

**České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra fyzikální elektroniky**

**Diplomová práce
Vojtěch Kysela**

Praha – 2005

**České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská
Katedra fyzikální elektroniky**

**Fotovodivost a spektroskopie
bichromoforu**
Diplomová práce

Autor práce: **Vojtěch Kysela**
Školitel: **Doc. RNDr. Vlastimil Fidler, CSc.**
Konzultant: **Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc.**
Školní rok: **2004/2005**

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vypracoval samostatně a že jsem uvedl veškerou použitou literaturu.

**České vysoké učení technické v Praze
Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská**

Katedra Fyzikální elektroniky

Akademický rok 2004/2005

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

<i>Student:</i>	Vojtěch Kysela
<i>Obor:</i>	Fyzikální inženýrství
<i>Zaměření:</i>	Fyzikální elektronika
<i>Školní rok:</i>	2004/2005
<i>Název práce:</i>	Fotovodivost a spektroskopie bichromoforu
<i>Název práce v anglickém jazyce:</i>	Photoconductance and spectroscopy of a bichromophore

Pokyny pro vypracování:

Experimentální studium fotofyzikálních a fotochemických procesů v supramolekulárních sloučeninách – konkrétně v bichromoforu APyTCABA a jeho modelových látkách (syntetizovaných spolupracující laboratoří), které vykazují fotofyzikální vlastnosti potenciálně zajímavé pro molekulární elektroniku. Hlavními experimentálními metodami budou měření fotovodivosti (externí pracoviště, UMCH AV ČR, prof. Nešpůrek) a optické spektroskopie.

- 1/ Proveďte měření optické absorpce a fotoluminiscence v pevné fázi a v roztoku na bichromoforu APyTCABA a na jeho modelových látkách ABATC₂, APyTCM a ABA.
- 2/ Najděte vhodnou metodu přípravy vzorků pro měření fotovodivosti tak, aby byla měření jednotlivých látok navzájem srovnatelná. Proveďte standardní měření fotovodivosti (voltampérových charakteristik, kinetiky fotoproudu a spekter fotoproudu) na bichromoforu a jeho modelových látkách.
- 3/ Získané výsledky interpretujte zvláště z hlediska fotofyzikálních či fotochemických procesů zodpovědných za fotovodivost bichromoforu APyTCABA.
- 4/ Výsledky presentujte formou písemné zprávy a na odpovídajícím semináři KFE.

Doporučená literatura:

- 1) L. Eckertová et al.: Fyzikální elektronika pevných láttek. Karolinum Praha 1992.
- 2) P. Atkins and J. de Paula: Physical chemistry. Oxford University Press, Oxford, 2002
- 3) R. Menzel: Photonics. Linear and Nonlinear Interactions of Laser Light and Matter., Springer-Verlag Berlin, 2001
- 4) Aktuální vědecké články.

Jméno a pracoviště vedoucího práce:

Doc. RNDr. Vlastimil Fidler, CSc., ČVUT

Konzultant:

Prof. RNDr. Stanislav Nešpůrek, DrSc, UMCH AV ČR Praha

Datum zadání diplomové práce: říjen 2004

Termín odevzdání diplomové práce: květen 2005

I. Račík

Vedoucí katedry



H. Vlček

Děkan

Rád bych na tomto místě poděkoval školiteli mé diplomové práce, panu docentu Fidlerovi, konzultantu panu profesoru Nešpůrkovi, doktoru Michlovi a inženýru Dvořákovi za konzultace týkající se fotofyziky bichromoforu.

Obsah

Úvod	6
1 Teorie	8
1.1 Přenos excitační energie	8
1.1.1 Typy přenosů excitační energie	8
1.1.2 Försterův model EET	9
1.1.3 Intramolekulární EET	10
1.2 Fotovodivost organických látek	11
1.2.1 Fotogenerace nosičů náboje	11
1.2.2 Transport nosičů náboje	14
2 Měřené látky	15
2.1 Bichromofor	15
2.2 Příprava vzorků pro měření fotovodivosti	17
3 Instrumentální část	19
3.1 Měření fotovodivosti	19
3.1.1 Monochromátor, lampa, kalibrace	19
3.1.2 Elektrometr	20
3.2 Měření optické absorpcie	23
3.3 Měření fluorescenčních spekter	23
4 Výsledky měření	26
4.1 Absorpční spektra	26
4.2 Volt-ampérové charakteristiky	26
4.3 Kinetiky fotoproudu	30

<i>OBSAH</i>	5
4.4 Srovnání relativních velikostí fotovodivosti	32
4.5 Spektrální závislost fotoproudu	36
4.6 Fluorescenční excitační a emisní spektra	37
Závěr	42
Abstract	43
Literatura	44

Úvod

Tématem této práce je studium fotofyzikálních procesů v bichromoforní látce, zvláště pak studium intramolekulárního přenosu elektronu a jeho případné vazby na přenos elektronické excitační energie. Motivací pro studium přenosu elektronu a elektronické excitační energie je budoucí cílená syntéza látek, které budou mít konkrétní využití v molekulární elektronice. Mezi zajímavé směry výzkumu molekulární elektroniky patří např. jednomolekulární usměrňovače pro konstrukci integrovaných obvodů se základními jednotkami v řádu nanometrů, organické elektroluminiscenční diody a organické fotovoltaické panely.

Studován byl bichromofor APyTCABa (APy – aminopyrenová subjednotka sloužící jako donor, TC – chlortriazinový můstek, ABa – aminobenzanthronová subjednotka sloužící jako akceptor), připravený na Katedře technologie organických látek Univerzity Pardubice. Přesný chemický název viz s. 15.

U studovaného bichromoforu byl již dříve prokázán velmi rychlý přenos excitační energie z aminopyrenového (donorového) na aminobenzanthronový (akceptorový) chromofor (viz [Kapusta]). Výsledky semiempirických výpočtů ukázaly, že fotofyziku APyTCABa by mohly ovlivňovat také excitované stavy spojené s přenosem náboje (CT stavy) z aminopyrenu na triazin a z aminopyrenu na benzanthron (viz [Dvořák]). Tyto poznatky vedou k otázce, zda kromě přenosu elektronické excitační energie dochází i k přenosu náboje z donorového na akceptorový chromofor.

Otázka vede k dvěma hypotézám:

1. Jediný fotofyzikální proces v bichromoforu, který účinně spojuje donor a akceptor, je přenos elektronické excitační energie. K přenosu elektronu nedochází, probíhá pouze přeskupování elektronových hustot v rámci donorového, příp. akceptorového chromoforu.
2. Mezi donorem a akceptorem probíhá mimo přenos excitační energie i přenos elektronu. Stavy s přenosem náboje mohou dokonce zprostředkovávat přenos excitační energie.

Pro studium fotoindukovaného přenosu elektronu je vhodnou experimentální technikou měření fotovodivosti. Fotovodivostní měření byla prováděna na externím pracovišti na ÚMCH AV ČR, oddělení elektronových jevů (p. prof. Nešpurek).

V kapitole 1 této práce je nastíněna teorie přenosu elektronické excitační energie a teorie fotovodivosti organických látek. Kapitola 2 je věnována obecně bichromoformním sloučeninám, poté bichromoforu APyTCABa – jeho struktuře a vlastnostem, dále přípravě vzorků pro měření fotovodivosti. V kapitole 3 jsou popsány funkce a parametry přístrojů, použitých pro měření optické absorpce, fluorescence a fotovodivosti. V kapitole 4 jsou prezentovány naměřené výsledky, je provedena jejich diskuse a interpretace.

Kapitola 1

Teorie

1.1 Přenos excitační energie

1.1.1 Typy přenosů excitační energie

*Přenos elektronické excitační energie*¹ (dále EET) je fotofyzikální proces, kterým elektroicky excitovaný donor² předává excitační energii akceptoru tak, že se zmenší doba života excitovaného stavu donoru (viz [Scholes]). Jinak řečeno, EET zhání excitovaný stav donoru. Vzájemně nekorelovanou emisi donoru – absorpci akceptoru nazýváme přenosem elektronické excitační energie, ale reabsorpcí.

Pro popis EET v pevné fázi se často používá pojmu *exciton*, což je virtuální částice skládající se z elektronu elektrostaticky vázaného s neobsazeným HOMO³ orbitalem (dírou) (viz [May]). Pohyb excitonu lze popsát tzv. excitační vlnou (korpuskulárně vlnový dualismus). Z jednodušená definice, užívaná v teorii anorganických polovodičů, zní: "Exciton je vázaný stav páru elektron – díra." Viz [Eckertová].

Frenkelův exciton je exciton, který má elektron i díru lokalizované na stejné molekule (nebo i části molekuly – chromoforu, viz kapitola 2.1), či na stejné krystalové poruše v pevné látce. Pravděpodobnost disociace tohoto typu excitonu je velmi malá.

Wannier-Mottův exciton (také *charge-transfer exciton*) je exciton, který má díru lokalizovanou na jedné molekule (části molekuly, krystalové poruše) a elektron lokalizovaný na

¹Často se v literatuře vyskytuje ekvivalentní pojem *resonanční přenos energie* (RET).

²Fyzický molekula nebo část supramolekuly.

³HOMO = highest occupied molecular orbital, nejvyšší obsazený molekulový orbital. Viz teorie molekulových orbitalů v [Atkins].

jiné molekule (části molekuly, krystalové poruše). Tento exciton popisuje přenos elektronu, může se vlivem pole disociovat. Více v teorii fotovodivosti (viz kapitola 1.2).

Pro charakterizaci EET v supramolekulárních látkách je důležitým parametrem síla vazby elektronických stavů donoru a akceptoru. Jedním extrémním případem je silná vazba, kdy se elektronické stavy donoru a akceptoru míší a vznikají nové delokalizované stavy. Pak nelze ovšem mluvit o EET z donoru na akceptor.

Při slabé vazbě elektronických stavů donoru a akceptoru lze předpokládat

- Stav rovnováhy se v rezervoáru⁴ ustaví o mnoho rychleji, než je charakteristická doba EET.
- Síla vazby elektronických stavů ke stavům rezervoáru je mnohem větší, než síla vazby elektronických stavů donoru a akceptoru.

Tyto podmínky znamenají, že přenos bude *nekoherentní* (neadiabatický) a nevratný. Ne-koherentní intermolekulární EET je možné popsat Brownovým pohybem (difúzní pohyb). Podrobný rozbor a odvození viz [May].

Zvláštní je případ střední síly vazby elektronických stavů donoru a akceptoru, kdy charakteristická doba relaxace rezervoáru je blízká charakteristické době EET (velmi krátké doby řádu stovek fs). To je právě případ multichromoformních systémů – elektronické stavy donoru a akceptoru netvoří delokalizované stavy přes celou molekulu (není to silná vazba), ale zároveň nejsou vázány slabě. V literatuře jsou často tyto EET nazývány částečně koherentní EET. Tyto jevy je nutné sledovat nelineárními spektroskopemi, obecný teoretický model zatím není vypracován (viz [Scholes]). Krátké shrnutí teoretických modelů pro případ střední síly vazby bude rozveden v kapitole 1.1.3.

Nejčastěji používaný model EET je Försterův model.

1.1.2 Försterův model EET

Försterův model EET je popis nekoherentního (neadiabatického) EET. Pro odvozování rychlosti přenosu se používá systém obecně různých dvou molekul (heterodimer). Tento heterodimer se nazývá donor-akceptorový komplex, předpokládá se, že vibrační stavy donoru a akceptoru nejsou vzájemně provázané. Model zahrnuje pouze základní stavy (S_0) a první

⁴Rezervoár je rozsáhlý systém vibračních stavů (soustava fononů), který je termodynamické rovnováze. Oproti diskrétním elektronickým stavům je možno na rezervoár pohlížet jako na kontinuum. Viz např. [Vrbová]

excitované stavy (S_1) donoru a akceptoru. Používá se dipól-dipólová approximace interakce mezi donorem a akceptorem (viz [May, s. 369-372]).

Försterův přístup spočívá ve formálním popisu EET jako kombinaci fluorescence donoru a současné optické absorpcí akceptoru. Rychlosť EET je často uváděna ve tvaru překryvového integrálu fluorescence donoru a absorpcie akceptoru

$$k_{DA} = 1,18 J_{DA}^2 \int_0^\infty d\omega F_D(\omega) A_A(\omega), \quad (1.1)$$

kde k_{DA} je rychlosť EET v jednotkách ps^{-1} , J_{DA}^2 je dipól-dipólová interrankční energie (jednotky cm^{-1}), $F_D(\omega)$ je fluorescence donoru (normalizovaná na jednotkovou plochu, v jednotkách cm^{-1}) a $A_A(\omega)$ je absorpcie akceptoru (normalizovaná na jednotkovou plochu, v jednotkách cm^{-1}).

Vyjádření závislosti rychlosťi EET na vzdálenosti donoru a akceptoru je

$$k_{DA}(r_{DA}) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r_{DA}} \right)^6, \quad (1.2)$$

kde τ_D je doba života fluorescence donoru při absenci akceptoru, R_0 je Försterův poloměr a r_{DA} je vzdálenost donoru a akceptoru. Försterův poloměr se definuje jako vzdálenost donoru a akceptoru, pro kterou je rychlosť emise donoru rovna rychlosći EET:

$$k_{DA}(R_0) = \frac{1}{\tau_D}. \quad (1.3)$$

1.1.3 Intramolekulární EET

Pokud jsou donor a akceptor propojeny chemickou vazbou (můstkom), může docházet k takzvanému "through bond" EET (viz např. [Scholes]). Popis tohoto EET nezahrnuje pouze donor a akceptor, ale i spojovací můstek. Můstek funguje při tomto EET aktivně jako jakýsi mezistupeň. Mezi donorem a můstkom může dojít např. k coulombické interakci či přenosu elektronu (resp. vytvoření stavu s přenosem náboje⁵).

V případě, že mezi donorem a můstkom a mezi můstkom a akceptorem mohou existovat stavy s přenosem náboje, může vypadat "through bond" EET takto:



⁵Stav s přenosem náboje (charge-transfer, CT stav) je excitovaný stav s velkým dipólovým momentem (odpovídajícím přenosu minimálně jednoho elementárního náboje).

Donor je zde značen D, spojovací můstek S a akceptor A.

Pro účinnost EET je důležité, zda je můstek pevný či flexibilní, což souvisí se silou vazby donoru a akceptoru pro "through bond" model EET. Více viz [Speiser].

Při překryvu donorových a akceptorových orbitalů (malá vzdálenost donoru a akceptoru) může dojít k tzv. výměnné interakci (viz [Dexter]). Tuto interakci lze formálně popsat jako přenos dvou elektronů – z donoru na akceptor a z akceptoru na donor.

1.2 Fotovodivost organických látek

Fotovodivost je možno definovat jako zvýšení elektrické vodivosti materiálu způsobené absorpcí záření. Tato změna je způsobena fotogenerací nosičů náboje (e^- , d^+).

1.2.1 Fotogenerace nosičů náboje

Fotoproud (I_f) je možné kvantifikovat vztahem (předpoklady jsou: nezávislost η na intenzitě osvětlení, měření v ohmické oblasti temného proudu)

$$I_f = \frac{\eta \Phi \tau e \mu F}{L}, \quad (1.5)$$

kde η je kvantová účinnost fotogenerace (počet párů nosičů náboje vygenerovaných jedním fotonem), Φ je počet fotonů absorbovaných v aktivní části vzorku, τ je doba života nosiče náboje, e je elementární náboj, μ je pohyblivost nosičů náboje v látce, F je vložené elektrické pole a L je tloušťka vzorku.

Fotogenerace může být způsobena mechanismy, které je možné popsat disociací⁶ Wannier-Mottových excitonů (tento pojem viz 1.1.1). Fotogenerační mechanismy jsou (viz [Nešpůrek, Gutmann]):

1. autoionizační proces
2. disociace excitonů na rozhraní látka-elektroda
3. disociace excitonů v důsledku interakce s objemovými defekty
4. disociace excitonů způsobená interakcí excitonů se zachycenými nosiči náboje.

⁶Disociace je zde míněna jako proces vzniku páru elektron – díra z excitovaného stavu neutrální molekuly. Dle obvyklé konvence lze tento proces zapsat jako: $A^* \rightarrow e^- + d^+$.

První mechanismus je zodpovědný za tzv. vlastní fotovodivost, zbylé za tzv. nevlastní.

Nejdůležitější mechanismus fotogenerace nosičů náboje představuje autoionizace excitovaného stavu. Celý proces fotogenerace volných nosičů náboje v pevné látce je možno popsat následujícími kroky (viz [Nešpůrek]):

1. Absorpce záření – excitace molekuly či záchytného centra do metastabilního stavu, v pevné látce tedy vlastně vznik metastabilního excitonu.
2. Autoionizace tohoto excitonu na lokalizovanou díru a horký⁷ kvazivilný elektron.
3. Neelastický rozptyl tohoto elektronu v pevné látce.
4. Formace kvazilokalizovaného vázaného elektron – děrového páru díky silné elektron-phononové vazbě.
5. Termická disociace vázaných nosičů na volné. Tato disociace je popisována teorií Brownova pohybu.

První čtyři procesy nezávisí na vnějším elektrickém poli, účinnost procesů 2 – 4 je charakterizována veličinou *primární kvantový výtěžek* η_0 , což je počet kvazilokalizovaných vázaných párů $e^- - d^+$ vzniklých po absorpci jednoho fotonu. Brownův pohyb, kterým je popsán krok 5 (vznik volných nosičů náboje), závisí na vnějším elektrickém poli.

Řešením Smoluchovského rovnice Brownova pohybu je (viz [Onsager]) funkce $f(r, F, T)$, která vyjadřuje pravděpodobnost disociace vázaných párů nosičů náboje. Tento přístup vede k Onsagerovu modelu disociace vázaných nosičů na volné (viz [Onsager]). Pokud je rozložení $e^- - d^+$ párů gaussovské, pak pro *kvantový výtěžek fotogenerace*⁸ η platí vztah (viz [Cimrová])

$$\eta(\alpha, F, T) = \frac{\eta_{0\alpha}}{\pi^{\frac{1}{2}} \alpha^3} \int 4r^2 e^{-\frac{r^2}{\alpha^2}} f(r, F, T) dr, \quad (1.6)$$

kde $\eta_{0\alpha}$ je primární kvantový výtěžek, r je vzdálenost e^- a d^+ , F je vložené elektrické pole, T teplota, α je parametr rozložení stavů s přenosem náboje. Pokud je předpokládána sférická symetrie prostorového rozložení vázaných párů a všechny páry jsou separovány na stejnou vzdálenost r_0 , pak pro kvantový výtěžek fotogenerace platí (viz [Nešpůrek])

⁷Horký elektron je takový elektron, jehož energie je výrazně odlišná od střední energie rovnovážného (tepelného) rozdělení. [Eckertová]

⁸Kvantový výtěžek fotogenerace je počet volných $e^- - d^+$ párů vzniklých po absorpci jednoho fotonu.

$$\eta(r_0, F, T) = \eta_0 f(r_0, F, T) \quad (1.7)$$

Onsagerův model aproxiimuje experimentální data dobře v oblasti polí vyšších než 10^7 Vm $^{-1}$ (viz např. [Nešpůrek–2]). Pro modelování závislosti kvantového výtěžku fotogenerace při menších vložených elektrických polích se používá Hechtův model (viz [Hecht]).

Pro diskusi procesů zodpovědných za tzv. nevlastní fotovodivost je nutné zavést pojmy, související s pásovou teorií organických molekulárních pevných látek (krystalů a amorfních látek). Rozdíl mezi organickým a anorganickým (kovovým, polovodičovým) krystalem je zpravidla v charakteru převládajících vazeb – anorganický krystal je typicky tvořen atomy vázanými kovalentními či iontovými vazbami v krystalové mříži, organický krystal sestává z molekul vázaných slabými silami (Van der Waals, vodíkové můstky). Odtud vyplývá malá pohyblivost nosičů náboje a velká šířka zakázaného pásu (tedy i malá vodivost) organických molekulárních krystalů a amorfních látek.

Prvním významným pojmem je *záchytné centrum (past)*, což je v nejobecnějším významu místo, které zachytává nosiče náboje. Nabitá past je místo, kde jsou deformované energetické pásy (místo s odlišným potenciálem). Záhytné centrum pro elektrony je lokalizovaná nižší hladina energie (nahromadění kladného náboje), záhytné děrové centrum je naopak lokalizovaná vyšší hladina energie. Záhytem nosičů náboje mizí deformace energetických pásů. Pasti ovšem mohou být i elektricky neutrální – poruchy ve struktuře látky také zachycují nosiče náboje. Záhyt poté funguje na principu polarizačních sil mezi neutrální pastí a nabitém částicí. V tomto případě v daném místě nejsou deformované energetické pásy, deformují se až záhytem nosičů náboje. Viz [Gutmann]. Energetická *hloubka záhytného centra* souvisí s počtem nosičů náboje, které centrum může zachytit. Tzv. hluboké záhytné centrum může akumulovat mnohem více náboje než tzv. mělké záhytné centrum.

V okolí záhytných center (např. objemových defektů) tedy dochází k disociaci vázaných párů elektron-díra – jeden z nosičů je zachycen, druhý se stane volným nosičem náboje. Přes záhytná centra se vysvětluje zčásti i disociace na rozhraní látka – elektroda, protože kladná elektroda funguje jako hluboké záhytné elektronové centrum, záporná jako hluboké záhytné děrové centrum.

Někdy též dochází k přenosu excitační energie excitonu z pevné látky na elektrodu, kde vznikne horký elektron (popř. díra) a tento nosič je injektován do látky. Příslušné jevy se jmennují oxidační disociace (elektron tuneluje do prázdných stavů kovu) a redukční disociace

(elektron z kovu je injektován do látky). Viz [Nešpůrek].

1.2.2 Transport nosičů náboje

Transport nosičů náboje v molekulárních pevných látkách probíhá tzv. *hopping* (přeskoko-vým) mechanismem. Tento mechanismus spočívá v přeskoku přes potenciálovou bariéru mezi molekulami díky tepelné energii. Tento přeskok bývá pravděpodobnější než tunelování elektronu (díry) skrz potenciálovou bariéru.

Proudovou hustotu i při vloženém poli F lze vyjádřit vztahem (viz [Gutmann])

$$i = ne\mu F, \quad (1.8)$$

kde n je koncentrace elektronů, e je náboj elektronu a μ je pohyblivost elektronů. Při použití jednoduchého modelu přeskoku elektronů mezi molekulami (viz [Gutmann]) je po-hyblivost elektronů

$$\mu = \left(\frac{fa^2 e N_S k^2 T^2}{h^3 \nu^2} \right) e^{-\frac{E_S}{kT}}, \quad (1.9)$$

kde f je průměrný úhel mezi směrem přeskoku a vloženým polem, a je vzdálenost mezi molekulami, N_S je počet sousedních molekul, ν je vibrační frekvence, E_S je výška bariéry, h je Planckova konstanta, k je Boltzmannova konstanta, T je termodynamická teplota, e je náboj elektronu.

Model pro neuspořádané organické dipolární látky lze nalézt např. v [Novíkov].

Kapitola 2

Měřené látky

2.1 Bichromofor

V obecnějším (fotofyzikálním) smyslu je jako chromofor označována ta část (subčást) molekuly, supramolekuly či uspořádané molekulární struktury, která je zodpovědná (tedy převážně určuje) za jistou charakteristickou absorpci či emisi v UV-VIS-NIR oblasti a chová se relativně nezávisle na ostatních částech dané supramolekuly. Jedním z možných důsledků existence takových chromoforních subjednotek v molekulárním systému jsou procesy intramolekulárního přenosu excitační energie (či elektronu) mezi jednotlivými (lokalizovanými) chromofory.

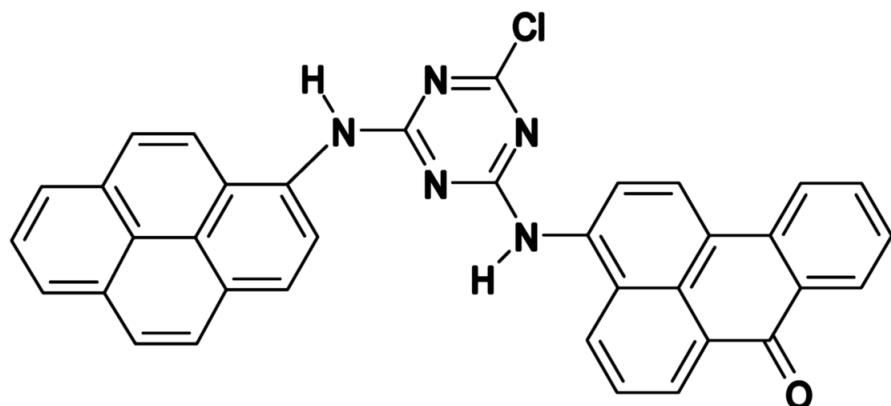
Ideální modelový bichromofor je spojení dvou chromoforů vhodným spojovacím můstkom. Ten musí spojovat a zároveň separovat oba chromofory tak, aby vzájemná interakce obou chromoforů byla jenom omezená (tedy oba chromofory aby zůstaly relativně samostatné) a při tom aby přenos excitační energie či elektronu mezi oběma chromofory zůstal dostatečně účinný. [Fidler]. Tedy např. výsledné absorbční spektrum bichromoforu by mělo být přibližně superpozicí absorpčních spekter jednotlivých chromoforů.

V této práci je zkoumanou látkou bichromofor APyTCABa, což je 2-(N-3-aminobenzanthronyl)-4-(N-1-aminopyrenyl)-6-chloro-1,3,5-triazin. Jako donor slouží aminopyrenová část (APy), jako akceptor část aminobenzathronová (ABa). Jako spojovací můstek slouží triazin.

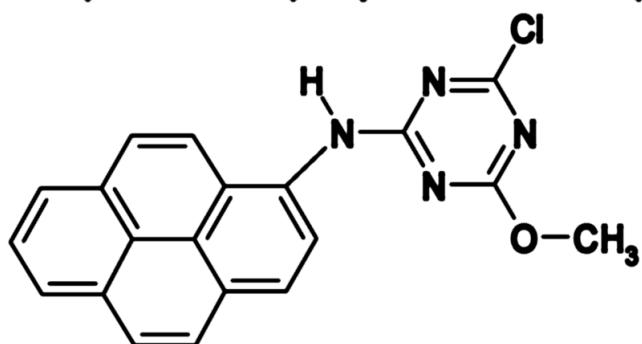
Modelová látka pro donor je APyTCM – 2-N-aminopyrenyl-4-methoxy-6-chloro-1,3,5-triazin. Modelová látka pro akceptor je ABaTC₂ – 2-(3-aminobenzanthronyl)-4,6-dichloro-1,3,5-triazin.

Všechny uvedené látky byly připraveny na Katedře technologie organických láttek Uni-

verzity Pardubice. Více o syntéze těchto látok v [Nepraš, Salem, Markuzelová].



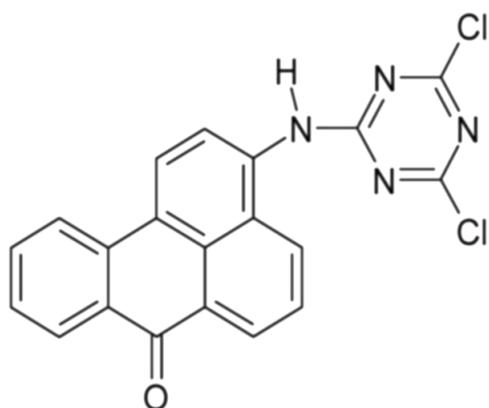
Obrázek 2.1: *Bichromofor APyTCABA – chemická struktura.*



Obrázek 2.2: *Modelová látka pro donor APyTCM – chemická struktura.*

Studovaný bichromofor má excitované stavy lokalizované na jednotlivých chromoforech (viz obr. 4.6 a [Kapusta]). Triazinový můstek funguje jako "polotuhý" spojovací člen (viz [Fidler]). K vysvětlení "polotuhosti" můstku: vzdálenost středů pyrenového a benzanthonového kruhu je 13 – 15 Å (jednotlivé subsystémy se překrývají), ale na druhou stranu je možné ve stacionárních spektrech pozorovat charakteristické pásy.

Ve zkoumaném bichromoforu probíhá po excitaci donorové subjednotky do S_1 stavu velmi účinný a extrémně rychlý přenos elektronické excitační energie (EET) na akceptorovou subjednotku. Rychlosť tohoto přenosu byla určena měřením femtosekundové fluorescenční kinetiky bichromoforu (viz [Fidler]) na cca 200 fs. Je zřejmé, že není splněn předpoklad



Obrázek 2.3: Modelová látka pro akceptor ABaTC₂ – chemická struktura.

slabé vazby donoru a akceptoru (viz kapitola 1.1.1) – ustalování rezervoáru, které souvisí s redistribucí vibrační energie, probíhá na stejné časové škále jako EET. Proto pro tento EET nelze použít Försterův model, spočtená Försterova rychlostní konstanta přenosu se liší od experimentálně zjištěné konstanty o dva řády. Rychlosť EET ve zkoumaném bichromoforu ukazuje spíše na "through bond" model (viz kapitola 1.1.3), komplexní teoretická studie ovšem zatím nebyla provedena.

2.2 Příprava vzorků pro měření fotovodivosti

Fotovodivost měřených látek byla měřena pomocí povrchových elektrod (viz obr. 2.4). Povrchové elektrody jsou tvořeny vrstvou platiny (tloušťka řádově jednotky μm) na glazované keramické destičce, platina je laserem odpařena do podoby hřebenových elektrod. Rozměry keramické destičky jsou cca 5 mm x 5 mm. Šířka jednotlivých elektrod je 50 μm , vzdálenost mezi elektrodami je též 50 μm . Na elektrodový systém jsou nízkotavitelnou pájkou připojeny kontakty.

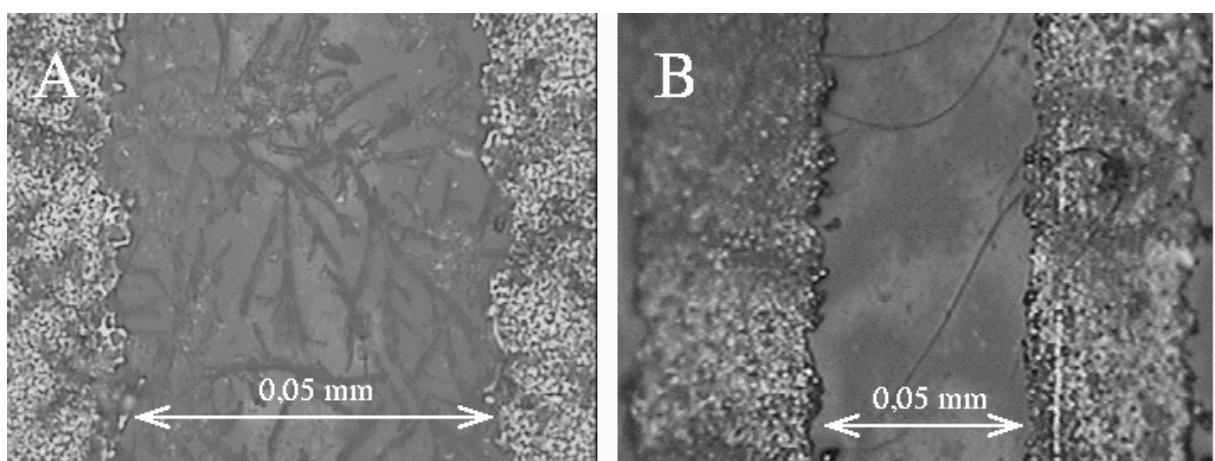
Elektrodový systém je nutné zbavit organických i anorganických nečistot několikanásobným omýváním v saponátu a v organických rozpouštědlech. Studované látky byly rozpouštěny v koncentraci řádově 10 mg/ml, pro APyTCABA a ABaTC₂ bylo použito rozpouštědlo dimethylsulfoxid (DMSO), pro APyTCM byl použit aceton. Byla zvolena taková rozpouštědla, ve kterých se látky mohou zcela rozpustit ve zmíněné koncentraci. Na elektrodový systém

bylo naneseno cca 0,05 ml roztoku, to odpovídá cca 0,5 mg látky po odpaření rozpouštědla. Rozpouštědlo bylo ze vzorku odpařeno ve vakuové sušičce. Neodpařené zbytky rozpouštědla by mohly ovlivňovat měření, protože rozpouštědlo může napomáhat elektrochemickým reakcím u elektrod.

Na obr. 2.5 jsou snímky vzorků APyTCM a APyTCABa z optického mikroskopu.



Obrázek 2.4: Systém povrchových elektrod s připojenými kontakty.



Obrázek 2.5: Zvětšený snímek povrchových elektrod z optického mikroskopu. A – vzorek APyTCM, B – vzorek APyTCABa. Oblast mezi elektrodami je uprostřed, její šířka je označena oboustrannou šipkou. Elektrody jsou na levém a pravém kraji snímků. Měřená látka pokrývá jak prostor mezi elektrodami, tak i elektrody samotné.

Kapitola 3

Instrumentální část

3.1 Měření fotovodivosti

Zjednodušené schéma aparatury pro měření fotovodivosti je na obr. 3.1. Jednotlivé součásti aparatury budou podrobněji rozebrány v následujících podkapitolách. Pro ovládání měření, čtení a zobrazování dat z jednotlivých součástí aparatury slouží program Measurement Control 2.0.

3.1.1 Monochromátor, lampa, kalibrace

Jako excitační zdroj byla použita jodová halogenová lampa v kombinaci s mřížkovým monochromátorem Cornerstone 130. Blejzovaná mřížka s hustotou čar 1200 čar/mm je konstruovaná pro nejvyšší účinnost na vlnové délce 350 nm, je použitelná pro měření v oblasti vlnových délek 200 – 1600 nm. Spektrální rozlišení monochromátoru je 6,6 nm při štěrbinách nastavených na 1 mm.

Spektrální profil systému lampa – monochromátor byl měřen pomocí referenčního detektoru – PIN fotodiody. Proud fotodiodou byl převáděn na napětí přes odpor $1 \text{ M}\Omega$, napětí bylo měřeno pomocným multimetrem Agilent. Vztah mezi signálem z fotodiody a intenzitou záření dopadajícího na vzorek byl zjištěn měřením absolutně kalibrovaným měridlem Coherent FieldMaster GS. Spektrální profil excitačního systému viz obr. 3.2.

Pro přepočet výkonu P [W] záření o vlnové délce λ [m] na tok fotonů Φ [$\text{foton}\cdot\text{s}^{-1}$] platí

$$\Phi = \frac{P\lambda}{hc}, \quad (3.1)$$

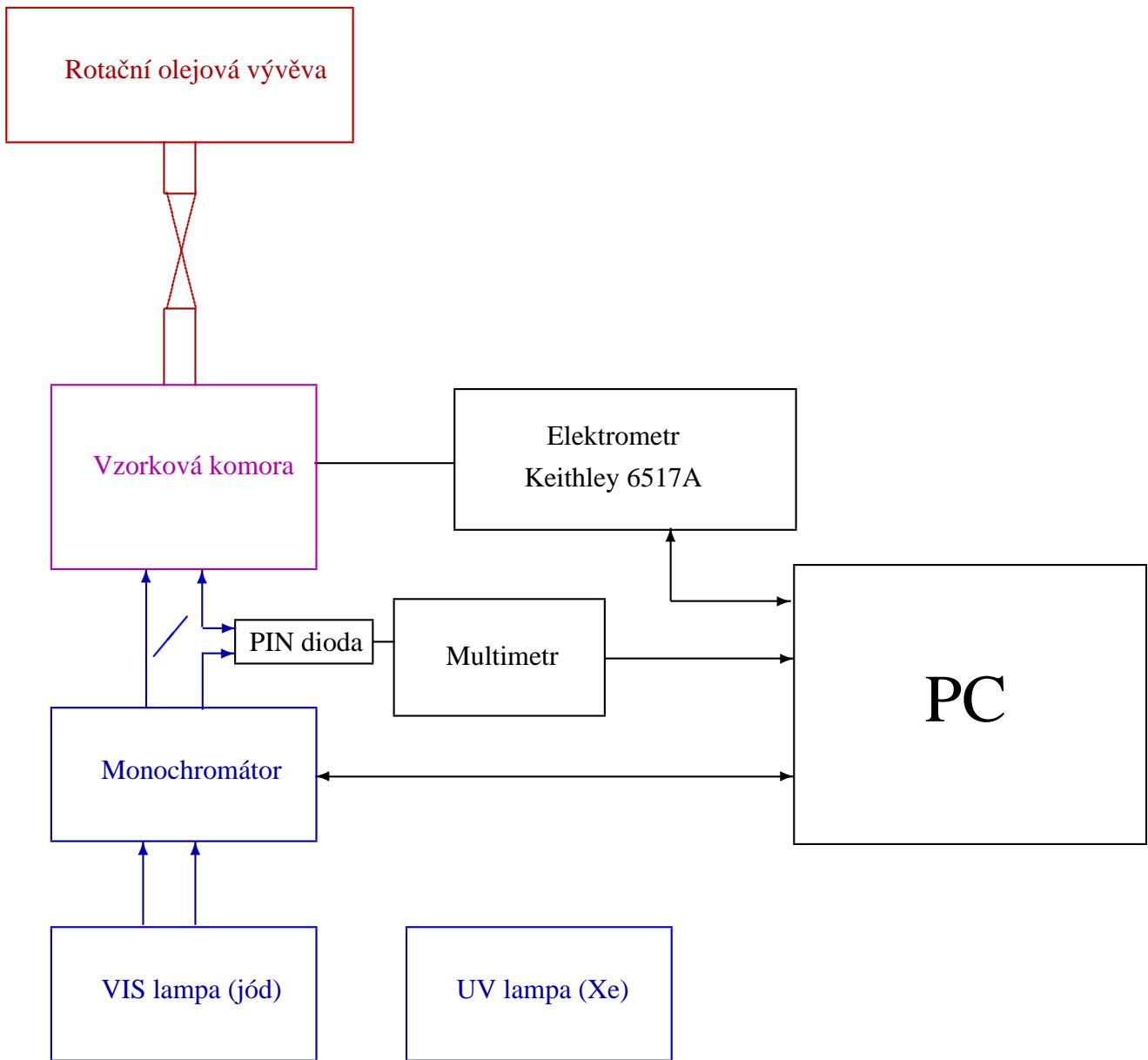
kde h [J·s] je Planckova konstanta a c [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] rychlosť světla ve vakuu.

Pro měření v UV oblasti je možno využít xenonovou vysokotlakou výbojku. Pro měření spekter fotoproudu je bohužel systém xenonová lampa – monochromátor (s mřížkou s nejvyšší účinností pro vlnovou délku 350 nm) nevhodný, v oblasti vlnových délek kolem 370 nm je intenzita záření o více než řád vyšší než v oblasti kolem 450 nm. Při takovéto relativně rychlé změně intenzity excitačního záření může být fotovodivostní signál značně ovlivněn relaxací prostorového náboje – podobně jako v kinetikách fotoproudu (viz kapitola 4.3).

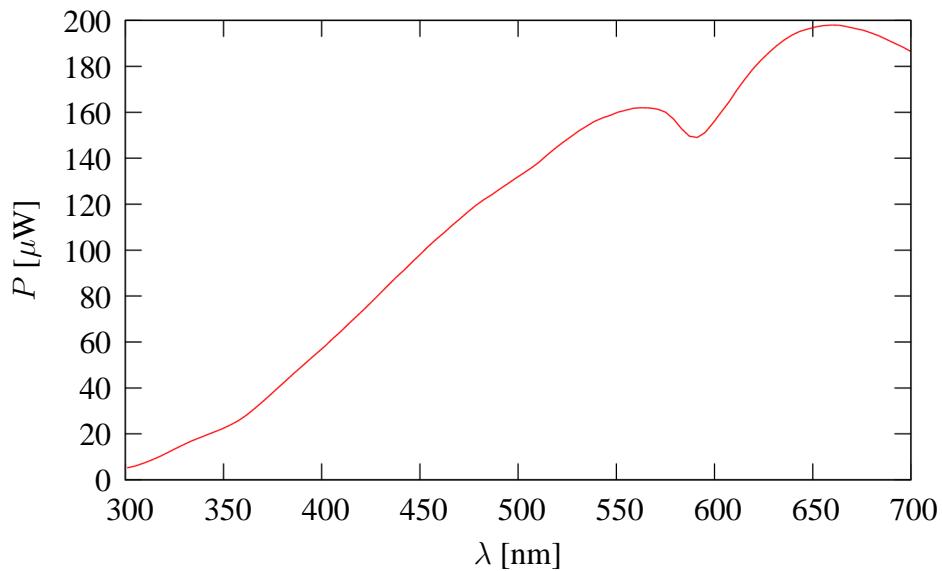
3.1.2 Elektrometr

Použit byl elektrometr Keithley 6517A. Umožňuje měřit proudy od 100 aA do 21 mA a dále obsahuje řízený napěťový zdroj. Napěťový zdroj je možné používat v rozsazích 0 \div 100 V a 0 \div 1000 V, pro menší rozsah je rozlišení nastavení 5 mV, pro vyšší rozsah je rozlišení 50 mV. Maximální možné zatížení tohoto zdroje je 10 mA, zdroj má zabudovanou ochranu proti zkratování.

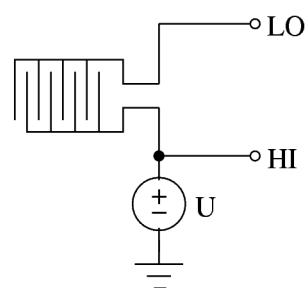
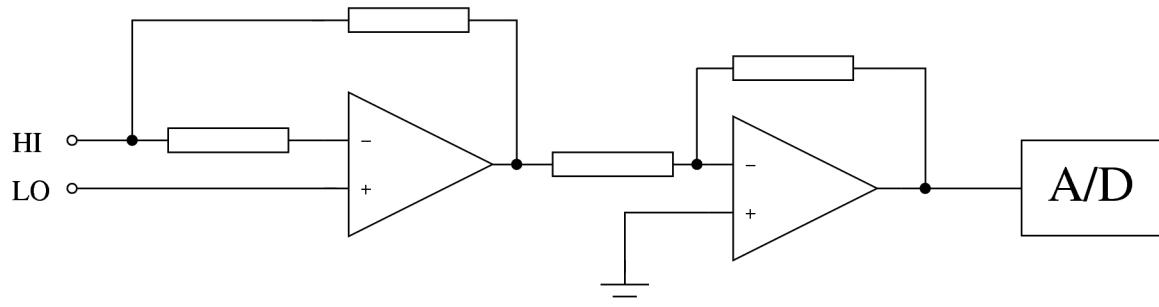
Zjednodušené schéma tohoto přístroje a zapojení elektrometru pro měření fotovodivosti je na obr. 3.3. První operační zesilovač slouží jako předzesilovač, má vstupní klidový proud pod 2 fA, šum na úrovni 750 aA. Zesílení druhého operačního zesilovače je dáno zvoleným rozsahem (tzv. ranging amplifier). Přepínání měřících rozsahů je plně automatické.



Obrázek 3.1: Zjednodušené schéma aparatury pro měření fotovodivosti. Modré jsou vyznačena optická spojení, černě elektrická spojení. Připojení elektrometru Keithley 6517A na vzorek je na obr. 3.3.



Obrázek 3.2: Závislost výkonu záření P na vlnové délce záření. Zdroj excitačního záření jodová lampa, vlnová délka vybrána monochromátorem s šírkou štěrbin 1 mm.



Obrázek 3.3: Principielní schéma elektrometru Keithley 6517A, připojení vzorku pro měření fotovodivosti. Řízený napěťový zdroj je na obrázku dole, je označen U .

3.2 Měření optické absorpcie

Absorpční spektra byla měřena pomocí absorpčního spektrometru Shimadzu UV-1600 UV/VIS/NIR.

Tento přístroj umožňuje měřit absorpci v intervalu vlnových délek $\langle 190, 1100 \rangle$ nm a v intervalu absorbancí $\langle -0,5; 3,999 \rangle$.

Jako zdroje záření slouží deuteriová a halogenová lampa. Deuteriová lampa se používá při měření v UV oblasti (od 190 nm do nastavené vlnové délky přepnutí lamp), 50 W halogenová lampa se používá ve viditelné a blízké infračervené oblasti (od nastavené vlnové délky přepnutí lamp do 1100 nm). Vlnová délka je vybírána mřížkovým monochromátorem, který obsahuje konkávní holografickou mřížku s hustotou čar 900 čar/mm. Rozlišení monochromátoru je pevně nastaveno štěrbinou na 2 nm. Záření je rozděleno do dvou rámén – referenčního a měřícího. Intenzita prošlého záření je měřena křemíkovými fotodiody.

Vlnové délky je možno měnit po 0,1 nm, přesnost nastavení je $\pm 0,5$ nm. Udávaná přesnost měření absorbance je $\pm 0,004$ při měřené absorbanci 1.

Absorpce ve zředěném roztoku byla měřena v křemenné absorpční kyvetě, do referenčního ramena byla vždy vložena kyveta s čistým rozpouštědlem. Absorpce v pevné fázi byla měřena v tenké vrstvě látky nanesené na křemenném sklíčku.

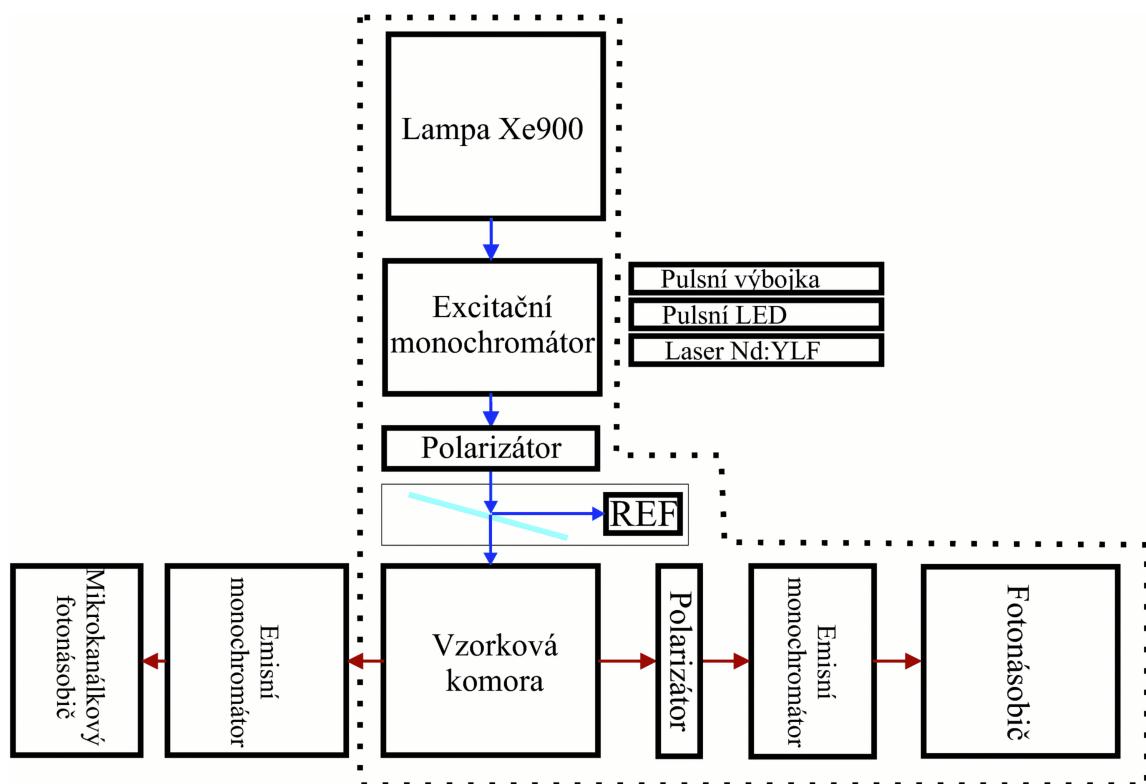
3.3 Měření fluorescenčních spekter

Stacionární fluorescenční spektra byla měřena pomocí upraveného spektrofluorometru Edinburgh Instruments FS/FL900. Schéma tohoto spektrofluorometru je na obr. 3.4. Pro měření stacionárních fluorescenčních spekter se využívá části aparatury vyznačené na schématu přerušovaným rámečkem. Podrobněji popíší pouze tuto část, popis části aparatury pro měření dohasínání fluorescence je uveden v [Vraný, Pánek].

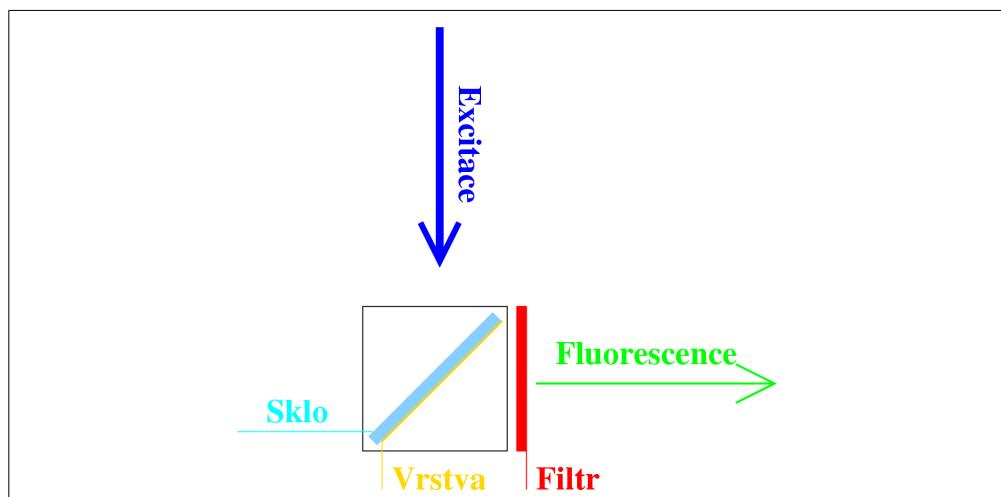
Jako zdroj excitačního záření slouží vysokotlaká kontinuální xenonová výbojka o výkonu 450 W. Excitační monochromátor je jednoduchý mřížkový monochromátor EAI M300 s blejzovanou mřížkou se spektrálním rozlišením 8 nm na 1 mm šířky štěrbin. Emisní monochromátor je dvojitý mřížkový monochromátor EAI DM150 se spektrálním rozlišením 4 nm na 1 mm šířky štěrbin. Polarizátory jsou elektronicky řízené. Referenční detektor (ve schématu REF) je fotonásobič, detektor fluorescence je chlazený fotonásobič Hamamatsu R955 s prodlouženou citlivostí do blízké infračervené oblasti spektra. Celé měření je ovládáno a sběr dat probíhá prostřednictvím kontroléru EAI CD900, který je řízen PC.

Změřená excitační spektra jsou korigována pomocí současného měření intenzity excitačního záření referenčním fotonásobičem. Emisní spektra jsou korigována korekční křivkou, která je určena spektrální citlivostí fotonásobiče Hamamatsu R955 a účinností emisního monochromátoru.

Fluorescenční spektra v pevné fázi byla měřena jednak v tenké vrstvě na křemenném sklíčku (bichromofor) a z destiček Silufol UV 254 (modelové látky). Pro zabránění odrazům pozadí z excitačního monochromátoru byl vzorek ve vzorkové komoře umístěn do polohy dle obr. 3.5. Jako další opatření proti průniku excitačního záření k detektoru byly použity emisní cut-off filtry.



Obrázek 3.4: Schéma použitého spektrofluorometru. Část pro měření stacionárních spekter je vyznačena přerušovaným rámečkem.



Obrázek 3.5: Experimentální konfigurace měření fluorescence z křemenného sklíčka. Modrá šipka značí směr excitačního záření, zelená směr, ve kterém je detekována fluorescence. Většina excitačního záření neabsorbovaného v látce se odrazí do směru opačného vzhledem k detektoru.

Kapitola 4

Výsledky měření

4.1 Absorpční spektra

Měření a interpretace výsledků fotovodivosti a fluorescence v pevné fázi by nebylo možné bez změření absorpčních spekter v pevné fázi. Ta se mohou mnohdy i podstatně lišit od spekter ve zředěném roztoku, protože v pevné fázi je vzájemná interakce molekul měřené látky podstatně intenzivnější než v případě roztoku. Mezi fyzikální procesy, které jsou zodpovědné za odlišnost absorpčních spekter v pevné fázi a v roztoku, patří např. přenos a záchyt excitonů. Viz [Gutmann, strana 301] a kapitola 1.1.1.

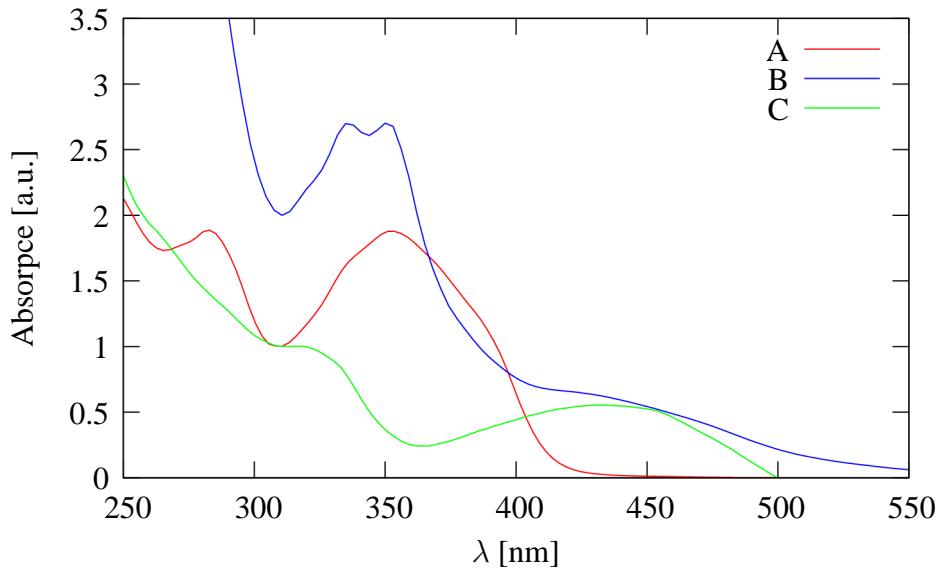
Absorpční spektra v pevné fázi jsou obecně oproti spektrům v roztoku charakterizována větší šírkou absorpčních pásů a posunem absorpčních maxim k delším vlnovým délkám.

Srovnání absorpčních spekter bichromoforu a jeho modelových látek v pevné fázi je na obr. 4.1. Spektrum bichromoforu obsahuje dva absorpční pásy: donorový, kdy je excitován především donor, a akceptorový, kdy je excitován pouze akceptor. Žádný výrazný pík, který by ukazoval na přímou interakci donoru a akceptoru (způsobenou silnou vazbou elektronických stavů donoru a akceptoru) nebyl pozorován.

Srovnání absorpčního spektra bichromoforu ve zředěném roztoku a v pevné fázi je na obr. 4.2.

4.2 Volt-ampérové charakteristiky

Volt-ampérová charakteristika (dále VA charakteristika) je závislost proudu na napětí, měření VA charakteristiky je měření proudu při postupně se měnícím napětí.



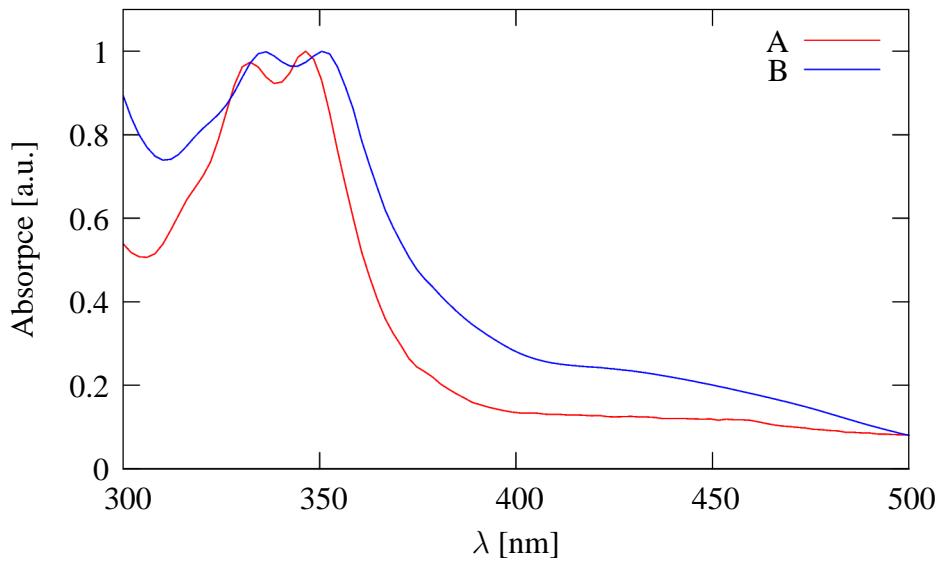
Obrázek 4.1: Normalizovaná absorpční spektra v tenké vrstvě na křemenném sklíčku. A – APyTCM (modelový donor), B – APyTCABa (bichromofor), C – ABaTC₂ – modelový akceptor. Spektra modelových látek a bichromoforu byla normalizována k lokálnímu absorpčnímu minimu na vlnové délce 312 nm; modelové látky byly normalizovány k 1, bichromofor k 2 (absorpční spektrum ideálního bichromoforu je superpozicí absorpčních spekter modelových látek).

VA charakteristiky měřené látky byly měřeny pomocí povrchových elektrod (viz kapitola 2.2).

Důležitou vlastností elektrodového systému je svodový proud, tedy proud měřený elektrometrem při připojených elektrodách bez nanesené látky. Tento svodový proud je zřejmě závislý na adsorbovaných látkách, hlavně vodě ze vzdušné vlhkosti.

Za tímto účelem byla provedena série experimentů, které měly za úkol kvantifikovat vliv svodových proudů na měření VA charakteristik. Všechna měření byla prováděna za vakua cca 5 Pa. Měřena byla VA charakteristika v intervalu $U \in \langle 0, 90 \rangle$ V.

- Byl změřen svodový proud aparatury (VA charakteristika bez připojeného vzorku). Ten ovlivňují kabely, kontakty, držák vzorku i přesnost elektrometru. Měřené proudy se pohybovaly v řádu 10^{-15} A.
- Byl změřen svodový proud povrchové elektrody (VA charakteristika povrchové elektrody).



Obrázek 4.2: Srovnání absorpcie bichromoforu APyTCABA v roztoku (ethylacetát) – A a v pevné fázi – B.

trody bez nanesené látky). VA charakteristika byla měřena ihned po ustálení vakua cca 5 Pa. Měřené proudy se pohybovaly v řádu 10^{-13} A.

- Byl změřen svodový proud povrchové elektrody, která byla před měřením umístěna na 30 minut do vakuové sušičky (vakuum řádově jednotky Pa) a zahřáta na 75°C. Měřené proudy se pohybovaly v řádech $10^{-15} \div 10^{-14}$ A.

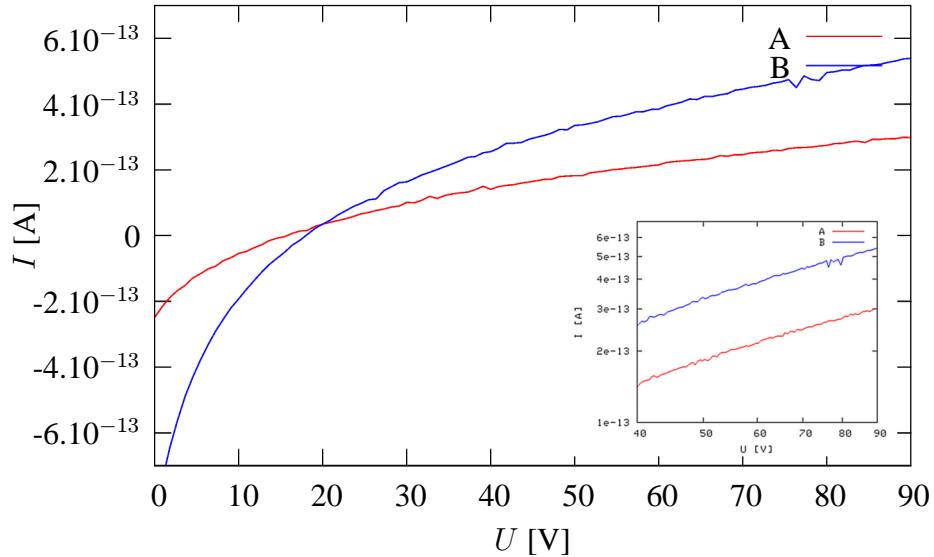
Pokrytím elektrod látkou nanesenou v rozpouštědle, jež je mísetelné s vodou (aceton, DMSO) a odpařením rozpouštědla ve vakuové sušičce vznikne kompaktní vrstva, která zřejmě brání výrazné adsorpci vody na elektrody.

Typická VA charakteristika měřené látky je na obr. 4.3. Temnotní proud (A) při nulovém přiloženém napětí je nenulový – to je způsobeno hlavně makroskopickou polarizací vzorku. Při přiložení napětí, nebo i při osvětlení, se vzorek zpolarizuje – u elektrod se vytvoří oblasti prostorového náboje. Prostorový náboj do jisté míry odstíní přiložené externí elektrické pole. Tvar VA charakteristiky v oblasti ovlivněně prostorovým nábojem (v prezentovaném případě pro interval $U \in \langle 0, 20 \rangle$ V) může být ovlivněn i časem, po kterém se zvyšuje napětí na vzorku (viz [Riel]). Tento čas, který je zároveň intervalem mezi jednotlivými měřeními proudu, bude v dalším textu nazýván časovou prodlevou. Při měření VA charakteristik byla

použita časová prodleva 12 až 15 sekund. Při kratších časových prodlevách se může efekt prostorového náboje zvýrazňovat. Problémy se stabilitou vzorku se mohou projevit při měření VA charakteristik při fotoexcitaci, protože vzorek je stále ozářován a může dojít k částečnému rozpadu měřené látky. Dalším problémem dlouhé kontinuální fotoexcitace je zvýšení teploty vzorku, které ovlivní vodivost (viz [Gutmann, strana 57]). Při intenzitách světla použitých v našich experimentech je však tento efekt zanedbatelný.

Měřený vzorek, který má u elektrod vytvořeny oblasti prostorového náboje, vykazuje i bez vnějšího elektrického pole napětí, které způsobí, že je změřen záporný proud (viz zapojení elektrometru na obr. 3.3). Při osvětlení způsobí toto napětí fotoproud (B), který je záporný, protože napětí způsobené prostorovým nábojem má opačnou polaritu než vložené napětí.

Pro správné výsledky měření fotovodivosti musí měření kinetik fotoproudu a spekter fotoproudu probíhat vždy v ohmické oblasti (oblasti, kde platí Ohmův zákon, temnotní proud je přímo úměrný napětí). Tato oblast je na obr. 4.3 pozorovatelná cca od 40 V.



Obrázek 4.3: VA charakteristika bichromoforu APyTCABa. A – temnotní proud, B – excitace do donorového absorpčního pásu (360 nm). Výřez – ohmická část VA charakteristiky v logaritmickém měřítku.

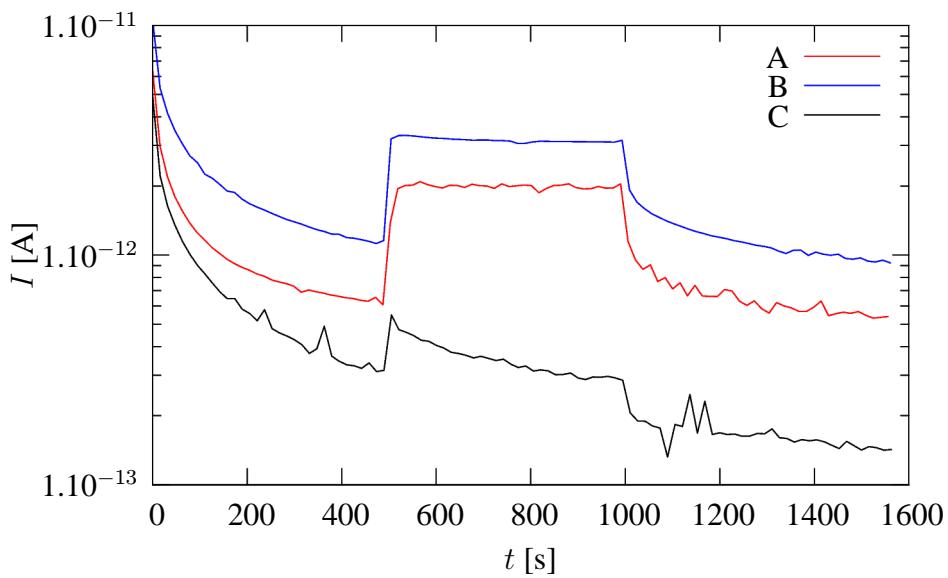
4.3 Kinetiky fotoproudů

Kinetika fotoproudů je závislost proudu na čase při konstantním vloženém napětí. Od času $t = 0$ do $t = t_1$ je měřen temnotní proud (neprobíhá fotoexcitace), od t_1 do t_2 je vzorek ozařován, od t_2 je opět měřen temnotní proud.

Kinetiky fotoproudů vypovídají o

1. Velikosti fotovodivosti (vztah mezi temnotním proudem a fotoproudem). Tu lze srovnávat pro vzorky připravené na totožném elektrodovém systému, při připojeném stejném napětí a při stejné intenzitě excitačního záření. Lze zavést vzorec pro relativní intenzitu fotovodivosti (4.1).
2. Relaxačním čase polarizace – charakteristickém čase pro přeusporydání molekulového dipolárního systému a prostorového náboje při změně vloženého napětí. Vložené napětí se změní v čase $t = 0$. V ideálním případě vykazuje závislost temnotního proudu na čase mocninový pokles (typu t^{-n} , typicky $n \in \langle 0,1; 1 \rangle$), ovšem v reálném vzorku hrají vliv i termální procesy, které závislost komplikují. Viz [Gutmann].
3. Vlivu prostorového náboje vyvolaného fotoexcitací na fotovodivostní signál. Překmit a relaxace fotoproudů po ozáření vzorku naznačují vznik a zánik oblasti prostorového náboje.
4. Vlivu záhytných center v látce na fotoproud. Záhytná centra viz kapitola 1.2. Pomalý náběh fotoproudů po ozáření vzorku naznačuje postupné plnění záhytných center, pomalé snižování fotoproudů po vypnutí znamená vyprázdrování záhytných center. Velmi pomalý náběh fotoproudů je charakteristický pro nekvalitní vzorky s vysokým podílem nečistot.
5. Vlivu adsorbovaných nečistot a plynů (např. vody) na fotoproud. Neobvyklý tvar kinetik fotoproudů (postupný pokles a růst fotoproudů po fotoexcitaci, viz [Basak]) může indikovat zhášení fotovodivosti, protože adsorbované molekuly působí jako záhytná centra.

Změřené kinetiky fotoproudů vykazují dlouhý pokles temnotního proudu, z toho plyne, že depolarizace měřených vzorků je výrazná. Náběh fotoproudů je rychlý, což ukazuje na kvalitní vzorky (bez velkého množství nečistot). Dále není pozorován výrazný překmit po zahájení

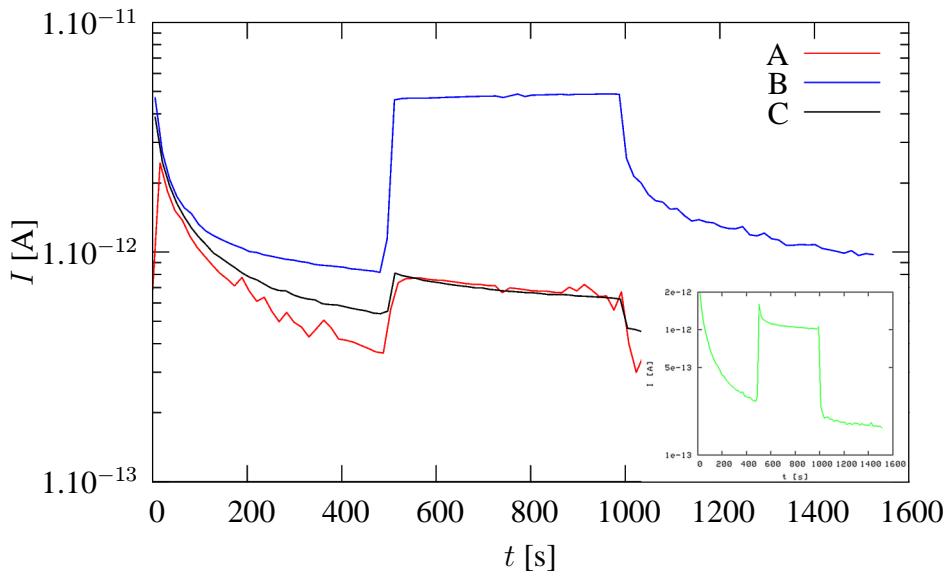


Obrázek 4.4: Kinetiky fotoproudů bichromoforu a jeho modelových látek při excitaci do donorového absorpčního pásu (360 nm). A – APyTCM (modelová látka pro donor), B – APyTCABa (bichromofor), C – ABaTC₂ (modelová látka pro akceptor). $t_1 = 500$ s, $t_2 = 1000$ s.

fotoexcitace – to znamená, že fotoproud není významně ovlivněn prostorovým nábojem vzniklým v důsledku fotoexcitace. Fotoproud výrazně ovlivněný prostorovým nábojem byl pozorován při úvodních měřeních (viz výzkumný úkol [Kysela]), kdy byla při některých měřeních použita vysoká intenzita excitačního záření. Nejsou pozorovány neobvyklé průběhy fotoproudů, zmínované v [Basak]. To znamená, že adsorbované nečistoty výrazně neovlivňují fotoproud.

Pro zodpovězení otázky, zda dochází v bichromoforu k přenosu elektronu z donoru na akceptor, jsou zásadní informací velikosti fotovodivosti bichromoforu v porovnání s velikostmi fotovodivostí jeho modelových látek, a to jak při excitaci do donorového absorpčního pásu, tak do akceptorového pásu.

Získaná informace o velikosti fotovodivosti je makroskopický parametr, vztahující se k dané látce. Fotovodivost látky nebude záviset pouze na monomolekulárních procesech (např. intramolekulární přenos elektronu), ale vliv budou mít i okolní molekuly – zejména přeskok nosičů náboje z jedné molekuly na sousední. Tento transport probíhá zejména tzv.



Obrázek 4.5: Kinetiky fotoproudů bichromoforu a jeho modelových látek při excitaci do akceptorového absorpčního pásu (440 nm). A – APyTCM (modelová látka pro donor), B – APyTCABa (bichromofor), C – ABaTC₂ (modelová látka pro akceptor). $t_1 = 500$ s, $t_2 = 1000$ s. Výřez – kinetika fotoproudů ABa (akceptor), excitační vlnová délka 550 nm.

přeskakovým (hopping) mechanismem (viz kapitola 1.2.2).

4.4 Srovnání relativních velikostí fotovodivosti

Pro srovnání velikostí fotovodivosti lze zavést relativní velikost fotovodivosti:

$$f = \frac{(I_{\text{ex}} - I_{\text{dark}})}{\Phi_N(I_{\text{ex}} + I_{\text{dark}})}, \quad (4.1)$$

I_{ex} je proud měřený při fotoexcitaci vzorku, I_{dark} je proud bez fotoexcitace vzorku (temnotní proud) a Φ_N je srovnávací faktor intenzity světla (počtu fotonů) dopadajícího na aktivní plochu vzorku – index je normován na $1,4 \cdot 10^{13}$ foton·s⁻¹.

Vložené napětí na vzorek (vzdálenost elektrod 50 μm) bylo 90 V, což odpovídá poli $2 \cdot 10^6$ Vm⁻¹.

Následující tabulka je srovnáním relativních velikostí fotovodivostí bichromoforu a jeho modelových látek při excitaci do donorového (360 nm) a akceptorového (440 nm) absorpč-

ního pásu.

λ	f	f	f
	APyTCM (donor + můstek)	APyTCABa (bichromofor)	ABaTC ₂ (akceptor + můstek)
360 nm	$0,64 \pm 0,05$	$0,55 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,10$
440 nm	$0,08 \pm 0,02$	$0,36 \pm 0,04$	$0,05 \pm 0,01$

Nejvyšší fotovodivost vykazuje donor se spojovacím můstekem při excitaci do donorového absorpčního pásu. Z toho je možné usuzovat na přenos elektronu z donoru na spojku. Fotovodivost bichromoforu je srovnatelná, ale menší, než fotovodivost donoru. Fotovodivost akceptoru v oblasti 360 nm je slabá, protože je slabá optická absorpce. Silná fotovodivost bichromoforu v oblasti 440 nm naznačuje, že přenos elektronu je symetrický; přenos elektronu na můstek (případně na akceptor) při excitaci donoru je stejně pravděpodobné jako přenos díry z akceptoru na můstek (příp. donor) při excitaci akceptoru.

Akceptor s můstekem je málo fotovodivý, i když samotný akceptor (aminobenzanthron) je významně fotovodivý (viz výřez na obr. 4.5). To je zřejmě způsobeno interním přenosem elektronu z aminoskupiny na karbonylovou skupinu (viz [Nepraš]). Relativní intenzita fotovodivosti aminobenzanthronu při excitaci do absorpčního maxima (550 nm) je zhruba stejná jako intenzita fotovodivosti bichromoforu při excitaci do donorového pásu (360 nm).

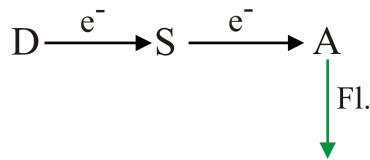
Pro srovnání fotovodivosti je ale nutné porovnat fotovodivosti modelových látek, které obsahují spojovací můstek (triazin), protože při připojení můstku dochází k modifikaci elektronových hustot v základním stavu. Nižší fotovodivost ABaTC₂ oproti ABa je tedy zřejmě způsobena připojením elektrofilní skupiny; zjednodušeně řečeno připojení triazinu na aminoskupinu posune elektronovou hustotu od dusíku směrem k triazinu. Viz [Nepraš].

V úvodu (viz kapitola) byly zmíněny dvě hypotézy o přenosu elektronu v bichromoforním systému. Stručně: první hypotéza vysvětluje fotovodivost bichromoforu lokálním přenosem elektronu v rámci subjednotek, druhá hypotéza předpokládá přenos elektronu z donoru na akceptor (případně díry z akceptoru na donor). Ze srovnání fotovodivostí bichromoforu a jeho modelových látek je možné sestavit modifikaci těchto hypotéz, aby vysvětlovaly naměřená data.

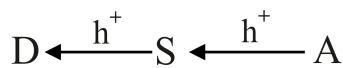
1. Fotovodivost modelového donoru je srovnatelná, dokonce větší, než fotovodivost bichromoforu. Tento výsledek se dá vysvětlit přenosem elektronu z donoru na můstek.

Obdobně fotovodivost bichromoforu při excitaci do akceptorového absorpčního pásu vysvětluje přenos díry z akceptoru na můstek. Pro tuto hypotézu hovoří výsledky semiempirických kvantově chemických výpočtů – změny rozložení elektronových hustot při excitaci bichromoforu do S_1 stavu a do S_2 stavu (viz obr. 4.6). Z obrázku je patrné, že při excitaci dochází k posunu elektronových hustot směrem k můstku, tento posun ovšem neovlivní druhý chromofor. Tyto výpočty jsou ovšem prováděny pomocí mnoha approximací a pro jednu izolovanou molekulu (nepočítá se s vlivem okolí).

2. Fotovodivost bichromoforu při excitaci do donorového absorpčního pásu vysvětluje přenos elektronu z donoru na můstek a dále na akceptor. Přenesený elektron se projeví jak zvýšením fotovodivosti, tak rekombinační luminiscencí akceptoru. Rekombinační luminiscence bude působit jako konkurenční proces k fotovodivosti, fotovodivost bichromoforu bude menší než fotovodivost modelového donoru – v souladu s experimentálními výsledky. Celý přenos je možné popsat schématem (D – donor, S – spojovací můstek, A – akceptor, rekombinační luminiscence je vyznačena zeleně):

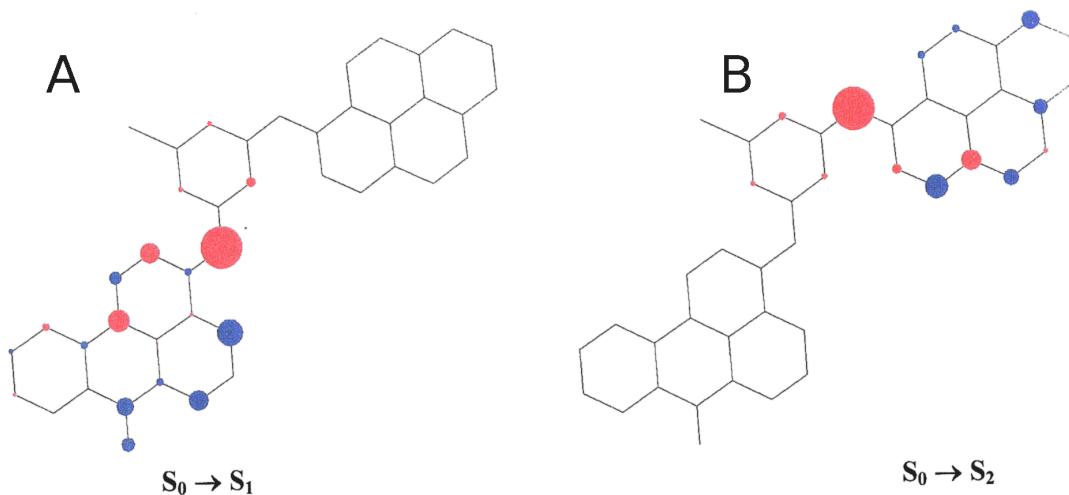


Ovšem pro existenci rekombinační luminiscence neexistuje žádný experimentální důkaz. Fotovodivost bichromoforu při excitaci do akceptorového absorpčního pásu vysvětluje přenos díry z akceptoru na můstek a z můstku na donor, schéma:

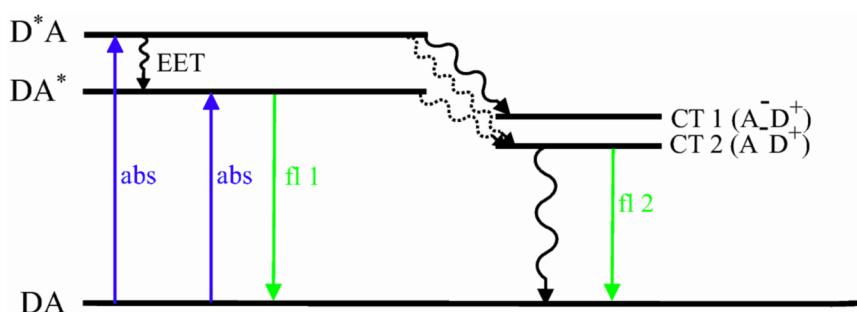


Pro ilustraci fotofyzikálních procesů v bichromoforu je možné užít diagramu 4.7. V levé části jsou vyznačeny excitované stavy lokalizované na donoru (D^*A) a akceptoru (DA^*). Přechod $D^*A \rightarrow DA^*$ je přenos excitační energie, modré je vyznačena absorpcce do donorového, resp. akceptorového excitovaného stavu, zeleně (fl1) je vyznačena fluorescence akceptoru.

Poloha a přechody do stavů s přenosem náboje (CT stavů) v pravé části obrázku jsou diskutabilní, odpovídají spíše druhé zmiňované variantě. Stav s přenosem náboje označovaný jako CT1 je stav, který odpovídá přenosu elektronu na delší vzdálenost, CT2 odpovídá přenosu na kratší vzdálenost. Zeleně značená fl2 je rekombinační luminiscence. Nezářivý přechod z



Obrázek 4.6: Výsledek semiempirických kvantově chemických výpočtů v PPP approximaci – změny elektronových hustot při excitaci bichromoforu do S_2 stavu (A) a při excitaci do S_1 stavu (B). Červeně je vyznačen úbytek elektronové hustoty, modře příbytek.



Obrázek 4.7: Diagram ilustrující fotofyzikální procesy v bichromoforu.

CT stavu do základního je odpovědný za fotovodivost (disociace CT stavu na volné nosiče náboje).

Na základě naměřených dat a známých informací o bichromoforu lze říci, že pravděpodobnější je první hypotéza. Pro rozhodnutí, která z hypotéz je správná, by bylo nutné provést měření a analýzu výsledků tranzientní absorpce, např. viz [Maiti]. Tomuto měření by ovšem měly předcházet komplexní semiempirické kvantově chemické výpočty, např. viz [De].

4.5 Spektrální závislost fotoproudu

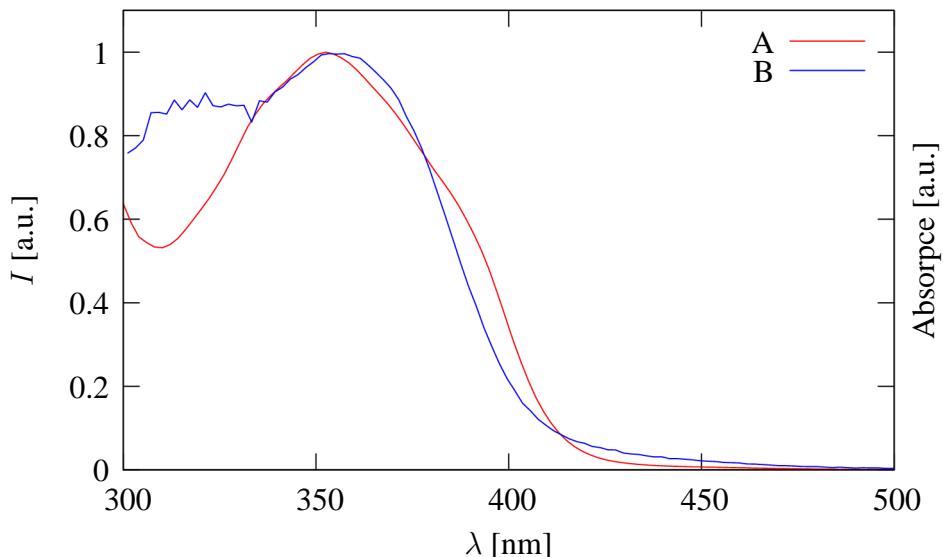
Spektrem fotoproudu rozumíme závislost fotoproudu na excitační vlnové délce při konstantním vloženém napětí a konstantní intenzitě excitačního záření. Pole je nutné na vzorek vložit dostatečnou dobu před měřením (minuty až desítky minut), aby se vzorek depolarizoval a ustálila se konstantní hodnota temnotního proudu. Štěrbina excitačního monochromátoru byla pro všechna měření spekter fotoproudu nastavena na 1 mm, což odpovídá spektrální šířce čáry 6 nm. Spektra je nutné korigovat na konstantní intenzitu excitačního záření (ve smyslu konstantního toku fotonů). Při měření byla použita kalibrace pomocí referenčního detektoru (fotodiód) – viz přístr. část.

Výsledný korigovaný fotoproud je

$$I = \frac{I_{\text{ex}} - I_{\text{dark}}}{\Phi}, \quad (4.2)$$

kde I je korigovaný proud, I_{ex} je proud při fotoexcitaci, I_{dark} je temnotní proud a Φ je intenzita excitačního záření dopadajícího na aktivní plochu vzorku (jednotka je tedy foton·s⁻¹). Fotoproud může obecně záviset na různé mocnině intenzity excitačního záření (Φ^x , $x \in \langle 0,5; 1 \rangle$). Proto byla provedena orientační doplňková měření závislosti fotovodivosti na intenzitě excitačního záření pro bichromofor a modelové látky, která prokázala, že fotoproud roste lineárně s intenzitou excitačního záření. Tato měření byla prováděna v absorpčních maximech měřených látek a v intervalu intenzit excitačního záření, ve kterém byla měřena spektra a kinetiky fotoproudu. Pro vyšší intenzity excitačního záření (řádově stovky μW kontinuálního výkonu na aktivní plochu vzorku, což odpovídá cca $10^{15} \div 10^{16}$ foton·s⁻¹) nemusí tato lineární závislost platit.

Na obr. 4.8 je srovnání absorpčního a fotovodivostního spektra APyTCM, na obr. 4.9 je srovnání spekter bichromoforu APyTCABa. Zatímco u APyTCM je fotovodivostní spektrum velmi podobné absorpčnímu spektru, u bichromoforu je situace složitější. Je pravděpodobné, že kvantové účinnosti fotovodivosti budou odlišné při excitaci do donorového a při excitaci do akceptorového absorpčního pásu. Určení kvantových účinností fotovodivosti by však vyžadovalo dlouhé a náročné měření, které časově rozhodně přesahuje rámec diplomové práce. Zdá se však, že proces přenosu díry z excitovaného akceptoru je efektivnější oproti přenosu elektronu při excitaci donoru.



Obrázek 4.8: Normalizovaná absorpční a fotovodivostní spektra APyTCM. A – absorpční spektrum APyTCM v tenké vrstvě na křemenném sklíčku, B – spektra fotoproudu korigovaná na konstantní tok fotonů ($1,4 \cdot 10^{13} \text{ foton} \cdot \text{s}^{-1}$).

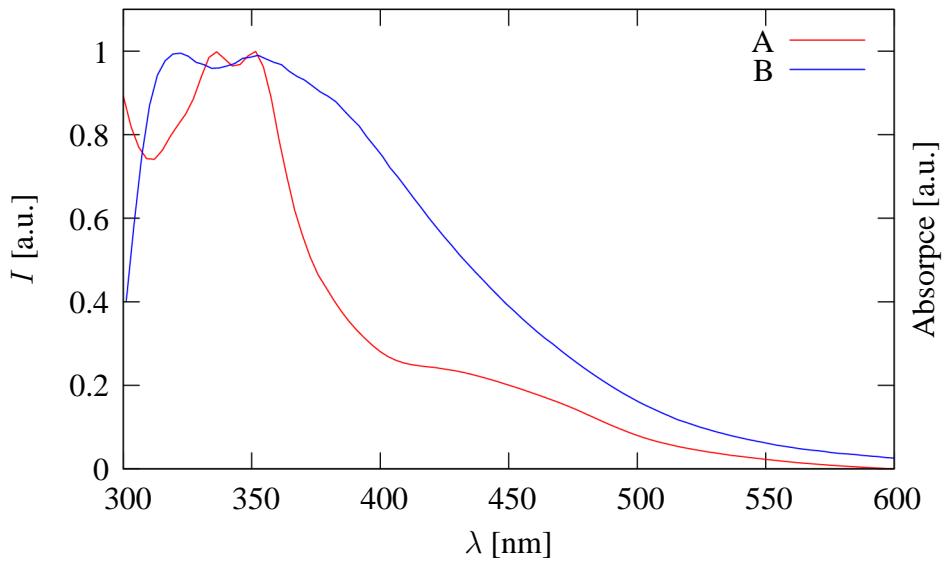
4.6 Fluorescenční excitační a emisní spektra

Fluorescenční spektra bichromoforu v pevné fázi byla měřena v tenké vrstvě na křemenném sklíčku. Byly použity emisní cut-off filtry s inflexní vlnovou délkou 590 nm (pro měření excitačních spekter), resp. 470 nm (pro měření emisních spekter).

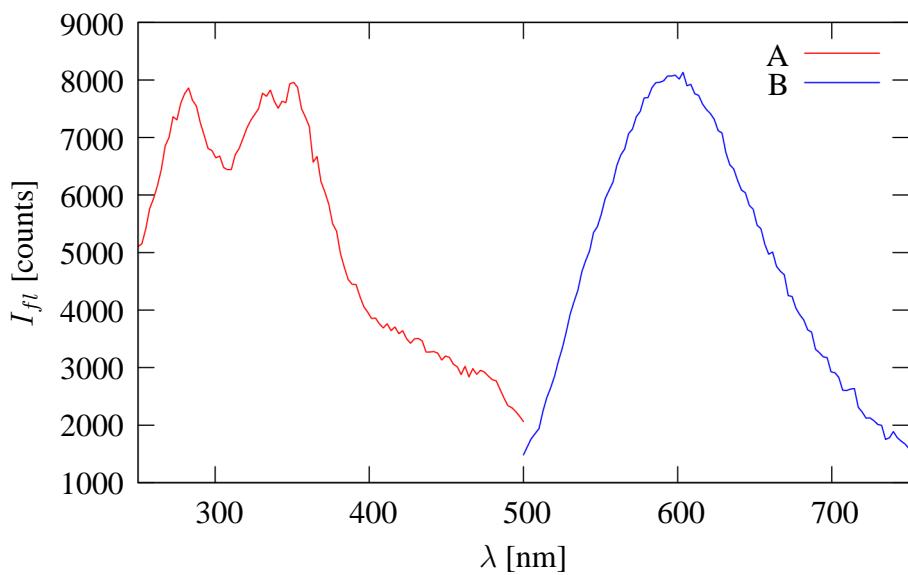
Změřené emisní spektrum bichromoforu v pevné fázi (viz obr. 4.10) má maximum na vlnové délce 590 nm, emisní spektrum bichromoforu v ethylacetátu (viz 4.11) má maximum na vlnové délce 530 nm. Maximum emisního spektra bichromoforu v pevné fázi je tedy oproti maximu emisního spektra v ethylacetátu posunuto o 60 nm směrem k delším vlnovým délкам.

Fluorescenční spektra modelového donoru (viz obr. 4.14) a modelového akceptoru (viz obr. 4.12) v pevné fázi byla měřena na tenké vrstvě příslušné látky nanesené na destičky Silufol UV 254. Silicagel sice modře fluoreskuje, ale pouze při excitaci UV zářením s vlnovou délkou kratší než 270 nm, fluorescence samotné destičky tedy podstatně neovlivněná spektra měřená s excitací delší vlnovou délkou (cca 300 \div 450 nm).

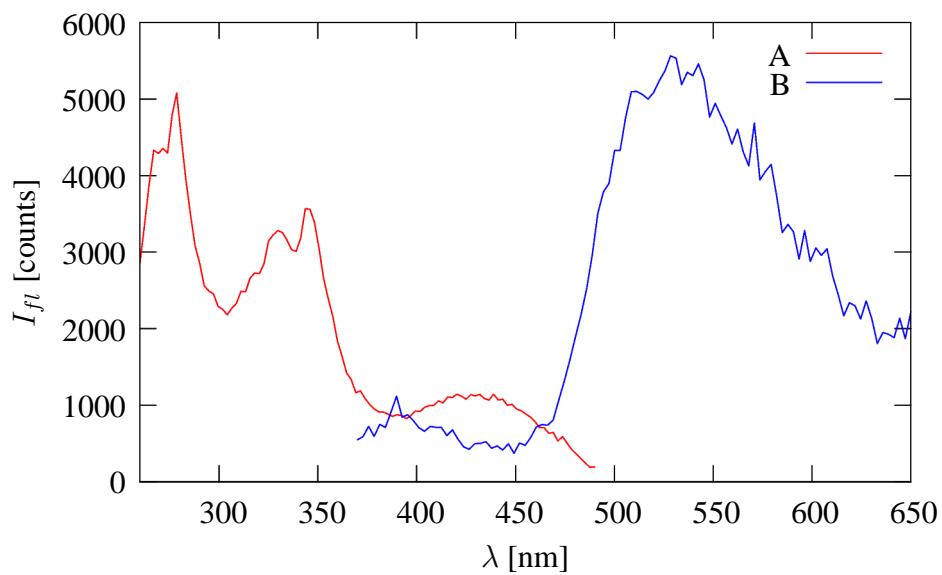
Akceptor (ABa) nefluoreskuje v pevném stavu ani v tenké vrstvě na křemenném sklíčku, ani nanesený na destičkách Silufol UV 254.



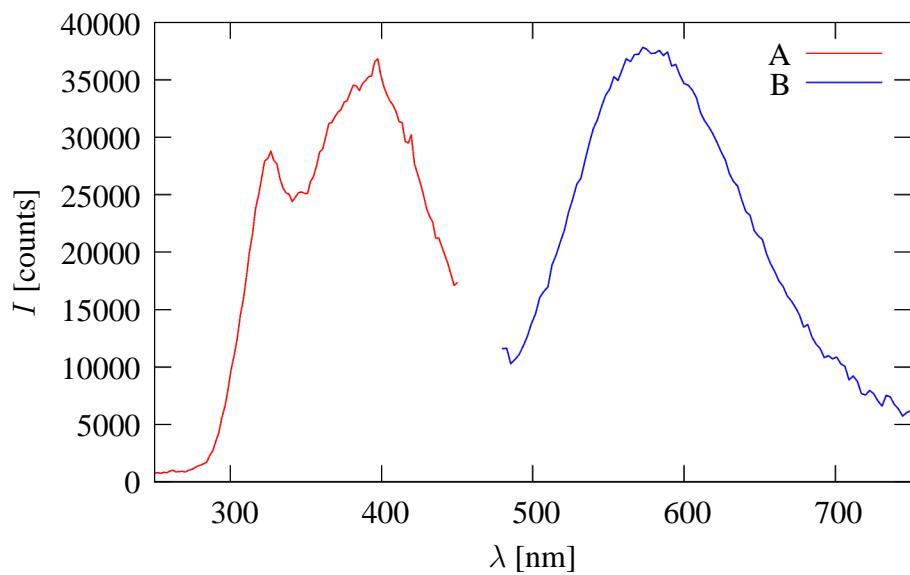
Obrázek 4.9: Normalizovaná absorpční a fotovodivostní spektra APyTCABA. A – absorpční spektrum APyTCABA v tenké vrstvě na křemenném sklíčku, B – spektra fotoproudu korigovaná na konstantní tok fotonů ($1,4 \cdot 10^{13} \text{ foton} \cdot \text{s}^{-1}$).



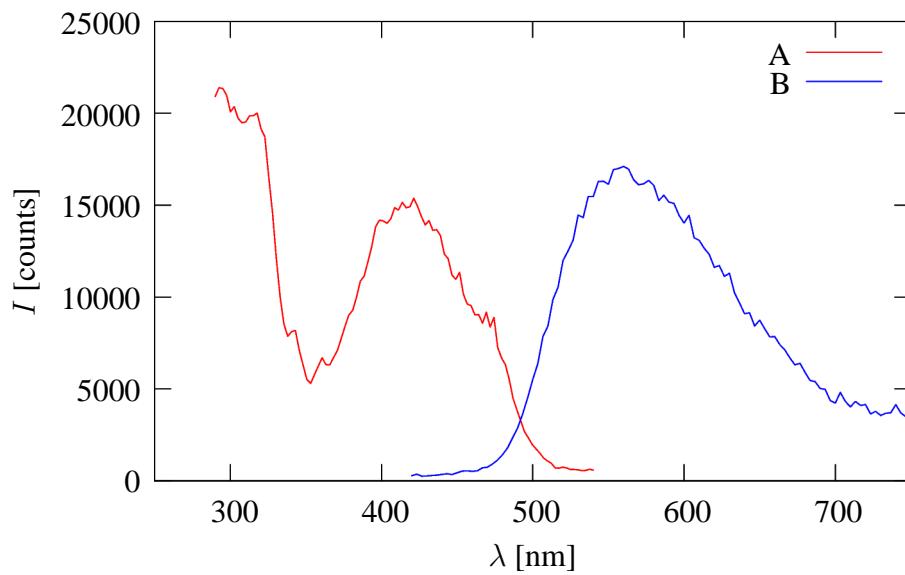
Obrázek 4.10: Fluorescenční excitační a emisní spektra APyTCABA na křemenném sklíčku. A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 630 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 350 nm.



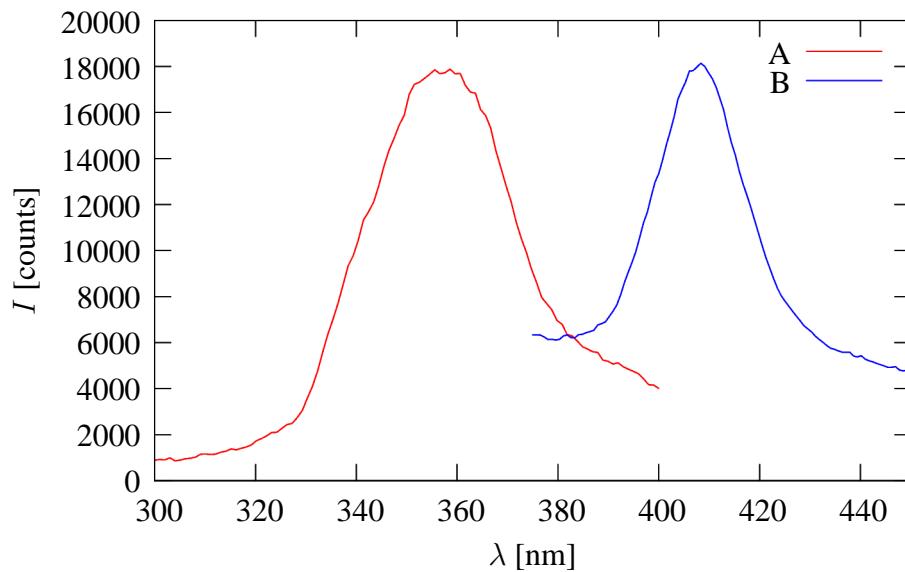
Obrázek 4.11: Fluorescenční excitační a emisní spektra APyTCABa v ethylacetátu. A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 509 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 348 nm.



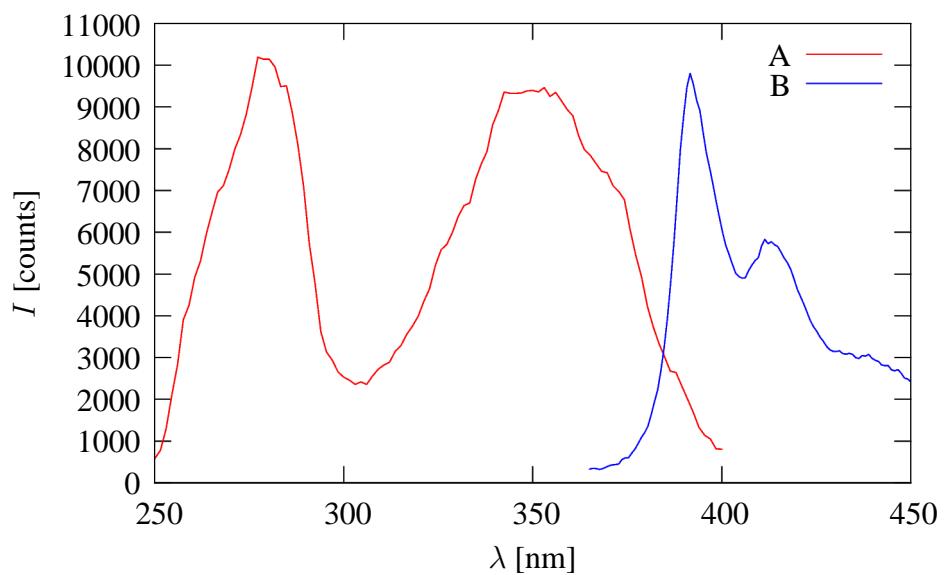
Obrázek 4.12: Fluorescenční excitační a emisní spektra ABaTC2 v pevné fázi na destičkách Silufol UV 254. A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 580 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 400 nm.



Obrázek 4.13: Fluorescenční excitační a emisní spektra ABaTC2 v dimethylsulfoxidu (DMSO). A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 560 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 400 nm.



Obrázek 4.14: Fluorescenční excitační a emisní spektra APyTCM v pevné fázi na destičkách Silufol UV 254. A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 440 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 340 nm.



Obrázek 4.15: Fluorescenční excitační a emisní spektra APyTCM v ethylacetátu. A – excitační spektrum, emisní vlnová délka 420 nm. B – emisní spektrum, excitační vlnová délka 350 nm.

Závěr

V rámci této práce byla provedena měření optické absorpcie, fotoluminiscence a fotovodivosti bichromoforu APyTCABA a příslušných modelových látek. Byla měřena absorpční spektra studovaných látek v pevné fázi i ve zředěném roztoku. Dále byla změřena fluorescenční excitační a emisní spektra studovaných látek v roztoku i v pevné fázi. Pro otázku přenosu elektronu byla změřena fotovodivost bichromoforu a jeho modelových látek a byly srovnány velikosti fotovodivostí bichromoforu a jeho modelových látek.

Na základě srovnání velikostí fotovodivosti bichromoforu a jeho modelových látek bylo nutno modifikovat úvodní hypotézy. Byl dokázán přenos elektronu z donorového chromoforu na můstek, ovšem z výsledků nelze jednoznačně dokázat či popřít existenci přenosu elektronu z donoru na akceptor.

Pro konečné rozhodnutí o přenosu elektronu z donoru na akceptor by bylo třeba provést rozsáhlější teoretickou studii, na ni navazující cílená měření tranzientní absorpcie a dokázat či vyvrátit reálnou existenci stavů s přenosem náboje z donoru na akceptor. Bylo dosaženo všech cílů zadání diplomové práce.

Abstract

Photophysical and photochemical studies were performed on bichromophoric compound APyTCABa (2-(3-benzanthronylamino)-4-(1-pyrenylamino)-6-chloro-1,3,5-triazine) and relevant model compounds. This compound was studied previously, ultrafast electronic excitation energy transfer from aminopyrene moiety (donor) to aminobenzanthrone moiety (acceptor) via chlorotriazine spacer was reported. Main question was, if there exists electron transfer from donor to acceptor. Charge-transfer (CT) states were calculated previously using semi-empirical calculations for donor model compound (donor + spacer) and for bichromophore itself.

Optical absorption and photoluminescence were measured in solvent and in solid phase. Photoconductance study was done using surface cells. Electron transfer was proved for donor model compound, however electron transfer from donor to acceptor was not proved successfully.

Literatura

- [Atkins] Atkins, P.; De Paula, J.: *Physical chemistry*. Oxford University Press, Oxford 2002.
- [Basak] Basak, Dhrubajyoti; Mallik, Biswanath: *Unusual photoinduced changes in the electrical conductivity of ferrocene-doped poly(methyl methacrylate) thin films prepared under different relative humidity condition*. Synthetic Metals 146, pp. 151-158, Elsevier 2004.
- [Cimrová] Cimrová, Věra; Nešpůrek, Stanislav: *Charge carrier photogeneration in polymers containing carbazole groups. Influence of excimer-forming sites*. Mol. Cryst. Liq. Cryst 228 (1993), pp. 201-206.
- [De] De, A. K.; Ganguly, T.: *Electron transfer compatible molecular design of benzothiophene-acetophenone bichromophores: A theoretical approach*. Spectrochimica Acta Part A 57 (2001), pp. 545-549.
- [Dexter] Dexter, David L.: *A theory of sensitized luminescence in solids*. Journal of Chemical Physics 21, pp. 836, 1953.
- [Dvořák] Dvořák, Miroslav: Diplomová práce, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha 2004.
- [Eckertová] Eckertová, Ludmila et al.: *Fyzikální elektronika pevných látek*. Karolinum Praha 1992.
- [Fidler] Fidler, Vlastimil et al.: *Femtosecond Fluorescence Anisotropy Kinetics as a Signature of Ultrafast Electronic Energy Transfer in Bichromophoric Molecules*. Z. Phys. Chem. 216 pp. 589-603, Muenchen 2002.
- [Gutmann] Gutmann, Felix; Lyons, Lawrence E.: *Organic semiconductors*. John Wiley & Sons, New York 1967.

- [Hecht] Hecht, Karl: *Zum Mechanismus des lichtelektrischen Promärstromes in isolierenden Kristallen.* Z. Phys. 77 (1932), p. 235.
- [Kapusta] Kapusta, Peter: *Fotofyzika nových fluosforů: Teoretické a experimentální studium derivátů pyrenu a benzanthonu.* Doktorská disertační práce, FJFI ČVUT, Praha 1998.
- [Kysela] Kysela, Vojtěch: Výzkumný úkol, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha 2004.
- [Maiti] Maiti, M. et al.: *Comparative studies on inter- and intramolecular electron transfer processes within 4-methoxybenzo[b]thiophene (4MBT) and p-chloroacetophenone (PCA) reacting systems by using steady-state and laser flash photolysis techniques.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 152 (2002), pp. 41-52.
- [Markuzelová] Markuzelová, P.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 1996.
- [May] May, Volkhard; Kühn, Oliver: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems.* Wiley Berlin 2000.
- [Nepraš] Nepraš, Miloš et al.: *Structure and properties of fluorescent reactive dyes: Electronic structure and spectra of some benzanthrone derivatives.* Dyes and Pigments 35, pp. 31-44, Elsevier 1997.
- [Nešpůrek] Nešpůrek, Stanislav: *Polymeric photoconductors.* Synthetic Metals 61 (1993), pp. 55-60.
- [Nešpůrek–2] Nešpůrek, Stanislav et al.: *Photoconduction in Metal-Free Phthalocyanine Films.* Aust. J. Chem 38 (1985), pp. 1061-1068.
- [Novikov] Novikov, Sergey V.; Vannikov, Anatoly V.: *Monte Carlo simulation of hopping transport in dipolar disordered organic matrices.* Synthetic Metals 85, pp. 1167-1168, Elsevier 1997.
- [Onsager] Onsager, L.: *Initial Recombination of Ions.* Physical Review 54 (1938), pp. 554-557.
- [Pánek] Pánek, Dalibor: Diplomová práce, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha 2004.

- [Riel] Riel, H. et al.: *Influence of space charges on the current-voltage characteristic of organic light-emitting devices*. Synthetic Metals 111-112, pp 303-306, Elsevier 2000.
- [Salem] Salem, N.: Diplomová práce, Univerzita Pardubice, Pardubice 1992.
- [Scholes] Scholes, Gregory D.: *Long-Range Resonance Energy Transfer in Molecular Systems*. Annu. Rev. Phys. Chem. 54 (2003), pp. 57-87.
- [Speiser] Speiser, Shammai: *Towards molecular scale devices based on controlled intramolecular interactions*. Journal of Luminiscence 102-103 (2003), pp. 267-272.
- [Vraný] Vraný, Boleslav: Diplomová práce, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská ČVUT, Praha 2000.
- [Vrbová] Vrbová, Miroslava: *Kvantová teorie koherence*. Katedra fyzikální elektroniky FJFI ČVUT Praha, 1997.