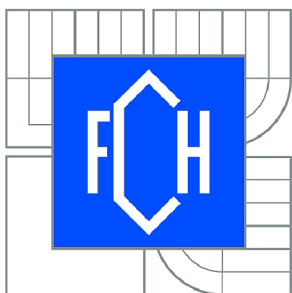




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

ENERGETICKÉ INTERAKCE DONOR-AKCEPTOROVÝCH PÁRŮ PRO PŘEMĚNU SLUNEČNÍ ENERGIE

ENERGETIC INTERACTIONS BETWEEN ELECTRON-DONORS AND ACCEPTORS FOR
PHOTOVOLTAIC SOLAR CELLS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

MICHAL HRABAL

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. MARTIN VALA, Ph.D.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0617/2010** Akademický rok: **2010/2011**
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Student(ka): **Michal Hrabal**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Spotřební chemie (2806R002)
Vedoucí práce **Mgr. Martin Vala, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Energetické interakce donor-akceptorových párů pro přeměnu sluneční energie

Zadání bakalářské práce:

Práce bude zaměřena na studium přenosu náboje v elektron donorových a akceptorových (D/A) párech a jeho využití pro přeměnu sluneční energie na energii elektrickou. Bude využito jak ustálené optické spektroskopie (absorpce, fluorescence, kvantové výtěžky fluorescence apod.), tak unikátní aparatury pro měření časově rozlišených optických spekter (fluorescence, transientní absorpce, atd.).

Termín odevzdání bakalářské práce: 6.5.2011

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Michal Hrabal
Student(ka)

Mgr. Martin Vala, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2011

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

Abstrakt:

Práce se zabývá studiem přenosu náboje mezi materiály potenciálně vhodnými pro konstrukci organických solárních článků. Přenos náboje je studován pomocí zhášení fluorescence. V teoretické části je provedena rešerše a shrnuty základní poznatky nutné pro interpretaci dat o zhášení fluorescence s důrazem na fotoindukovaný přenos náboje. Dále jsou diskutovány procesy přeměny sluneční energie na energii elektrickou a požadavky na materiály a uspořádání těchto článků. Praktická část zahrnuje vlastní studium zhášení fluorescence pomocí derivátu fullerenu a porovnává účinnost zhášení se standardními materiály.

Abstract :

The aim of this bachelor thesis is to study a charge transfer between materials that could be used for development of new organic solar cells. The charge transfer is studied by a quenching of fluorescence. The thesis is divided into theoretical and experimental part. The basic knowledge needed for correct interpretation of measured data is summarized in the first part. Special attention is paid to the photoinduced electron transfer. Then, the processes of conversion of solar energy into electric energy and properties of potential materials are also discussed. Architecture of organic solar cells is mentioned in the end of the work. The practical part contains the study of quenching of fluorescence by fullerene derivatives and compares the efficiency of quenching to standard materials.

Klíčová slova:

Fluorescence, zhášení fluorescence, fotoindukovaný přenos náboje, donor elektronů, akceptor elektronů, organické solární články, fullereny.

Key words:

Fluorescence, fluorescence quenching, photoinduced charge transfer, electron donor, electron acceptor, organic solar cells, fullerenes.

HRABAL, M. *Energetické interakce donor-akceptorových párů pro přeměnu sluneční energie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 35 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Martin Vala, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	METODY POPISU	8
2.1	Fluorescenční spektroskopie	8
2.1.1	Fyzikální principy fluorescence	8
2.1.2	Deaktivací procesy excitovaného singletního stavu	9
2.1.3	Parametry fluorescence	10
2.2	Zhášení fluorescence	12
2.2.1	Teorie dynamického zhášení	13
2.2.2	Teorie statického zhášení	13
2.2.3	Mechanismy a dynamika zhášení fluorescence	14
2.2.4	Porovnání zhášení a RET	14
2.2.5	Mechanismy zhášení	15
3	ORGANICKÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY.....	17
3.1	Jednotlivé kroky konverze energie.....	17
3.1.1	Absorpce fotonů	17
3.1.2	Difuze excitonů	18
3.1.3	Separace nábojů.....	18
3.1.4	Transport nábojů.....	18
3.1.5	Shromažďování nábojů.....	18
3.2	Uspořádání článků	18
3.2.1	Článek tvořen jednou vrstvou.....	18
3.2.2	Článek s objemovým heteropřechodem	19
3.2.3	Článek tvořený dvojvrstvou	19
3.2.4	Vrstvený článek	19
3.3	Materiály, vhodné pro organické solární články	19
3.3.1	Vlastnosti donorů a akceptorů	20
3.3.2	Fotoluminiscence.....	21
4	PRAKTICKÁ ČÁST	23
4.1	Materiály	23
4.2	Instrumentace	23
4.3	Výsledky a diskuze.....	24
4.3.1	Absorpční spektroskopie	24
4.3.2	Fluorescenční spektroskopie	26
4.4	Závěr.....	30

5	LITERATURA.....	32
6	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	34

1 ÚVOD

Lidská společnost je v současné době do značné míry závislá na fosilních palivech jako hlavním zdroji energie. Celosvětové zásoby fosilních paliv jsou podle odhadů poměrně velké. Uhlí je na světě asi 200 mld. tun, ropy také zhruba 200 mld. tun a zemního plynu je odhadováno na 250 bilionů m³. Všechny tyto odhady jsou z roku 2002 [1]. Nicméně podle současných předpovědí [2] už za 10 – 20 let začne celosvětový pokles v produkci ropy.

Největším záporem fosilních paliv je fakt, že při jejich spalování dochází k úniku obrovského množství skleníkových plynů do ovzduší. Nejvíce pak oxidu uhličitého CO₂. Každý rok je do ovzduší uvolněno 20·10¹² kg CO₂ [3]. Planeta už není schopna absorbovat takové množství nadbytečného CO₂ a koncentrace oxidu v atmosféře se zvyšuje. Důsledkem pak je zvýšení povrchové teploty planety a změna ekosystému celého světa. Lidé jsou rozděleni mezi ty, co věří, že lidská činnost zásadně ovlivňuje klima na naší planetě a mezi ty, co nesouhlasí se slovem zásadně. Nikdo ale nemůže popřít, že tak obrovské množství nadbytečného oxidu uhličitého v atmosféře je problémem.

Ceny fosilních paliv tedy půjdou logicky nahoru a lidstvu nakonec nezbude nic jiného, než hledat alternativní zdroje energie. Takovéto zdroje jsou například vodní, elektrická a solární energie a jejich konverze na energii elektrickou. Samozřejmě, že tyto alternativní zdroje se v současné době nehodí jako hlavní zdroj energie, protože účinnost konverze je velmi malá. Větrné elektrárny jsou dále limitovány ještě například umístěním, protože se musí stavět pouze tam, kde jsou pravidelně silné větry.

Tato práce je zaměřena právě na solární články, které jsou v současnosti velmi pečlivě zkoumány. Kvantově – mechanické děje, které vedou k přeměně sluneční energie na elektrickou, jsou známy už více než půl století, stejně tak problematika polovodičů je již velmi podrobně popsána, ale největší problém je nalezení a prozkoumání vhodných materiálů, které budou mít požadované vlastnosti. A právě v tomto směru je zaměřena i má práce.

Nemyslím si, že solární články budou někdy schopné sloužit jako hlavní zdroj energie pro celou planetu. Ale pokud se podaří zásadním způsobem zvýšit jejich efektivnost, tak by mohly velmi dobře doplňovat jiné zdroje. Především jadernou a později snad i termojadernou energii.

2 METODY POPISU

2.1 Fluorescenční spektroskopie

Fluorescenční spektroskopie je nejvíce využívanou optickou elektroskopickou metodou v analytické praxi. Za posledních 5 let bylo publikováno více jak 60 000 vědeckých článků, zabývajících se právě fluorescenční spektroskopií. Společně s časově rozlišenou fluorescenční spektroskopií je tato metoda klíčová pro studium biofyziky a biochemie. V současné době se jejich využití značně rozšířilo, a tak je tato metoda vhodná také například ke stanovení stopových množství kovů v životním prostředí. Pomocí fluorimetrie můžeme zkoumat fyzikální procesy v molekulách, vztahy mezi strukturou a funkcí jednotlivých molekul, a také interakce biomolekul (proteiny, nukleové kyseliny atd.) a celou řadu dalších procesů. Touto problematikou se zabývá celá řada autorů např. Joseph R. Lakowicz [4] a Arthur G. Szabo [5].

Fluorimetrie je velmi rozšířená proto, že je to velmi citlivá metoda a díky ní tak odpadla potřeba využívat velmi drahých a nebezpečných radioaktivních značek, potřebných při většině biochemických měření. V posledních letech je také patrný trend ve využití fluorimetrie při zobrazování buněk a molekul. Další její velkou výhodou je fakt, že vhodná instrumentace se dá pořídit za relativně nízkou cenu.

2.1.1 Fyzikální principy fluorescence

Když molekula absorbuje elektromagnetické záření, tak je přeměněna kvantově-mechanickými ději ze základního stavu do stavu excitovaného. Energie absorbovaného fotonu je rovná energetickému rozdílu těchto dvou hladin. Absorpce světla vede k elektronovému posunu v atomových nebo molekulových orbitalech. U atomů to znamená, že elektron z vnějšího orbitalu je přesunut do prázdného orbitalu s vyšší energií. U molekul je elektron přesunut z nejvýše položeného obsazeného orbitalu (HOMO) do nejnižší položeného neobsazeného orbitalu (LUMO). Tento proces je řízen mnoha pravidly (Hundtovo pravidlo, Pauliho vylučovací princip a jiné). Klíčovým parametrem při absorpci fotonu je hodnota molárního absorpčního koeficientu ϵ [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$], který je možno zjistit z Lambert-Beerova zákona.

Jedno ze základních pravidel, kterým se řídí elektrony při přestupech, je to, že spin elektronů musí při přechodu z jednoho stavu do druhého zůstat zachovaný. Elektrony mají spinové kvantové číslo, S , buď $+1/2$ nebo $-1/2$, a tak můžeme vypočítat jejich multiplicitu pomocí vzorce

$$M = 2|\sum S| + 1 \quad (1)$$

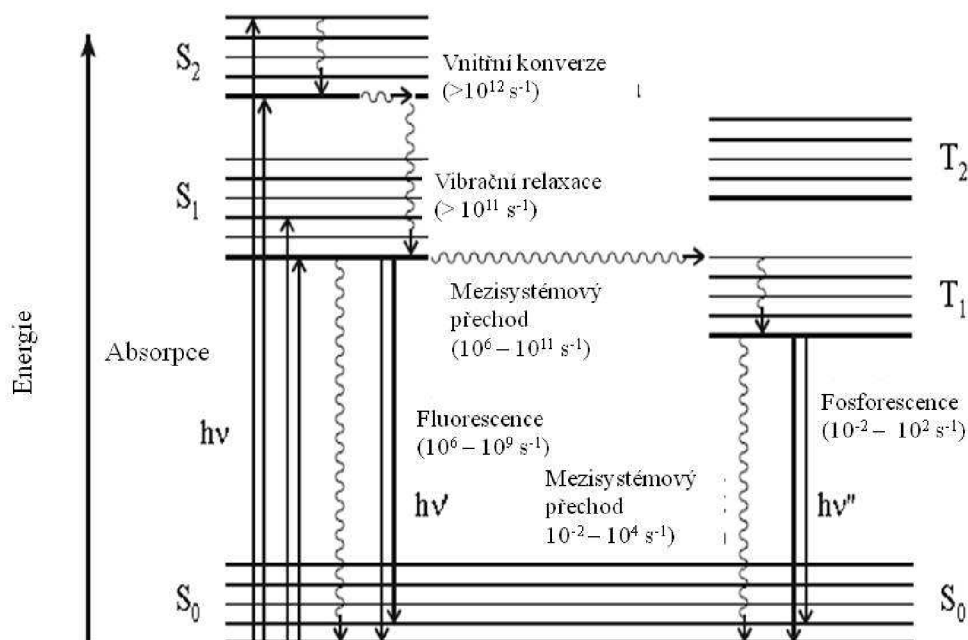
V základním stavu se $|\sum S| = 0$, takže $M = 1$. Takový stav se nazývá základní singletní stav, S_0 . Může však také dojít ke změně orientace jednoho z elektronů při přechodu. Z rovnice (1) zjistíme, že multiplicita takového stavu je rovna 3, a proto se tento stav nazývá tripletový.

Jablonského diagram na (Obrázek 1) poskytuje přehledný popis excitačních a deaktivčních procesů excitovaného stavu. Ke každému elektronovému stavu je přiřazena množina vibračních stavů, které odpovídají různým vibračním energiím molekuly. Stejně tak je s každým vibračním stavem spojena řada různých rotačních stavů. Energetické rozdíly mezi vibračními stavy se shodují s infračervenými frekvencemi a energetické rozdíly mezi rotačními stavy se shodují s mikrovlnnými frekvencemi. Při 20°C existuje většina molekul v nejnižší vibrační hladině základního stavu. Celková energie, E , konkrétního stavu dané molekuly je rovná součtu elektronické energie, E_{el} , vibrační energie, E_{vib} a rotační energie, E_{rot}

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} \quad (2)$$

Celková změna energie může tedy být vyjádřena jako

$$\Delta E = \Delta E_{el} + \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot} \quad (3)$$



Obrázek 1: Jablonského diagram

Absorpce fotonu je elektron obvykle excitován do vibračních hladin nad nultou vibrační hladinou excitovaného singletního stavu. Molekulární absorpční spektrum mapuje energetické rozdíly mezi základním stavem a několika vibračními stavy daného excitovaného singletního stavu.

Proces absorpce světla a následného vzniku excitovaného stavu probíhá tak rychle (v řádech 10^{-15} s), že během něj nedochází ke změně vzájemné polohy jader (tzv. Franck - Condonův princip). Jestliže při absorpci dojde k excitaci do hladiny S_2 , dojde k velmi rychlé vnitřní konverzi (10^{-14} s), při níž je elektron z nejnižší vibrační hladiny stavu S_2 přesunut do jedné z vyšších vibračních hladin excitovaného stavu S_1 . Pokud je molekula v roztoku, tak velmi rychle ztrácí nadbytečnou vibrační energii díky srážkám s molekulami rozpouštědla. Výsledkem je, že během velmi krátké doby (10^{-13} - 10^{-14} s) je molekula v nejnižší hladině vibrační energie excitovaného stavu S_1 , $S_1(0)$. Tím vznikl metastabilní stav, který může podstoupit celou řadu procesů, což v základním stavu nebylo možné.

2.1.2 Deaktivací procesy excitovaného singletního stavu

2.1.2.1 Mezisystémový přechod

Tento jev nastává v případě, že spin jednoho z elektronů se změní z $+1/2$ na $-1/2$ nebo naopak. Výsledkem této přeměny je stav s nižší energií (osamocené elektrony v orbitalech preferují souběžný

spin) jehož multiplicita je $M = 3$. Tento stav se označuje jako triplet T_1 . Konstanta rychlosti popisující tento děj se označuje κ_{ISC} .

2.1.2.2 Tvorba fotoproduktu

Protože S_1 je elektronový stav, který má jiné elektronové rozložení než stav S_0 , můžou v molekule proběhnout změny v překryvech molekulárních orbitalů a tedy k tvorbě nových vazeb za vzniku fotoproduktu. Tento fotochemický proces je určen konstantou κ_{PR} .

2.1.2.3 Nezářivá deaktivace

Další z procesů vnitřní konverze může nastat v případě, že nejnižší vibrační hladina S_1 se překrývá s vysokoenergetickými hladinami stavu S_0 . Elektron přeskočí zpět do nezaplňeného protivazebného orbitalu a poté molekula velmi rychle relaxuje skrze sérii vibračních kroků na nejnižší hladinu S_0 . Nadbytečná energie se uvolní v podobě tepla. Tento proces je popsán rychlostní konstantou κ_{NR} .

2.1.2.4 Zářivá deaktivace (fluorescence)

Molekula se také může vrátit do jedné z vibračních/rotačních hladin S_0 vyzářením fotonu o energii, která odpovídá energetickému rozdílu $S_1(0)$ a dané vibrační hladiny stavu S_0 . Tento jev se označuje jako fluorescence. Elektron se z protivazebného orbitalu kvantovým skokem vrátí zpět do napůl zaplňeného orbitalu a vyzáří přitom foton o energii, která je rovná energetickému rozdílu těchto dvou stavů. Při fluorescenci dochází k přechodu mezi stavy $S_1(0)$ a jedním z vibračních hladin stavu S_0 . Tento proces je popsán rychlostní konstantou κ_R .

2.1.2.5 Fosforescence

Jedná se také o zářivý proces, který se ovšem od fluorescence zásadně liší v tom, že nedochází k přeskokům $S_1 \rightarrow S_0$ ale $S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_0$. Změna spinu jednoho z elektronů je kvantově zakázaný jev, a proto fosforescence trvá mnohem déle než fluorescence.

Je nutné si uvědomit, že všechny tyto jevy „spolu soutěží“. Jestliže v molekule, která je excitovaná, proběhne nějaká změna (struktura, atd...), pak se ta změna projeví i na jedné z rychlostních konstant. Pomocí tohoto faktu můžeme přesněji popsat děje, které právě proběhly. Rychlostní konstanta tohoto přechodu je κ_F .

2.1.2.6 Zhášení fluorescence

Jedná se o jakýkoliv proces, který snižuje intenzitu fluorescence daného vzorku. Obecně jde říci, že zhášení je zapříčiněno kontaktem molekul fluoroforu a zhášedla. Při tomto kontaktu dochází ke ztrátě energie a molekula se tak vrací do základního stavu. Tento proces lze popsat rychlostní konstantou κ_Q .

2.1.2.7 Rezonanční přenos energie

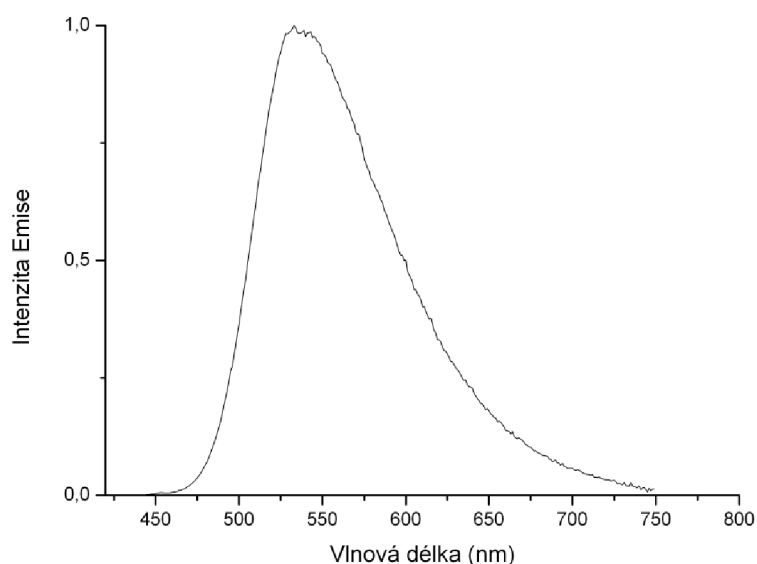
Při tomto procesu dochází k přenosu energie z excitovaného fluoroforu (donoru) na molekuly zhášedla (akceptoru). Dochází tak také ke snížení celkové energie molekuly donoru a přechodu akceptoru do excitovaného stavu. Tento jev je podobný zhášení, ale zásadně se liší tím, že není nutný kontakt donoru a akceptoru a funguje tak na mnohem větší vzdálenosti než zhášení. Lze jej popsat rychlostní konstantou κ_{ET} .

2.1.3 Parametry fluorescence

2.1.3.1 Fluorescenční spektrum

Světlo vyzářené molekulou ze stavu $S_1(0)$ odpovídá energetickým rozdílům mezi tímto stavem a množinou vibračních hladin stavu S_0 . Závislost energie jednotlivých fotonů vyzářených molekulou na

vlnové délce světla, kterým byla molekula ozářena, se nazývá fluorescenční spektrum. Toto spektrum je měřeno pomocí fluorescenčního spektrometru. *Obrázek 2* představuje korigované fluorescenční spektrum znázorňující energetické rozložení fotonů přecházejících ze stavu $S_1(0)$ do různých vibračních hladin základního stavu



Obrázek 2: Korigované fluorescenční spektrum kumarinu 153

2.1.3.2 Kvantový výtěžek fluorescence, Φ_F

Kvantový výtěžek je definován jako poměr mezi vyzářenými fotony a celkovým počtem absorbovaných fotonů. Maximální hodnota kvantového výtěžku je tedy 1, a to v případě, že všechny molekuly, které byly excitovány do stavu S_1 , se vrátí do původního stavu vyzářením kvanta elektromagnetického záření. Dále je možné kvantový výtěžek definovat právě pomocí výše uvedených rychlostních konstant jako

$$\Phi_F = \frac{\kappa_R}{\kappa_R + \kappa_{NR} + \kappa_{ISC} + \kappa_{PR} + \kappa_Q + \kappa_{ET} + \kappa_F} \quad (4)$$

Kde jmenovatel tohoto výrazu je vztažen k absorpci dané molekuly, A . Jestliže I_0 je intenzita excitujícího světla (ve fotonech $\cdot s^{-1}$), pak celková intenzita fluorescence, I_F je přímo úměrná množství fotonů pohlcených za vteřinu, I_A a právě kvantovému výtěžku. I_A je možné zjistit z Lambert – Beerova zákona.

$$I_F = I_0(1 - 10^{\epsilon c l})\Phi_F \quad (5)$$

Z rovnice 5 je patrné, že celkový fluorescenční signál závisí na intenzitě prošlého světla, absorpci vzorku při dané excitační vlnové délce a kvantovém výtěžku.

2.1.3.3 Doba života excitovaného stavu

Jestliže excitujeme vzorek nekonečně úzkým pulzem světla, vytvoříme tím množinu excitovaných molekul v singletním stavu. Lze pak sestavit diferenciální rovnici, která porovnává množství těchto singletních excitovaných molekul $M(S_1)$ v libovolném čase a deaktivací procesy, které při reakci proběhly

$$\frac{-dM(S_1)}{dt} = \sum \kappa M(S_1) \quad (6)$$

Po integraci dostaneme vztah

$$M(S_1)(t) = M(S_1)(0)e^{-\sum \kappa t} \quad (7)$$

Protože $I_F = M(S_1)$, můžeme rovnici přepsat do finálního tvaru

$$I_F(t) = I_F(0)e^{-\sum \kappa t} \quad (8)$$

Kde $I_F(t)$ respektive $I_F(0)$ je intenzita fluorescence v libovolném čase, respektive na počátku a $\sum \kappa$ je souhrnná rychlostní konstanta všech deaktivčních procesů, které proběhly. Doba života singletního stavu je potom definována jako

$$\tau_S = \frac{1}{\sum \kappa} \quad (9)$$

Doba života vyzařování je poté analogicky definována jako

$$\tau_R = \frac{1}{\kappa_R} \quad (10)$$

2.2 Zhášení fluorescence

Zhášení fluorescence je obecně jakýkoliv proces, který snižuje intenzitu fluorescence daného vzorku. Ke zhášení může vést celá škála různých interakcí mezi molekulami. Například reakce excitovaného stavu, molekulární přeskupení, přenos energie, tvorba komplexu v základním stavu nebo srážkové zhášení. V této práci se budu zabývat zhášením fluorescence, za které jsou zodpovědné právě srážky fluoroforu a daného zhášedla. Zhášení se podle průběhu může dělit na dynamické a statické zhášení, které např. poskytuje velmi užitečné informace o vazbě zkoumaného vzorku a zhášedla. Společně s výše popsány efekty, mohou pokles fluorescence vyvolat také různé optické vlastnosti vzorku, jako například příliš velká optická hustota nebo zakalenost vzorku. Těmito případy se ale ve své práci věnovat nebudu, a proto je možné je zanedbat.

Zhášení fluorescence může být velmi významný zdroj informací například o biochemických systémech. Statické i dynamické zhášení totiž vyžadují kontakt molekul vzorku a zhášedla. Molekula zhášedla tedy musí difundovat k fluoroforu a naopak. Při kontaktu se fluorofor vrátí do základního stavu bez vyzáření fotonu. Obecně lze říci, že ke zhášení dochází bez nějakých trvalých změn molekuly. Neprobíhá tedy žádná fotochemická reakce.

Právě skutečnost, že je nutný kontakt zhášedla a fluoroforu, je klíčová pro četné využití fluorescence v biochemických aplikacích. Například pokud je fluorofor navázán na membránu nebo protein z vnitřní strany a ty jsou nepropustné pro dané zhášedlo, pak nemůže dojít ani ke statickému ani k dynamickému zhášení. Také z rychlosti zhášení se dá určit difuzní koeficient různých zhášedel a mnoho dalších parametrů.

Jako zhášedla se dá využít mnoho různých látek. Jedním z nejlepších je molekulární kyslík [6], aromatické a alifatické aminy, různé těžké prvky jako třeba I_2 nebo Br_2 [7] nebo třeba různé heterocyklické sloučeniny na bázi dusíku. V souvislosti s využitím přenosu náboje (jeden z mechanismů zhášení fluorescence) v organických solárních článcích se v současné době intenzivně zkoumají zhášecí schopnosti např. derivátů fullerenu [8-9]

2.2.1 Teorie dynamického zhášení

Dynamické zhášení fluorescence je popsáno Stern-Volmerovou rovnicí

$$\frac{F_0}{F} = 1 + \kappa_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad (11)$$

Kde F_0 a F jsou intenzity fluorescence v nepřítomnosti resp. přítomnosti zhášedla; κ_q je bimolekulární zhášecí konstanta; τ_0 je doba života fluorescence daného fluoroforu v nepřítomnosti zhášedla a $[Q]$ je koncentrace zhášedla. Z rovnice je patrné, že Stern-Volmerova konstanta zhášení K_D je dána vztahem $K_D = \kappa_q \tau_0$. Velmi výhodné je vynášet do grafu $F_0/F = f([Q])$. Je to tak proto, že F_0/F je lineárně závislé na koncentraci zhášedla, jak je patrné ze Stern-Volmerovy rovnice. Směrnice dané přímky se pak bude rovnat právě zhášecí konstantě K_D . V případě, že závislost $F_0/F = f([Q])$ je skutečně lineární, pak máme jen jeden typ fluoroforů, které jsou lehce dostupné k molekulám zhášedla. V případě, že máme více různých typů fluoroforů a jeden z nich je těžko dostupný k molekulám zhášedla, pak Stern-Volmerova závislost není lineární.

Je důležité si uvědomit, že linearita Stern-Volmerovy závislosti není důkazem dynamického zhášení. U statického zhášení také dochází k lineární závislosti. Statické a dynamické zhášení se dá rozlišit rozdílnou závislostí na teplotě a viskozitě látek nebo ještě lépe pomocí časově rozlišeného měření. Při vyšších teplotách dochází k rychlejší difuzi a k většímu množství dynamického zhášení. Za vyšších teplot také dochází ke snadnější disociaci komplexů, typických pro statické zhášení, a tedy k mnohem menšímu množství tohoto typu zhášení.

Podíl doby života fluorescence v nepřítomnosti zhášedla, τ_0 a v přítomnosti, τ je roven

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \kappa_q \tau_0 [Q] \quad (12)$$

z čehož plyne

$$\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{F_0}{F} \quad (13)$$

Statické zhášení nesnižuje dobu života, protože pozorovaná fluorescence je vždy od molekul, které nejsou ovlivněny akceptorem.

2.2.2 Teorie statického zhášení

V předchozí kapitole bylo popsáno zhášení jako interakce mezi molekulami zhášedla a fluoroforu řízená difuzí. Tento proces je časově závislý. Zhášení ale také může probíhat v důsledku tvorby nefluoreskujícího komplexu mezi molekulami zhášedla a daného fluoroforu. Když tento komplex absorbuje světlo, tak se okamžitě vrací do základního stavu bez emise fotonu.

Pro statické zhášení se dá závislost intenzity na koncentraci zhášedla snadno odvodit zavedením rovnovážné konstanty vzniku komplexu

$$K_S = \frac{[F-Q]}{[F][Q]} \quad (14)$$

Kde $[F - Q]$ je koncentrace komplexu, $[F]$ je koncentrace fluoroforu a $[Q]$ je koncentrace zhášedla. Celková koncentrace fluoroforu ve vzorku je rovna $[F_0] = [F] + [F - Q]$. Rovnovážná konstanta se tedy dá vyjádřit ve tvaru

$$K_S = \frac{[F_0] - [F]}{[F][Q]} = \frac{[F_0]}{[F][Q]} - \frac{1}{[Q]} \quad (15)$$

Za předpokladu, že kvantový výtěžek je stejný i v přítomnosti zhášedla, můžeme nahradit koncentrace fluoroforů jejich intenzitami fluorescence a dostáváme finální tvar

$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_S [Q] \quad (16)$$

Tento vztah je velmi podobný jako u dynamického zhášení, ale s tím rozdílem, že konstanta zhášení je nahrazena rovnovážnou konstantou. Jak už bylo zmíněno, není možné rozlišit statické a dynamické zhášení jen z měření intenzity zhášení. K tomu nám slouží časově rozlišené měření. Fluorofory, které vytvořily komplex, už nevykazují žádnou fluorescence a jediná fluorescence pochází tedy jen od nezreagovaných fluoroforů. Doba života fluorescence není nijak ovlivněna, a proto $\tau_0/\tau = 1$, na rozdíl od dynamického zhášení, kde $F_0/F = \tau_0/\tau$.

2.2.3 Mechanismy a dynamika zhášení fluorescence

Jak už bylo řečeno, ke zhášení je třeba kontaktu fluoroforu a zhášedla. Tento kontakt může být zapříčiněn difuzními srážkami, pak mluvíme o dynamickém zhášení, a nebo tvorbou komplexu, kdy mluvíme o zhášení statickém. K účinnému zhášení je potřeba velmi blízký kontakt molekul. Faktory, které ovlivňují rychlost a pravděpodobnost kontaktu (například viskozita látek, sterické bránění...) velmi ovlivňují také celý průběh zhášení. Naproti tomu rezonanční přenos energie (RET) je interakce, která funguje na větší vzdálenosti a není ovlivnitelná těmito faktory.

2.2.4 Porovnání zhášení a RET

Výsledkem klasického zhášení je snížení energie fluoroforu, která je převedena na teplo. Naproti tomu u RET dochází ke snížení energie donoru a zvýšení u akceptoru. Akceptor může a nemusí vykazovat fluorescence, ale v každém případě došlo ke snížení energie původně excitované molekuly.

Fluorofor má 2 elektrony v nejvýše obsazeném (HO) orbitalu. Po absorpci světla dojde k excitaci jednoho z elektronů do nejnižšího neobsazeného (LU) orbitalu. Když nastane RET, tak se elektron z excitovaného donoru vrátí do základního stavu a ve stejném okamžiku dojde k excitaci elektronu u akceptoru. Jestliže akceptor vyazuje fluorescence, může také dojít k emisi světla. Jestliže nevyazuje fluorescence, dojde k přeměně energie v teplo. Mechanismus i cíl je ale v obou případech stejný.

2.2.4.1 Dynamika RET a zhášení v závislosti na vzdálenosti

Rychlostní konstanta přenosu energie je dána vztahem

$$k_T(r) = \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_0}{r} \right)^6 \quad (17)$$

Kde τ_D je doba života fluorescence donoru, r je mezijaderná vzdálenost donoru a akceptoru a R_0 je Försterova vzdálenost.

Rychlost zhášení závisí na míře interakcí mezi elektronovými mraky fluoroforu a zhášedla. Jelikož hustota elektronů klesá exponenciálně s rostoucí vzdáleností od jádra, je rychlost zhášení dána vztahem

$$k_E(r) = A \exp[-\beta(r - r_c)] \quad (18)$$

Kde r je mezijaderná vzdálenost, r_c je nejbližší možná vzdálenost při kontaktu molekul, A je konstanta, jejíž hodnota je obvykle 10^{13} s^{-1} , hodnota β je obvykle kolem 1 \AA . Tyto interakce mezi orbitály se obvykle nazývají přenosové interakce, protože elektrony se mohou pohybovat mezi molekulami na

malé vzdálenosti. Rovnice 18 popisuje rychlost zhášení ve vzdálenosti r . Tato rovnice ale nezahrnuje vliv difuze na zhášení.

2.2.5 Mechanismy zhášení

Rovnice 18 velmi dobře popisuje efekt vzdálenosti na zhášení, ale nijak neobjasňuje samotný jeho mechanismus. V současné době známe nejméně 3 různé mechanismy.

- Mezisystémový přechod nebo „efekt těžkých atomů“
- Elektronová výměna nebo Dexterovy interakce
- Fotoindukovaný elektronový přenos

U všech těchto 3 typů se předpokládá, že mají stejnou závislost na vzdálenosti určenou rovnicí 18. Vzájemně se nijak nevylučují, a proto často není jasné, který mechanismus probíhá. Někdy dokonce probíhá více těchto mechanismů naráz.

2.2.5.1 Mezisystémový přechod

Zhášení těžkými halogeny [10] nebo kyslíkem [11] probíhá nejspíše pomocí mezisystémového přechodu. Střetnutí fluoroforu s těžkým atomem nebo tripletní molekulou kyslíku způsobí přechod singletního stavu do tripletního. Protože tripletní stavy mají mnohem delší dobu života a jsou také zhášeny kyslíkem [12], tak jsou často deaktivovány do základního stavu stejným zhásedlem a nebo se do základního stavu vrací nezářivým přechodem. Nedá se vždy přesně určit, který z těchto mechanismů je dominantní. Předpokládá se, že kyslíkové zhášení probíhá pomocí několika kombinovaných mechanismů, jako je například právě mezisystémový přechod, přenos náboje a výměna elektronů [13]. Stejnými mechanismy probíhá také například zhášení pomocí halogenů [14].

2.2.5.2 Elektronová výměna

Elektronové výměny nebo také Dexterovy interakce probíhají mezi donorem D_E a akceptorem A_E . Dolní index E značí, že se jedná právě o tuto interakci. Excitovaný donor má elektron v LU orbitalu. Tento elektron je přenesen na akceptor, ale z HO orbitalu akceptoru je elektron přenesen zpět na donor. Výsledkem tedy je akceptor v excitovaném stavu. Tato interakce je velmi podobná interakci RET, protože i při ní dochází k přenosu energie na akceptor. Pravděpodobnost přenosu energie záleží na spektrálním překrytí donoru a akceptoru, tak jako u RET. Na rozdíl od RET, Dexterovy interakce jsou kvantově mechanický jev, který nemá žádnou analogii v klasické elektrodynamice.

Výsledkem interakce RET je excitovaný akceptor, kdežto Dexterovy interakce jsou obvykle spojovány se zhášením fluorescence. Je to tak proto, že RET působí na mnohem větší vzdálenosti. Pokud tedy dojde ke vhodnému spektrálnímu překrytí, tak dojde k přenosu energie mnohem dříve, než by se začaly projevovat Dexterovy interakce. Ty se mohou projevit při malých mezijaderných vzdálenostech, ale donor bude přitom zcela zhasnut buď RET, nebo elektronovou výměnou, a tedy nepozorovatelný. Dexterův přenos se může projevit, jestliže spektrální překrytí (absorpce akceptoru a fluorescence donoru) je malé, a rychlosti elektronových výměn jsou dostatečné. Navíc jsou ještě potřebné vysoké koncentrace reagujících látek, aby se mohl Dexterův přenos plně projevit.

2.2.5.3 Fotoindukovaný elektronový přenos

Dalším mechanismem zhášení je fotoindukovaný elektronový přenos PET. Během této interakce se vytvoří komplex mezi donorem D_p a elektronovým akceptorem A_p . Tento komplex se může vrátit do základního stavu bez vyzáření fotonu, ale v některých případech můžeme pozorovat emisi exciplexů. Elektron navíc na akceptoru je nakonec přenesen zpět na původní donor.

Nejčastěji se setkáváme se situací, když excitovaný fluorofor slouží jako akceptor elektronů. Typický příklad, u kterého se setkáváme právě s tímto přenosem elektronu je dimethylvanilín (DMA), který poskytne elektrony celé řadě polyjaderných aromatických uhlovodíků.

PET se také může vyskytovat tak, že excitovaný fluorofor slouží jako donor a akceptorem je zchášedlo. Zde se dá uvést jako příklad excitovaný indol, který poskytuje své elektrony akrylamidu. Nebo velmi prozkoumaný $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$, který poskytuje elektron methylviologenu. Tato situace je také charakteristická pro organické solární články. V nich je ještě navíc přítomno vnější elektrické pole, které je zodpovědné za separaci vzniklých nábojů.

3 ORGANICKÉ SOLÁRNÍ ČLÁNKY

Konverze solárního záření na elektrickou energii vyžaduje vznik jak negativního a pozitivního náboje, tak také hnací sílu, která prožene tyto náboje elektrickým obvodem.

Solární článek se dá zjednodušeně brát jako elektronová pumpa řízená slunečním světlem. Jestliže taková pumpa excituje 100 elektronů/s z valenčního pásu (VB) do vodivého pásu (CB), tak nejvyšší možný proud procházející vnějším vodičem bude právě těch 100 elektronů/s. Jestliže je hodnota tohoto proudu zmenšena například rezistorem na 80 elektronů/s, tak těch zbylých 20 elektronů/s klesne zpět do valenčního pásu ještě předtím, než jsou schopny opustit článek.

V reálných polovodičích vznikají ztrátové proudy, které jsou zapříčiněny rekombinací fotoexcitovaných nosičů náboje. Tyto ztráty jsou nejčastěji způsobeny nečistotami nebo jinými odchylkami od ideálního stavu polovodiče. V ideálním případě, kdy zanedbáme všechny nezářivé rekombinace, existuje pouze jediný faktor, který je zodpovědný za vznik ztrát, a tím je zářivá rekombinace, která se ovšem projevuje až v mnohem větším časovém měřítku vůči přechodům nezářivým. Je to tak proto, že nevyžaduje existenci žádných přechodných hladin.

Vysoká účinnost fotoluminiscence se dá považovat za důkaz absence rychlejších (a tedy mnohem účinnějších) nezářivých rekombinací stejně tak jako delší doba života nosičů náboje. Nosiče nábojů mají v tomto případě více času dorazit až k elektrodám předtím, než dojde k rekombinaci nábojů za emise světla. Tento fakt se využívá ke stanovení horní hranice účinnosti přeměny energie u různých typů polovodičů.

U organických polovodičů vede absorpce fotonu ke tvorbě vázaných párů elektron - díra, které se označují jako excitony. Na rozdíl od polovodičů anorganických, kde vznikají volné náboje. Tyto excitony jsou nosiči energie, protože elektron je v excitovaném stavu. Elektron je nosičem záporného náboje a díra je nosičem kladného náboje. Celkový náboj excitonu je tedy nulový. Po dobu svého života se náboje vázané v excitonech pohybují spolu, až dorazí do místa, kde dojde k jejich disociaci. Separované náboje potom putují ke konkrétním elektrodám. Díry putují ke katodám a elektrony k anodám.

3.1 Jednotlivé kroky konverze energie

3.1.1 Absorpce fotonů

Ve většině organických článků dochází k absorpci pouze malého množství dopadajícího světla. Je to zapříčiněno především těmito důvody:

- Šířka zakázaného pásu u polovodičů je příliš vysoká. Zakázaný pás o šířce 1,1 eV (1100 nm) absorbuje 77 % slunečního záření na Zemi. Většina polovodičů na bázi polymerů má zakázaný pás více jak 2 eV (600 nm) a absorbuje tak jen asi 30 % záření.
- Organická vrstva je příliš tenká. Klasické nosiče nábojů a excitony, aby se dostaly k elektrodám, vyžadují tloušťku vrstev v řádech 100 nm. Hodnoty absorpčních koeficientů u organických materiálů jsou řádově mnohem vyšší než anorganických, takže jen vrstva tlustá 100 nm absorbuje mezi 60 % a 90 % záření.
- Ztráty způsobené odrazem záření nejsou v současné době příliš dobře prozkoumané, ale předpokládá se, že se jedná také o významný faktor, který je podrobně zkoumán. Různé

antireflexivní potahy, které se již využívají u anorganických polovodičů, by mohly snížit ztráty i u tohoto typu polovodičů.

3.1.2 Difuze excitonů

V ideálním případě všechny foto-excitované excitony dorazí do místa, kde jsou disociovány. Pokud je jejich doba života krátká a nestihnou na takové místo dorazit, dojde k rekombinaci elektronu a díry a ztrátě energie.

3.1.3 Separace nábojů

Separace nábojů je klíčový proces, během kterého je exciton rozdělen, a náboje jsou dále využity. Pokud se náboj dostane do oblasti, kde je významný rozdíl mezi elektronovou afinitou (EA) a iontovým potenciálem (IP) dvou materiálů, jeden z nich může působit jako elektron akceptor a druhý jako donor. V takovém místě může dojít k disociaci excitonů. V případě, že tento rozdíl není dostatečně velký, k disociaci nedochází a celý exciton může přejít na druhý materiál. Takový exciton nakonec sám rekombinuje, čímž je ztracen.

3.1.4 Transport nábojů

Přenos je ovlivněn rekombinací během cesty k elektrodám – obzvláště pokud stejný materiál slouží k přenosu jak elektronů, tak děr. Také interakce s atomy nebo jinými náboji může zpomalit přenosovou rychlost, a tím snížit limitní proud.

3.1.5 Shromažďování nábojů

Při vstupu do elektrody z materiálu s relativně malou výstupní prací (např. Al, Ca...), musí náboj velmi často překonat potenciálovou bariéru. Kov elektrody navíc ještě může s polovodičem vytvářet blokuující kontakt, takže náboje nemohou přecházet.

3.2 Uspořádání článků

Jak již bylo zmíněno, přenos nábojů i jejich shromažďování je ovlivněno tím, jak snadno při transportu náboj přeskochí. Blízké uspořádání molekul je tedy žádoucí ke snížení intermolekulárních bariér. Rovná molekulární struktura by obecně měla vést k mnohem lepším vlastnostem než rozměrná 3 – D struktura.

Aby bylo dosaženo co nejlepších výsledků, bylo navrženo několik různých uspořádání pro organické články. *Obrázek 3* zachycuje článek, který je sestaven z materiálu, který slouží jako donor (D) a materiálu, který slouží jako akceptor (A). Na jejich rozhraní dochází k separaci nábojů. V ideálním případě by D materiál měl být v kontaktu pouze s elektrodou, která má vyšší výstupní práci (například ITO – směsný oxid indium a cín) a A materiál s elektrodou, která má nižší výstupní práci (typický je Al). V současné době se nejčastěji používají 3 různá uspořádání. Každé má své výhody a nevýhody.

3.2.1 Článek tvořen jednou vrstvou

Je pro ně charakteristické, že jsou tvořeny jedním materiálem. Jsou označovány jako Schottkyho diody, protože separace nábojů probíhá v hradlové vrstvě jedné z elektrod. Rozhraní druhé elektrody je ohmického typu. Struktura je velmi jednoduchá, což je výhodou tohoto typu, ale zásadní nevýhodou je, že absorpce nepokrývá celé viditelné spektrum a málokdy je tak využit pouze 1 typ molekul. Fotoaktivní oblast je velmi úzká, a protože oba typy nábojů putují tím samým materiálem, ztráty způsobené rekombinacemi jsou velmi vysoké.

3.2.2 Článek s objemovým heteropřechodem

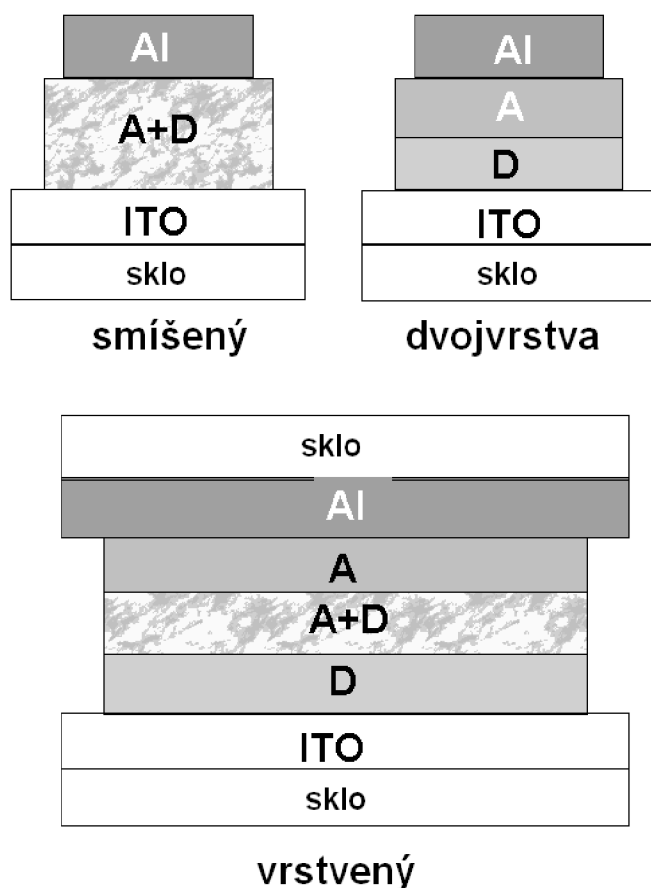
Výhodou tohoto typu je, že rozhraní mezi donorním a akceptorním materiálem je velmi velké a většina excitonů je tedy schopná dorazit do místa disociace. Jeho nevýhodou je fakt, že nejsme schopni efektivně odstranit defekty ve struktuře materiálů, např. styk materiálu se správnou elektrodou, vznik izolovaných ostrůvků, apod.

3.2.3 Článek tvořený dvojrstvou

Oddělené transportní vrstvy přiřazené ke správným elektrodám zaručují velmi malé ztráty proudu, protože rozdělené náboje se spolu téměř nepotkají a nemají jak rekombinovat. Nevýhodou je velmi malé rozhraní mezi donorem a akceptorem, které způsobuje, že pouze excitony z velmi tenké vrstvy dosáhnou místa disociace.

3.2.4 Vrstvený článek

Jedná se o typ, který se snažil kombinovat výhody obou předchozích článků. Tedy aby se D/A materiály dotýkaly pouze těch správných elektrod, ale aby přitom bylo zachováno i velké rozhraní mezi těmito materiály. V současné době se ale tento typ z ekonomického nepoužívá.



Obrázek 3 Základní typy solárních článků

3.3 Materiály, vhodné pro organické solární články

K výběru vhodných materiálů pro solární články je nutné vědět, jestli daná kombinace materiálů povede k disociaci excitonů a přenosu nábojů. Jedna z možností, jak to zjistit, je postavit článek z požadovaných materiálů a zkoumat zhášení fluorescence obou materiálů. Zde uvedu pár vlastností, které jsou klíčové pro volbu dané kombinace materiálů.

3.3.1 Vlastnosti donorů a akceptorů

Pojmy donor a akceptor se nedají použít nezávisle na sobě. Jestliže materiál funguje vzhledem k jedné látce jako donor, k mnohem silnějšmu donoru, než je on sám, bude fungovat zase jako akceptor. Existují jisté materiály, které se ovšem chovají jako akceptory vzhledem k naprosté většině ostatních látek. K takovým látkám patří například: kyanidy (CN^-), fluoridy (F^-), keto skupina ($=\text{O}$) nebo diimidy. Všechny tyto skupiny snižují elektronovou hustotu systému, obzvlášť pokud se jedná o nenasycený (konjugovaný) systém.

Jejich schopnost zvýšit elektronovou afinitu (EA) celé molekuly nesouvisí jen s elektron-akceptorními vlastnostmi. Nejspíše se jedná o kombinovaný efekt indukčního a mezomerního jevu. Indukční efekt je řízen elektronegativitou substituentů, zatímco mezomerní efekt je spojen s vlivem volných elektronových párů. U složitých systémů se pak zavádí také celkový mezomerní efekt molekuly. Jako akceptory pro organické solární články slouží např. kyano-derivát polyfenylvinylenu (CN-PPV), CF_3 derivát PPV, diimidy perylenu [15], fulleren a další. Většina organických polovodičů se chová jako elektronové donory, například PPV, 3-fenyl-1,2-propandiol (PPP) a ftalocyaniny.

Klíčovou vlastností, která rozhoduje, jestli se látka chová jako elektron donor nebo akceptor, je šířka zakázaného pásu a polohy HOMO a LUMO. Zakázaný pás můžeme zjednodušeně považovat za energetický rozdíl mezi HOMO a LUMO orbitalem. Platí pravidlo, že čím větší je konjugovaný π -systém, tím menší je šířka zakázaného pásu. Jako příklad pro takový velký konjugovaný π -systém by mohly posloužit např. ftalocyaniny [15-16]. Pás je velmi malý i v případě, že donor a akceptor jsou spojeny konjugovanou strukturou a tvoří spolu tzv. push-pull systém. U takových systémů dochází k přenosu náboje někdy už i v základním stavu nebo jen při velmi malých excitačních energiích. Tyto vlastnosti se odrazí v účinnosti fotoindukovaného přenosu nábojů (PET), který je klíčový pro přeměnu solární energie na energii elektrickou. U PET je možné odhadnout pravděpodobnost výměny elektronů z redoxních potenciálů zhasědla a fluoroforu, což např. u zhasění na bázi mezisystémového přechodu a Dexterových interakcí nejsme schopni dopředu odhadnout. *Obrázek 4* ukazuje energetický diagram pro PET, kdy excitovaná molekula je elektron donor. Pro zjednodušení tento diagram nezahrnuje vliv difuze (předpokládá se, že molekuly jsou již v kontaktu).

Po excitaci dojde k přesunu elektronu z donoru na akceptor za vzniku komplexu přenosu náboje (charge-transfer) komplexu $[\text{D}_p^+ \text{A}_p^-]^*$. Tento přenos je určen rychlostní konstantou $\kappa_p(r)$. Tento komplex může být zhasnut nebo může emitovat jako exciplex a vrátit se tak do základního stavu. ν_F a ν_E jsou emise fluoroforu a nebo exciplexu.

Důležitým jevem tohoto procesu je pokles celkové energie charge-transfer komplexu. Energie poklesne právě díky schopnosti přijmout nebo poskytnout elektrony, když se fluorofor nachází v excitovaném stavu. Právě tato excitace dodá energii, díky které je možné separovat náboje. Molekuly D_p a A_p by totiž nevytvořily komplex, kdyby byly v základním stavu, protože by to pro ně bylo energeticky nevýhodné.

Změna energie při PET je dána Rehm – Wellerovou rovnicí

$$\Delta G = E(\text{D}^+/\text{D}) - E(\text{A}/\text{A}^-) - \Delta G_{00} - \frac{e^2}{\epsilon_{\text{Ed}}} \quad (19)$$

Kdy redukční potenciál $E(\text{D}^+/\text{D})$ vyjadřuje děj



a redukční potenciál $E(A/A^-)$ vyjadřuje děj

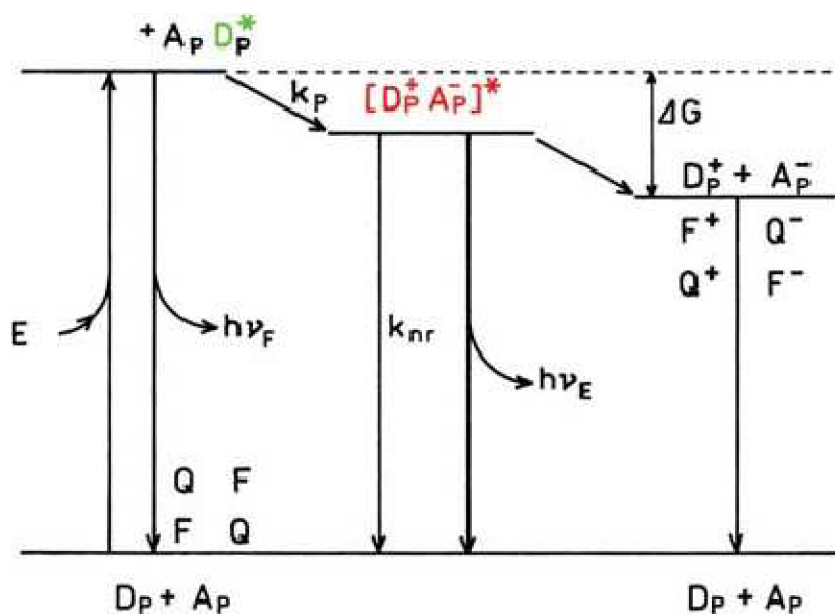


ΔG_{00} je energie přechodu $S_0 \rightarrow S_1$ fluoroforu (může se jednat jak o D_P , tak o A_P). Poslední člen představuje coulombickou energii, kdy se vzájemně přitahují oba ionty, vzniklé přesunem elektronů. Člen ϵ_E je dielektrická konstanta rozpouštědla a d je vzdálenost nábojů. Tento poslední člen obvykle velmi málo ovlivňuje celkovou změnu energie.

Členy ΔG_{00} a $e^2/\epsilon_E d$ mají oba záporné znaménko, protože celková energie se zmenší, když dojde ke ztrátě světelné energie a ionty se coulombicky přitahují. Oba redoxní potenciály mají opačná znaménka, protože došlo k oxidaci D na D^+ a A bylo redukováno na A^- .

Když se donor (v našem případě fluorofor) nachází v excitovaném stavu, tak jeho elektron v LU orbitalu má vyšší energii než elektrony v základním stavu. Je tedy potřebná menší energie k jeho úplnému odtržení. Pokud se tedy fluorofor nachází ve stavu S_1 , má sklony k poskytnutí elektronu.

Naopak u zhášedce, který se chová jako elektron akceptor, je energie potřebná k chycení elektronu do stavu S_0 vyšší, než by byla potřebná k chycení elektronu do stavu S_1 . Když se akceptor nachází v excitovaném stavu, v nižším orbitalu je prázdné místo, na které se může navázat elektron.



Obrázek 4 Energetický diagram PET

3.3.2 Fotoluminiscence

Fotoluminiscence je zhášena, jestliže se molekuly shlukují. Molekuly v roztoku tedy vykazují mnohem větší luminiscenci.

Materiály, pro které je charakteristická velká šířka zakázaného pásu, vykazují obecně silnější luminiscenci.

Přítomnost nečistot nebo defektů ve struktuře materiálu obvykle vede ke tvorbě různých energetických hladin uvnitř pásu. Snížení energie excitovaného elektronu probíhá mnohem rychleji a tedy účinněji, protože jsou potřebné pouze malé energetické skoky.

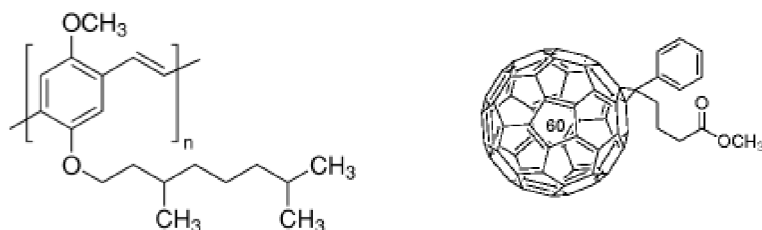
Konjugované systémy, obsahující různé heteroatomy (jako třeba síru), vykazují menší fotoluminiscenci než ty konjugované systémy, které obsahují pouze atomy uhlíku a vodíku.

4 PRAKTICKÁ ČÁST

4.1 Materiály

V této práci byl zkoumán fluorofor Poly(2-methoxy-5-(3'-7'-dimethyloctyloxy)-1,4-fenylvinyle) (MDMO PPV) dodaný firmou Sigma – Aldrich. Jeho CAS číslo je 177716-59-5 Molární hmotnost tohoto polymeru je $M_r \sim 23,000$ g/mol a je dobře rozpustný v toluenu, xylynu, tetrahydrofuranu (THF), chlorbenzenu a cyklohexanonu. Tento polymer je intenzivně zkoumán pro použití v organických solárních člancích pro jeho schopnost fotogenerace nosičů náboje.

Tento fluorofor byl zhášěn methyl-esterem [6,6]-fenyl C61 butyrové kyseliny (PCBM). Vzorec této látky je $C_{72}H_{14}O_2$ a molární hmotnost je $M_r = 910,88$ g/mol. Strukturální vzorce těchto látek zachycuje *Obrázek 5*



Obrázek 5 Chemická struktura MDMO PPV a PCBM

MDMO PPV byl rozpuštěn v chlorbenzenu a tento roztok měl koncentraci $5,2230 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Tento roztok byl dále zředěn přidáním rozpouštědla na požadovanou koncentraci $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Roztok byl míchán asi 20 minut v ultrazvuku pro lepší rozpuštění polymeru. Poté byl připraven zásobní roztok PCBM, který měl koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Tento roztok byl poté přidáván do roztoku fluoroforu tak, aby bylo dosaženo požadovaných koncentrací zhášedla (jednotlivé koncentrace jsou uvedeny v diskuzi).

4.2 Instrumentace

Absorpční spektra čistého PCBM, PPV i jejich směsi byla změřena na přístroji Varian Carry 50. Intenzita fluorescence všech látek byla změřena na přístroji Horiba Fluorolog 3.

Měření fluorescence probíhalo tak, že do tenkostěnné kyvety bylo nalito 1,5 ml PPV o požadované koncentraci a k tomuto polymeru bylo postupně přidáváno zhášedlo v takovém množství, aby jeho koncentrace měla předem definovanou hodnotu. Tímto postupem byly proměřeny všechny vzorky. Nevýhodou této metody je ale fakt, že přidávkem zhášedla se postupně snižuje koncentrace fluoroforu, která ale musí zůstat konstantní. Tento problém byl vyřešen zopakováním celého měření ovšem s tím rozdílem, že k fluoroforu nebylo přidáváno zhášedlo, ale rozpouštědlo ve stejném množství jako v prvním měření. K zajištění rovnoměrného promíchání roztoků bylo použito magnetické míchadlo.

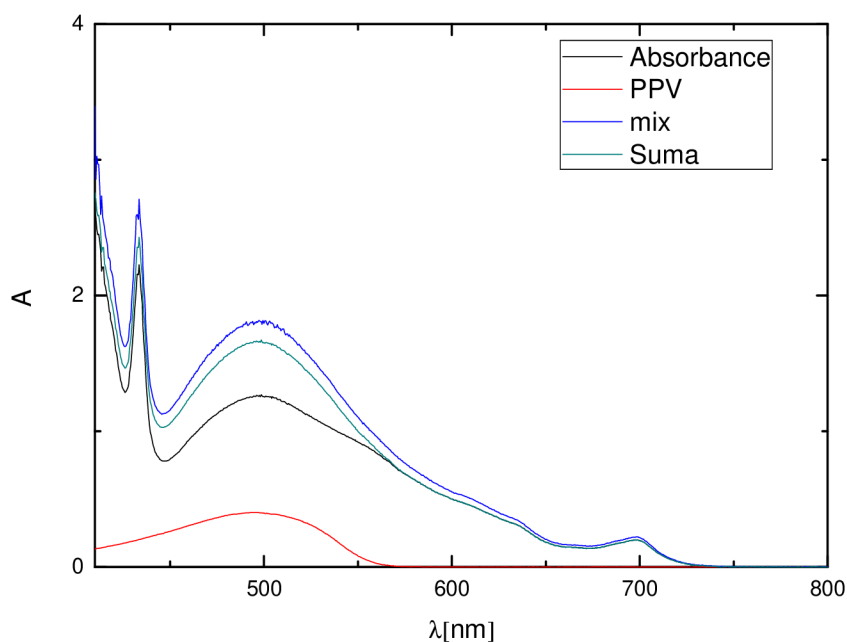
Stejným způsobem pak byla proměřena i absorbance.

4.3 Výsledky a diskuze

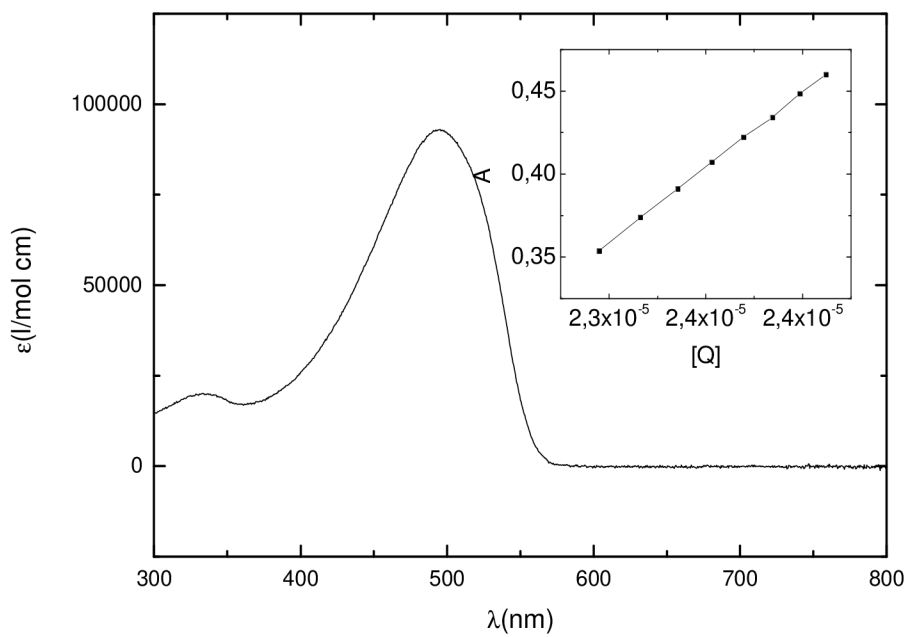
4.3.1 Absorpční spektroskopie

Obrázek 6 zachycuje absorpční spektra PCBM a MDMO PPV rozpuštěných v chlorbenzenu o koncentracích $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l MDMO-PPV a $2,2901 \cdot 10^{-4}$ mol/l PCBM, dále pak spektrum zjištěné jejich součtem a spektrum směsi o stejných koncentracích. MDMO PPV absorbuje v oblasti 400 - 560 nm s maximem v 485 nm. Zjištěný molární absorpční koeficient v tomto maximu je $(90\,500 \pm 600)$ mol⁻¹·dm³·cm⁻¹. Z absorpčního spektra PCBM vidíme, že absorbuje v celé viditelné oblasti. Hodnota absorpčního koeficientu PCBM při 485 nm byla určena (7540 ± 160) mol⁻¹·dm³·cm⁻¹. U krátkých vlnových délek je absorbance natolik velká, že daným přístrojem nebyla správně detekovatelná. Z obrázku je dále patrné, že dochází k překryvu absorpčního spektra MDMO-PPV s PCBM. I přesto, že absorbance směsi (PPV + PCBM) je o trochu větší, než je teoretický součet absorbancí obou látek, můžeme celkovou absorbanci považovat za lineární kombinaci absorbancí obou složek. Z obrázku je patrné, že MDMO PPV neabsorbuje téměř žádné světlo při vyšších vlnových délkách než přibližně 550 nm. Molární absorpční koeficient polymeru je v této oblasti velmi malý a tudíž překryv s fluorescenčním spektrem zanedbatelný.

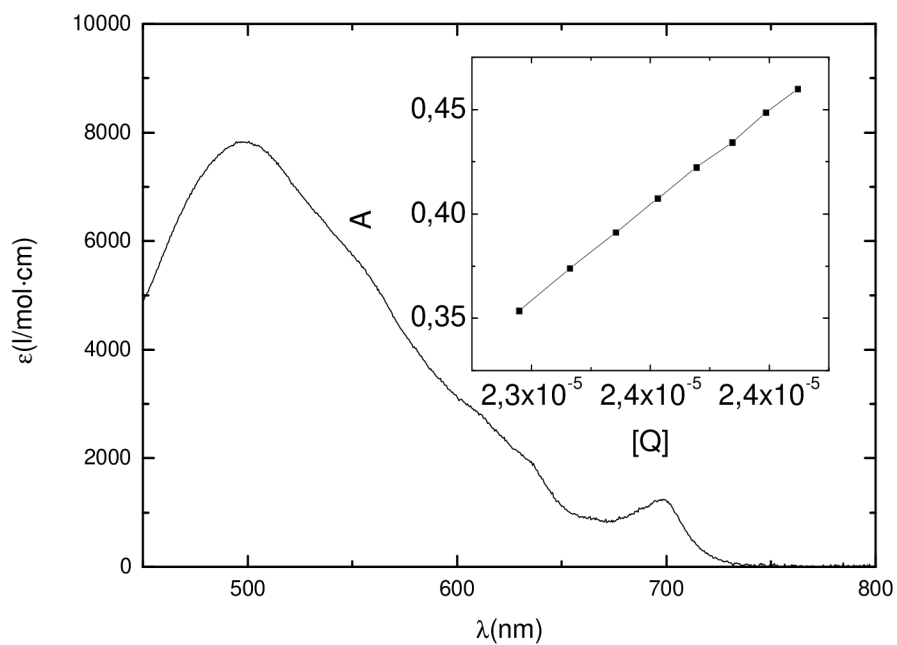
Výpočet molárního absorpčního koeficientu PPV zachycuje Obrázek 7. Závislost absorbance na koncentraci byla v celém zvoleném rozsahu lineární. Směrnice této závislosti je potom přímo úměrná molárnímu absorpčnímu koeficientu. Obrázek 8 znázorňuje výpočet molárního absorpčního koeficientu PCBM zjištěného stejným způsobem.



Obrázek 6 Absorpční spektrum PCBM ($2,2901 \cdot 10^{-4}$ mol/l), MDMO PPV ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) rozpuštěných v chlorbenzenu a jejich směsi. Poslední spektrum je získáno součtem spekter donoru a akceptoru.



Obrázek 7 Molární absorpční koeficient MDMO PPV v chlorbenzenu. Na vloženém obrázku jde vidět lineární závislost absorpce na koncentraci polymeru.

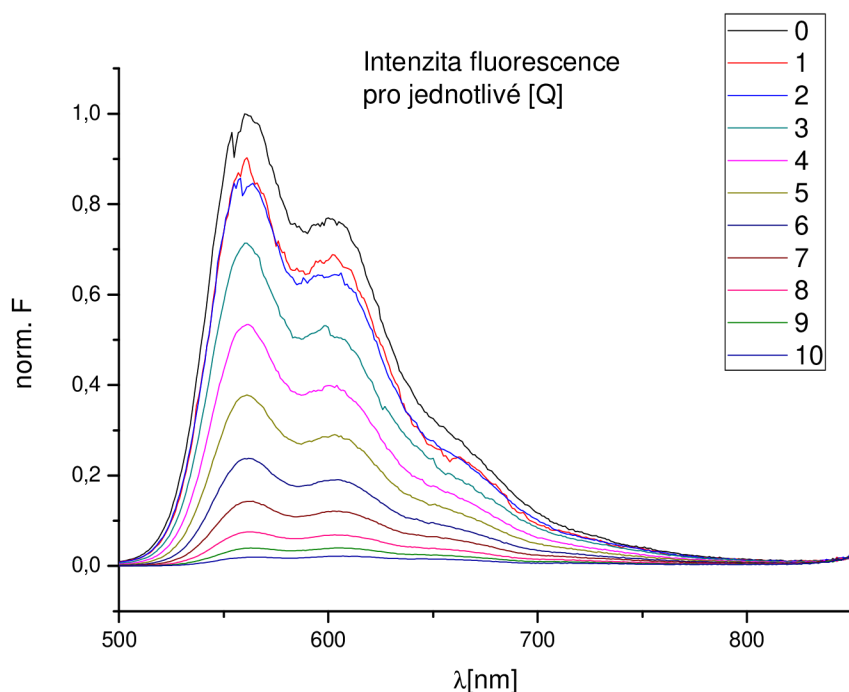


Obrázek 8 Molární absorpční koeficient PCBM (pro $\lambda = 485$ nm v chlorbenzenu získaný stejným způsobem jako pro PPV).

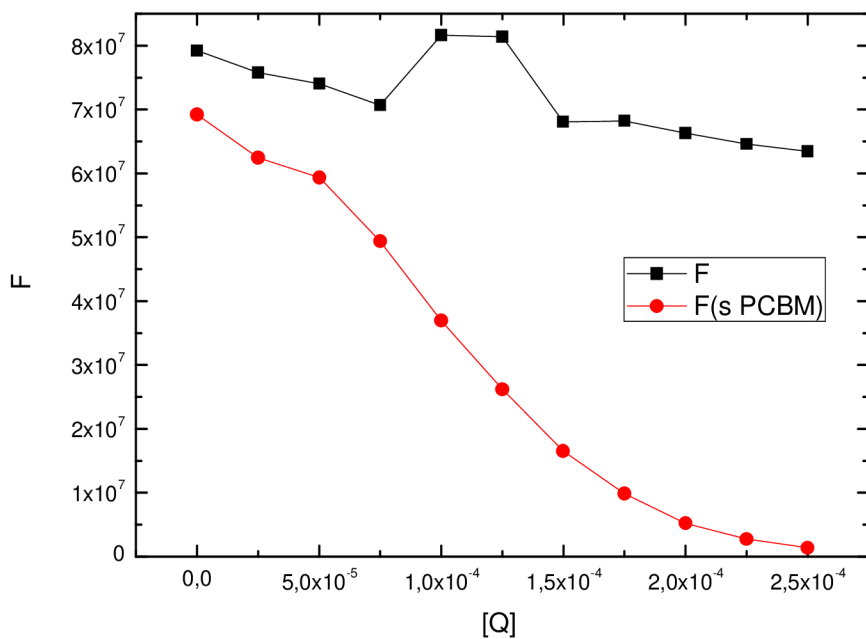
4.3.2 Fluorescenční spektroskopie

MDMO-PPV vykazuje fluorescenci v oblasti 500 – 800 nm s maximem v přibližně 550 nm. *Obrázek 9* ukazuje, jak se mění intenzita fluorescence MDMO-PPV ($2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/l), po přidavku PCBM, který funguje jako zhášedlo. Hodnoty intenzity byly pro snadnější orientaci normovány. Z grafu je patrné, že s rostoucí koncentrací zhášedla klesá intenzita fluorescence. Jednotlivé koncentrace PCBM byly (mol/l): 0 (0); $2,5041 \cdot 10^{-5}$ (1); $5,0072 \cdot 10^{-5}$ (2); $7,5032 \cdot 10^{-5}$ (3); $9,9997 \cdot 10^{-5}$ (4); $1,2500 \cdot 10^{-4}$ (5); $1,4988 \cdot 10^{-4}$ (6); $1,7501 \cdot 10^{-4}$ (7); $1,9994 \cdot 10^{-4}$ (8); $2,2502 \cdot 10^{-4}$ (9); $2,5005 \cdot 10^{-4}$ (10).

Obrázek 10 popisuje, jakým způsobem klesá celková intenzita fluorescence (při zhruba 560 nm) v případě, že k polymeru bylo přidáváno pouze rozpouštědlo (černá křivka) a v případě, že k polymeru byl přidáván PCBM (červená čára). Z grafu je patrné, že body odpovídající koncentracím $9,9997 \cdot 10^{-5}$ a $1,2500 \cdot 10^{-4}$ mol/l sou odlehlé. V další analýze se tyto odchylky moc neprojeví. Z průběhu červené křivky lze vidět, že PCBM má silné zhášecí vlastnosti.

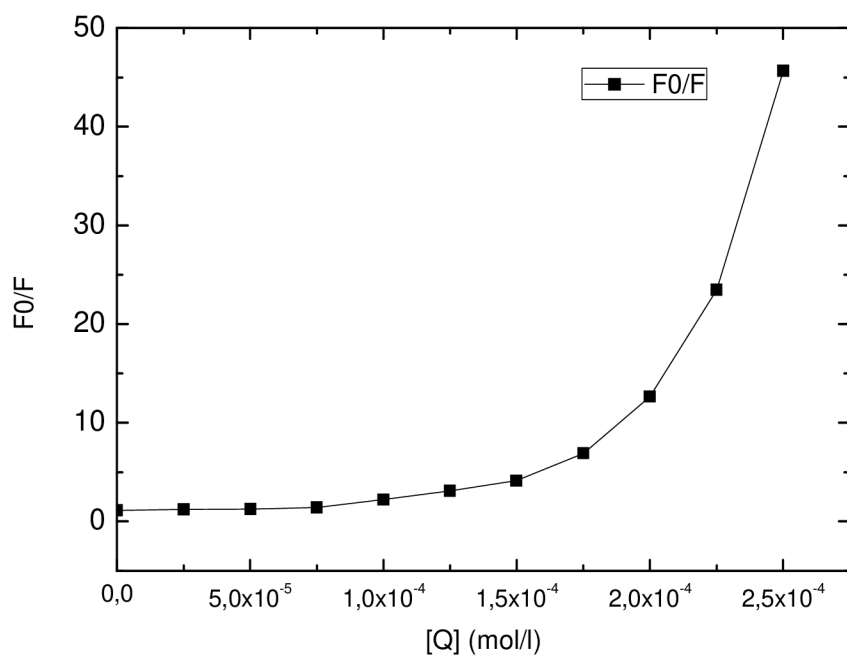


Obrázek 9 Pokles intenzity fluorescence se zvyšující se koncentrací zhášedla (PCBM)



Obrázek 10 Závislost absolutní intenzity fluorescence na koncentraci přidané látky

Dále byl do grafu vynesena podíl maximální intenzity fluorescence bez zhášedla a se zhášedlem F_0/F , na koncentraci zhášedla. Jak již bylo zmíněno dříve, směrnice této závislosti vyjadřuje sílu zhášení fluorescence, tzv. Stern – Volmerův zhášecí koeficient (rovnice 11). Tuto závislost zachycuje Obrázek 11.



Obrázek 11 Stern - Volmerova závislost

V ideálním případě, pokud je přítomen pouze 1 zhášecí proces, je Stern – Volmerova závislost lineární. V případě PCBM ovšem dochází ke koabsorbci světla (excitace) a reabsorbci emitovaného záření. Proto bylo nutné provést korekci na tyto nežádoucí jevy. Pro korekci naměřené fluorescence byla použita rovnice [9]

$$F = F_{\text{ex}} \cdot \frac{1 - e^{-\varepsilon_1 c_1 l}}{\varepsilon_1 c_1} \cdot \frac{\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2}{1 - e^{-(\varepsilon_1 c_1 + \varepsilon_2 c_2)l}} \cdot \frac{\varepsilon_3 c_3}{1 - e^{-\varepsilon_3 c_3 l}} \quad (22)$$

Kde F_{ex} je naměřená fluorescence; F je kalibrovaná intenzita; c_1 , ε_1 a c_2 , ε_2 jsou koncentrace a molární absorpční koeficient MDMO PPV a PCBM při excitační vlnové délce ($\lambda_{\text{ex}} = 485$ nm) a c_3 , ε_3 jsou koncentrace a absorpční koeficient PCBM při emisní vlnové délce PPV ($\lambda_{\text{ex}} = 650$ nm). Molární absorpční koeficient PCBM pro tuto vlnovou délku má hodnotu (1107 ± 23) mol⁻¹·dm³·cm⁻¹.

Obrázek 12 znázorňuje Stern – Volmerovu závislost s korigovanými daty. Na první pohled je patrné, že korekce dat nijak nezlinearizovala danou závislost. Je tedy jasné, že koabsorbce emitovaného světla není jediným efektem, který závislost zakřivuje. Další možný jev, který způsobuje takové zakřivení Stern – Volmerovy závislosti nahoru, je například kombinované zhášení. Jedná se o jev, při kterém probíhá současně jak dynamické, tak statické zhášení. Při popisu tohoto jevu je třeba vycházet z modifikované Stern – Volmerovy rovnice pro kombinované zhášení.

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q])(1 + K_S[Q]) \quad (23)$$

Po roznásobení obou závorek dostaneme

$$\frac{F_0}{F} = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2 \quad (24)$$

Zavedením substituce dostaneme

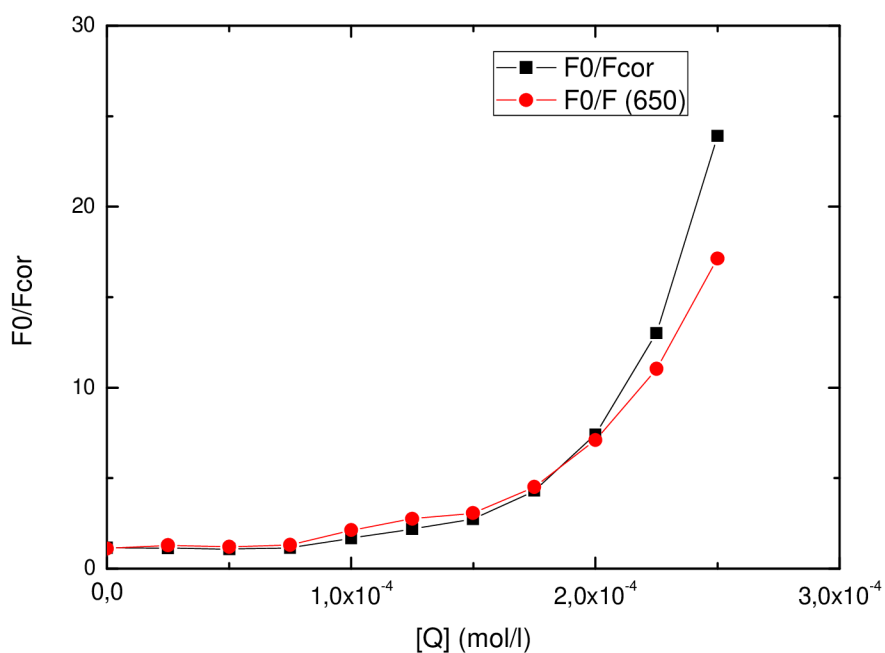
$$\frac{F_0}{F} = 1 + K_{\text{app}}[Q] \quad (25)$$

Kde K_{app} je kombinovaná zhášecí konstanta zahrnující oba typy. Z toho odvodíme závěrečný tvar

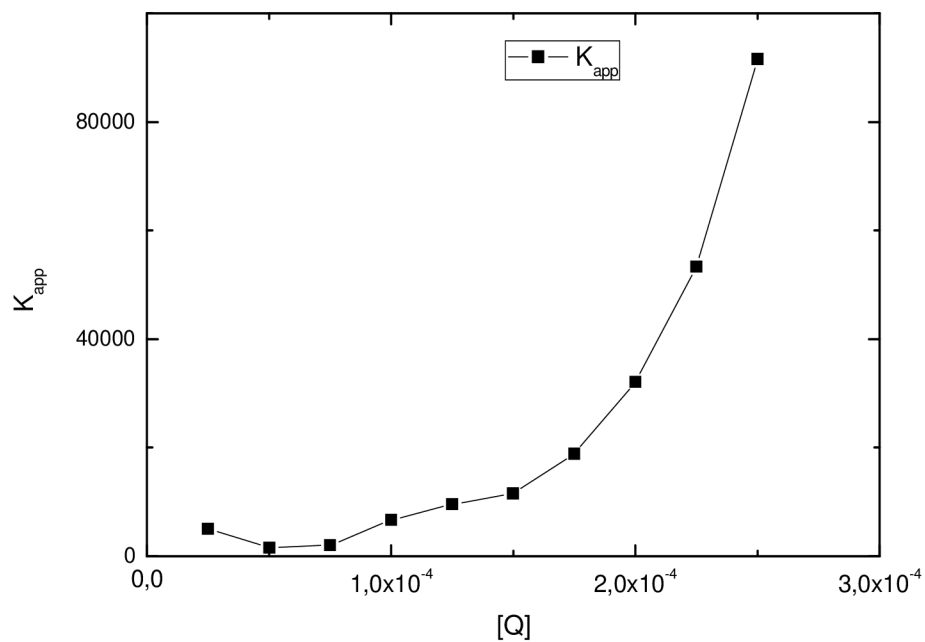
$$K_{\text{app}} = \left[\frac{F_0}{F} - 1 \right] \frac{1}{[Q]} = (K_D + K_S) + K_D K_S [Q] \quad (26)$$

Když poté vyneseme závislost $\left[\frac{F_0}{F} - 1 \right] \frac{1}{[Q]}$ na $[Q]$, získáme tak lineární závislost se směrnici $K_D K_S$ a úsekem $(K_D + K_S)$.

Obrázek 13 ukazuje, že ani tato úprava nevedla k lineárnímu průběhu, a tedy kombinované zhášení nepopisuje naměřenou experimentální závislost.



Obrázek 12 Porovnání Stern - Volmerovy závislosti s korigovanými hodnotami fluorescence (■) a bez korekce (●). Výpočet byl proveden pro emisní vlnovou délku 650 nm.



Obrázek 13 Stern - Volmerova závislost pro kombinované zhášení

Ke správnému popisu zhášení MDMO PPV pomocí látky PCBM je tedy třeba definovat jakousi sféru zhášení o poloměru R . V případě, že se zhášedlo nachází v této sféře, tak šance na zhasnutí fluoroforu

je 100%. Tuto situaci popisuje modifikovaná forma Stern – Volmerovy rovnice tzv. Perrinova rovnice [17]

$$\frac{F_0}{F} = (1 + K_D[Q]) \exp\left(\frac{[Q]VN}{1000}\right) \quad (27)$$

Kde V je objem koule a N_A je Avogadrova konstanta. Právě určení parametru V , je cílem této metody. Nejdříve byly obě strany rovnice zlogaritmovány

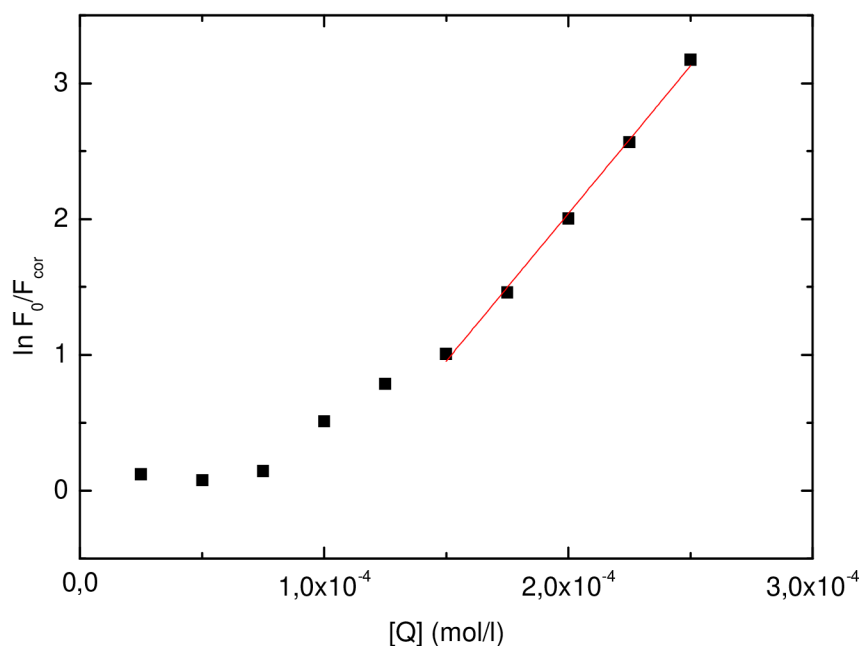
$$\ln \frac{F_0}{F} = \ln(1 + K_D[Q]) + \frac{[Q]VN_A}{1000} \quad (28)$$

Po vynesení závislosti $\ln F_0/F$ na $[Q]$ získáme přímkou s úsekem $\ln(1 + K_D[Q])$ a směrnici $VN_A/1000$.

Obrázek 14 popisuje závislost zlogaritmovaného podílu fluorescencí na koncentraci zhasědla. Z grafu je patrné, že závislost není lineární pro všechny koncentrace, ale jen pro ty, co mají vyšší hodnotu než $1,4988 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Ostatní body tedy nebyly do dalšího výpočtu zahrnuty. Z rovnice regresní přímky byla zjištěna směrnice a z její hodnoty byl dále vypočten objem sféry zhasění $V = (3,61 \pm 0,11) \cdot 10^{-23}$ m³. Z rovnice pro výpočet objemu koule byl poté zjištěn poloměr R této sféry.

$$V = \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (29)$$

Poloměr sféry zhasění je $R = (20,5 \pm 0,6)$ nm.



Obrázek 14 Graf popisující závislost $\ln(F_0/F) = f([Q])$.

4.4 Závěr

V tomto experimentu bylo pozorováno zhasění polymeru MDMO PPV pomocí derivátu fullerenu PCBM. Jako rozpouštědlo byl použit chlorbenzen. Bylo zjištěno, že polymer absorbuje světlo v oblasti 400 – 560 nm s maximem při přibližně 485 nm. PCBM naproti tomu absorbuje v celé oblasti

viditelného světla. Při nižších vlnových délkách než přibližně 400 nm je absorbance příliš vysoká, než aby se dala ve zvolených koncentracích měřit. MDMO PPV fluoreskuje v oblasti přibližně 500 - 800 nm.

Porovnáním poklesu celkové intenzity fluorescence po přidání akceptoru a po přidání pouze rozpouštědla bylo zjištěno, že PCBM má dobré zhášecí vlastnosti. Pro přesnější popis zhášecích vlastností byla vynesena Stern – Volmerova (SV) závislost s cílem určit hodnotu zhášecího koeficientu PCBM. Jelikož ale dochází ke koabsorbci světla a reabsorbci emitovaného záření, bylo proto nutné provést korekci dat podle již dříve publikovaného vztahu. Po korekci dat a opětovném vynesení SV ovšem stále nebyla data lineární. Bylo tedy nutné prověřit, jestli nedochází k tzv. kombinovanému zhášení. Proto byla vynesena modifikovaná SV závislost, která zahrnuje jak vliv dynamického, tak statického zhášení. Ani tento průběh nebyl lineární a kombinované zhášení tak bylo možné vyloučit.

Z daného experimentu, za podmínek v jakých byl proveden (zejména pro zvolený koncentrační rozsah), tedy nebylo možné zjistit hodnotu zhášecího koeficientu. Nebylo možné ani určit, jestli zhášení probíhá dynamicky nebo staticky. Pozorovanou závislost poklesu fluorescence bylo možné interpretovat pomocí přítomnosti tzv. zhášecí sféry. Tato sféra představuje takovou část prostoru v okolí zhášeďla, ve kterém, pokud se nachází zhášeďlo a fluorofor, dojde k 100%mu zhasnutí fluorescence. Pomocí Perrinovy rovnice byl zjištěn její poloměr $R = (20,50 \pm 0,6)$ nm Což koresponduje s velikostí klubek, které polymer vytváří v použitém rozpouštědle [18].

Naměřená data tedy nešla popsat pomocí klasické Stern – Volmerovy rovnice, protože ta je příliš jednoduchá a platí jen v případě, že fluorofor i zhášeč jsou reprezentovány jednotlivými bezrozměrnými body a mají spolu ničím neomezený kontakt. V případě PPV a PCBM tato zjednodušení neplatí, protože PPV je velká molekula, různě prostorově uspořádaná a molekuly PCBM se nemohou dostat rovnoměrně ke všem částem řetězce polymeru.

Zkoumaná dvojice látek by mohla nalézt uplatnění v solárních článcích, protože z experimentu je patrné, že došlo k silnému zhášení fluorescence, a tedy k fotogeneraci náboje. Pro zkoumané koncentrace zhášeďla byly charakteristické velké sféry zhášení, což je také výhodné. Čím větší je oblast zhášení, s tím větší šancí dojde ke generaci náboje.

5 LITERATURA

- [1] KIZLINK, J.: *Technologie chemických látek*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2005. 282 s.
- [2] CAMPBELL, C.J.; LAHERRERE, J.H.: The end of cheap oil. *Scientific American*. 1998, 63 vol., 3, s. 6 p.
- [3] BENETT, P.: *Earth: The Incredible Recycling Machine*. New York : Thomson Learning, September 1993. 48 s. ISBN 103-074-889.
- [4] LAKOWICZ, J. R.: *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third Edition. Baltimore (Maryland): Springer Science+Business Media, LLC, 1983. 954 s. ISBN 0-387-31278-1, ISBN 978-0387-31278-1.
- [5] GORE, M. G.: *Spectrometry & Spectrofluorimetry*. 2 edition. USA: Oxford University Press, 2000. Fluorescence principles and measurement, s. 368. ISBN 0-19-963812-8, ISBN 978-0-19-963812-3.
- [6] KAUTSKY, H.: Quenching of luminiscence by oxygen. *Transactions of the Faraday Society*. 1939, 35, s. 216-219. Dostupný také z WWW: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1939/TF/TF9393500216>>.
- [7] KASHA, M.: Collisional Perturbation of Spin-Orbital Coupling and the Mechanism of Fluorescence Quenching. A Visual Demonstration of the Perturbation. *Journal of Chemical Physics*. 1952, 20, s. 71-74.
- [8] WANG, J.; WANG, D.; MOSES, D.; HEEGER, A. J.: Dynamic Quenching of 5-(2'-Ethyl-hexyloxy)-p-Phenylene Vinylene (MEH-PPV) by Charge Transfer to C60 Derivative in Solution. *Journal of Applied Polymer Science*. 2001, vol. 82, 10, s. 2553-2557.
- [9] ZHENG, M., et al.: The Interaction Between Conjugated Polymer and Fullerenes. *Journal of Applied Polymer Science*. 1998, vol. 70, 3, s. 599-603.
- [10] LESSARD, G.; DUROCHER, G.: Singlet and triplet quenching of indole by heavy atom containing molecules in a low temperature glassy matrix. Evidence for complexation in the triplet state. *Journal of Physical Chemistry*. December 1978, vol. 82, 26, s. 2812-2819.
- [11] EVANS, D. F.: Perturbation of singlet-triplet transitions of aromatic molecules by oxygen under pressure.. *Journal of Chemical Society*. 1957, 257, s. 1351-1357.
- [12] KEARNS, D. R.; STONE, A. J.: Excited-state intermolecular interactions involving paramagnetic molecules: effect of spin-spin and spin-orbit interactions on the quenching of triplets. *Journal of Chemical Physics*. 1971, vol. 55, 7, s. 3383-3389.
- [13] KIKUCHI, K., et al.: New aspects on fluorescence quenching by molecular oxygen. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, vol. 115, 12, s. 5180-5184.
- [14] WATKINS, A. R.: Kinetics of fluorescence quenching by inorganic anions. *Journal of Physical Chemistry*. 1974, vol. 78, 25, s. 2555-2558.

- [15] LAW, K. Y.: Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chemical Reviews*. 1993, vol. 93, 1, s. 449-486.
- [16] HANACK, M.; LANG, M.: Conducting stacked metallophthalocyanines and related compounds. *Advanced materials*. 1994, vol. 6, 11, s. 819-833.
- [17] TURRO, N. J.: *Modern molecular photochemistry*. Menlo Park (CA) : University Press, 1978. 628 s. ISBN 0935702717.
- [18] HOPPE, H., et al.: Efficiency limiting morphological factors of MDMO-PPV:PCBM plastic solar cells. *Thin Solid Films*. 2006, vol. 511-512, s. 587-592. Dostupný také z WWW: <<http://www.lios.at/Publications/2006/2006-011.pdf>>.

6 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

HOMO	Nejvyšší obsazený molekulový orbital
LUMO	Nejnižší neobsazený molekulový orbital
ε	Molární absorpční koeficient
M	Multiplicita
S	Spinové kvantové číslo
S_0, S_1, S_2	Základní, resp. excitovaný singletní stav
T_0, T_1, T_2	Základní, resp. excitovaný tripletní stav
E	Celková energie
E_{el}	Elektronická energie
E_{vib}	Vibrační energie
E_{rot}	Rotační energie
κ_{ISC}	Rychlost. konstanta mezisystém. přechodu
κ_{PR}	Rychlost. konstanta tvorby fotoproduktu
κ_{NR}	Rychlost. konstanta nezářivé deaktivace
κ_R	Rychlost. konstanta fluorescence
κ_F	Rychlost. konstanta fosforescence
κ_Q	Rychlost. konstanta zhášení
κ_{ET}	Rychlost. konstanta přenosu energie
Φ_F	Kvantový výtěžek
I_0	Intenzita excitujícího světla
I_F	Intenzita fluorescence
c	Molární koncentrace
l	Tloušťka kyvety
$M(S_1)$	Množství singletních excitovaných stavů
τ_S	Doba života singletního stavu
τ_R	Doba života vyzářování

F, F_0	Intenzita fluorescence v přítomnosti, resp. nepřítomnosti zhášedla
κ_q	Bimolekulární zhášecí konstanta
τ_0	Doba života fluorescence v nepřít. zhášedla
K_D	Stern – Volmerova zhášecí konstanta
$[Q]$	Koncentrace zhášedla
K_S	Rovnovážná konstanta vzniku komplexu
$[F - Q]$	Koncentrace komplexu
$[F]$	Koncentrace fluoroforu
$[F_0]$	Celková koncentrace fluoroforu
RET	Rezonanční přenos energie
r	mezijaderná vzdálenost donoru a akceptoru
R_0	Försterova vzdálenost
r_c	nejbližší možná vzdálenost při kontaktu molekul
PET	Fotoindukovaný přenos elektronů
VB	Valenční pás
CB	Vodivostní pás
EA	Elektronová afinita
IP	Iontový potenciál
A	Akceptor
D	Donor
ITO	Směsný oxid india a cínu
$[D_p^+ A_p^-]^*$	Charge transfer komplex
ΔG_{00}	Energie přechodu $S_1 \rightarrow S_0$
ϵ_E	Dielektrická konstanta
d	Vzdálenost nábojů
SV	Stern – Volmer
N_A	Avogadrova konstant