърът на възбуждане на TTA – UC беше разширен до NIR областта [G13] и дори до IR-A регион [G11], запазвайки всички характеристики на TTA–UC

процес – т.е. висока квантова ефективност при некохерентно възбуждане и екстремно ниска спектрална плътност на мощността на източника (слънчева светлина). Специфичните *up*-конверсионни параметри, представени на Фигура 1.2 са обобщени и сравнени в таблична форма (Таблица 1.1) с “класическите” типове УС.

### 1.3. Описание на Триплет-Триплетната Анихилация

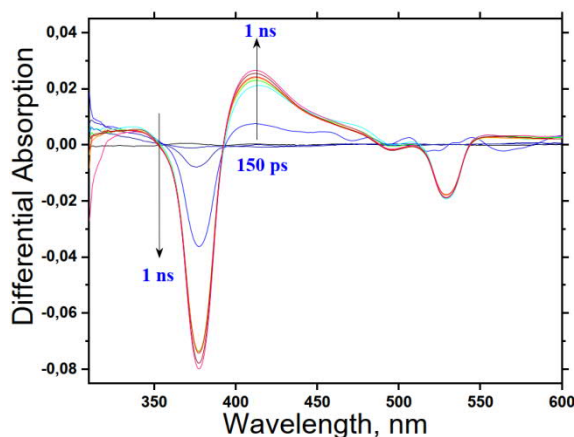
Процесът на ТТА е представен на примера на palladium octaethyl porphyrin (PdOEP). Метализираните макроциклични (ММ) молекули, такива като порфирина и фталоцианините са известни като ефективни фосфоресцентни емитери [35, 36]. На Фигура 1.3 е представена опростената диаграма на Яблонски (Фигура 1.3a) и нормираните абсорбционни (черна линия) и емисионни (червена линия) спектри (Фигура 1.3b) на PdOEP. Структурата на молекулата на PdOEP е представена като инсет на Фигура 1.3b.



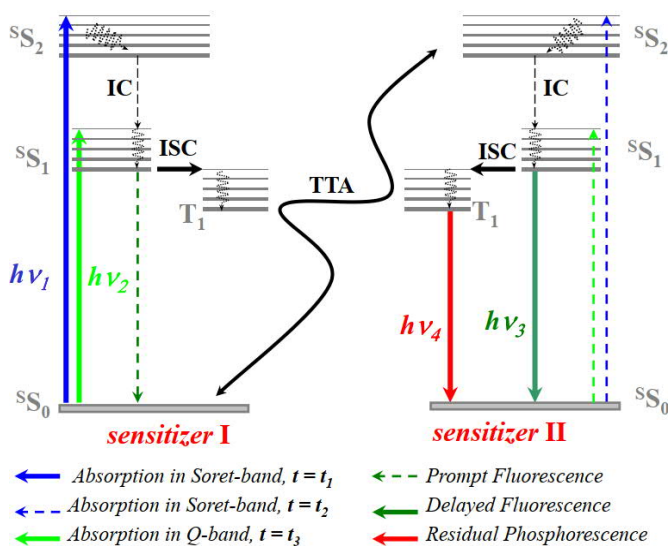
**Фигура 1.3:** (a) – Опростена диаграма на Яблонски за сенсibiliзаторната молекула. Оптичeското възбуждане може да се извърши в Soret-областта (синята стрелка) или Q-областта (зелената стрелка); може да се наблюдава директна флуоресценция (тъмно-зелена стрелка) и фосфоресценция (червената стрелка); (b) – Нормиран абсорбционен спектър (черна линия) и нормиран луминесцентен спектър (червена линия) на PdOEP. За да се представят директната флуоресценция ( $\lambda_{\max} = 550$  nm) и фосфоресценцията ( $\lambda_{\max} = 662$  nm) със сравними интензивности, за дължините на вълните по-големи от 600 nm е въведено допълнително отслабване на сигнала (повече от 50 пъти), чрез short-pass поглъщащи филтри (SHOTT BG23 и SHOTT BG39). **Експериментални условия:** разтворител – толуол; моларна концентрация -  $1 \times 10^{-4}$  M; стайна температура; glove-box условия, по-малко от 4ppm O<sub>2</sub>. **Инсет:** Структура на използвания сенсibiliзатор – (2,7,8,12,13,17,18-octaethyl-porphyrinato)Pd(II) (PdOEP).

В дисертацията е описан подробно екперимент (стр. 4-5), проведен в нашата група, демонстриращ поглъщането във възбудено състояние на сенсibiliзаторната молекула (в този случай PtOEP, Фигура 1.4). При *cw*-напомпване (т.е. възбуждане с непрекъснат

светлинен източник, например Слънцето) се генерират постоянно възбудени синглетни и възбудени триплетни състояния на ММ-молекулите. Както ще бъде демонстрирано, поглъщането във възбудено състояние на сенсбилизаторната молекула е един от критичните параметри, дефиниращ ефективността на TTA-UC процеса [N32].



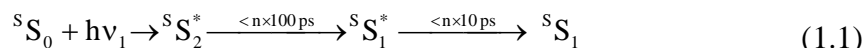
**Фигура 1.4:** Поглъщане във възбудено състояние на 0.1 wt. % PtOEP в толуол, стайна температура, пробата е приготвена в азотен glove-box, по-малко от 2 ppm остатъчен кислород. Пробният сноп има променлива задръжка по отношение на наповващият сноп, варираща от 150 ps до 1050 ps, със времева стъпка от  $\Delta t = 150$ ps.



**Фигура 1.5:** Опростена енергетична схема на процеса на TTA в метализирани макроциклични молекули. **Експериментални условия:** разтворител – толуол; Моларна концентрация -  $1 \times 10^{-4}$ M; Стайна температура; glove-box условия, по-малко от 4ppm O<sub>2</sub>.

Опростената енергетична схема на процеса на TTA между оптически възбудени порфиринови молекули е представена на Фигура 1.5. Метализираните макроцикли (ММ) демонстрират специфично поведение: най-високото възбудено синглетно състояние ( $^1S_2$ ) е неемисивно. Независимо от големия коефициент на екстинкция (процесът  $^1S_0 \xrightarrow{h\nu} ^1S_2$  е позволен), това ниво релаксира бързо до дъното на  $^1S_1$  нивото.

Поглъщането на фотон в Soret-линията води до бърза вътрешна конверсия (IC, времева скала  $n \times 10\text{ps}$ ) и безизлъчвателна релаксация към първото възбудено електронно ( $^1S_1$ ) състояние (времева скала  $n \times 100\text{ps}$ ), в зависимост от структурата на ММ и типа на координирания атом [5, 6]. Излишъкът от енергията на погълнатия фотон е дисипирана като топлина. Екпериментите, изследващи поглъщането във възбудено състояние, демонстрират, че времето на дисипация е около  $200\text{ps} - 800\text{ps}$  [N32]. Безизлъчвателната релаксация към дъното на  $^1S_1$  може да се опише като:



Аналогично, поглъщането на фотон в Q-линията е последвано от бърза релаксация към дъното на  $^1S_1$  състоянието:



Два силно конкуриращи се процеса водят до обезселване на  $^1S_1$  – синглетното състояние. Първият процес е директната флуоресценция на сенсбилизатора:



Ефективността на емисивната депопулация на  $^1S_1$  – синглетното състояние на порфирина, е много малка, особено когато координираният атом е тежък (например, директната флуоресценция има  $QY_F < 1 \times 10^{-3}$ ). Затова наблюдаването на директна флуоресценция на ММ (с тежък атом - Pd, Pt) е докладвана рядко. При високи температури – от порядъка на  $300^\circ\text{C}$ ,  $S_1$  – флуоресценцията се усилва и затова в класическите трудове [36], тя е наречена „емисия на горещата линия”.

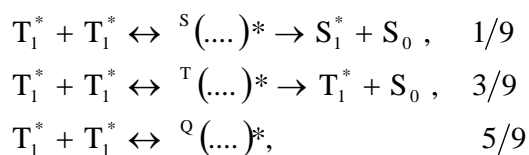
Вторият релаксационен процес е така нареченото пресичане на системите (ISC, inter system crossing), което е усилено от спин-орбиталното свързване към металния център на ММ молекулата [37, 38]. Ефективният ISC осигурява изключително ефективно заселване на триплетното електронно състояние на сенсбилизатора чрез поглъщането на единичен фотон:



Коефициентът на ISC зависи силно от масата на централния атом [34, 35, 36]. В случая, на тежки метали, ISC е приблизително  $0.95 \div 0.995$  и метастабилното триплетно състояние е заселено ефективно. Сенсбилизаторното триплетно състояние има време на живот от порядъка на  $n \times 100\mu\text{s}$  и служи като енергиен резервоар. Каналите за обезселване на триплетното състояние включват фосфоресценция и нерадиативна дисипация на енергия. Сенсбилизаторите са ефективни [36] фосфоресцентни емитери –

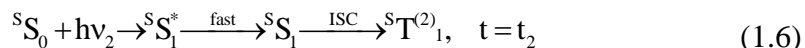
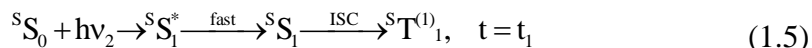
например, квантовият добив на PdOEP в толуол (при концентрация от  $1 \times 10^{-6}$  M) е  $QY_{ph} = 0.5$ . При ниски моларни концентрации (от порядъка на  $\sim 1 \times 10^{-7}$  M) взаимодействието между триплетните състояния може да се пренебрегне.

Когато моларната концентрация на активните молекули нарасне до  $1 \times 10^{-5}$  M  $\div 1 \times 10^{-3}$  M взаимодействието между триплетните състояния на ММ не може да бъде пренебрегнато и процесът на ТТА придобива все по-критично значение; при определени експериментални условия той може да се превърне в основен релаксационен механизъм. Следвайки класическото представяне, взаимодействието на две молекули във възбудено триплетно състояние може да породи молекулни комплекси със синглетна (S), триплетна (T) или квинтетна (Q) мултиплетност [39, 40, 41]:

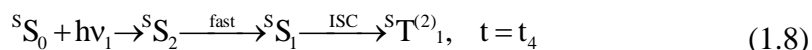
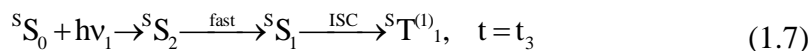


Класическите статистически тегла за тези процеси са 1/9, 3/9 и 5/9, съответно. В тази дисертация се демонстрира, че динамиката на ТТА-процеса между ММ-молекули се отличава значително от класическите предвиждания.

На Фигура 1.5 е представен процесът на ТТА. Трябва да се отбележи експлицитно, че триплетните състояния могат да бъдат създавани в моменти от време, некорелирани помежду си (т.е. независими актове на поглъщане в Q-линията):

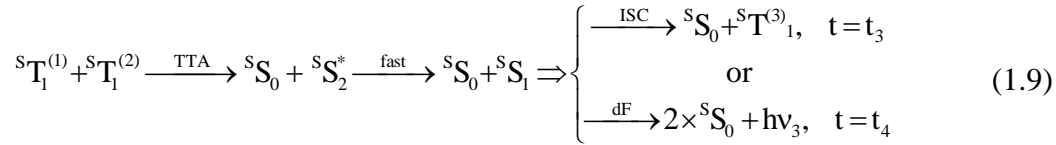


Горният индекс <sup>(i)</sup> представлява триплетни състояния, създадени в моменти от време  $t = t_i = 1, 2$ . Аналогично, поглъщане в Soret-линията води до създаване на триплетен ансамбъл:



Като следствие на ТТА – процеса, една от ММ – молекулите се връща в основно синглетно състояние  ${}^S S_0$ , а другата ММ – молекула е възбудена във високо лежащото синглетно състояние  ${}^S S_2$ . След бърза интрамолекулна релаксация (IC, характерно време  $< n \times 10^{-10}$  s) дъното на  ${}^S S_1$  синглетно състояние е заселено отново. Това синглетно състояние може да участва в един от описаните по-горе релаксационни процеси: да

емитира фотон на закъснялата флуоресценция или чрез ISC да засели отново метастабилното триплетно състояние:



Трябва да се отбележи, че фотонът  $h\nu_3$  принадлежи на закъснялата флуоресценция (**dF**) и е емитиран в момент време  $t = t_4$  много след терминирането на напompващия импулс. Практически времето  $t = t_3$  е  $2 \div 3$  порядъка по-дълго от специфичното време на живот на флуоресценцията. Отново, триплетното състояние  ${}^sT_1^{(i)}$  може да участва в конкуриращи се процеси – фосфоресценция:



Или отново в процеса на ТТА, но вече взаимодействайки с трета молекула в триплетно състояние.

Като следствие на процесите (1.3) - (1.10) към тривиалните релаксационни канали на възбуждането с единични фотони ( $h\nu_1$  or  $h\nu_2$ ), включващи фосфоресценция (1.10) и директна флуоресценция (1.3), е добавена закъснялата флуоресценция (1.9), чиято интензивност е предетерминирана от ефективността на ТТА – процеса. Енергията на фотона на **dF** е резултат на енергията, съхранена в триплетното състояние. Следователно, емисията на фотоните на закъснялата флуоресценция ще води до значително намаляване на броя на фосфоресцентните фотони и ще модифицира съществено динамичните параметри на остатъчната фосфоресценция (**rPh**).

Тъй като процесът на ТТА е дифузионно ограничен, ефективността му ще зависи от материалните параметри на системата, такива като моларна концентрация, интензивност на възбуждането, вискозност на матрицата (мека материя или органичен разтворител) и локалната температурата на образеца.



## ГЛАВА 2

### ТТА-УС в матрица от мека материя с висока температура на встъкляване

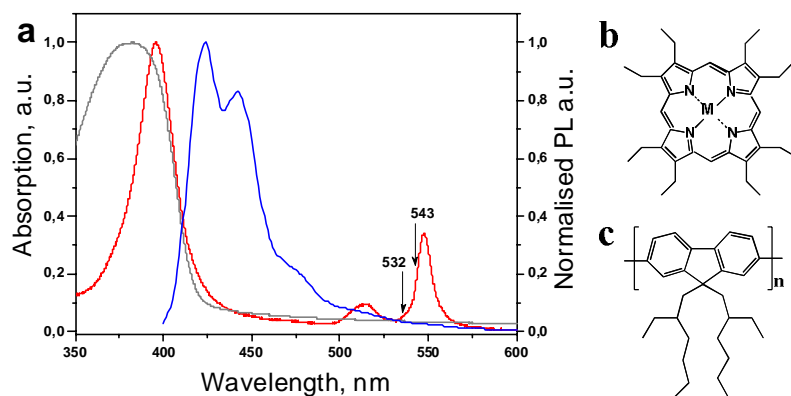
*Забележка:* Процесът на ТТА-УС привлече вниманието ми по време на експериментите, провеждани в нашата лаборатория в рамките на проекта OLAS (Фунадаментални изследвания в областта на органически тънкослойни лазерни диоди / Федерално Министерство за Образование и Изследвания, Германия, 13#8165). Аз изследвах тънки полимерни филми, съставени от PF26/PtOEP с основна цел да се създаде **електрически напомен** червено излъчващ органичен полупроводников лазер.

#### 2.1. Ур-конверсия в полифлуоринови легирани тънки филми

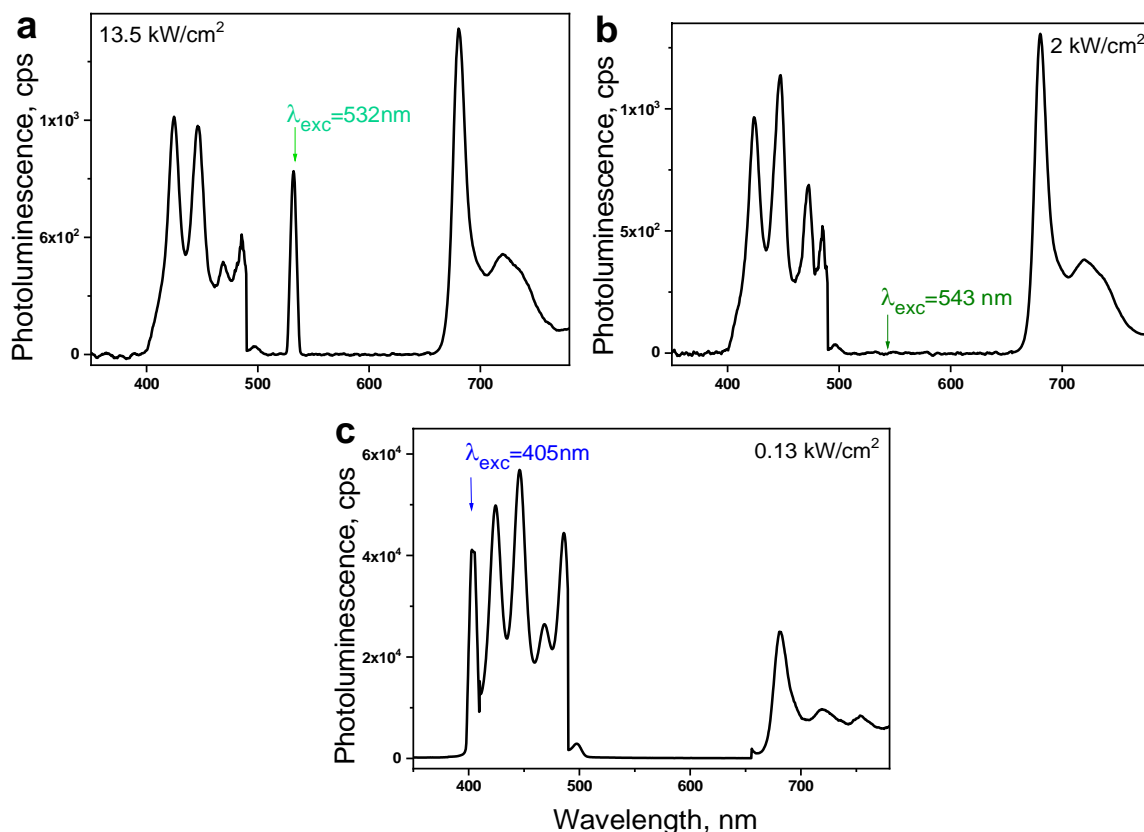
За първи път, ТТА-УС наблюдавахме в тънки полифлуоринови легирани филми в процеса на тяхното оптично характеризиране. Полифлуоринът (PF) е утвърден органичен полупроводник, използван за създаването на органични емитиращи диоди (OLED) [64] или органични слънчеви клетки [65, 66], като активна среда на оптически напомен органични лазери [67] и оптически усилватели [68], както и за активен материал за полеви транзистори [69]. Тези полупроводникови полимери имат добра термична и оксидативна стабилност. Течнокристалните им свойства дават възможност за контрол на ориентацията на полимерните вериги и морфологията [70]. До лятото на 2001 г., бяха докладвани двуфотонна абсорбция (ТРА) и свързаната с нея луминесценция на PF [71].

До момента на нашите публикации, процесът на фотонна *ур*-конверсия, т.е. генерацията на високоенергетични фотони чрез едновременното или последователното поглъщане на два или повече фотона с ниска енергия, са наблюдавани изключително при напомен с големи интензитети – от порядъка на  $n \times MW \times cm^{-2}$  (получени от импулсни лазери). Процесът на *ур*-конверсия е наблюдаван в голям брой неорганични твърди тела [29], включително тънки филми и наночастици [14, и цитираните работи]. Повечето от органичните среди, способни за *ур*-конверсия са багрила с голямо ТРА сечение, изследвани в разтвори или филми, включващи полимери като активни матрици [74, 75, 76].

На страници 10 – 14 от дисертацията е описан подробно експериментът, позволил налюждаването на първата TTA-UC в органична полимерна матрица с висока температура на встъкляване ( $T_G$ ). Активният материал е poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene) (PF2/6) легиран с (2,7,8,12,13,17,18-octaethyl-porphyrinato)Pd(II) (PdOEP), представени на Фигура 2.1.

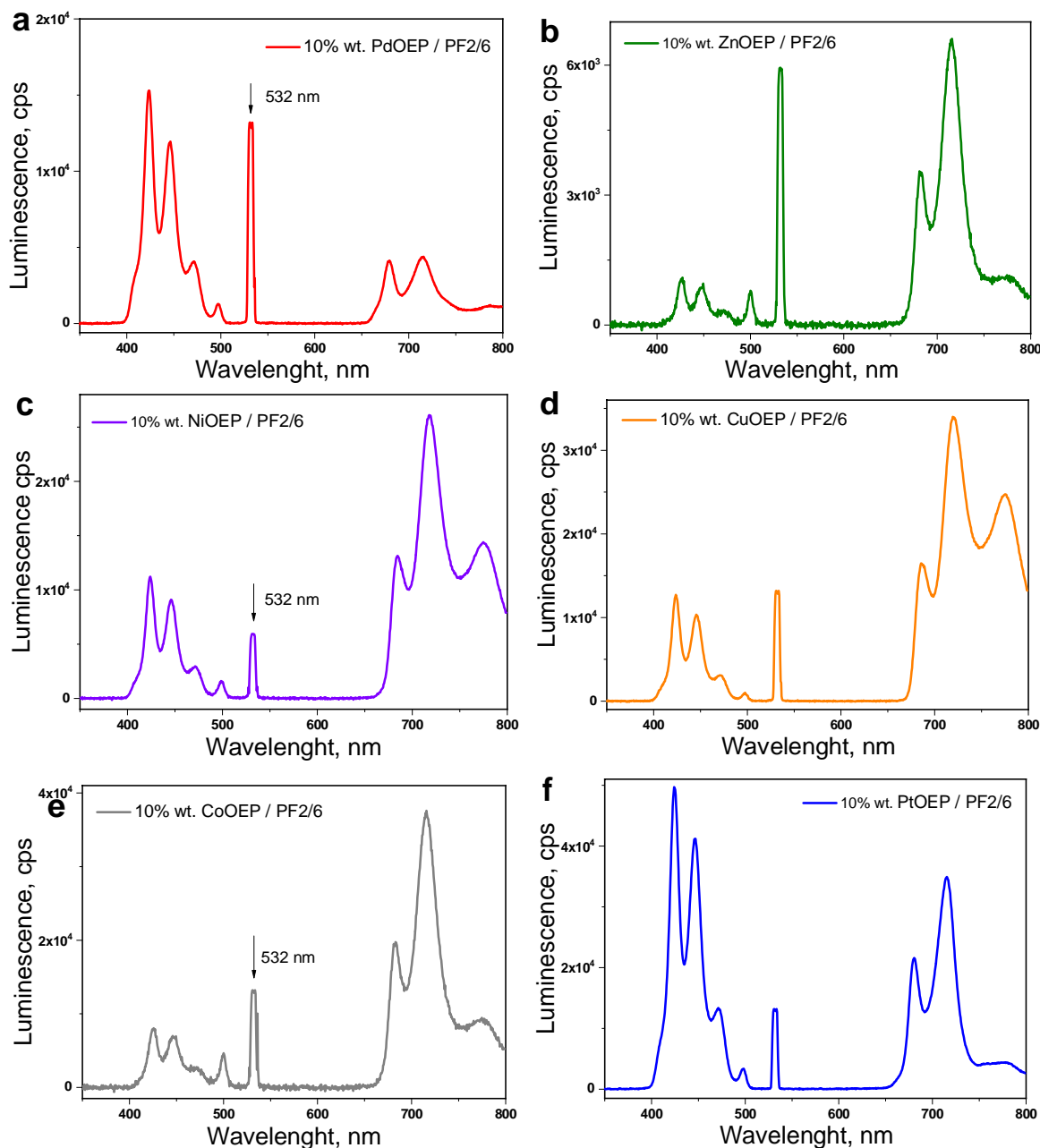


**Фигура 2.1:** (a) – Нормиран абсорбционен спектър на филм PdOEP 10 wt. % в полистирол (PS), (червената линия), PF2/6 филм (сивата линия). Нормиран емисионен спектър на PF 2/6 film (синята линия), възбуждане при  $\lambda = 390$  nm: (b) – Молекулна структура на сенсibiliзатора MOEP, в този случай  $M = Pd$ ; (c) – молекулна структура на емитера, PF2/6.

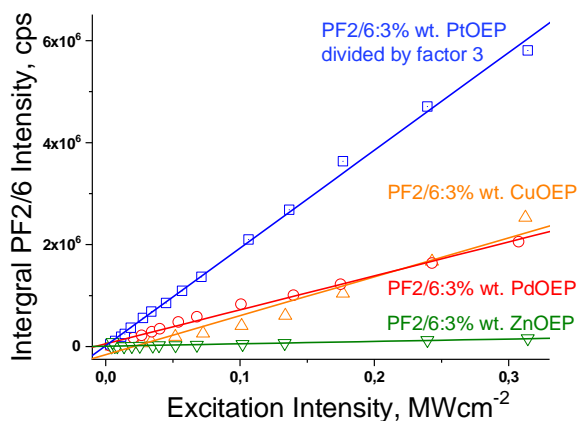


**Фигура 2.2:** Интегрални PL интензитети при стайна температура на филм PF2/6 легиран с 3 wt. % PdOEP, лазерно напомпване: (a)  $\lambda = 405$  nm, (b)  $\lambda = 543$  nm, (c)  $\lambda = 532$  nm. За да се представят резултатите в сравнима скала, са наложени оптически филтри: за  $\Delta\lambda = 490$  nm – 655 nm (a), (b), (c) – фактор  $10^{-6}$ ; за  $\Delta\lambda = 656$  nm – 800 nm (c) – фактор 1, (b) – фактор 0.0125, (a) – фактор 0.025.

Тъй като това беше първата демонстрация на TTA-UC в органична полимерна матрица, бяха представени експериментални доказателства, че наблюдаваната емисия **зависи от поглъщането** в Q – линията на сенсibiliзатора (Фигура 2.2) и от масата на централния метален йон, Фигура 2.5. От Фигура 2.2 се вижда, че повишаването на еднофотонното поглъщане в Q – линията на сенсibiliзатора води до увеличаване на *up*-конверсионната емисия. Същевременно, увеличаването на масата на централният метален атом води също до увеличаване на ефективността на процеса (Фигура 2.6).

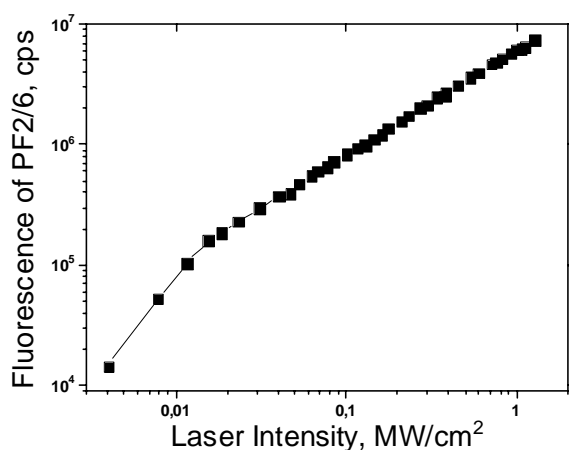


**Фигура 2.5:** Луминисцентни спектри (PL), получени от различни сенсibiliзатори – показани в графичният текст. **Условия:** За всички МОЕР's – 10% wt. МОЕР, разтворени в 10 mg /mL толуолов разтвор на PF2/6 ( $M_w=6$  kD); Образците са spin-coated върху кварцови субстрати, при 2000 грм; Съхранявани са в азотен glove-box, 4 ppm  $O_2$ ; Интензитет на възбуждане  $I_{exc} = 50$  kW $\times$ cm $^{-2}$ ; Динамичен вакуум,  $1 \times 10^{-4}$  mbar.



**Фигура 2.6:** Зависимост на интегралната PL емисия като функция на интензитета на напояването и типа МОЕР, както следва,  $\square$  - PtOEP;  $\circ$  - PdOEP;  $\triangle$  - CuOEP и  $\nabla$  - ZnOEP. Линиите онагледяват резултатите. **Условия:** За всички МОЕР – 3% wt. МОЕР, разпределен в 10 mg/mL разтвор на толуол, PF2/6 ( $M_w=6$  kD); Образците са spin-coated върху кварцови субстрати, при 2000 rpm; Съхранявани са в азотен glove-box, 4 ppm  $O_2$ ; Стайна температура; Дължина на вълната  $\lambda = 532$  nm; Измервани при динамичен вакуум,  $1 \times 10^{-4}$  mbar.

На този етап от моята работа (пролетта на 2002 г.) две възможни обяснения на наблюдаваното явление бяха възможни – (i) последователно много-фотонно поглъщане и (ii) TTA в PdOEP-компонента, последвана от енергиен трансфер към оптически активната матрица на PF2/6. Данните представени на Фигура 2.3 – т.е. зависимостта на интегралната PF2/6 – емисия като функция на интензитета на напояването не подкрепяха идеята за много-фотонно поглъщане, тъй като тази зависимост се апроксимира добре със степенна функция от вида:  $I_{PF2:6} = a \times I_{532}^b$ , with  $b = 1.2 \pm 0,05$

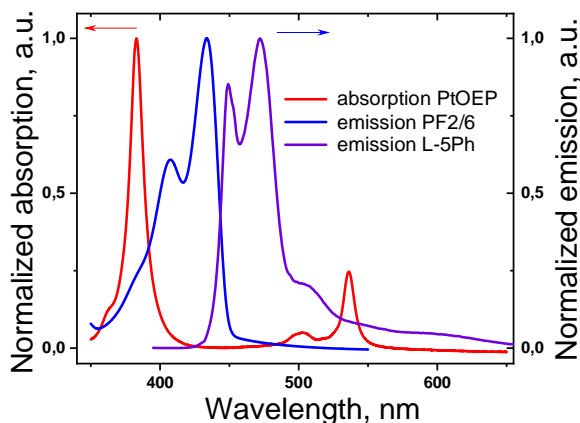


**Фигура 2.3:** Зависимост на интегралната PL емисия на филм PF2/6 легиран с 3 wt. % PdOEP като функция на интензитета на напояващия лазер. **Условия:** Стайна температура; Динамичен вакуум  $1 \times 10^{-4}$  mbar; Дебелина на филма –  $d = 80 \times 10^{-9}$  m.

Тези експерименти демонстрираха за първи път *quasi-cw up*-конверсия във филми на PF2/6 легиран с различни МОЕР [P26, N31, NP44].

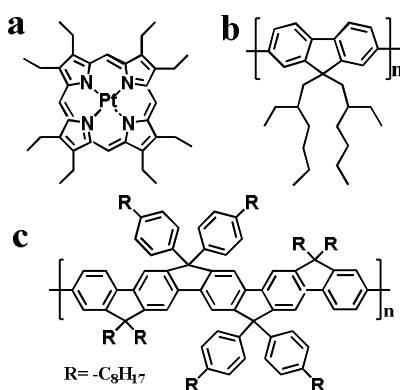
## 2.2. *Up*-конверсия в poly(ladder-type-pentaphenylene) легирани с МОЕР

**Мотивация:** Основната цел на този експеримент беше да повишим ефективността на TTA-UC процеса, чрез използването на друг органичен полупроводник - poly(ladder-type-pentaphenylene) легиран с метализиран порфирин, с тежък централен метален атом.



**Фигура 2.8:** Нормиран абсорбционен спектър на филм PtOEP 10 wt. % в полистирол (PS) (червената линия). Нормиран емисионен спектър на PF 2/6 film (синята линия) и на L-5Ph film (виолетовата линия). **Условия:** Възбуждане при  $\lambda = 390$  nm: Образците са spin-coated върху кварцови субстрати, при 2000 грм; Съхранявани са в азотен glove-box, 4 ppm  $O_2$ ; Стайна температура; Динамичен вакуум,  $1 \times 10^{-4}$  mbar.

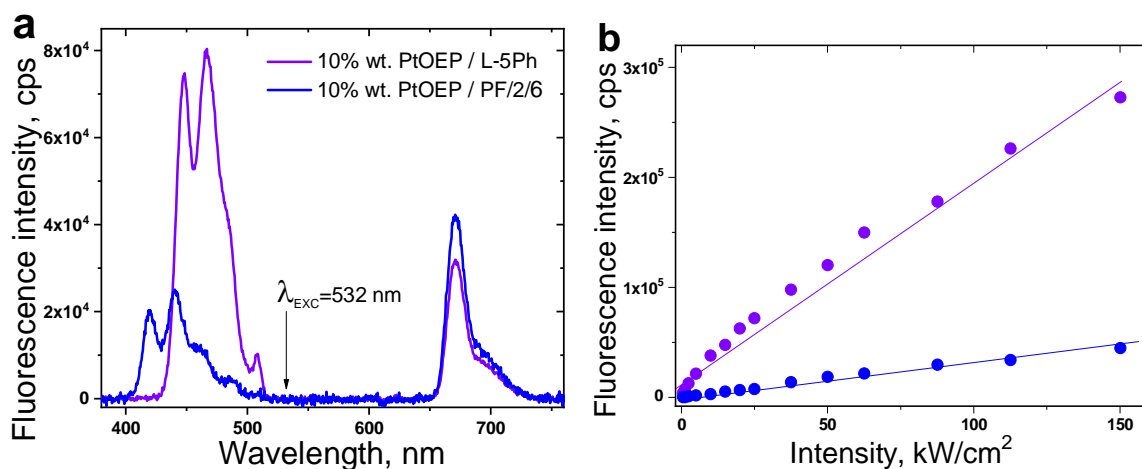
Полимерите от типа на ladder-type pentaphenylenes [83] са синтезирани с цел да затворят прозореца на емисия (Фигура 2.8), граничещ с дълбоко синьо емитиращите полифлуорини и тюркоазено емитиращите полифенилени [82]. На Фигура 2.9 е представена структурата на poly(9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorene) (PF2/6) и poly(ladder-type pentaphenylenes) (L-5Ph), легирани с (2,7,8,12,13,17,18-octaethyl-porphyrinato)Pt(II) (PtOEP).



**Фигура 2.9:** Молекулни структури на PtOEP (a), PF2/6 (b) и L-5Ph (c).

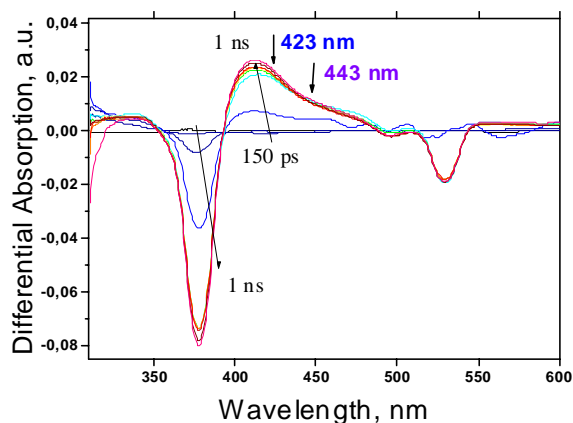
На Фигура 2.10 са сравнени емисионните спектри на образците PF2/6 легиран с 3% wt. PtOEP и L-5Ph легиран с 3% wt. възбудени в режим на *up*-конверсия на дължина на вълната  $\lambda = 532$  nm, и непрекъснато напompване (*cw*,  $26 \text{ kW} \times \text{cm}^{-2}$ ). Фигура 2.10b сравнява

зависимостта на *up*-конверсията от интензитета на наповването за двете органични полупроводникови матрици - PF2/6 (сини кръгове) и L-5Ph (лилави кръгове).



**Фигура 2.10:** (а) – Фотолуминесценция на филм PF2/6 (синята линия) и филм L-5Ph (виолетова линия) легирани с 10% wt. PtOEP. **Условия:** Стайна температура; Лазерно наповване,  $\lambda = 532$  nm,  $26 \text{ kW}\cdot\text{cm}^{-2}$ ; Динамичен вакуум  $\sim 1 \times 10^{-5}$  torr; За да се представят резултатите в сравнима скала, са наложени оптически филтри: за  $\Delta\lambda = 490 \text{ nm} - 655 \text{ nm}$  – фактор  $1.6 \times 10^{-6}$ ; за  $\Delta\lambda = 656 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$  – фактор 0.13. (б) – Зависимостта на PL интензитета за филми на L-5Ph (виолетови кръгове) и PF2/6 (сини кръгове), легирани с 3% wt. PtOEP като функция на интензитета на наповване, при стайна температура. Линиите са за онагледяване.

На Фигура 2.11 е представено експерименталното обяснение за наблюдаваното драстично увеличаване на ефективността на *up*-конверсията в L-5Ph / PtOEP образец. Едновременно с просветляването на основното синглетно състояние на сенсibiliзатора около 380 nm (Soret-линията) и около 537 nm (Q-линията), се наблюдава силно поглъщане в региона между  $\Delta\lambda = 405 \div 440$  nm с локален максимум на  $\lambda = 412$  nm.



**Фигура 2.11:** Поглъщане във възбудено състояние на 0.1 wt.% PtOEP в толуол и при стайна температура. Образец – приготвен и запечатан в азотен glove-box, по-малко от 2 ppm кислород. Пробният сноп има пренастройваемо закъснение, стартиращо от 150 ps до 1050 ps, със стъпка от  $\Delta\tau = 150$  ps.

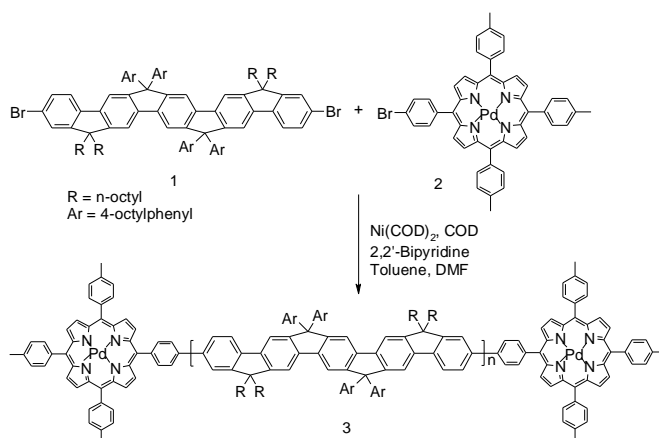
Тъй-като флуоресцентният максимум на PF2/6 е разположен около  $\lambda = 423$  nm, тази емисия ще бъде много по-ефективно ре-абсорбирана от сенсibiliзаторните молекули

във възбудено състояние. Обратно, флуоресценцията на the L-5Ph с локални максимуми на  $\lambda = 448$  и  $\lambda = 472$  nm лежи в слабо интензивното крило на абсорбционният спектър на PtOEP във възбудено състояние. Това спектрално отместване води до съществено снижена ре-абсорбция и повишена ефективност на *up*-конверсията в L-5Ph / PtOEP образеца.

В този експеримент, показахме за първи път *up*-конверсия, получена при св-интензивност на наповването от порядъка на  $500 \text{ W} \times \text{cm}^{-2}$ . Приоритета на нашата група в тази област беше защитен с два световни патента [P26, NP44, и двата влезли в сила].

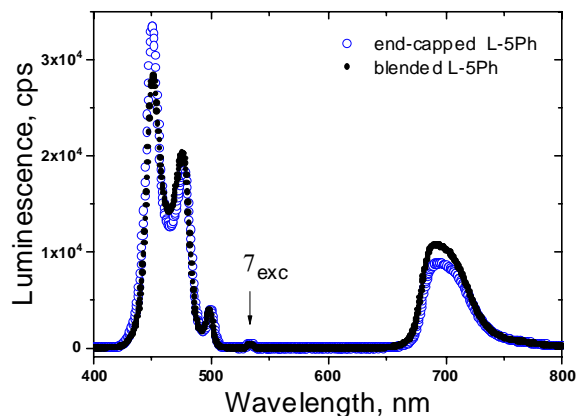
### 2.3. Увеличена операционна стабилност на *up*-конверсионната флуоресценция във филми на palladium-porphyrin end-capped poly-(pentaphenylene)

**Мотивация:** Независимо от ефективността на оригинално създадения метод за фотонна *up*-конверсия във филми на спрегнати полимери, демонстрираният *QY* на процеса е относително нисък – от порядъка на  $n \times 10^{-4}$ . Като следствие, при дълготраен експеримент, значителна част от оптичното наповване се разсейва като топлина в точката на достъп, съпроводено с фазово разделяне на сенсibiliзатор / емитираща матрица и загуба на ефективност. Този проблем се опитахме да решим чрез ковалентно свързване на сенсibiliзатора с емитиращата матрица.

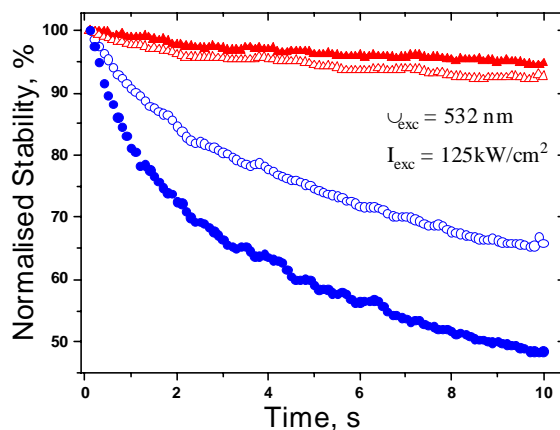


**Фигура 2.13:** Синтетичен път за получаване на palladium-porphyrin end-capped poly-(pentaphenylene).

На Фигура 2.13 е представено схематично ковалентното присъединяване на сенсibiliзатора към емитиращата матрица [83] по метода на Yamamoto.



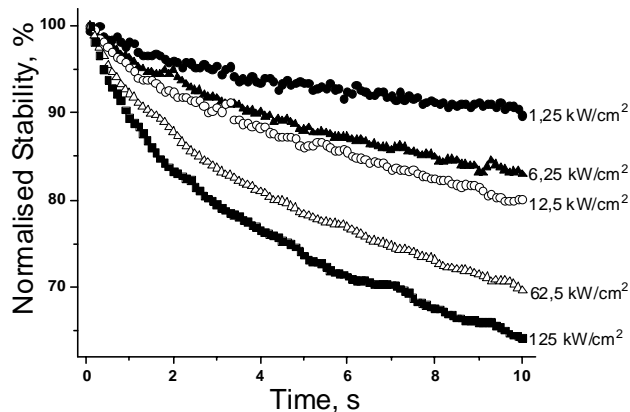
**Фигура 2.15:** Фотолуминисценция на филми на L-5Ph легиран с 8% wt. PdTTP (черни кръгове) and L-5Ph end-capped with PdTTP (сини кръгове). **Условия:** Образците са мерени при стайна температура; Лазерно възбуждане,  $\lambda = 532$  nm,  $125 \text{ kW}\times\text{cm}^{-2}$ ; Продължителност на пулса – 100 ms; Дебелина на филмите ~ 220nm; Динамичен вакуум ~  $1\times 10^{-5}$  mbar;



**Фигура 2.16:** Времева зависимост на нормираната луминисцентна стабилност за филми на легиран и ковалентно свързан образец. Флуоресценция: L-5Ph - легиран (запълнени сини кръгове) и L-5Ph - ковалентно свързан (незапълнени сини кръгове); PdTTP фосфоресценция: легиран (запълнени червени триъгълници) и ковалентно свързан (незапълнени червени триъгълници). **Условия:** Флуоресценцията на L-5Ph е спектрално интегрирана, от  $\lambda = 420$  nm до  $\lambda = 490$  nm; за фосфоресценцията на PdTTP, съответно, от  $\lambda = 650$  nm до  $\lambda = 760$  nm; Образци – стайна температура; Лазерно възбуждане,  $\lambda = 532$  nm,  $125 \text{ kW}\times\text{cm}^{-2}$ ; Време на интегриране – 100 ms; Дебелина на филма ~ 220nm; Динамичен вакуум ~  $1\times 10^{-5}$  mbar;

На Фигура 2.16 е представено сравнение на времевата зависимост на нормираната луминисцентна стабилност (първите 100 ms са приети за 100%), на сигналите на спектрално интегрираните флуоресцентни и фосфоресцентни емисии, на легиран и ковалентно свързан образец. Докато стабилността на фосфоресцентните сигнали се отличават слабо (~1.5%), то ковалентно свързаният образец демонстрира (повече от 20%) повишена стабилност. Това се вижда още по-добре на Фигура 2.17, където при интензивност на напояването от  $1.25 \text{ kW}\times\text{cm}^{-2}$  стабилността на ковалентно свързаният образец е почти 80% за време от 10 секунди.





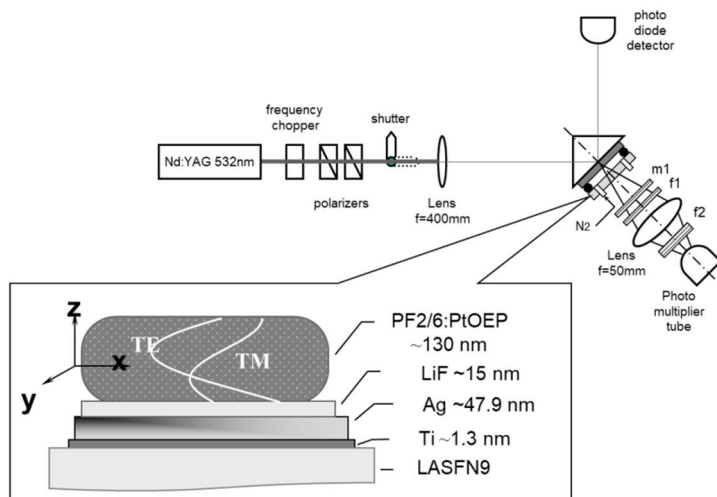
**Фигура 2.17:** Времева зависимост на нормираната флуоресцентна стабилност за филм на ковалентно свързан L-5Ph-образец като функция на интензитета на напояване (показан на фигурата). *Условия:* Лазерно възбуждане,  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ; Време на интегриране – 100 ms; Дебелина на филма  $\sim 220 \text{ nm}$ ; Образци – стайна температура; Динамичен вакуум  $\sim 1 \times 10^{-5} \text{ mbar}$ .

## 2.4. Ефективна TTA-UC близо до метален интерфейс

*Мотивация:* Независимо от повишената операционна стабилност на ковалентно свързаните сенсibiliзатор / емисивна матрица, квантовият добив, и по-важно интензитета на напояване, необходим за наблюдаване на *ир*-конверсия не бяха намалени значимо. Това ни принуди да приложим експериментална геометрия [88], използвана за генериране на повърхностни плазмонни резонанси (*SPR*, *surface plasmon resonance*). Същественото увеличение на електромагнитното поле [89] води до ефективно и пространствено локализирано възбуждане на сенсibiliзаторните молекули. С този експеримент беше доказано, че енергийният трансфер от допанда към емитиращата матрица е драстично интензифициран от *SPR* геометрията на експеримента.

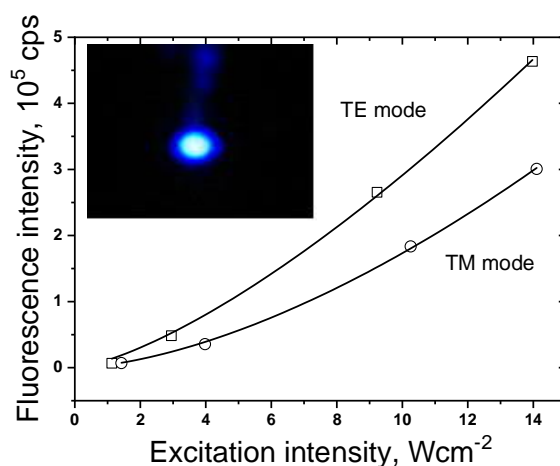
Прилагането на *SPR*-геометрията позволи на нашата група да наблюдава за първи път *ир*-конверсионна флуоресценция, използвайки *екстремално ниско* и непрекъснато напояване с интензитет от порядъка на  $\text{W} \times \text{cm}^{-2}$ .

На страници 30 – 32 от настоящата дисертация е описан подробно експериментът за наблюдаване на *ир*-конверсия в геометрията на Kretschmann повърхнинен плазмон. Фигура 2.21 демонстрира архитектурата на образца. За да се предотврати обезселването на МОЕР – триплетното състояние от присъствието на кислород [84], образецът е създаден в азотен glove-box, а експериментът е проведен в инертна атмосфера (непрекъснат проток на сух азот).



**Фигура 2.21:** Схематично е представена многослойната структура на SPR- експеримент, водещ до драстично интензифициране на *uv*-конверсията. Дебелината и комплексният коефициент на пречупване на всеки слой е пресметнат по формулата на Френел. Белите линии онагледяват профила на електромагнитното поле, водещо до възбуждане на сенсibilизаторната молекула в TM и TE мод, съответно.

Зависимостта на *uv*-конверсионната флуоресценция от резонансния ъгъл и интензитета на напoмването е представен на Фигура 2.23.

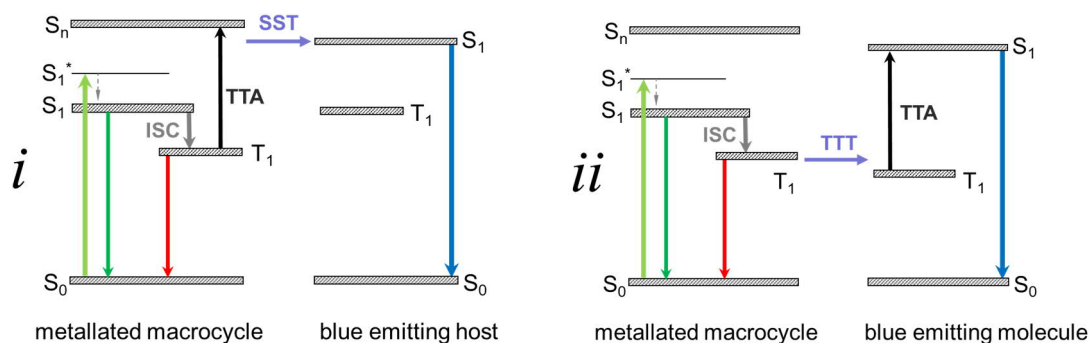


**Фигура 2.23:** Флуоресцентен сигнал като функция на падащият глобален лазерен интензитет в TE (□) и TM (○) резонансен мод. Кривите са степенна функция от вида ( $y = a * x^b$ ) като  $b=1.5\pm 0.1$ . **Инецет:** Фотография на *uv*-конвертирана флуоресценция при TE резонансни условия.

Драстичното усилване на полето по Z-остта в следствие на еванесцентната вълна във SPR – геометрията създава строго локализиран триплетен ансамбъл, позволяващ наблюдаването на TTA-UC при екстремално нисък глобален интензитет на напoмването от порядъка на  $n \times W \times \text{cm}^{-2}$ .

## 2.5. Две енергетични схеми за наблюдаване на фотонна *up*-конверсия в моделни органични системи

**Мотивация:** Сравнени са **моделни системи** изградени от изключително ефективни сини емитери и метализирани макроцикли, демонстриращи фотонна *up*-конверсия. Подбраните емитерни молекули имат подходящо разположени триплетни нива: в първият случай (i) флуоринов олигомер – **съществено по-високо** по отношение на триплетното ниво на сенсibiliзатора и (ii) в случая на дифенилантрацен – **съществено по-ниско** по отношение на триплетното ниво на сенсibiliзатора.



**Фигура е 2.24:** Две енергетични схеми за наблюдаване на фотонна *up*-конверсия. (i) – *up*-конверсия в PF2/6: MOEP система [P26, NP44, N31, N32]. (ii) – *up*-конверсия в антрацен: MOEP [NP44, 95].

Първата схема представена на Фигура 2.24i е продукт на TTA-процес между две MOEP-молекули на сенсibiliзатора във възбудено триплетно състояние. Като следствие, една от MOEP-молекулите се връща в основно синглетно състояние ( $^S S_0$ ) а другата MOEP-молекула се възбужда във високо лежащото синглетно състояние ( $^S S_n$ ). Следващата стъпка е ефективен синглет-синглет трансфер (SST) от MOEP-синглета към възбуденото синглетно състояние на синьо емитиращата матрична молекула [P26, NP44, N31, N32], последван от флуоресценция (*up*-коверсия Тип I, изследвана в oligo (9,9-bis(2-ethylhexyl)fluorine, heptamer - OF7 (OF7,  $E_{T1}^{OF7} = 2.16$  eV, [98]) легиран с PtOEP ( $E_{T1}^{PtOEP} = 1.91$  eV [96])).

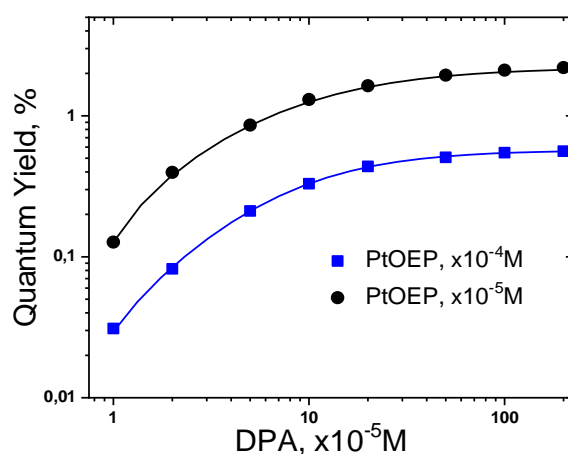
Трансферът на енергията на MOEP-триплета директно към възбуденото триплетно състояние на синьо емитиращата матрична молекула, т.е. така нареченият триплет-триплет трансфер (ТТТ, Фигура 2.24ii) характеризира вторият *up*-конверсионен канал [NP44, 95]. В този случай, TTA-процес се извършва между триплетните състояния на емитерните молекули (Фигура 2.24ii). Като следствие, една от емитерните молекули се връща в основно синглетно състояние ( $^E S_0$ ), а другата емитерна молекула се възбужда във високо лежащото синглетно състояние ( $^E S_1$ ) последван от флуоресценция (*up*-

конверсия Тип II, изследван в системата DPA ( $E_{T1}^{DPA} = 1.78$  eV, [95]) легиран с PtOEP ( $E_{T1}^{PtOEP} = 1.91$  eV [96])).

Директното сравнение доказва, че при идентични експериментални условия системите способни да извършват *up*-конверсия Тип II са в порядъци по-ефективни от *up*-конверсионните системи от Тип I.

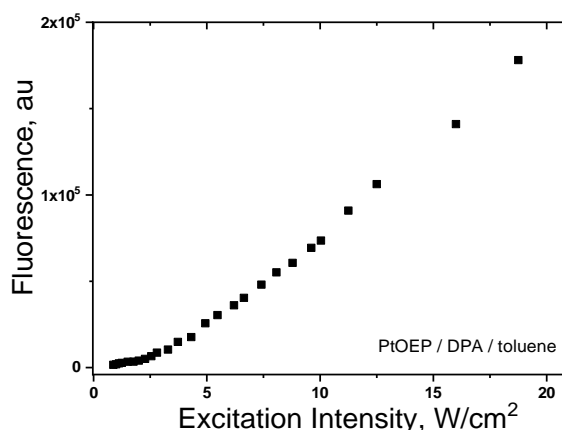
Затова е моите по-нататъшни експерименти аз се съсредоточих само на *up*-конверсионни системи от Тип II. Същевременно, резултатите публикувани в N36 тригерираха научна дискусия, представена по-долу.

## 2.6. Отговор на "Comment on "Two pathways for photon upconversion in model organic compound systems" [J. Appl. Phys. 101, 023101 (2007)]"



**Фигура 2.30:** Зависимост на квантовият добив на *up*-конверсия (Тип II) като функция на относителната концентрация на емитера (DPA) за две концентрации –  $1 \times 10^{-4}$  M (сини квадрати) и  $1 \times 10^{-5}$  M (кръгове) – на синсибилизатора (PtOEP) в толуол. **Условия:** Дегазиран толуол; Стайна температура; Възбуждане  $\lambda = 532$  nm; Дебелина на образца  $d = 1 \times 10^{-3}$  m; Интензитет  $I_{exc} = 20$  W $\times$ cm $^{-2}$ .

Колегата *Prof. Steer* (*Prof. Dr. Ron P. Steer*, / <https://artsandscience.usask.ca/profile/RSteer#/awards>) публикува мнение, че „TTA-UC може да се извършва само в молекулни агрегати”. Публикувахме нашият експериментален отговор, представен на Фигура 2.30, в който ясно се вижда че квантовият добив на TTA-UC расте, когато се намалява вероятността за агрегация – т.е. молекулната агрегация е контра-продуктивна.



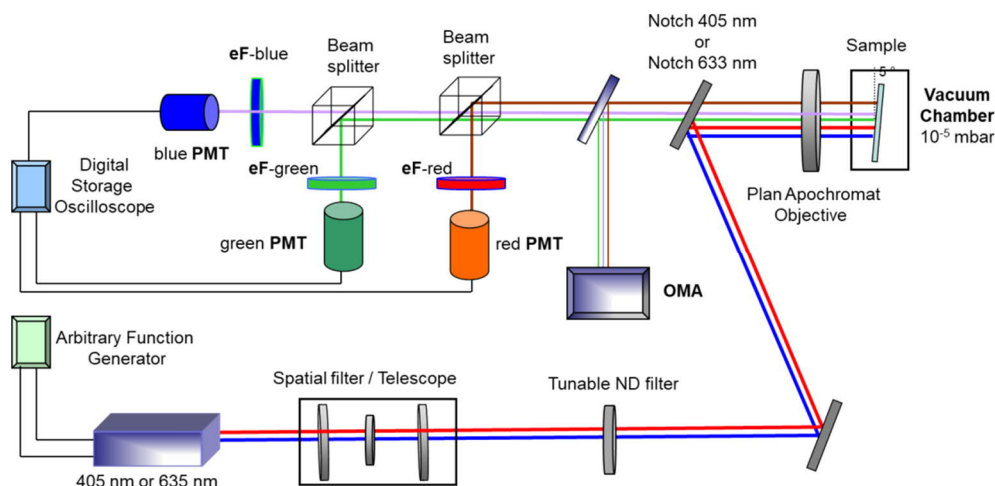
**Фигура 2.31:** Зависимост на *up*-конверсионния интензитет като функция на интензитета на възбудането. *Условия:* Концентрация на емитера (DPA) –  $1 \times 10^{-4} \text{M}$ ; Сенсibiliзатор (PtOPE) –  $1 \times 10^{-5} \text{M}$ ; Дегазиран толуол; Стайна температура; Възбуждане  $\lambda = 532 \text{ nm}$ ; Дебелина на образца  $d = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$ .

Очевидно е (Фигура 2.31), че при изменение на интензитета на напoмването от приблизително  $2 \times 10^3$  пъти, съответното изменение на UC-флуоресценцията е **само**  $2 \times 10^4$  пъти. Този експериментален факт потвърди нашата хипотеза, че динамичните характеристики на процеса на TTA-UC в матрица на мека материя се отличават **драстично от класическите описания** [35, 36, and 61].

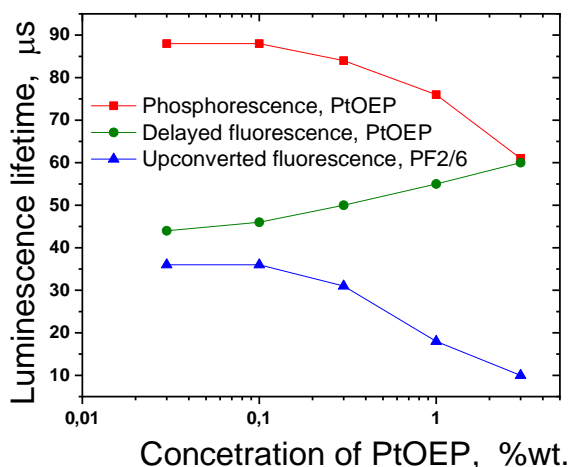
*Този експериментален факт ме стимулира да се върна към процеса на TTA в матрица на мека материя с висока температура на встъкляване. Моите очаквания бяха, че дори в среда много по-близка до тази на класическите експерименти [35, 36, and 61], динамичните характеристики на процеса на TTA ще се отличават съществено от класическите предвиждания.*

## 2.7. Динамични характеристики на TTA - процеса в матрици на мека материя с висока температура на встъкляване

В настоящата дисертация е описана подробно експерименталната установка, представена на Фигура 2.32. Зависимостите на времената на живот на закъснелата *up*-конверсионна флуоресценция на PF2/6, на сенсibiliзаторната закъснела флуоресценция (PtOEP), както и остатъчната фосфоресценция на сенсibiliзатора (PtOEP) като функция на концентрацията на сенсibiliзатора, са съпоставени на Фигура 2.33.



**Фигура 2.32:** Експериментална установка за регистрация на луминесцентни спектри и индиректна оценка на квантовия добив, заедно с време-разделително измерване на динамичните характеристики на TTA – UC образци.



**Фигура 2.33:** Зависимост на времето на живот на закъснялата *up*-конверсионна флуоресценция на PF2/6 (сини триъгълници), закъснялата флуоресценция на сенсibiliзатора PtOEP (зелени кръгове) и на остатъчната фосфоресценция на PtOEP (червени квадрати) като функция на концентрацията на допанда. *Up*-конверсия Тип I. *Условия:* Drop-casted филм на PF2/6 легиран с PtOEP; Дебелина на образца  $d = 520$  nm; Стайна температура; Интензитет на възбуждане  $3.6 \text{ kW} \times \text{cm}^{-2}$ ; Дължина на вълната  $\lambda = 532$  nm; Продължителност на наповващият пулс  $\tau = 200 \mu\text{s}$ ; Динамичен вакуум  $\sim 1 \times 10^{-5}$  mbar;

Наблюдавано беше, че при ниска (0.03% wt. PtOEP) концентрация на сенсibiliзатора, времената на живот на закъснялата флуоресценция на сенсibiliзатор / емитер са сравними, т.е.  $\tau_{dF}^{PF2/6} = 35 \mu\text{s}$  and  $\tau_{dF}^{PtOEP} = 45 \mu\text{s}$  и приблизително равни на  $1/2$  от  $\tau_{Ph}^{PtOEP} = 85 \mu\text{s}$ . Но в случая на голяма концентрация (3% wt. PtOEP) на сенсibiliзатора, времето на живот на *up*-конверсионната флуоресценция е  $\tau_{dF}^{PF2/6} = 10 \mu\text{s}$  е повече от 3 пъти по-малко от времето на остатъчната фосфоресценция, което представлява отклонение от класическото описание (1Q). Още по-голямо отклонение представлява фактът (2Q), че

времето на живот на закъснялата флуоресценция на сенсibiliзатора  $\tau_{dF}^{PtOEP} = 55\mu\text{s}$  е равен на времето на живот на остатъчната фосфоресценция  $\tau_{Ph}^{PtOEP} = 55\mu\text{s}$  !

Тези екпериментални резултати (1Q и 2Q) противоречат директно на класическото описание на ТТА – процеса, което предвижда [35, 36, and 61] че, концентрацията на синглетните състояния, получени като следствие на ТТА зависи **само** от концентрацията на възбудените триплетни състояния:

$$C_{S^*}^{MOEP} = C_{T^*}^{MOEP} \times C_{T^*}^{MOEP}$$

Следователно, интензитетът на закъснялата сенсibiliзаторна флуоресценция зависи по квадратичен закон от интензитета на възбуждане:

$$I_{dF}^{MOEP} = a \times I_{excitation}^2,$$

и като следствие, времето на живот на закъснялата флуоресценция  $\tau_{dF}^{MOEP}$  и времето на живот на фосфоресценцията  $\tau_{Ph}^{MOEP}$  са свързани с равенството

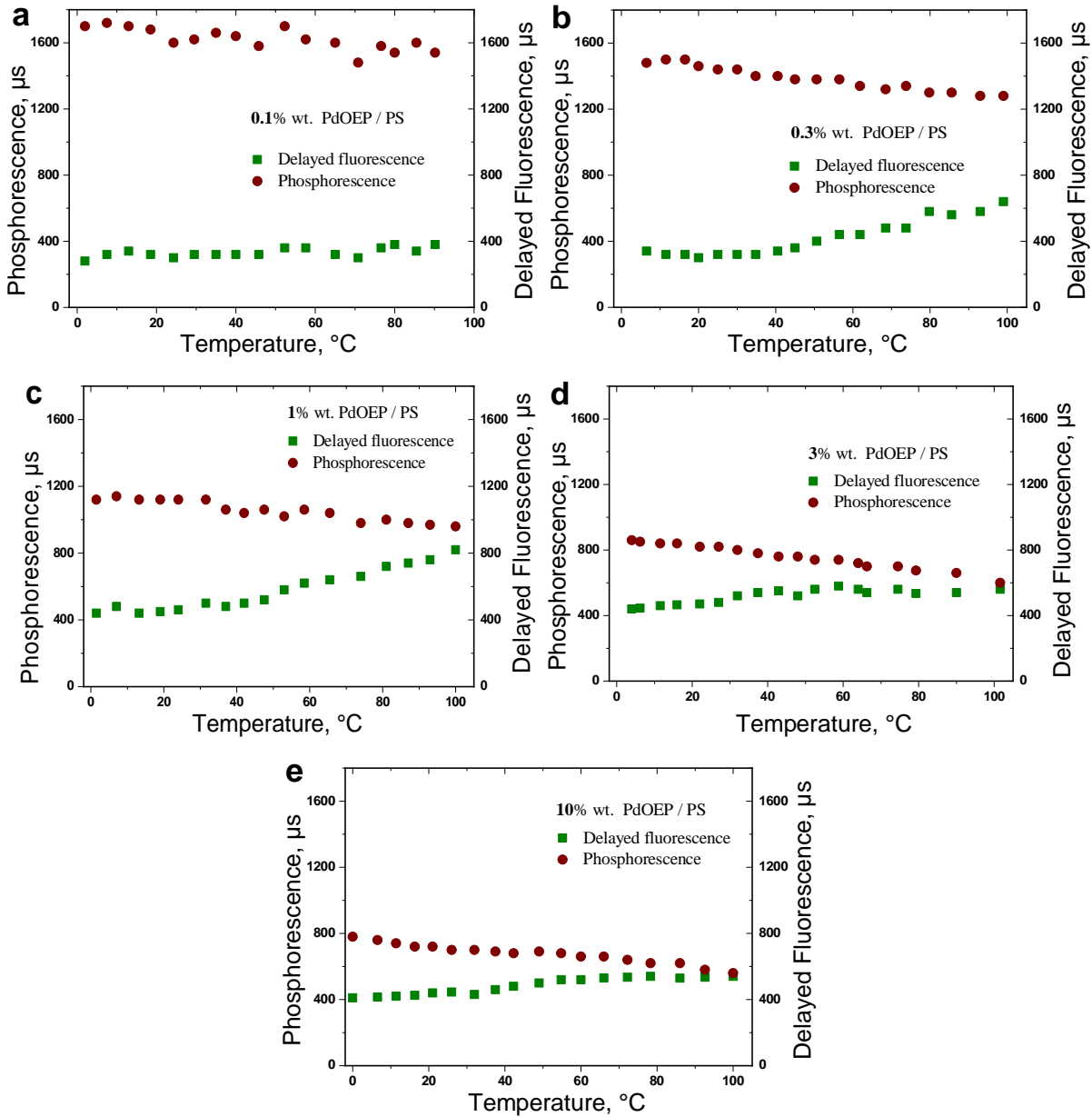
$$\tau_{dF}^{MOEP} = \tau_{Ph}^{MOEP} / 2.$$

С цел да докажем, че това отклонение на поведението на ТТА-процеса в мека материя е общовалидно, а не свързано с конкретният процес на ТТА-UC, органичният модел бе драстично опростен:

- (1) – Динамичните параметри на ТТА-процеса ще се изследват в *оптически неактивна матрица* (полистирол, 20kD, по-нататък обозначен с PS) легиран с МОЕР.
- (2) – Осъществено е пълно 2-мерно сканиране на температурата на образеца и концентрацията на сенсibiliзатора.

На Фигура 2.34 е представена зависимостта на времето на затихване на остатъчната фосфоресценция и времето на затихване на закъснялата флуоресценция на МОЕР, като функция едновременно на температурата и на концентрацията. За простота, под време на живот се разбира времето за намаляване на оптичeският сигнал 1/e пъти.

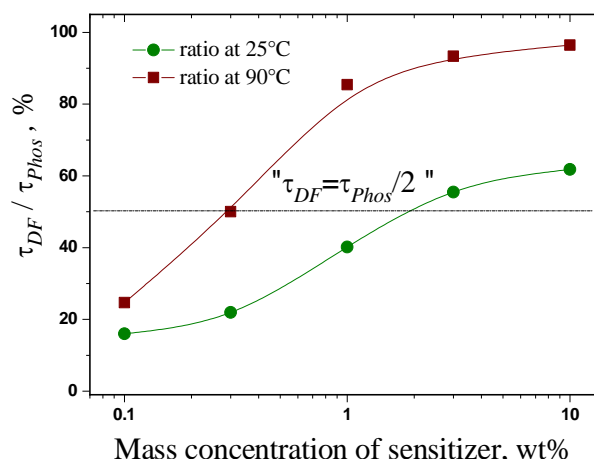
Както може да се очаква, времето на затихване на остатъчната фосфоресценция  $\tau_{Ph}^{MOEP}$  намалява с увеличаването на температурата, от  $\tau_{Ph}^{MOEP} = 1600\mu\text{s}$  (при ниско ниво на легиране, Фигура 2.34а) до  $\tau_{Ph}^{MOEP} = 600\mu\text{s}$  (при високо ниво на легиране, Фигура 2.3е). Напротив, поведението на закъснялата флуоресценция  $\tau_{dF}^{MOEP}$  е напълно неочаквано – т.е. то **нараства монотонно с повишаването на температурата**, от  $\tau_{dF}^{MOEP} = 280\mu\text{s}$  (при ниско ниво на легиране, Фигура 2.34а) до  $\tau_{dF}^{MOEP} = 580\mu\text{s}$  (при високо ниво на легиране, Фигура 2.34е).



**Фигура 2.34:** Зависимост на времето на живот на остатъчната фосфоресценция (кафяви кръгове) и времето на живот на закъснялата флуоресценция (зелени квадрати) като функция на температурата и за различни концентрации на МОЕР, както следва: (a) – 0.1% wt.; (b) – 0.3% wt.; (c) – 1% wt.; (d) – 3% wt.; и (e) – 10% wt. **Условия:** Spin-coated филм на PS легиран с PdOEP, кварцов субстрат; Дебелина на образца d = 320 nm; Електронно контролирана температура на образца; Температурата е измервана върху горната повърхност на субстрата; Интензитет на напояване 0.6 kW×cm<sup>-2</sup>; Дължина на вълната λ = 405 nm; Продължителност на напояващият импулс τ = 200 μs; Динамичен вакуум ~ 1×10<sup>-5</sup> mbar.

Резултатите от Фигура 2.34 са обобщени на Фигура 2.35 за две температури – “ниска”, T<sub>low</sub> = 24°C и “висока”, T<sub>high</sub> = 90°C. “Високата температура” е близо до T<sub>G</sub> на конкретният полистиролов филм (M<sub>w</sub> = 20kD и дебелина на филма ~ 300 nm). На Фигура 2.35, отношението на  $\tau_{dF}^{MOEP} / \tau_{Ph}^{MOEP}$  е представено като функция на температурата.



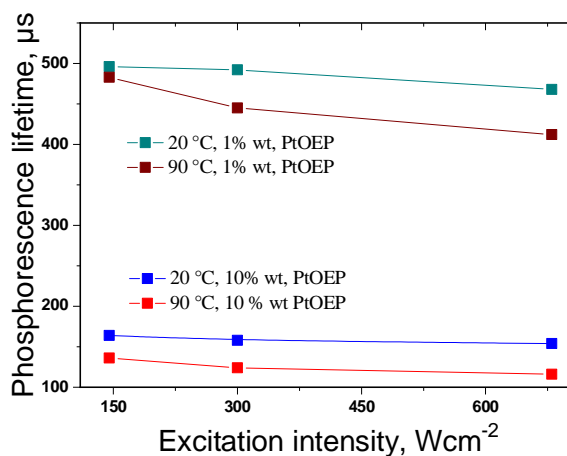


**Фигура 2.35:** Зависимост на отношението на времето на живот на закъснялата флуоресценция към времето на живот на остатъчната фосфоресценция на сенсibiliзатора за различни концентрации на МОЕР и за две гранични температури на образеца – 24°C (тъмно зелени кръгове) и 90°C (тъмно червени кръгове). Прекъснатата права онагледява класическото предвиждане за това отношение - 50%. Тъмно зелената и тъмно червената линии служат за онагледяване.

(3Q) Видно е (Фигура 2.35), че класическото “1/2” – отношение е изпълнено *само* за конкретна концентрация на МОЕР – сенсibiliзатор и конкретна температура на образеца. Този експериментален факт ме удиви силно, тъй като легирани филми на метални макроцикли са обект на интензивни изследвания от декади.

## 2.8. Динамични характеристики на ТТА-UC процеса в матрица от мека материя с висока температура на встъкляване

На Фигура 2.37 е представена зависимостта на времето на затихване на остатъчната фосфоресценция  $\tau_{Ph}^{MOEP}$  като функция на интензитета на напompване, за две гранични концентрации 0.1% wt. PtOEP и 10% wt PtOEP.



**Фигура 2.37:** Зависимост на времето на живот на фосфоресценцията на сенсibiliзатора като функция на интензитета на възбуждане за различни концентрации и температури на образеца, показани на графиката. *Условия:* такива както на Фигура 2.36.

Видно е, че дори умерени изменения на интензитета на напompване водят до видима модулация на времето на живот на  $\tau_{Ph}^{MOEP}$ , и за двете концентрации на допанда, като за високи температури ( $T_{high}$ ) това изменение е на ниво от 15% и около 6% за по-ниските температури ( $T_{low}$ ). Този експериментален факт, доказва съществуването на параметър, не отчетен от класическата теория, но пре-детерминиращ еволюцията на оптически създадените триплетни ансамбли (4Q) – т.е. силата (*ефективността*) на TTA-процеса между сенсублизаторните триплетни състояния.

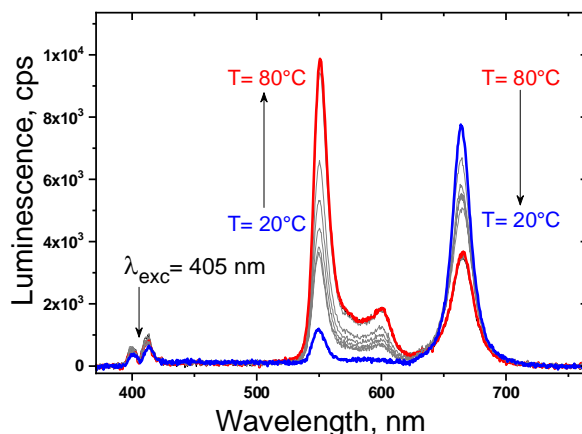
**Нашата работна хипотеза**, даваща физична картина на наблюдаваното експериментално поведение на температурната зависимост на TTA-ефективността е, че повишаването на температурата на оптически не-активната (не емисивна) или оптически активната матрица (емисивна) на мека материя води до понижаване на вискозността. По-ниската вискозност води до температурно - зависимо нарастване на *локалната подвижност* на диспергираните молекули, и следователно до по-бързо намиране на *оптималното стерично разположение* и следователно, до по-ефективен процес на TTA, изразяващ се в значително температурно-зависимо нарастване на интензитета на закъснялата флуоресценция.

Тази работна хипотеза, обяснява добре граничните случаи: (i) за матрици с минимална вискозност (например, толуол – органичен разтворител) или (ii) матрица с безкрайна вискозност (макромолекулен органичен кристал): т.е. ефективността на TTA – процеса (и следователно, интензитета на закъснялата флуоресценция) не зависят на практика от температурата на образеца. Докато вискозността на органичния разтворител е толкова малка, че не може да се намали със съществена стойност, то макромолекулните органични кристали не се повлияват от температурата (за разглежданите малки температурни изменения,  $\Delta T \sim 80$  K).

*Тази хипотеза ме стимулира да изследвам температурната зависимост на TTA процеса в MOEP легирани в тънки полимерни филми. Идеята беше да се създаде напълно оптична сензорна технология (T- sensing) за измерване на локалната температура, на базата на ратиометричния отклик на два независими оптични сигнала, зависещи по различен начин от температурата.*

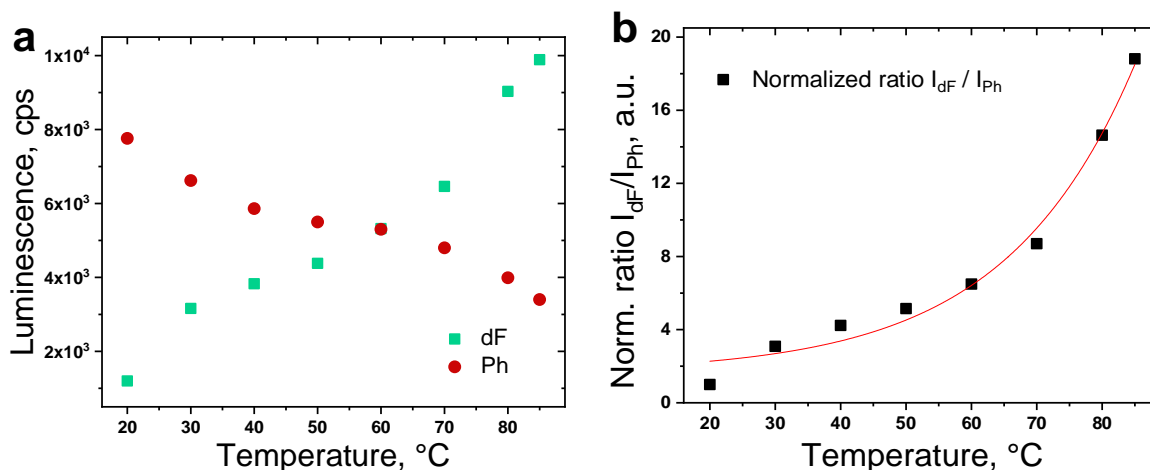
## 2.9. Тестване на локалната температура в тънки полимерни филми

**Мотивация:** В класическата литература зелената емисия на MOEP's е наречена "hot emission" [35, 36, 61], тъй като е наблюдавана само при високи температури (MOEP в газообразно състояние) от прорядъка на 600K. Напротив, намаляването на сигнала на фосфоресценцията при нарастване на температурата е познато за широк клас от MM-сенсители [35, 36, 61]. Наблюдаването на Фигура 2.42 почти 6-кратно увеличаване на сигнала на закъснялата флуоресценция е докладвано изключително рядко.



**Фигура 2.42:** Зависимости на остатъчната фосфоресценция и закъснялата флуоресценция на тънък филм като функция на температурата. **Условия:** Spin-coated филм на PS ( $M_w=30kD$ ) легиран с 3% wt. PdOEP, върху кварцов субстрат; Филмът е приготвен в азотен glove box с кислородно съдържание по-малко от 3 ppm; Дебелина на образца  $d = 80$  nm; Електронен контрол на температурата; Температурата е измервана върху горната повърхост на субстрата; Напомваща интензивност  $0.4 \text{ kW} \times \text{cm}^{-2}$ ; Дължина на вълната  $\lambda = 405$  nm; cw – възбуждане; Сигналът от оптическия регион  $\Delta\lambda = 655 \text{ nm} - 800 \text{ nm}$  е отслабен 10 пъти; Напомващият лазер е подтиснат чрез notch филтър за  $\lambda = 405$  nm; Време на интегриране  $\tau = 100$  ms; Петно на възбуждане с диаметър  $d = 300 \mu\text{m}$ ; Температура на встъпяване на матрицата  $T_G = 98 \text{ }^\circ\text{C}$ .

На Фигура 2.43 е представена идеята за напълно оптично тестване на локалната температура в тънки слоеве. Експерименталните точки, описващи отношението  $I_{dF}^{PdOEP} / I_{Ph}^{PdOEP}$  са нормирани по отношение на стойността за  $T = 20^\circ\text{C}$ . От Фигура 2.43b се вижда, че за температурния интервал от  $\Delta T = 60^\circ\text{C}$  отношението  $I_{dF}^{PdOEP} / I_{Ph}^{PdOEP}$  нараства повече от 18 пъти. Налице е напълно еднозначно и обратимо съответствие между измереното съотношение  $I_{dF}^{PdOEP} / I_{Ph}^{PdOEP}$  и локалната температура на образца (локална, в смисъл на петното на лазерно възбуждане). Следователно, Фигура 2.43b представя калибрационна крива, позволяваща оценяване на температурата на образца при бъдещи измервания. Така намераната калибрационна крива е валидна само за дадената материална композиция, и при условие че образецът е създаден, съхраняван и измерван в безкислородна среда.



**Фигура 2.43:** (a) – Зависимост на фосфоресценцията на сенсibiliзатора (червени кръгове) и закъсняла флуоресценция на сенсibiliзатора (зелени кръгове) като функция на температурата. (b) – Зависимост на нормираното отношение на закъсняла флуоресценция към фосфоресценцията. Експерименталните точки са нормирани по отношение на стойността при  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . Червената крива служи за онагледяване.

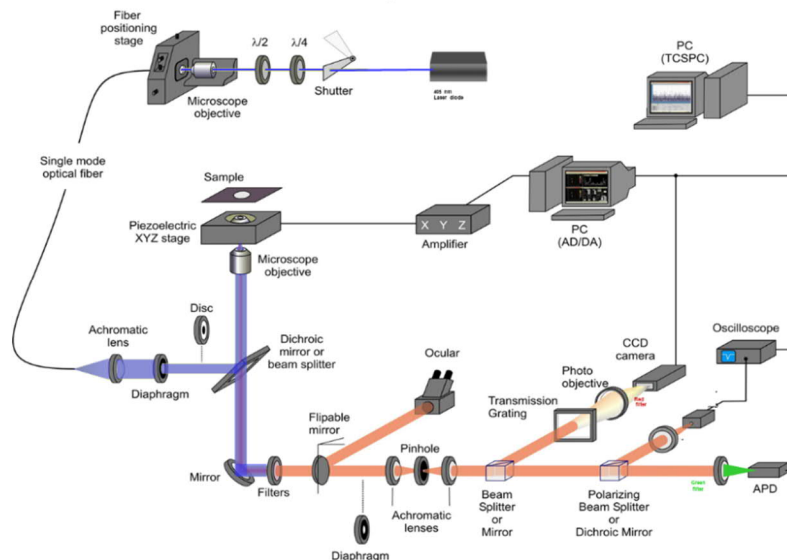
Такива експериментални резултати не са докладвани в световната литература. Това ни позволи да депозираме и да получим признание (*acknowledgment*) за серия от световни патенти [NP45, NP44, and NP43].

## 2.10. Двумерна температурна карта на електронни обекти с ултра-висока пространствена разделителна способност

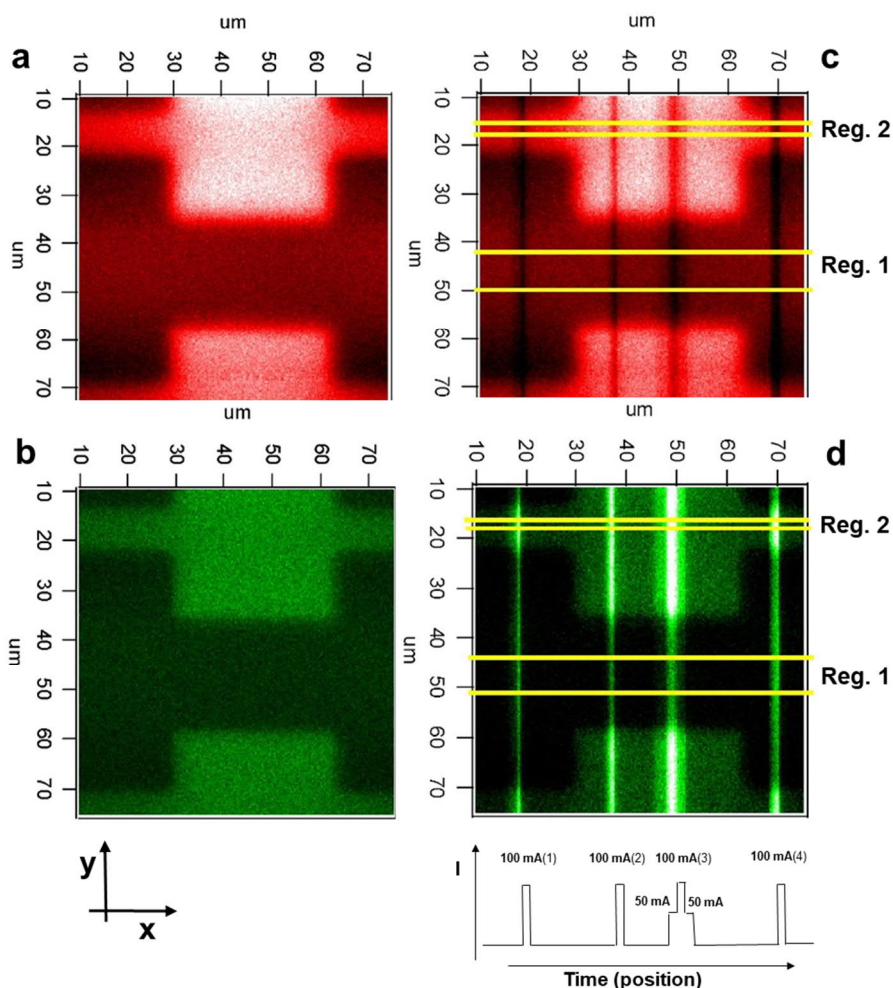
**Мотивация:** Температурната зависимост на дифузионно-ограниченият процес на вътрешна ир-конверсия в МОЕР's е използван за локално тестване на температурата. Латералната разделителна способност на предственото 2D-T-тестване (*sensing*) е по-добра от 250 nm. Това е постигнато чрез прилагане на оптичката схема на „двуцветен“ конфокален микроскоп, изграден в нашата лаборатория.

Адаптирането на техниката на конфокална микроскопия [112, 113 и 114] за целите на T-тестването с пространствена разделителна способност **по-малка от дифракционното ограничение** ( $\Delta r_{xy} < 280 \text{ nm}$ ) е представена на Фигура 2.48 и подробно описан в настоящата дисертация, страници 60 - 64.

Фигура 2.51a представя конфокален образ на разпределението на фосфоресценцията на микро-схема с площ от  $S \sim 70 \times 70 \mu\text{m}^2$  при стайна температура без електрическо захранване, съответно Фигура 2.51b предствлява образа на закъснялата флуоресценция.

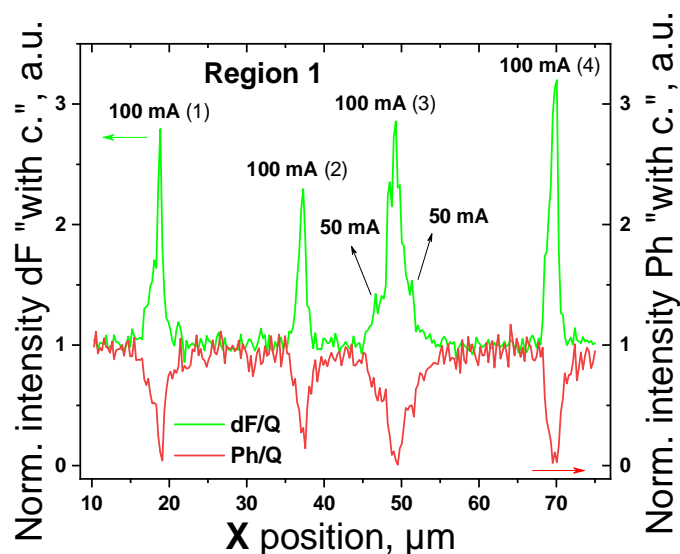


Фигура 2.48: Двухцветен сканиращ конфокален микроскоп за 2D-температурно сканиране, изграден в нашата група.



Фигура 2.51: *Quasi*-стационарен 2D-температурен профил на микро-схемата от Фигура 2.50 при прилагане на електрически ток. (a) – 2D – профил на фосфоресценцията при стайна температура и без токов импулс; (b) – 2D – профил на закъснялата флуоресценция при стайна температура и без токов импулс; (c) – 2D - профил на фосфоресценцията при различни токови импулси; (d) – 2D - профил на закъснялата флуоресценция при различни токови импулси. *Условия:* Наблюдавана е площ от  $S \sim 70 \times 70$

$\mu\text{m}^2$ . Регистрирани физически точки =  $300 \times 300$  пиксела. Време на интегриране за 1 пиксел  $dt = 2$  ms. Токови импулси с продължителност от  $t = 5$  s, разпределението във времето е посочено на фигурата. Отдясно: температурна скала. Латерална пространствена разделителна способност на температурният профил  $\Delta x = 250\text{nm}$  и  $\Delta y = 250\text{nm}$ .



**Фигура 2.52:** Нормирана (по отношение на dF при стайна температура) закъсняла флуоресценция (зелената линия, получена от Фигура 2.51d) и нормирана (по отношение на Ph при стайна температура) фосфоресценция (червената линия, получена от Фигура 2.51c) за Регион 1.

Когато микро-схемата е подложена на серия електрически импулси с варираща амплитуда (показана на Фигура 2.51 d, долу дясно) и продължителност, температурата на златният слой се повишава поради Джауловото-загряване. Това изменение на температурата модулира оптичествият отговор на тънкия полимерен филм (PS/PdOEP, 80 nm). Два характерни региона са изследвани: Регион 1 (Фигура 2.51c and 2.51d), представляващ реакцията на кварцовия субстрат, покрит с Т-сензинг филм и Регион 2 (Фигура 2.51c и 2.51d), представляващ реакцията на кварцов субстрат, покрит със златен слой от 100 nm Au и Т-сензинг филм. Докато Регион 2 е активно загряван от електрическият импулс, Регион 1 може да бъде загряван само чрез термопроводимостта на кварцовия субстрат.

Представеният експеримент е първата демонстрация на напълно оптично определяне на стационарното 2D-термично разпределение с ултра-висока разделителна способност (по-добра от 250 nm). Комбинирани са преимуществата на конфокалната спектроскопия и ратиометричният отклик на МОЕР-ансамблите. Топлинният капацитет на Т-тестващият слой е малък в сравнение с топлинния капацитет на обекта. Важно е да се отбележи, че калибрационната крива е материално зависима.