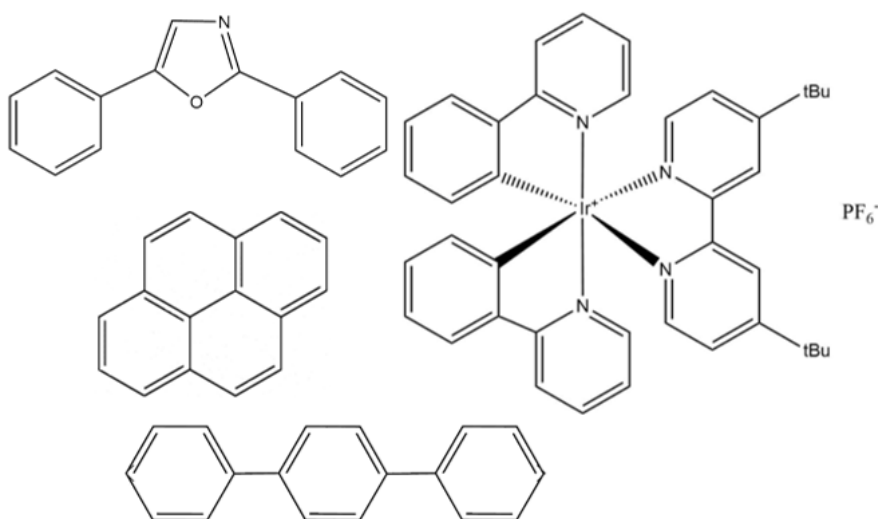




Fotonuppkonvertering via triplett-triplett-annihilation

En laborativ undersökning av fotofysikaliska egenskaper hos 2,5-difenylloxazol, pyren, p-terfenyl och $[Ir(dtbbpy)(ppy)_2]PF_6$



Författare:

HAMMER ÚR SKÚOY Linnea
hammerl@student.chalmers.se

KNUTSSON Josefine
josknu@student.chalmers.se

LARSSON Vincent
vinlar@student.chalmers.se

SAKIC Merim
merim@student.chalmers.se

SJÖSTRÖM Lars
sjolars@student.chalmers.se

Handledare:

ABRAHAMSSON Maria
abmaria@chalmers.se

BARBOSA DE MATTOS Deise Fernanda
deiseb@chalmers.se

Examinator:

MARTINELLI Anna
anna.martinelli@chalmers.se

Författarnas tack

Vi vill framföra ett särskilt tack till våra handledare Maria Abrahamsson och Deise Fernanda Barbosa de Mattos. Tack för att ni har låtit oss ta så mycket av er tid i anspråk och för att ni har hjälpt oss hela vägen genom det här arbetet!

Vi vill också tacka alla andra på plan 5 av Forskarhus 1 som har hjälpt oss. Tack för att ni alltid har varit hjälpsamma och villiga att dela med er av er kunskap.

Sammanfattning

Fyra intressanta ämnen valdes ut med utgångspunkt i deras dokumenterade fotofysikaliska egenskaper, med syftet att undersöka deras relevans för fotonuppkonvertering via triplett-triplett-annihilation, TTA-UC, samt att pröva system för detta. De undersökta ämnena var 2,5-difenyloxazol (PPO), pyren, p-terfenyl och iridiumkomplexet $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$. Mätningar av absorptions- och emissionspektra för varje ämne löst i lösningsmedlen toluen, acetonitril och dimetylsulfoxid (DMSO) utfördes, och de molära absorptiviteter för PPO, pyren och p-terfenyl bestämdes.

Med utgångspunkt i resulterande data från dessa mätningar undersöktes därefter huruvida system bestående av PPO och pyren, båda lösta i DMSO tillsammans med $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, kunde åstadkomma fotonuppkonvertering av synligt ljus till UV-ljus tillräckligt energirikt för att excitera en film av halvledaren titandioxid (TiO_2). Det undersöktes även med en egengjord experimentuppställning huruvida fluorescens från exciterad PPO och pyren, lösta i antingen DMSO eller acetonitril, kunde fås att excitera en film av TiO_2 på egen hand. Experimenten utfördes med UV-Vis-absorptionsspektrofotometri och emissionsspektrofotometri. För UV-Vis-spektrofotometrin nyttjades en *Varian Bio Cary 50*. Under emissionsmätningarna användes en *Jobin-Yvon SPEX 3* för mätningar på enskilda ämnen, medan en specialbyggd uppställning användes under uppkonverteringsförsöken.

Resultaten från absorptions- och emissionsmätningarna antyder att de undersökta ämnena PPO, pyren och $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ besitter de nödvändiga egenskaperna för att kunna användas till fotonuppkonvertering, medan inga slutsatser kunde dras rörande p-terfenyl. I ingetdera av de prövade systemen kunde någon fotonuppkonvertering påvisas, vilket med största sannolikhet beror på att ingen energiöverföring från $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ till PPO eller pyren sker. De prövade experimentuppställningarna för aktivering av TiO_2 -film visade sig vara otillräckliga, eftersom det varken med fluorescens från PPO eller pyren kunde uppmätas någon excitation av TiO_2 -filmen. Vidare försök med modifierade experimentuppställningar kan dock fortfarande vara av intresse.

Abstract

Photon Upconversion via Triplet-Triplet-Annihilation: *A Laborative Investigation of Photophysical Characteristics of 2,5-diphenyloxazole, Pyrene, P-terphenyl and [Ir(dtbbpy)(ppy)₂]PF₆*

Four promising substances were chosen based on their documented photo-physical characteristics, with the purpose to study their relevance for use in photon upconversion via triplet-triplet-annihilation, TTA-UC, as well as evaluating systems for this purpose. The investigated species were 2,5-diphenyloxazole (PPO), pyrene, p-terphenyl and the iridium complex $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$. Measurements of absorption and emission spectra for each substance dissolved in the solvents toluene, acetonitrile and dimethylsulfoxide (DMSO) were carried out, and the molar absorptivities for PPO, pyrene and p-terphenyl were determined.

With the resulting data from these measurements as a starting point, it was investigated whether systems consisting of PPO and pyrene, both dissolved in DMSO together with $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, could achieve photon upconversion of visible light to UV-light energetic enough to excite a film consisting of the semiconductor titaniumdioxide (TiO_2). With a self made experimental setup, it was also investigated whether fluorescence from excited PPO and pyrene, both dissolved in either DMSO or acetonitrile, could independently excite a film consisting of TiO_2 . The experiments were performed by means of UV-Vis-absorption spectrophotometry and emission spectrophotometry. For the UV-Vis-spectrophotometry, a *Varian Bio Cary* was used. A *Jobin-Yvon SPEX 3* was used during the emission measurements on individual substances, while a custom made setup was used for the attempts at photon upconversion.

The results gathered from the absorption and emission measurements indicate that the investigated substances PPO, pyrene and $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ possess the necessary properties for being used for photon upconversion, while no conclusions could be drawn regarding p-terphenyl. In neither of the tested systems could any photon upconversion be demonstrated to have occurred, which in all likelihood is due to there having been no energy transfer from $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ to either PPO or pyrene. The tried experimental setups for activation of the TiO_2 film proved to be insufficient, since no excitation of the TiO_2 film could be detected, neither with fluorescence from PPO nor pyrene. However, further trials with similar, albeit modified, experimental setups might still be of interest.

Innehåll

1	Introduktion	1
1.1	Syfte och avgränsningar	2
2	Teoretisk bakgrund	3
2.1	Ljus och dess växelverkan med materia	3
2.1.1	Fotofysikaliska processer	3
2.1.2	Icke-radiativ relaxation	4
2.2	Typer av luminiscens: fluorescens och fosforescens	5
2.2.1	Utsläckning	6
2.3	Intermolekylära energiöverföringsmekanismer	6
2.3.1	Energiöverföring av Dexter- respektive Förstertyp	7
2.4	Fotonuppkonvertering via triplett-triplett-annihilation	7
2.5	Vattenklyvning med halvledaren TiO_2 som katalysator	8
2.6	Generella krav på sensibiliserare och annihilatorer	9
2.6.1	Sensibiliseraren	9
2.6.2	Annihilatorn	10
3	Metod	11
3.1	Litteraturstudier	11
3.2	UV-Vis- och emissionsspektrofotometri	11
3.3	Framställning av TiO_2 -filmer	12
3.4	Bestämning av TiO_2 -filmens absorptionsspektra	12
3.5	Bestämning av annihilatorernas molära absorptiviteter	13

3.6	Bestämning av emissionsspektra	13
3.7	Försök med uppkonvertering	14
3.8	Aktivering av TiO ₂ -filmen med annihilatorerna	14
3.9	Databehandling	15
4	Resultat	16
4.1	Litteraturstudier	16
4.1.1	Annihilatorer	16
4.1.2	Sensibiliserare	17
4.1.3	Studerade ämnen	17
4.2	Fotolys av TiO ₂ -filmer	17
4.3	Annihilatorernas fotofysikaliska egenskaper	18
4.3.1	Annihilatorernas absorptionsspektra	18
4.3.2	Annihilatorernas emissionspektra	19
4.4	Sensibiliserarens fotofysikaliska egenskaper	20
4.5	Uppkonvertering	21
4.6	Aktivering av TiO ₂ med annihilatorerna	22
5	Diskussion	23
5.1	Annihilatorernas fotofysikaliska egenskaper	23
5.1.1	Molära absorptiviteter	23
5.2	Sensibiliserarens fotofysikaliska egenskaper	24
5.3	Uppkonvertering	24
5.4	Aktivering av TiO ₂ -filmen	25
5.5	Fortsatta studier	26
6	Slutsatser	28
A	Appendix	A.1-1
A.1	Tabeller	A.1-1
A.2	Figurer och grafer	A.2-1

1

Introduktion

Allteftersom de fossila bränsletillgångarna sinar och energianvändningen accelererar i takt med den snabba samhällsutvecklingen som sker jorden över, intensifieras jakten på nya, hållbara, energikällor. Som exempel var den energi som samhället förbrukade under 2011 ekvivalent med energin som strålade ner på jorden från solen under bara 90 minuter [1]. Energiförbrukningen är visserligen något högre idag än vad den var 2011, men inte till den grad att det kräver mycket mer än 90 minuters solljus [2]. Att omvandla och utnyttja solenergi är dock inte helt enkelt.

Det mest väletablerade sättet att ta tillvara på solenergi är via solceller. Det ställs dock höga renhetskrav på materialet som används i de vanligaste solcellerna, vilket gör det kostsamt att uppnå en bra verkningsgrad [1]. Det har dock blivit allt billigare att införskaffa solceller; priserna sjönk med 80 procent mellan åren 2008 och 2012 [3].

Solceller omvandlar ingående strålning över en viss energinivå till elektrisk spänning. Det är det så kallade bandgapet hos solcellsmaterialet som bestämmer hur hög energi det inkommande ljuset måste ha för att följaktligen omvandlas [4]. Som konsekvens av detta kan enbart specifika intervall av ljusspektrumet upptas, medan resten förblir outnyttjat [4].

Ett alternativt sätt att utvinna solenergi är genom att lagra den i kemiska bindningar, till exempel genom klyvning av vatten vid produktion av vätgas och syrgas. Ett sätt att uppnå klyvningen är genom att använda en halvledare i form av en fotokatalysator, som reducerar och oxiderar efter behov för att göra reaktionen praktiskt möjlig [5]. En fotokatalysator är en katalysator som induceras av någon form av ljusstrålning, och för att den ska fungera krävs tillräckligt energirikt ljus [6]. Strålningen flyttar halvledarens elektroner, vilket möjliggör vattenklyvning och därmed produktion av de två olika gaserna [5]. En lovande katalysatorkandidat är nanokristallin, mesoporös TiO_2 , som effektivt kan aktiveras genom belysning med ultraviolett strålning [5, 7].

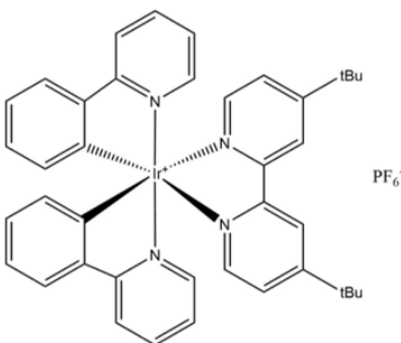
Den ultraviolette strålningen från solen utgör endast cirka åtta procent av spektrumet, vilket innebär att majoriteten av energin inte går att nyttja vid vattenklyvning med TiO_2 [8]. För att öka den totala effektiviteten av processen behöver fotonernas energiinnehåll höjas till den grad att den förmår excitera halvledaren. Detta kan åstadkommas genom så kallad fotonuppkonvertering via tripplett-tripplett-annihilation, TTA-UC, där förhållandevis lågenergetiskt synligt ljus omvandlas till högenergetiskt UV-ljus [9]. TTA-UC är en process som kräver två olika sorters växelverkande komponenter, en 'sensibiliserare' och en 'annihilator'. Sensibiliserarna är komplex eller föreningar som absorberar det lågenergetiska ljuset, för att därefter överföra överskottsenergin till annihilatorerna som exciteras. Två annihilatorer slår samman sina excitationsenergier, vilket producerar fotoner av högre energivärde än de ingående fotonerna [4, 1]. Hur mycket av ljuset som uppkonverteras varierar från fall till fall, och för att få en effektiv omvandling krävs det att sensibiliserarnas förmåga att absorbera ljus är hög, samtidigt som de olika energiomvandlingsstegen mellan sensibiliseraren och annihilatorn sker

med minimala förluster [10]. Eftersom det krävs två ingående lågenergifotoner för att producera en uppkonverterad högenergifoton är det maximala kvantutbytet för uppkonvertering 50 %. Det högsta erhållna kvantutbytet för fotonuppkonvertering ligger för närvarande på 38 % [11, 12].

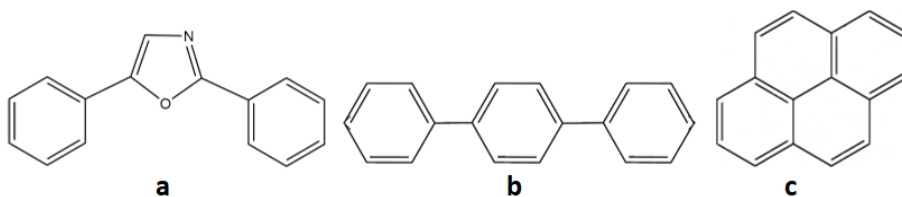
1.1 Syfte och avgränsningar

Detta arbete syftar till att avgöra om de nedanstående ämnena PPO, pyren, p-terfenyl och $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (dtbbpy = 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl, ppy = 2-fenylpyridin), se Fig. 1.1 och Fig. 1.2, är möjliga kandidater för fotonuppkonvertering från synligt ljus till UV-ljus. Den genererade energin ska kunna excitera en TiO_2 -film vars uppgift är att agera katalysator vid vattenklyvning. Genom att studera molekylernas absorptions- och emissionsegenskaper, samt växelverkan med varandra och nämnda TiO_2 -film, ska det utrönas om detta är möjligt.

Projektet begränsas till att enbart behandla TTA-UC i lösning. Syftet är inte att optimera en process för TTA-UC, utan endast att undersöka lämpligheten hos de ämnen och de experimentuppställningar som testas.



Figur 1.1: Sensibiliseraren som studeras i detta arbete $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ (dtbbpy = 4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-dipyridyl, ppy = 2-fenylpyridin).



Figur 1.2: Annihilatorerna som studeras i detta arbete. a) 2,5-diphenyloxazol (PPO), b) p-terfenyl och c) pyren [13].

2

Teoretisk bakgrund

TTA-UC baseras på att sensibiliserare och annihilatorer växelverkar för att kombinera två separata lågenergifotoner till en foton med högre energimängd. För att detta ska ske behöver de infallande fotonerna innehålla tillräckligt hög energi för att excitera molekylen ifråga. Hur mycket ett ämne absorberar är väldigt individuellt och bestäms till stor del av vilka ljusabsorberande grupper, s.k. kromoforer, molekylen består av [9]. För att verkligen komma underfund med konceptet TTA-UC krävs djupare förståelse för fundamentala områden såsom växelverkan mellan ljus och materia, växelverkan mellan molekyler samt inre faktorer inom molekylen. Detta kan sedan leda till insikter om fotonuppkonvertering och de oxidations- och reduktionsprocesser som driver vattenklyvning.

Hur ovannämnda processer fungerar, hur de tillsammans utgör TTA-UC samt hur vattenklyvning kan ske med TiO_2 som katalysator redovisas i följande avsnitt.

2.1 Ljus och dess växelverkan med materia

Alla typer av fotokemi bygger på hur ljus växelverkar med materia. Det här teoriavsnittet ger en första introduktion till hur ljus absorberas och avges genom excitation och relaxation av molekyler. Därefter presenteras mekanismerna *internal conversion* och *intersystem crossing*, som ger molekyler möjlighet att växla mellan olika energitillstånd. Detta kommer längre fram att visa sig ha stor betydelse för de olika typer av emission som kan uppstå.

2.1.1 Fotofysikaliska processer

Max Planck och Albert Einstein upptäckte i början av 1900-talet att ljus har en våg-partikeldualitet [14]. Detta innebär att ljus kan betraktas antingen som kontinuerliga ljusvågor eller som kvantiserade ljuspartiklar, så kallade fotoner. Dessa fotoner har bestämda energier, E , enligt

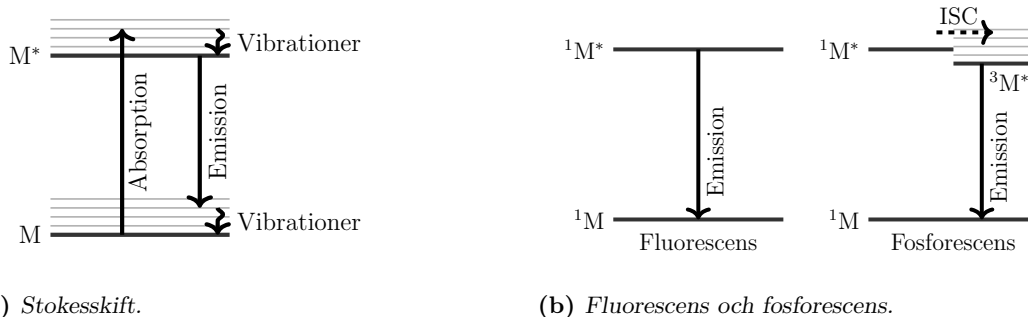
$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (2.1)$$

där h är Plancks konstant, ν är ljusets frekvens, c är ljusets hastighet i vakuum och λ är ljusets våglängd [15]. När en molekyl träffas av en synlig foton eller en UV-foton kan denna absorberas på ett sådant sätt att molekylen blir exciterad till en högre energinivå. Eftersom alla fotoners respektive energier är kvantiserade, och de energinivåer som en molekyl kan exciteras till är diskreta, dvs. inte kontinuerliga, krävs det att dessa båda energier stämmer överens för att absorption ska kunna ske [14]. Det bör nämnas att det finns utrymme för 'lite för energirika' fotoner, eftersom eventuell överskottsenergi i

så fall kan tas upp i molekylen som vibrationsrörelser [16]. Denna vibrationsenergi sprids sedan som värme till omkringliggande medium. Emellertid är även vibrationsenerginivåerna kvantiserade, så de tillåtna fotonenergierna bildar en diskret serie snarare än ett kontinuerligt spektrum. Därutöver finns det andra urvalsregler, till exempel bevaring av elektronspinn, som påverkar absorptionen [17].

Eftersom en fotons våglängd, enligt Ekv. (2.1), är ett mått på dess energi, studeras absorption oftast som en funktion av det inkommande ljusets våglängd. Detta förhållande redovisas normalt sett i form av ett absorptionsspektrum. Absorptionsmaxima ges av den våglängd som ger högst grad av absorption hos det studerade ämnet.

För att återgå till sitt grundtillstånd kan en exciterad molekyl emittera den absorberade energin i form av en ny foton. Den emitterade fotonen måste emellertid inte ha samma våglängd som den dessförinnan absorberade fotonen. Hur detta går ihop visualiseras i Fig. 2.1a. När en molekyl absorberar en foton hamnar molekylen oftast i ett exciterat vibrationstillstånd, varpå vibrationsenergin kan dissipera till omgivande medium, vilket nämnts ovan. Molekylen kan sedan relaxera radiativt till ett högre vibrationstillstånd av energigrundtillståndet, varefter det sista av excitationens energi kan avges icke-radiativt. Den här rödförskjutningen hos den emitterade fotonen, jämfört med den absorberade fotonen, kvantifieras vanligtvis i form av Stokes-skift [18]. Ett stort Stokes-skift innebär alltså att de fotoner som absorberas av en molekyl har mycket högre energi än dem som sedan emitteras.



Figur 2.1: Grafisk beskrivning av Stokeskift samt fluorescens och fosforescens i form av Jablonskidiagram. Molekylerna betecknas med M , och exponenterna anger i vilket excitationstillstånd elektronerna befinner sig. Den ingående fotonenergin avges i 2.1a genom vibrationsrörelse samt genom emitterande av en foton. Vid fosforescens har elektronerna på ett liknande sätt gått från ett singlettexciterat tillstånd till ett triplettexciterat tillstånd via mekanismen ISC, som förklaras i Avsnitt 2.1.2.

2.1.2 Icke-radiativ relaxation

När en exciterad molekyl återvänder till sitt grundtillstånd sker detta ofta genom emission av ljus, vilket har beskrivits ovan och kommer att behandlas mer i detalj i Avsnitt 2.2. Relaxation kan dock även ske icke-radiativt. Genom *internal conversion* (IC) eller *intersystem crossing* (ISC) kan en exciterad molekyl icke-radiativt och isoenergetiskt övergå till ett högt vibrationstillstånd inom ett lägre energitillstånd [19], varpå vibrationsenergin kan avges strålningsfritt. I det här avsnittet kommer de två icke-radiativa mekanismerna IC och ISC att beskrivas och förklaras.

Multipliciteten, M , för en molekyl beräknas enligt

$$M = 2S + 1, \quad (2.2)$$

där S är summan av alla elektronspinn i molekylen [20]. Eftersom Pauliprincipen säger att elektroner som befinner sig i samma orbital måste ha motsatta spinn [20], så har de flesta molekyler multiplaciteten $M = 1$ eller $M = 3$. För en molekyl med multiplaciteten $M = 1$, har alla elektroner parade spinn och molekylen kallas för en singlett [17]. Om $M = 3$ har molekylen två oparade elektroner och kallas analogt för en tripplett [17]. En molekyl i grundtillståndet kan emellertid bara finnas i ett tripplettillstånd om den har två degenererade molekylorbitaler som båda är halvfyllda, vilket är relativt ovanligt.

IC innebär att en molekyl, utan att ändra sin multiplacitet, övergår från ett elektroniskt energitillstånd till ett annat [21]. Genom omvandling av tillståndsenergi till vibrationsenergi behåller elektronen all den energi som den tidigare innehöll [22], men övergår till ett högt vibrationstillstånd i ett lägre energitillstånd. Molekylen kan sedan relaxera genom att avge vibrationsenergin till omgivningen. Det är viktigt att observera att IC inte medför emission av ljus [21].

Motsvarigheten till IC där multiplaciteten förändras kallas ISC [18]. Exempelvis kan en exciterad molekyl genom ISC gå från ett singlett- till ett tripplettillstånd, genom att en exciterad elektron byter från parat till parallellt spinn gentemot den elektron som den tidigare delade molekylorbital med [18]. Ett singlettillstånd har alltid högre energi än motsvarande tripplettillstånd [20], och överskottsenergin som därför kan 'frigöras' genom ISC omvandlas till vibrationsrörelser som dissiperar till omkringliggande medium. ISC kan även gå åt motsatt håll om en molekyl i tripplettillståndet tillförs den nödvändiga vibrationsenergin.

Eftersom ISC kräver ett spinnbyte hos en före detta parat elektron räknas processen som 'förbjuden' [20]. Detta innebär i praktiken att den sker i mindre utsträckning än den 'tillåtna' IC-mekanismen [23]. Icke desto mindre förväntas ISC vara en betydande faktor när en molekyl innehåller en måttligt tung atom, eftersom spinn-bankopplingen då är stor [20]. Den studerade sensibiliseraren i detta projekt är ett metalljonkomplex med iridium, en förhållandevis tung jon, som ämnet i centrum, varför ISC är att förvänta.

2.2 Typer av luminiscens: fluorescens och fosforescens

I ett projektarbete om fotonuppkonvertering har begreppet luminiscens en mycket central roll. Luminiscens definierades ursprungligen som det fenomen där ljus utstrålas från ett förhållandevis kallt ämne [24]. Dagens IUPAC-definition lyder att luminiscens är "spontan emission av strålning från ett elektroniskt exciterat eller vibrationsexciterat species som inte befinner sig i termisk jämvikt med sin omgivning" (egen översättning) [25]. De två typer av fotoinducerad luminiscens som är relevanta i det här arbetet är fluorescens och fosforescens.

Huruvida emission av en foton klassificeras som fluorescens eller fosforescens beror på vilket spinnkvanttal som innehas av elektronen i den exciterade molekylen, då den återgår till sitt grundtillstånd. Fluorescens syftar på den emission som sker då båda tillstånd har samma multiplacitet [20], medan fosforescens är den emission som sker vid en övergång från ett exciterat tillstånd till ett grundtillstånd med annan multiplacitet [20], se Fig. 2.1b. I de flesta fall sker fluorescens vid en återgång till molekylens grundtillstånd från ett singlettexciterat tillstånd, medan fosforescens innebär en återgång till molekylens grundtillstånd från ett tripplettexciterat tillstånd [18].

I ett singlettexciterat tillstånd är elektronen i den exciterade orbitalen parat med grundtillstånds-orbitalens elektron. Dessa har motsatta spinnkvanttal [18], eftersom det efter excitationen inte har skett någon form av ISC hos elektronen i den exciterade orbitalen. Följaktligen så är en återgång

till grundtillståndet tillåten, och sker mycket snabbt [20]. Emissionshastigheten för fluorescens ligger typiskt runt 10^8 s^{-1} , vilket medför att den genomsnittliga fluorescenslivstiden, tidsintervallet mellan excitationen och återgången till grundtillståndet, är ungefär 10 ns [18].

I det triplettexciterade tillståndet är elektronen i den exciterade orbitalen inte parat med grundtillståndsorbitalens elektron [18], utan de har samma spinnkvanttal till följd av den ISC som ägde rum efter excitationen. På grund av detta parallella, oparade spinn, är en återgång till grundtillståndet 'förbjuden' [20]. Det följer att emissionshastigheterna för fosforescens är relativt långsamma och antar värden mellan 10^3 och 1 s^{-1} [18], vilket är ett antal storleksordningar längre än fluorescenslivslängd. Vidare ligger fosforescensspektrumet vid längre våglängder än fluorescensspektrumet [26], vilket kan härledas till att en triplets jämviktstillstånd alltid har lägre energi än motsvarande jämviktstillstånd för en singlett.

I de sällsynta fall där grundtillståndet hos en molekyl är ett triplettillstånd, exempelvis en molekyl eller atom med oparade elektroner i skilda orbitaler, innebär excitation vanligen en direkt övergång till ett triplettexciterat tillstånd [26]. Detta eftersom den elektron vars energitillstånd höjs inte byter spinn, och den förblir således oparad med elektronen i den skilda grundtillståndsorbitalen [26]. Den kvarvarande grundtillståndsorbitalen är skild från den orbital som elektronen i den exciterade orbitalen kan återgå till, vilken nu helt saknar elektroner. Det existerar alltså ingenting i sagda orbital som kan utgöra ett motstånd mot en eventuell återgång från den exciterade orbitalen till grundtillståndet, trots att molekylens befinner sig i ett triplettillstånd. En återgång från den här sortens triplettexciterade tillstånd till grundtillståndet är följaktligen att betrakta som fluorescens, och fenomenet följer samma regler som när övergången sker mellan två singlettillstånd [26].

2.2.1 Utsläckning

Att ett luminiscent ämne radierar ut strålning är inte alltid en självklarhet. Under vissa förhållanden kan den uppmätta fluorescensen och fosforescensen visa sig vara lägre än förväntat. Detta beror på att det finns mekanismer som aktivt hindrar molekylerna från att stråla ut ljus, vilket benämns 'utsläckning'. Det finns ett flertal sätt som utsläckning kan ske på, men det är viktigt att notera att ingen reaktion sker och därmed bildas inget nytt ämne [18].

Utsläckning kan ske då exciterade molekyler kolliderar med andra så kallade 'utsläckare', vilket ger upphov till en, ibland, oönskad energiöverföring dem emellan [18]. Två exempel på ämnen som är kända för att släcka ut fluorescens är syre och halogener, men fler finns [18]. I vissa fall kan utsläckning emellertid vara önskad - när målet är att excitera en molekyl som fungerar som utsläckare. Ett exempel på detta är när en sensibiliserare överför sin energi till en annihilator i TTA-UC-processen.

2.3 Intermolekylära energiöverföringsmekanismer

Fotonuppkonvertering genom triplett-triplett-annihilation är en förhållandevis komplex process. Energi överförs på olika sätt mellan molekyler genom olika energiöverföringsmekanismer. Att förstå hur de här olika intermolekylära mekanismerna fungerar och hänger ihop är nyckeln till att förstå hela TTA-UC-processen.

2.3.1 Energiöverföring av Dexter- respektive Förstertyp

De icke-radiativa energiöverföringsmekanismerna, som är av intresse i samband med fotonuppkonvertering, kan delas in i två klasser: Dextertyp och Förstertyp [27]. Energiöverföringar av Dextertyp är kvantmekaniska fenomen där en exciterad donatormolekyl överför en energirik elektron till en acceptormolekyl i energigrundtillståndet, varpå donatormolekylen får en grundtillståndselektron i utbyte [6]. I energiöverföringar av Förstertyp (*Förster resonance energy transfer*, FRET) överförs istället energi, genom dipol-dipolväxelverkan [6], från en energirik elektron i donatormolekylen till en grundtillståndselektron i acceptormolekylen [18]. Här förekommer däremot inget utbyte av elektroner.

Energiöverföringar, både av Dexter- och av Förstertyp, är kraftigt avståndsberoende och kräver ett avstånd mellan donator- och acceptormolekyl på nanometerskala [18]. Dexteröverföring är den avståndskänsligare av de båda [6], medan FRET även beror av molekylernas orientering [18]. För lösningar, där energiöverföringarna är diffusionsbegränsade, gör kombinationen av avstånds- och orienteringsberoende att omfattningen av FRET blir mycket liten. Den konkurrerande process som FRET i andra fall kan ge upphov till blir därför försumbar i jämförelse med den av Dextertyp.

De intermolekylära energiöverföringsmekanismer som studeras i det här arbetet (TET och TTA) är båda av Dextertyp.

2.4 Fotonuppkonvertering via triplett-triplett-annihilation

Fotonuppkonvertering via triplett-triplett-annihilation redovisas grafiskt i Fig. 2.2. Det börjar med att en molekyl absorberar en foton [12]. Denna molekyl kallas för sensibiliserare, och utgörs vanligen av ett metalljonkomplex. Vid absorptionen exciteras sensibiliseraren och övergår därmed från sitt grundtillstånd till ett singlettexciterat tillstånd [12]. Elektronen i den exciterade molekylens övre orbital byter spinnkvanttal via ISC, och sensibiliseraren övergår från sitt singlettexciterade tillstånd till ett triplettexciterat sådant[28].

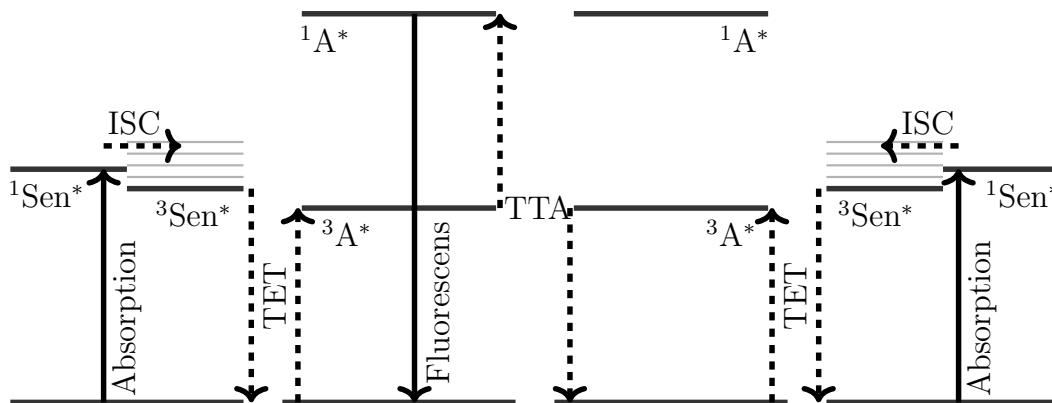
Den triplettexciterade sensibiliseraren kan excitera en annan molekyl, benämnd annihilator, från dess grundtillstånd till ett tripletttillstånd. Samtidigt som detta sker återgår sensibiliseraren till sitt grundtillstånd. Denna energiöverföring kallas triplettenergiöverföring, TET [12]. Två triplettexciterade annihilatorer kan därefter bilda en singlettexciterad molekyl genom *triplett-triplett-annihilation*, TTA. Den totala energin från de två tripletttillstånden exciterar den ena molekylens till ett singlettillstånd, och den andra molekylens återgår till sitt grundtillstånd [12]. Det önskade skeendet vid detta stadium är att den singlettexciterade annihilatorn relaxerar till sitt grundtillstånd och emitterar en högenergifoton [12].

Det maximala kvantutbytet för TTA-UC är på grund av antalet absorberade och emitterade fotoner 50% [12], men är i verkligheten ofta betydligt lägre. Ekvationen för utbytet följer som

$$\Phi_{UC} = \Phi_{ISC} \times \Phi_{TET} \times \Phi_{TTA} \times \Phi_{fl}^A \quad (2.3)$$

där Φ_{ISC} är kvantutbytet för ISC i sensibiliserarna, Φ_{TET} är kvantutbytet för TET mellan sensibiliserare och annihilatorer, Φ_{TTA} är kvantutbytet för TTA mellan de triplettexciterade annihilatorerna och Φ_{fl}^A är kvantutbytet för de singlettexciterade annihilatorernas fluorescens [29]. För samtliga termer i ekvationen är det teoretiska maxvärdet 1, med undantag för Φ_{fl}^A vars maxvärde som tidigare nämnt

är 0,5 för TTA-UC.



Figur 2.2: Grafisk beskrivning av den önskade uppkonverteringsprocessen i form av ett Jablonskidiagram. Sensibilisatorer och annihilatorer betecknas med Sen respektive A, och deras exponenter betecknar typ av excitationstillstånd. Två sensibilisatorer absorberar varsin foton och exciteras till ett singlettillstånd (absorption). Deras energi kan efter ISC till ett triplettillstånd överföras till annihilatorerna via TET. De triplettexciterade annihilatorerna kombinerar sina energier genom TTA, varpå en singlettexciterad annihilator skapas. Slutligen emitteras en foton av högre energi (fluorescens) då den singlettexciterade annihilatorn relaxerar till grundtillståndet. [12]. Figuren är baserad på referenser [12, 18, 28].

2.5 Vattenklyvning med halvledaren TiO_2 som katalysator

Idag produceras förnybar vätgas genom elektrolys av vatten med hjälp av en halvledare, medan resten av vätgastillgångarna härstammar från produktion som nyttjar fossila bränslen. Att producera vätgas genom elektrolys är förhållandevis dyrt i dagsläget och därmed inte vidare populärt inom industrin [30]. En av anledningarna till den höga kostnaden är att nedbrytning av vatten till vätgas och syrgas inte är en spontan reaktion, vilket innebär att den kräver tillförsel av energi för att överhuvudtaget kunna ske [5]. Även om kostnaden skulle avta finns det fortfarande miljöaspekter att ta hänsyn till vid produktionen av de halvledarmaterial som lämpar sig i användningen av elektrolys [30].

Ett alternativ till elektrolys är fotokatalys, vilket är förhållandevis billigt och använder sig av halvledarmaterial vars framställning har en mindre miljöpåverkan. Fotokatalys fungerar genom att en halvledare exciteras genom absorption av ljus. Därefter kan den exciterade halvledaren reagera med kringliggande vatten vilket bryter upp vattenmolekylen [5].

Fotokatalysatorns uppgift är att dels oxidera och reducera vid behov, men även att se till att produkterna bildas i snabbare takt än vattnet återbildas [30]. En kandidat som fungerar bra för ändamålet är TiO_2 . Fotonenergin som behöver tillföras TiO_2 för att starta klyvningsprocessen är 3,2 eV, vilket motsvarar strålning inom den ultraviolette delen av solspektrumet [30].

När TiO_2 exciteras elevers elektroner från valensbandet över bandgapet till ledningsbandet, varmed det även uppstår hål i valensbandet [31]. Elektronerna i ledningsbandet möjliggör absorption av fotoner med lägre energi. Genom att studera hur en TiO_2 -films absorptionsspektrum förändras vid belysning

med olika nivåer av högenergetiskt ljus, kan bandgapets storlek bestämmas.

Elektronhålet som uppstår i valensbandet är det som möjliggör själva vattenklyvningen. Vid nedbrytning av vatten med hjälp av en halvledare sker två separata reaktioner. För att reaktionen ska kunna ske krävs det att valensbandets potential är högre än oxidationspotentialen mellan H_2O och O_2 [32]:



Vid detta skede bildas syrgas. Notationen h^+ refererar till elektronhålen som har uppstått i halvledarens valensband. Senare reagerar de positiva vätgasjonerna, H^+ , med ledningsbandet och bildar H_2 . Här är det viktigt att potentialen i ledningsbandet är högre än reduktionspotentialen för H^+ till H_2 [32]:



Dessa två delreaktioner bildar tillsammans totalreaktionen nedan:



där notationen $h\nu$ betecknar att strålning absorberas för att ge upphov till elektronhålen, vilket möjliggör reaktionen. Det förekommer även tillsättning av kokatalysatorer på fotokatalysatorns yta. Dessa ökar andelen aktiva säten som därmed ökar reaktionshastigheten till följd av att de sänker aktiveringsenergin [32].

För att veta huruvida olika kombinationer av annihilatorer och sensibiliserare har förmågan att excitera TiO_2 är det viktigt att undersöka inom vilka intervall annihilatorerna emitterar sin fluorescens, och ifall denna våglängd är tillräcklig för att aktivera TiO_2 , dvs. om energin överstiger 3,2 eV.

2.6 Generella krav på sensibiliserare och annihilatorer

För att uppnå en effektiv uppkonvertering av ljus ställs vissa krav på sensibiliserarna och annihilatorerna. I följande avsnitt redovisas dessa önskvärda fotofysikaliska egenskaper.

2.6.1 Sensibiliseraren

Sensibiliseraren är den första aktören i TTA-UC och påbörjar processen genom att absorbera ljus. Hur mycket ljus ett prov absorberar beror på ämnets molära absorptivitet, men också på koncentrationen och hur lång väg ljuset färdas genom provet, kyvettlängden. Detta samband beskrivs av Lambert-Beers lag. Den molära absorptiviteten är en konstant, men den varierar mellan olika ämnen och våglängder. I ändamålet att absorbera ljus önskas en hög molär absorptivitet i det synliga solspektrat. Vid absorption eleveras en elektron från sitt grundtillstånd till ett exciterat tillstånd. Här är det viktigt att utbytet av ISC är högt, vilket är vanligare bland ämnen som bildar komplex med tyngre atomer. Ur ett energiperspektiv är det fördelaktigt om triplettillståndet befinner sig nära singlettillståndet

då differansen mellan tillstånden ej blir nyttjad. Att förlora energi under processen är oundvikligt, men genom att använda sig av sensibiliserare där singlett- och triplettillstånd är förhållandevis nära varandra, kan energiförlusterna minskas [10].

För att öka sannolikheten att energiöverföring sker behöver sensibiliserarens triplettillstånd vara långlivat [10]. Då TET kräver att en sensibiliserare och annihilator möts är livslängden viktig för att överföringen ska kunna ske innan det exciterade tillståndet övergår till grundtillståndet.

2.6.2 Annihilatorn

Likt övergången mellan sensibiliserarens singlett- och triplettillstånd, är det fördelaktigt att differansen mellan de två triplettillstånden mellan sensibiliseraren och annihilatorn är minimala när de tillsammans genomgår TET [10]. Återigen beror detta på att den överblivna energin ej går att nyttja och därmed går förlorad. Att notera är att donatorns energinivå bör vara något högre för att överföringen ska ske.

Då överföringen mellan molekylerna har skett ska två annihilatormolekyler kombinera sina tripletter. För att denna process ska ske är det viktigt att summan av energin i de två tripletterna överstiger energin i dess singlett [28]. För minimala energiförluster är det här även fördelaktigt om differansen mellan summan av de två tripletterna och singletten är minimal.

Hur effektiv sammanslagningen av annihilatorernas triplettenergi är beror till stor del på tripletternas livslängd. Då processen baseras på kollision av två annihilatorer är det viktigt att triplettillståndet ej deexciteras innan en överföring kan ske [28].

3

Metod

TiO₂-filmen, som agerar katalysator vid vattenklyvningen, kräver ett visst våglängdsintervall för att exciteras. I följande avsnitt redovisas funktionen hos de två spektrofotometrarna som användes, tillvägagångssättet för bestämningen av ovan nämnda excitationsvåglängd samt absorptions- och emissionsspektra för annihilatorerna och sensibilisatorerna. Samtliga använda jonföreningar och molekyler kommer från Sigma-Aldrich, och har inte renats eller bearbetats ytterligare innan mätningarna.

3.1 Litteraturstudier

I början av arbetet genomfördes en extensiv förstudie där många potentiella annihilatorer och sensibilisatorer undersöktes. Studiens syfte var att finna lämpliga kandidater för projektarbetets laborativa del, dvs. att identifiera molekyler och jonföreningar som skulle kunna fungera som annihilatorer och sensibilisatorer för fotonuppkonvertering från synligt ljus till UV-ljus. Information om tidigare dokumenterade egenskaper, såsom absorptions- och emissionsområden, molära absorptiviteter samt kvantutbyten, samlades in och jämfördes. Även tidigare undersökta par av annihilatorer och sensibilisatorer studerades. Samtliga egenskaper granskades sedan utifrån de kriterier som presenteras i Avsnitt 2.6, varpå tre annihilatorer och en sensibilisator valdes ut.

3.2 UV-Vis- och emissionsspektrofotometri

Vid absorptionsmätningar i spannet 200 – 800 nm användes en UV-Vis-spektrofotometer. Det undersökta provet belystes med ljus av olika våglängder inom intervallet, och intensiteten av det ljus som passerade genom provet registrerades av en detektor. Den del av det utstrålade ljuset som detektorn inte registrerade antas ha absorberats av provet, och på så vis kan provets absorption bestämmas. Genom att plotta absorbansen mot ett provs koncentration och göra en linjär regression kunde provets molära absorptivitet, ϵ , bestämmas med hjälp av Lambert-Beers lag, se Ekv. (3.1). Med en kyvettbredd på $l = 1$ cm gavs ϵ direkt av regressionskurvans lutning.

Emissionsmätningar gjordes i en emissionsspektrofotometer. Ett emissionsspektrum beskriver det ljus som emitteras då ett prov exciteras av ljus med en känd våglängd, ofta den våglängd som gav absorptionsmaximum för den gällande molekylen [18]. I emissionsspektrofotometern sitter detektorn i 90 ° vinkel från provet för att endast det emitterade ljuset, som sprider sig i alla riktningar, ska registreras.

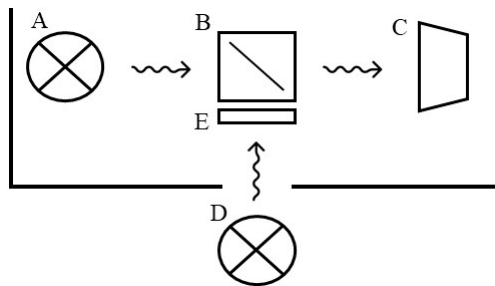
3.3 Framställning av TiO_2 -filmer

Filmer av nanokristallin, mesoporös TiO_2 framställdes genom så kallad *doctor blading* av TiO_2 -pasta på mikroskopglas ($1,2 \times 1,5$ cm). Glasen placerades i en vattenlösning med 2 volymprocent *RBS* från Sigma-Aldrich, och tvättades i ett ultraljudsbad i 15 minuter. Tvättproceduren upprepades sedan med rent aceton. En liten mängd TiO_2 -pasta applicerades på ena änden av glaset och ströks ut till ett tunt och jämnt lager med hjälp av en glasstav. Filmerna fick lufttorka i 15 minuter innan de värmdes i en ugn enligt Tabell A.1, se Appendix A.1, varefter de lämnades att svalna till rumstemperatur inuti ugnen. Den långsamma uppvärmningsproceduren var främst för att öka den elektriska kontakten mellan partiklarna, men även för att undvika att filmen blev för skör och därmed minska risken för sprickor.

3.4 Bestämning av TiO_2 -filmens absorptionsspektra

För att undersöka vilken våglängd som krävs för att excitera elektroner från valensbandet till ledningsbandet uppmättes filmens absorptionsspektra med en *Cary 50 Bio UV-Vis*-spektrofotometer med en extern kvicksilverlampa, *Newport*, som avgav UV-ljus, som excitationsskälla. Filmen placerades i en kyvett som fylldes med acetonitril så att filmen precis täcktes. Därefter tillsattes 10 droppar metanol, och kyvettöppningen täcktes med parafilm. Metanolens uppgift var att fylla de hål som uppstod i TiO_2 -filmens valensband när elektroner eleverades till ledningsbandet.

Kyvetten placerades i spektrofotometern så att filmen, ståendes på hökant i 45° vinkel, vette mot både UV-lampan och spektrofotometerns inbyggda lampa. Ett filter placerades mellan kyvetten och UV-lampan för att reglera den infallande våglängden. Laborationsuppställningen visas i Fig. 3.1. För att undvika överhettning kopplades en kylvattenslang till UV-lampan, och en liten behållare med vatten fästes mellan filtret och UV-lampan. Valda inställningar för spektrofotometern visas i Tabell A.2, se Appendix A.1.



Figur 3.1: Laborationsuppställning för bestämning av den excitationensvåglängd som krävs för aktivering av TiO_2 -filmen. Spektrofotometerns inbyggda lampa A belyser kyvetten B som innehåller TiO_2 -filmen. Absorptionen mäts med hjälp av detektorn C. UV-lampan D används som excitationsskälla och belyser kyvetten genom ett utbytbart ljusfilter E.

Eftersom syrgas är en utsläckare kan närvaro av syrgas orsaka förkortade livslängder för TiO_2 -filmernas exciterade tillstånd. För att undersöka magnituden av denna påverkan utfördes även mätningar på TiO_2 -filmer i syrefri miljö, vilket åstadkoms genom att kvävgas bubblades genom provet. Två kanyler stacks genom en täckande plastfilm ner i kyvetten med TiO_2 -filmen. Den ena kanylen placerades så att dess spets nådde ner till botten av kyvetten. Kanylen kopplades därefter till ett tillflöde av kvävgas. För att undvika övertryck, och för att underlätta evakueringen av all syrgas,

placerades den andra kanylen så att dess spets var i luften ovanför acetonitrilytan i kyvetten. Kvävgas tilläts sedan bubbla igenom kyvetten i 15 minuter, varefter den tillsatta kvävgasen antogs ha trängt ut all syrgas, inklusive det syre som hade varit löst i acetonitrilen.

Förutom steady-state-absorptionsspektra, mättes tidsberoende absorptionsspektra upp för de TiO_2 -filmer som studerades i syrefri miljö. Detta gjordes genom att excitationslampan omväxlande tändes och släcktes under pågående absorptionsmätning.

3.5 Bestämning av annihilatorernas molära absorptiviteter

För de tre annihilatorerna PPO, pyren och p-terfenyl utfördes tester för att fastställa respektive ämnes molära absorptivitet, ϵ , i lösningsmedlen toluen, acetonitril och dimetylsulfoxid (DMSO) vid olika koncentrationer. Detta gjordes dels med syftet att få en uppfattning om hur annihilatorerna betedde sig i de olika lösningsmedlen i allmänhet, och dels för att veta hur väl annihilatorerna absorberade inkommande ljus. Vidare förenklade ett känt ϵ beräkningen av lämpliga koncentrationer av annihilatorerna i lösningsmedlen vid senare mätningar av emissionsspektra.

För bestämningen av ϵ utfördes en serie mätningar av absorbans för samtliga annihilatorer i lösningsmedlen genom UV-Vis-absorptionsspektrofotometri med en *Cary 50 Bio UV-Vis*-spektrofotometer. De olika provlösningarna i respektive mätserie hade olika koncentrationer av annihilatorn. En mätserie om sju mätningar utfördes för varje kombination av annihilator och lösningsmedel, med koncentrationer i intervallet $10\ \mu\text{M}$ till $4\ \mu\text{M}$. Via en linjär regression kunde ϵ bestämmas med hjälp av Lambert-Beers lag,

$$A = \epsilon lc, \quad (3.1)$$

där A är den uppmätta absorbansen, l är längden på ljusets passage genom lösningen (dvs. kyvettbredden), och c är koncentrationen av annihilatorn i lösningsmedlet. Med en kyvettbredd på $l = 1\ \text{cm}$ gavs ϵ av regressionskurvans lutning. Samtliga mätpunkter i serierna låg under $A = 1$ då detta är en förutsättning för Lambert-Beers lag.

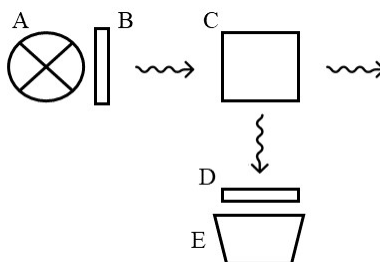
3.6 Bestämning av emissionsspektra

Lösningar av varje kombination av annihilator och lösningsmedel bereddes utifrån den tidigare beräknade molära absorptiviteten till en lämplig koncentration varpå ett absorptionsmaximum med korresponderande ljusvåglängd bestämdes. Denna våglängd användes sedan som excitationsvåglängd vid emissionsmätningarna. Vid emissionsmätningarna användes en *Jobin-Yvon SPEX 3*, med en *R928 fotomultiplikator*tub som detektor, där det erhållna spektrumet korrigerades med hänsyn till våglängdsberoendet i detektorn. Då inget ϵ bestämts för sensibiliseraren bereddes lösningar iterativt till en lämplig absorbans. Erhållna emissionsspektra gav emissionsmaxima med avseende på intensitet och våglängd.

3.7 Försök med uppkonvertering

För att bestämma huruvida de sensibiliserare och annihilatorer som valts ut kan växelverka med varandra för att uppnå uppkonvertering, utfördes ett specifikt test för detta. Innan testet genomfördes förbereddes två separata lösningar, innehållande respektive annihilator och sensibiliseraren. De kombinationer av sensibiliseraren och annihilatorer som testades för att åstadkomma uppkonvertering var $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ löst tillsammans med PPO respektive pyren. Koncentrationerna var 0,2 mM för sensibiliseraren och 2 mM för annihilatorn, båda i lösningsmedet DMSO. Därefter blandades 2 ml av vardera lösning tillsammans, för en total volym på 4 ml; vilket gav en gällande koncentration på 0,1 mM sensibiliserare och 1 mM annihilator.

De färdiga lösningarna placerades i en uppkonverteringsuppställning bestående av en excitationsskälla (*Coherent OBIS*-laser), ett våglängdsfilter, en monokromator och en detektor. Experimentuppställningen visas i Fig. 3.2. Det infallande ljuset hade våglängden 532 nm och intensiteter på 50-80 mW, och det ljus som emitterades från kyvetten filtrerades med en monokromator innan det nådde detektorn. Emissionen uppmättes med en *SPEX1681*-monokromator och en fotomultiplikatortubdetektor. Samtliga prov testades både med och utan att proven först hade tömts på syre, där syretömningen gjordes för att undvika utsläckning. Det utfördes även försök med att variera spaltöppningsbredden i monokromatorn, samt att för provet med pyren använda laser med våglängden 405 nm och intensiteter på 50-60 mW. För samtliga prov mättes emission i intervallet 300-750 nm.



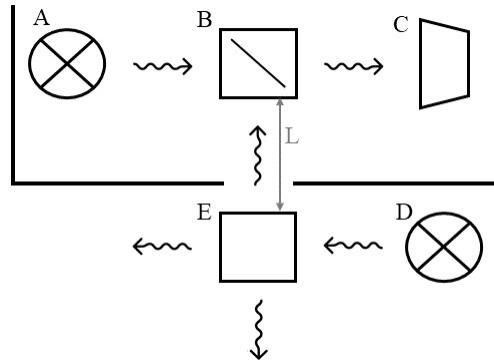
Figur 3.2: Laborationsuppställning för uppkonverteringsförsöket. Lasern A utstrålar monokromatiskt ljus genom ett våglängdsfilter B på kyvetten C som innehåller annihilatorn och sensibiliseraren. Det emitterade ljuset från kyvetten filtreras genom en monokromator D, och mäts upp med hjälp av detektorn E.

3.8 Aktivering av TiO_2 -filmen med annihilatorerna

För att avgöra om kvantutbytet för emissionen från annihilatorerna PPO och pyren var tillräckligt högt för excitation av TiO_2 -filmen, gjordes en liknande mätning som i Avsnitt 3.4. I denna mätning användes dock två kyvetter, en innehållandes annihilatorn och en innehållandes TiO_2 -filmen, enligt laborationsuppställningen i Fig. 3.3. Kyvetten med filmen fylldes med acetonitril och 5 droppar metanol, där metanolens uppgift var att fylla de hål som vid excitation uppstår i TiO_2 -filmens valensband, och placerades i spektrofotometern. Den andra kyvetten placerades på ett avstånd till den förstnämnda som varierades mellan 8 cm och 24 cm. Annihilatorkoncentrationer på både 1 mM och 10 mM användes för båda annihilatorerna i både DMSO och acetonitril. UV-lampan placerades med en vinkel på ca 90° mot den kyvett som innehöll annihilatorn. För att säkerställa att så lite ljus från UV-lampan som möjligt nådde kyvetten med filmen placerades även två utskurna kartongbitar vid sidan av, och en bit framför, provet. Deras position var sådan att emitterat ljus från annihilatorn fortfarande kunde nå filmen obehindrat, medan filmen skärmades av från ljuset ur UV-lampan. På så sätt var det enda

ljus som nådde TiO_2 -filmen annihilatorns emission.

Innan försöket till aktiveringen gjordes uppmättes även absorptionsspektra för TiO_2 -filmen för att användas som baslinje till försöket. Detta gjordes med samma uppställning som står beskriven ovan, men med UV-lampan släckt.



Figur 3.3: Laborationsuppställning för excitation av TiO_2 -filmen. Spektrofotometerns inbyggda lampa *A* belyser kyvetten *B* som innehåller TiO_2 -filmen. Absorptionen mäts med hjälp av detektorn *C*. UV-lampan *D* belyser kyvetten *E* som innehåller annihilatorn. Det ljus som då emitteras av annihilatorn används för att excitera TiO_2 -filmen. Avståndet *L* mellan kyvetten *B* och kyvetten *E* varierades mellan 8 cm och 24 cm.

En experimentuppställning med endast en kyvett innehållandes både annihilatorn och filmen, som nu belystes direkt av excitationsskällan, användes också. UV-lampan byttes då ut mot en OLED med våglängden 365 nm för att excitera annihilatorn, men inte TiO_2 -filmen.

3.9 Databehandling

All insamlad data bearbetades och plottades i MATLAB. Normeringar till intervallet $[0,1]$ utfördes med funktionen *normalize* enligt den euklidiska 2-normen [33]. För filtrering av datan i Fig. 4.1 användes funktionen *filter* [34].

4

Resultat

Både litteraturstudierna och det laborativa arbetet i projektet var omfattande, och en mängd resultat producerades. I följande kapitel redovisas resultat från litteraturundersökningen kring potentiella annihilatorer och sensibiliserare samt mätdata från absorptions-, emissions-, aktiverings- och uppkonverteringsexperiment för olika kombinationer av annihilatorer, sensibiliserare och lösningsmedel.

4.1 Litteraturstudier

Den utförda förstudiens resultat, där sedan tidigare framtagna egenskaper hos olika sensibiliserare och annihilatorer studerades, redovisas nedan. Det bör noteras att inte alla egenskaper redovisas då en del ej gick att finna, antingen då inget resultat finns dokumenterat eller då inget värde blev funnet. På grund av projektets tidsbegränsning valdes slutligen endast ämnen som var lättillgängliga.

4.1.1 Annihilatorer

I Tabell 4.1 listas ett utdrag av de mest relevanta resultaten från utförda litteraturstudier där intressanta annihilatorer samt deras egenskaper erhöles. Med relevanta annihilatorer åsyftas sådana som emitterar ljus i UV-området.

Tabell 4.1: Olika annihilatorer samt deras funna egenskaper.

Namn	CAS	Absorption [nm]	Emission [nm]	Φ_{fl}^A	Lösning	Ref
Pyren	129-00-0	325-350/260-280	367-417	0,35	Diklormetan	[35]
p-Terfenyl	92-94-4	276	340	0,93	Cyklohexan	[26]
2,5-difenylloxazol	9-71-7	350-280	360	1	Cyklohexan/etanol	[9]
2,7-di-tert-butylpyren	2430-91-2	280-350	370-420	-	Dimetylformamid, avluftad	[36]
9,10-difenylnantracen	1499-10-1	390-320/240	450-400	1	Etanol	[37, 38]
Antracen	0120-12-7	381-321	427-370	0,27	Cyklohexan	[9]
2-aminonafalen	91-59-8	338	372	0,5	Hexan	[39]
p-Quaterfenyl	135-70-6	294	365	0,89	Cyklohexan	[26]
4-vinyl-bifenyl	2350-89-2	275	330	0,61	Cyklohexan	[26]

4.1.2 Sensibiliserare

Nedan i Tabell 4.2 listas ett utdrag av resultaten från litteraturstudierna för de funna sensibiliserarna. Förkortningarna förklaras ej, då CAS-nummer eller Sigma-Aldrichs produktnummer redovisas för sensibiliseraren. De flesta av de redovisade sensibiliserarna är Ir-komplex med en central metalljon och organiska ligander. Bland de framförda molekylerna finns även glykoletrar och aromatiska jodid-florid-föreningar.

Tabell 4.2: Olika sensibiliserare och deras funna egenskaper. (S.A. = Produktnummer från Sigma Aldrich)

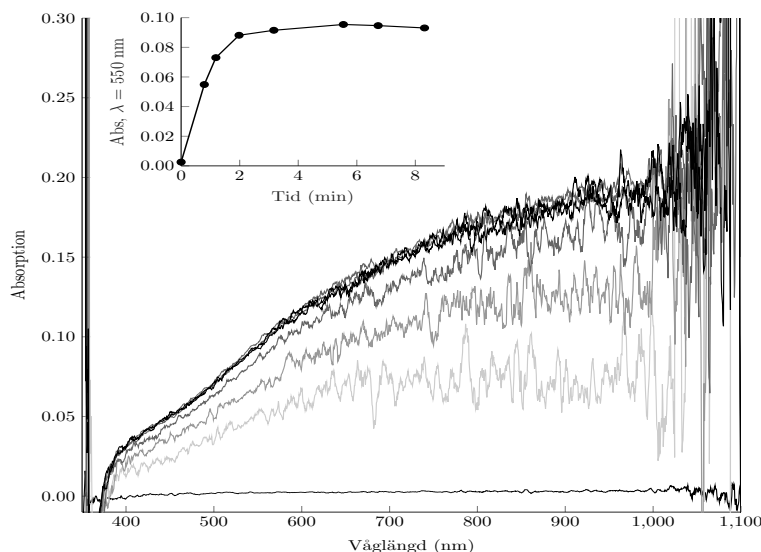
Namn	CAS/S.A.	Absorption [nm]	Emission [nm]	ϵ [M ⁻¹ cm ⁻¹]	Lösningsmedel	Ref
Ir[(dF(Me)ppy) ₂ (dtbbpy)]PF ₆	1335047-34-1/-	225-325	512	56 000 (250 nm)	Acetonitril	[40]
Ir(Coumarin-6) ₂ (acetylaceton)	Specialgjord	445-472	565	66 800 (445 nm/472 nm)	DMF	[36]
2,4,5,7-tetraiodo-6-hydroxy-3-fluorone	142189-38-6/-	536	-	91 200 (536 nm)	-	[10]
2-metoxythiantone	40478-82-8/-	-	-	-	-	[9]
Ir[p-F(t-Bu)-ppy] ₃	-/900539	-	-	-	-	[41]

4.1.3 Studerade ämnen

Som sensibiliserare valdes inte någon av de tidigare presenterade ämnena. Istället införskaffades en molekyl av liknande struktur som Ir[(dF(Me)ppy)₂(dtbbpy)]PF₆, vilket var Ir[(dtbbpy)(ppy)₂]PF₆. Detta gjordes på grund av ämnets tillgänglighet. Av de presenterade annihilatorerna valdes pyren, 2,5-difenyloxazol (PPO) samt p-terfenyl.

4.2 Fotolys av TiO₂-filmer

Då filmen, i syrefri miljö, exciterades med våglängderna 350 – 420 nm detekterades absorbans enligt Fig. 4.1. Spektrumet påvisar närvaro av elektroner i TiO₂-filmens ledningsband, vilket inte återfanns vid excitering med endast längre våglängder. Det kan även ses hur absorptionen ökar över tid som följd av ett ökande antal elektroner i ledningsbandet.



Figur 4.1: Absorptionsspektrum för TiO_2 -filmen i syrefri miljö då den belyses med det exciterande våglängdsintervallet 350 – 420 nm. Absorptionen ökar över tid som följd av fler elektroner i ledningsbandet. Data är filtrerade med en överföringsfunktion [33].

4.3 Annihilatorernas fotofysikaliska egenskaper

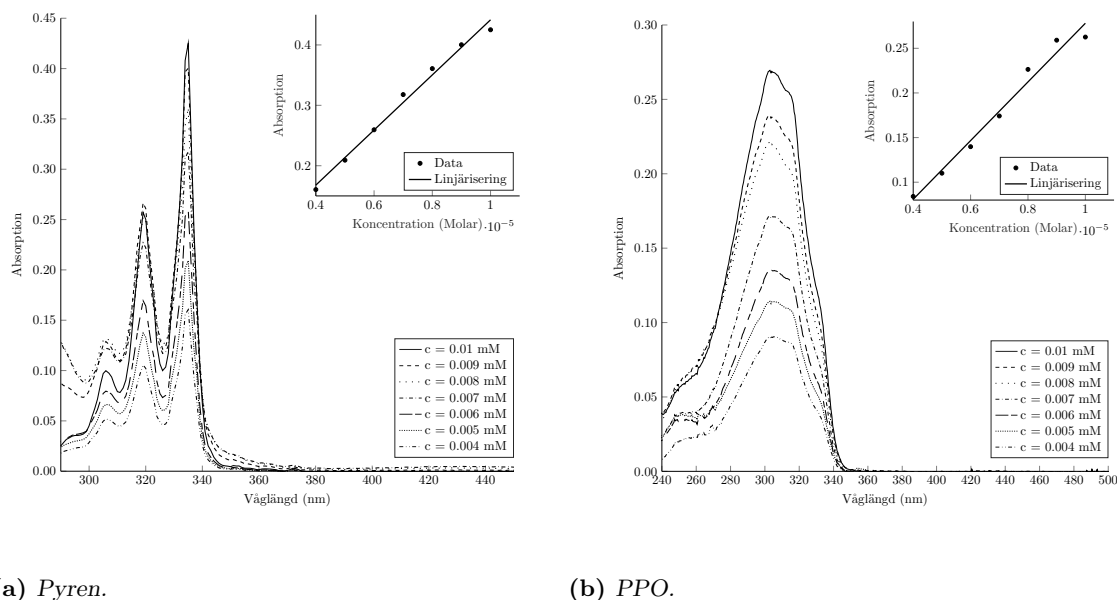
Annihilatorernas fotofysikaliska egenskaper är av mycket stor betydelse för TTA-UC-processen. Mätningar av absorption och emission har gjorts för PPO, pyren och p-terfenyl löst i toluen, acetonitril och DMSO, beskrivet i Avsnitt 3.5 och Avsnitt 3.6. De erhållna resultaten presenteras nedan.

4.3.1 Annihilatorernas absorptionsspektra

I Fig. 4.2 kan absorptionsspektra för pyren och PPO i acetonitril studeras. Resterande kombinationer av annihilatorer och lösningsmedel visas i Fig. A.1, Fig. A.2, Fig. A.3 samt Fig. A.4 i Appendix A.2. Graferna påvisar stor absorption i UV-området, från ca 340 nm ner mot 200 nm. Att pyren har flera absorptionstoppar beror på att molekylen har flera vibrationstillstånd som bidrar till absorption av olika våglängder. Att topparna härstammar från olika vibrationstillstånd, och inte från elektroniska tillstånd, kan härledas till att skillnaden mellan olika elektroniska energinivåer för pyren är i storleksordningen 3 eV [42], medan skillnaden mellan de erhållna absorptionstopparna ligger på ca 0,3 eV.

Absorptionsmaxima från de absorptionsspektra som nämns ovan presenteras i Tabell 4.3. Figurerna och tabellen visar på små skillnader i annihilatorernas absorptionsspektra för de olika lösningsmedlen, men inget som är anmärkningsvärt.

Figurerna åskådliggör också annihilatorernas absorption för olika koncentrationer mellan 10 μM och 4 μM , samt de linjäriseringar som gjordes för bestämning av de molära absorptiviteter. De molära absorptiviteter som bestämdes redovisas i Tabell 4.4. För PPO är de molära absorptiviteter mycket lika för de olika lösningsmedlen. Variationerna är större för pyren, men värdena ligger ändå någorlunda



Figur 4.2: Absorptionsspektra för olika koncentrationer av pyren och PPO i acetonitril med tillhörande linjära regressioner för bestämning av de molära absorptivitetera. Absorptionsmaximum fanns vid 335 nm för pyren och 303 nm för PPO.

Tabell 4.3: Absorptions- och emissionsmaxima för PPO och pyren i toluen, acetonitril och DMSO. Hela spektra visas i i Fig. 4.2, Fig. A.1, Fig. A.2, Fig. A.3 och Fig. A.4.

	Toluen	Acetonitril	DMSO
Absorption PPO	306 nm	303 nm	311 nm
Emission PPO	361 nm	360 nm	368 nm
Absorption pyren	338 nm	335 nm	339 nm
Emission pyren	373 nm	372 nm	373 nm

nära varandra. För p-terfenyl är däremot de olika värdena på den molära absorptiviteten kraftigt avvikande från varandra, så till den grad att inga av de experimentellt bestämda värdena kan anses vara tillförlitliga.

Tabell 4.4: Molära absorptiviteter, ϵ [$M^{-1}cm^{-1}$], för de studerade annihilatorerna i olika lösningsmedel bestämda vid absorbtionsmaxima. ^a Experimentellt bestämda. ^b Litteraturlata [26].

	Toluen ^a	Acetonitril ^a	DMSO ^a	Cyklohexan ^b
PPO	32 300	32 900	31 800	35 500 (302 nm)
Pyren	38 400	45 600	53 700	54 000 (337 nm)
p-Terfenyl	74 300	23 700	32 900	32 000 (277 nm)

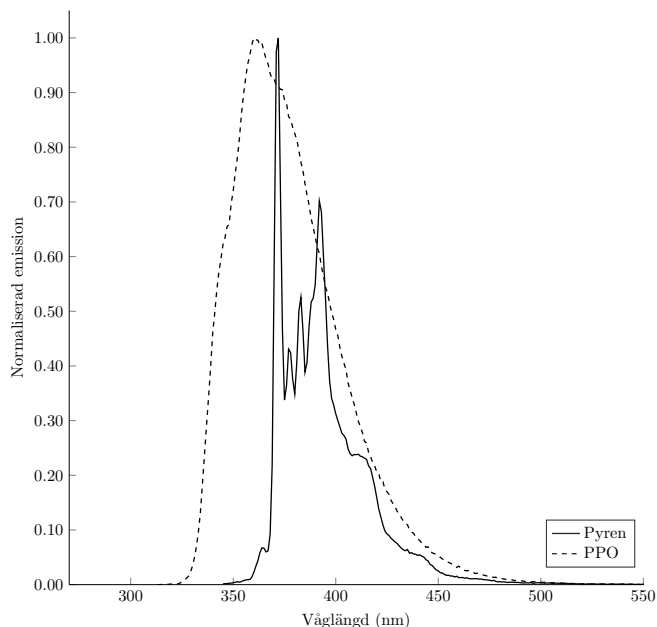
4.3.2 Annihilatorernas emissionspektra

De emissionsspektra som uppmättes för pyren och PPO i acetonitril presenteras i Fig. 4.3. Emissionspektra för de övriga lösningsmedlen finns i Fig. A.5 och Fig. A.6 i Appendix A.2. De excitationsvåglängder som användes var 334 nm för pyren löst i acetonitril, 275 nm för pyren löst i DMSO och

338 nm för pyren löst i toluen. För PPO var motsvarande excitationsvåglängder 303 nm, 306 nm och 320 nm. Det bör noteras att båda ämnena emitterar upp till ca 500 nm. Det faktum att pyren har flera lokala emissionsmaxima har sitt ursprung i flera olika vibrationstillstånd hos pyrenmolekylen [43], på samma sätt som för absorptionen i Avsnitt 4.3.1.

Emissionsmaxima från de emissionsspektra som nämns ovan presenteras i Tabell 4.3. Figurerna och tabellen visar på små skillnader i annihilatorernas emissionsspektra för de olika lösningsmedlen, men inget som är anmärkningsvärt.

Emissionstoppen för pyren som ligger vid 372 nm eller 373 nm, beroende på lösningsmedel, är särskilt intressant eftersom den är kraftigt beroende av hur polärt lösningsmedlet är [43]. Detta kan tydligt observeras vid jämförelse mellan emissionsspektrumet för pyren i det polära lösningsmedlet DMSO, Fig. A.5, och det för pyren i det opolära lösningsmedlet toluen, Fig. A.6. Den här typen av jämförelser har praktisk användning i vissa fall där ett lösningsmedels polaritet undersöks [43].

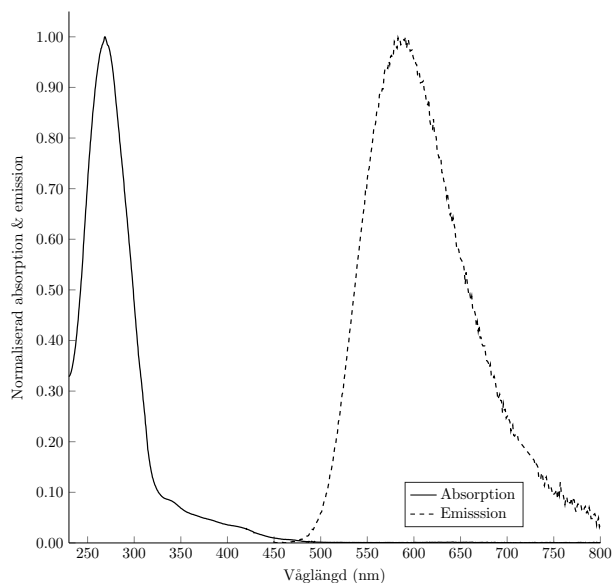


Figur 4.3: Gemensamt normerat emissionsspektrum för pyren och PPO i acetonitril vid koncentrationerna 14 μ M respektive 20 μ M, och excitationsvåglängderna 334 nm respektive 303 nm. Emissionsmaxima fanns vid 372 nm för pyren och 360 nm för PPO

4.4 Sensibiliserarens fotofysikaliska egenskaper

Precis som för annihilatorerna är de fotofysikaliska egenskaperna hos sensibiliseraren centrala i TTA-UC. Absorption och emission har därför uppmätts för $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ enligt hur detta beskrivs i Avsnitt 3.6. De erhållna resultaten presenteras nedan.

I Fig. 4.4 presenteras både absorptions- och emissionsspektrumet för sensibiliseraren löst i acetonitril. Absorption och emission för sensibiliseraren löst i DMSO visas i Fig. A.7 i Appendix A.2. De excitationsvåglängder som användes var 360 nm för acetonitril och 320 nm för DMSO.



Figur 4.4: Normerad absorption och emission för $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ löst i acetonitril vid koncentrationen $6\ \mu\text{M}$ och för excitation våglängden $360\ \text{nm}$.

Absorptions- och emissionsmaxima från de absorptions- och emissionsspektra som nämns ovan presenteras i Tabell 4.5. Figurerna och tabellen visar på små skillnader i sensibiliserarens absorptions- och emissionsspektra för de olika lösningsmedlen, men inget som är anmärkningsvärt.

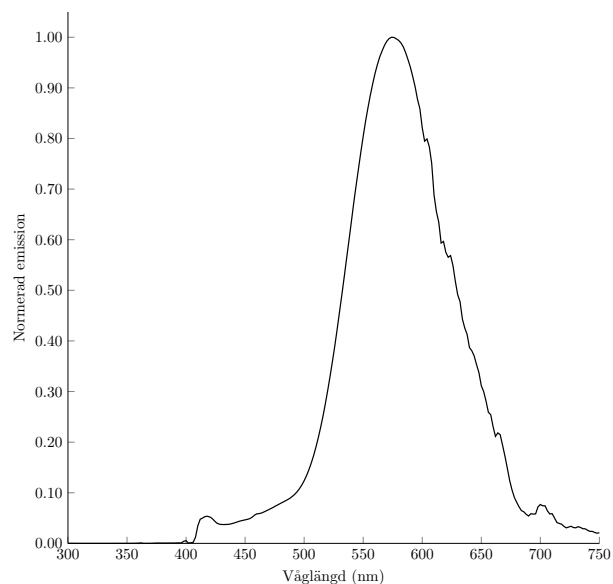
Tabell 4.5: Absorptions- och emissionsmaxima för $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ i acetonitril och DMSO. Hela spektra visas i Fig. 4.4 och i Fig. A.7.

	Acetonitril	DMSO
Absorption	268 nm	262 nm
Emission	591 nm	593 nm

4.5 Uppkonvertering

Lösningar av annihilator och sensibiliserare, med och utan närvaro av syre, belystes med en *Coherent OBIS*-laser. De ämneskombinationer som studerades var pyren/ $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ och PPO/ $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ i DMSO. Samtliga prov belystes med en våglängd på $532\ \text{nm}$, och pyren/ $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ -kombinationen belystes dessutom med våglängden $405\ \text{nm}$. All emission uppmättes med hjälp av en fotomultiplikator-tubdetektor.

Resultaten kunde inte påvisa att någon uppkonvertering hade skett i någotdera prov. Vid bestrålningen uppmättes signifikant emission endast över $500\ \text{nm}$, vilket härstammade från sensibiliserarens emission. Ett exempel på detta för pyren med koncentrationen $1\ \text{mM}$, och $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ med koncentrationen $0,1\ \text{mM}$ i DMSO, visas i Fig. 4.5. Vid jämförelse med Fig. A.7 i Appendix A.2 syns det tydligt att den uppmätta emissionen kommer från $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$.



Figur 4.5: Uppmätt emission från uppkonverteringsexperimentet med koncentrationen 1 mM pyren och 0,1 mM $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ i DMSO för excitationstvåglängden 405 nm.

4.6 Aktivering av TiO_2 med annihilatorerna

En TiO_2 -film exponerades för det ljus som emitterades från en kyvett med annihilatorlösning, som i sin tur belystes av en excitationsskälla. Försök genomfördes med två experimentuppställningar, med både en UV-lampa och med en OLED på 365 nm som excitationsskälla.

Ingen excitation av TiO_2 -filmen kunde uppmätas, varken med PPO eller med pyren som annihilator, vid någon av experimentuppställningarna. Detta betyder inte nödvändigtvis att grundtanken bakom experimentet är felaktig, men de prövade experimentuppställningarna har inte påvisats vara fungerande.

5

Diskussion

I det följande kapitlet diskuteras annihilatorernas och sensibiliserarens fotofysikaliska egenskaper, uppkonverteringslaborationen, samt försöket med aktivering av TiO_2 -filmen. De genomförda experimenten avhandlas, liksom de resultat som de gav upphov till. Därefter diskuteras möjligheter till fördjupning och utvidgning av ämnesområdet i form av framtida studier.

5.1 Annihilatorernas fotofysikaliska egenskaper

Både pyren och PPO har hög absorption inom UV-spektrumet med absorptionsmaxima vid 335 nm respektive 303 nm, se Fig. 4.2. För PPO finns ett överlapp med emissionsspektrumet, som visas i Fig. 4.3. Överlapp mellan spektra kan orsaka reabsorption av de uppkonverterade fotoner som emitteras, vilket givetvis skulle vara negativt för TTA-UC. Å andra sidan är överlappet ganska litet för PPO, och det finns inget överlapp alls för pyren. Båda molekylerna har således fortfarande potential som annihilatorer. Det faktum att både PPO och pyren framgångsrikt har använts som annihilatorer i tidigare studier [9, 10, 44, 45, 46, 47] visar mycket riktigt på att överlappet mellan spektra inte är av någon stor betydelse.

Annihilatorernas emissionsmaxima ligger vid 372 nm för pyren och vid 360 nm för PPO, båda lösta i acetonitril, men deras emission sträcker sig även in i det synliga spektrumet, se Fig. 4.3. Då TiO_2 -filmen kan exciteras i våglängdsintervallet 350 – 420 nm, vilket nämns i Avsnitt 4.2, innebär detta att annihilatorerna emitterar vid önskat våglängdsintervall.

Med avseende på uppmätt absorption och emission är både pyren och PPO lämpliga som annihilatorer vid fotonuppkonvertering från synligt ljus till UV-ljus.

5.1.1 Molära absorptiviteter

De experimentellt bestämda molära absorptiviteter för PPO varierar något för de olika lösningsmedlen och skiljer sig lite från litteratordata, vilket redovisas i Avsnitt 4.3.1. Det är emellertid att vänta att små avvikelser ska uppstå vid jämförelser av molära absorptiviteter för olika lösningsmedel [26]. Således bör de erhållna resultaten för PPO betraktas som tillförlitliga.

De bestämda molära absorptiviteter för pyren visar på större variation. Värdena behöver inte nödvändigtvis betraktas som inkorrekta, men är med stor sannolikhet inte lika tillförlitliga som motsvarande värden för PPO. Den mest sannolika felkälla som kan ha orsakat felaktigheter är brister i

handhavande vid tillredning av lösningar. Dessutom uppstod vissa instrumentproblem vid uppvägning av pyrenet. Om koncentrationerna hos de undersökta lösningarna var inexakta, så skulle detta kunna leda till felaktiga mätdata och avvikande molära absorptiviteter.

Det är möjligt att pyren har haft löslighetsproblem i något av de nyttjade lösningsmedlen, vilket skulle ha orsakat felaktiga koncentrationer vid experimenten. De avvikelser som uppstår för de molära absorptiviteterna för pyren är dock betydligt mindre än avvikelserna hos de mätningar som gjordes för de fall där tydliga löslighetsproblem kunde observeras. Därför bör eventuella löslighetsproblem för pyren ha varit begränsade.

De molära absorptiviteterna för pyren kan anses vara någorlunda tillförlitliga, men detta är inte alls fallet för p-terfenyl. Mätningar av absorptionsspektra som gjordes vid olika tillfällen men med samma koncentrationer gav helt olika resultat, och mätserier med varierande koncentrationer följde inte de mönster som teorin förutsade. Dessa problem blev särskilt tydliga då molära absorptiviteter skulle bestämmas utifrån de uppmätta absorptionsspektra. Orsaken till avvikelserna kunde med viss säkerhet kopplas till löslighetsproblem i samtliga lösningsmedel, ett problem som inte hade upptäckts i litteraturstudierna. Eftersom bara en av de tre annihilatorerna hade detta oönskade beteende avskrevs p-terfenyl, och endast PPO och pyren studerades i det fortsatta arbetet.

5.2 Sensibiliserarens fotofysikaliska egenskaper

$[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ absorberar i UV-spektrumet och ner mot 480 nm i det synliga spektrumet. Dess absorptionsmaximum ligger vid 268 nm i acetonitril och 262 nm i DMSO, se Fig. 4.4 respektive Fig. A.7. Experimenten med sensibiliseraren i toluen gav inga tillförlitliga värden på grund av stora löslighetsproblem. Genom upphettning och omrörning i ultraljudsbad gjordes ett försök till att åtgärda problemet, men då detta inte hjälpte beslutades det att inga fortsatta studier av denna kombination skulle göras.

De två absorptionsspektra som erhöles visar inte exakt hur mycket som absorberas, så även om absorptionen i det synliga spektrumet verkar vara väldigt liten i förhållande till den i UV-spektrumet, kan den vara tillräckligt hög för arbetets ändamål. Detta styrks av emissionsspektrumet i Fig. 4.5 där emission från sensibiliseraren registrerades då provet belystes med laser av våglängderna 405 nm och 532 nm. Det negativa med sensibiliserarens absorptionsintervall är dock att dess höga absorption i UV-spektrumet innebär en ökad risk för reabsorption av annihilatorernas emitterade fotoner.

Även om $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ inte verkar lämpa sig som sensibiliserare i kombination med pyren och PPO uppvisar den ändå goda sensibiliseraregenskaper. I Fig. 4.4 indikerar det stora Stokesskiftet att den registrerade emissionen är fosforescens, vilket är positivt då det innebär ett högt kvantutbyte för ISC. Detta styrks dessutom av att iridiumkomplex generellt sett har effektiv ISC, enligt vad som har skrivits i Avsnitt 2.1.2. Ett högt kvantutbyte för ISC innebär i sin tur större möjligheter till ett högt kvantutbyte för TTA-UC, vilket beskrevs i Avsnitt 2.4.

5.3 Uppkonvertering

Ingen uppkonvertering kunde påvisas under någon av mätningarna, vilket nämdes i Avsnitt 4.5. En möjlig anledning till detta skulle kunna vara att de valda koncentrationerna (0,1 mM för sensibilisera-

ren och 1 mM för annihilatorn) är olämpliga. För låga koncentrationer skulle göra det svårt för ämnena att hinna stöta på varandra under de exciterade tillståndens livslängder, så att TET och TTA får det svårt att kunna ske, och för höga koncentrationer skulle göra att majoriteten av det emitterade ljuset reabsorberades. Litteraturstudier visar dock på att sensibiliserar- och annihilatorkoncentrationer på $16\text{ }\mu\text{M}$ och $590\text{ }\mu\text{M}$ [9], $3,3\text{ }\mu\text{M}$ och $130\text{ }\mu\text{M}$ [48], $3,4\text{ }\mu\text{M}$ och 1 mM [9], 2 mM och 8 mM [44], 10 mM och 100 mM [28] respektive 40 mM och 13 mM [45] i tidigare studier har använts med framgång. Vilka koncentrationer som är lämpliga beror visserligen på vilka ämnen som används, men detta tyder ändå på att de koncentrationer som användes i experimentet är rimliga.

En orsak som troligen är mycket viktigare är att kvantutbytet för TTA-UC-processen är lågt. För att TTA-UC ska ske tillräckligt effektivt för att uppkonverterade fotoner ska kunna detekteras, måste samtliga delsteg i processen ha någorlunda höga kvantutbyten, vilket förklarades i Avsnitt 2.4. Resultaten från Avsnitt 4.4 visar på att $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ har ett högt kvantutbyte för ISC, vilket har diskuterats i Avsnitt 5.2. Anledningen till att ingen uppkonverterad emission kunde detekteras, bör därför vara att TET och/eller TTA har ett lågt kvantutbyte.

Både pyren och PPO har emellertid använts som annihilatorer i tidigare studier där fotonuppkonvertering har uppnåtts. Detta kunde inte ha varit fallet om ämnena hade haft alltför låga kvantutbyten för TTA; tvärtom borde de vara förhållandevis höga. Således är den mest sannolika förklaringen till avsaknaden av uppkonverterade fotoner att kvantutbytet för TET är lågt för båda annihilator/sensibiliserarkombinationerna.

Slutsatsen att TET har ett lågt kvantutbyte borde egentligen inte komma som en alltför stor överraskning. Pyren, PPO och $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ valdes huvudsakligen utifrån sina fotofysikaliska egenskaper var för sig, och inte baserat på hur de förväntades växelverka med varandra. Eftersom TET kräver att annihilatorns och sensibiliserarens trippletenerginiåer ska matcha, vilket förklaras i Avsnitt 2.6, är denna växelverkan dock mycket viktig för att TTA-UC ska kunna ske effektivt. Dessutom måste sensibiliserarens exciterade tripplettillstånd vara långlivat, vilket inte har undersökts för $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ i detta arbete eller i någon av de studier som innefattades i litteraturundersökningen.

Sammanfattningsvis finns det flera aspekter som talar för att kvantutbytena för TET mellan pyren/PPO och $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ skulle vara låga, vilket också skulle förklara resultaten från uppkonverteringsförsöken.

5.4 Aktivering av TiO_2 -filmen

Ingen excitation av TiO_2 -filmen kunde uppnås med vare sig PPO eller pyren. Detta skulle kunna bero på att koncentrationerna av annihilatorerna var för höga, eftersom det ökar risken för reabsorption och gör att ett alltför litet antal fotoner når filmen för att någon excitation ska kunna uppmätas. Det argumenteras dock i Avsnitt 5.3 för att koncentrationen troligen inte är den viktigaste orsaken till brist på emission från annihilatorerna.

Experimentuppställningen, som beskrivs i Avsnitt 3.8, bidrog i vilket fall som helst till minskad signalstyrka i mätningarna. Först och främst är det viktigt att observera att fotoner emitteras lika mycket i alla riktningar, medan bara en av dessa riktningar medför att ljuset träffar TiO_2 -filmen. Dessutom medför det förhållandevis långa avståndet mellan de två kyvetterna att intensiteten av det ljus som träffar filmen minskar ytterligare.

Givetvis kommer inget av ovanstående att vara relevant om annihilatorerna inte kan emittera tillräckligt många högenergetiska fotoner för att aktivera TiO_2 -filmen. Enligt resultaten från Avsnitt 4.2 och Avsnitt 4.3.2 ska detta inte vara ett problem så länge annihilatorerna exciteras av en UV-lampa. När excitationsskällan istället är en OLED på 365 nm kommer däremot två stora problem att uppstå. Resultaten från Avsnitt 4.3.1 visar att PPO inte absorberar ljus vid 365 nm. Pyren absorberar visserligen lite ljus vid 365 nm, men den låga absorptionen kommer att orsaka en mycket låg intensitet hos det senare emitterade ljuset.

Den långa våglängden på ljuset då en OLED-lampa används som excitationsskälla medför även ett annat, potentiellt större problem. Fotoner med våglängden 365 nm är visserligen tillräckligt energetiska för att aktivera TiO_2 -filmen, men ljuset som emitteras kommer att ha samma eller längre våglängd än det absorberade. Det finns därför en risk att det ljus som annihilatorerna emitterar inte är tillräckligt högenergetiskt för att TiO_2 -filmen ska kunna exciteras, oavsett hur hög intensiteten hos det emitterade ljuset är.

Vid upprepning av experimentet bör ett större fokus läggas på experimentuppställningen. För att annihilatorn ska kunna emittera ljus som är tillräckligt energetiskt för att aktivera TiO_2 -filmen, så måste den belysas med ljus av tillräckligt kort våglängd. Eftersom detta ljus med nödvändighet kommer att innehålla tillräckligt hög energi för att excitera TiO_2 -filmen, får filmen inte belysas av excitationsskällan. Att framgångsrikt skärma av filmen blir emellertid betydligt svårare vid korta avstånd mellan annihilatorn och filmen, vilket annars hade varit en taktik för att maximera intensiteten hos det ljus som emitteras av annihilatorn och sedan träffar filmen.

Istället skulle en serie av linser, som fokuserar det emitterade ljuset från annihilatorlösningen mot TiO_2 -filmen, kunna vara en attraktiv lösning. Detta medför dock nya problem, såsom att linserna skulle behöva arrangeras på ett sådant vis att de under inga omständigheter reflekterar det inkommande ljuset från UV-lampan mot filmen. Därtill är det även ofrånkomligt att själva kyvetten kommer att reflektera en viss del av det inkommande ljuset från UV-lampan. Förutsatt att dessa problem löstes till den grad att experimentet inte påverkas, skulle dock denna lösning med linsarrangemang potentiellt kunna innebära att ett tillräckligt avstånd hålls mellan de två kyvetterna för att TiO_2 -filmen ska kunna skyddas från excitationsljuset. Samtidigt hålls då också intensiteten av det ljus som emitteras från annihilatorlösningen till ett maximum.

5.5 Fortsatta studier

I de experimentella undersökningarna kunde varken fotonuppkonvertering eller aktivering av TiO_2 -filmen uppnås. Det är emellertid viktigt att poängtera att resultaten från det här arbetet icke desto mindre kan bidra till vidare forskning i större utsträckning än genom att visa på vilka sensibiliserare och annihilatorer som fungerar dåligt tillsammans. De experiment som utfördes genererade mätdata som kan bidra till forskarvärlden genom utökad kunskap om molekylernas fotofysikaliska egenskaper. Ett exempel på hur detta skulle kunna konkretiseras är genom modifiering av $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$. Det har visats att de fotofysikaliska egenskaperna hos vissa ruteniumkomplex kan anpassas genom utbyte av dess ligander [49]. Med tanke på det är det tänkbart att liknande omarbetningar av $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ skulle kunna ge upphov till högst önskvärda sensibiliseraregenskaper. Om inte annat kan det här arbetets mätdata åtminstone ge ledtrådar till hur andra, liknande molekyler kommer att bete sig.

Trots p-terfenylens löslighetsproblem hade det varit intressant att undersöka dess egenskaper i andra medier än dem som behandlades i detta arbete. Då ingen riktig fotofysikalisk karakterisering kunde

utföras framgångsrikt kvarstår okunskap kring viktiga egenskaper för molekylen. Det är svårt att bedöma huruvida p-terfenyl hade fungerat som en annihilator inom ramen för detta arbete. Den må ha förkastats på grund av sina löslighetsproblem, men då inga riktiga data erhöles kan det inte uteslutas att den är lämplig som annihilator förutsatt att ett bättre lösningsmedel existerar.

$[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ uppvisar lovande egenskaper som sensibiliserare, om än inte i detta arbets studerade kombinationer av annihilatorer och sensibiliserare, vilket nämndes i Avsnitt 5.2. Något som i vidare studier hade varit intressant att undersöka är dess kvantutbyte för ISC, för att se huruvida antagandet om ett högt sådant stämmer. Ytterligare en egenskap som hade varit intressant att studera är det triplettexciterade tillståndets livslängd. Även om kvantutbytet för ISC skulle vara högt kommer en kort livslängd hos sensibiliserarens triplettexciterade tillstånd att innebära svårigheter när sensibiliseraren ska hinna hitta annihilatorer att växelverka med för TET.

För en framgångsrik uppkonvertering är det dessutom viktigt att livslängden på annihilatorernas triplettexciterade tillstånd är lång, vilket har nämnts i Avsnitt 2.6.2. Att undersöka denna egenskap är dock inte av lika stort intresse som för sensibiliseraren, eftersom pyren och PPO tidigare har använts framgångsrikt vid uppkonvertering. Detta tyder på att dessa två annihilatorer har många önskvärda egenskaper, där ett långlivat triplettillstånd ter sig vara ett av dessa. Det är icke desto mindre alltid av intresse att utföra en fullständig undersökning av annihilatorerna och sensibiliserarna.

Efter att de initiala litteraturstudierna hade avslutats var ambitionen att studera tre sensibiliserare: $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$, $(\text{Ir}[\text{Me}(\text{Me})\text{ppy}]_2(\text{dtbpy}))\text{PF}_6$ och $\text{Ir}(\text{p-CF}_3\text{-ppy})_3$. De två sistnämnda sensibiliserarna visade sig dock vara så känsliga för kontakt med syre att de måste hanteras tillsammans med inert gas. Detta hade i praktiken krävt arbete i handsbox, vilket föll utanför ramen för detta arbete. Därför avskrevs $(\text{Ir}[\text{Me}(\text{Me})\text{ppy}]_2(\text{dtbpy}))\text{PF}_6$ och $\text{Ir}(\text{p-CF}_3\text{-ppy})_3$, varmed fokus istället lades på den enda kvarstående sensibiliseraren: $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$. I fortsatta studier hade det dock varit mycket intressant att studera de andra två sensibiliserarna. Förutom att detta hade inneburit att experimentella resultat för ytterligare två sensibiliserare hade erhållits, hade det även möjliggjort en jämförelse över hur de relativt små skillnaderna i Ir-komplexens struktur påverkar komplexens fotofysikaliska egenskaper.

Studier av ytterligare annihilatorer och sensibiliserare behöver dock inte begränsas till de ämnen som valdes ut till det här arbetet. I Avsnitt 4.1 listas flera kandidater som under litteraturundersökningen ansågs vara intressanta och alla dessa vore lämpliga val för vidare undersökningar. Dels är det av intresse att införskaffa information om fler möjliga annihilatorer och sensibiliserare, och dels medför ett större antal ämnen en större sannolikhet att några av de undersökta annihilatorerna och sensibiliserarna effektivt kan växelverka med varandra. Sökandet av passande kombinationer kan med fördel effektiviseras genom bestämning av de olika ämnenas triplettenenerginivåer, varpå de kombinationer som bedöms mest lovande kan studeras i uppkonverteringsförsök.

6

Slutsatser

Utefter erhållna resultat och förda diskussioner kan slutsatsen dras att annihilatorerna PPO och pyren, baserat på uppmätta absorptions- och emissionsspektra, troligtvis har de önskvärda egenskaperna som krävs för att potentiellt kunna åstadkomma TTA-UC för aktivering av TiO_2 . För den föreslagna annihilatorn p-terfenyl kan inga slutsatser dras till följd av omständigheterna kring experimenten för denna.

Även sensibiliseraren $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ har, av resultaten från absorptions- och emissionsmätningarna att döma, troligtvis bra egenskaper för att kunna användas i ett system för TTA-UC. På grund av dess höga absorptivitet inom UV-spektrumet föreligger dock en risk för reabsorption av emitterade uppkonverterade fotoner i ett system med en annihilator. Vidare har ingen lyckad uppkonvertering kunnat påvisas då försök med TTA-UC-system, baserade på kombinationer av sensibiliseraren och de båda annihilatorerna, gjorts.

Då föreslagna annihilatorer tidigare har nyttjats, och uppkonvertering har registrerats, tyder detta på att TTA mellan annihilatorerna är möjlig. Bristen på uppkonverterat ljus antyder då istället att ett tidigare steg i TTA-UC-processen har haft en signifikant inverkan. Av resultaten att döma är den mest troliga anledningen till att ingen uppkonvertering detekterades en konsekvens av ett lågt TET-kvantutbyte mellan sensibiliseraren och annihilatorerna.

Slutligen har de prövade experimentuppställningarna för aktivering av TiO_2 inte kunnat påvisas vara kapabla till att åstadkomma excitation av TiO_2 -filmen. Med det sagt är det inte uteslutet att en liknande, men modifierad, experimentuppställning skulle kunna fungera för att åstadkomma excitation av TiO_2 -film med fluorescens från annihilatorerna. För detta krävs vidare försök.

Litteratur

- [1] Victor Gray. *Synthesis and Photophysical Characterization of Annihilator- Sensitizer Pairs for Triplet-Triplet Annihilation Based Photon Upconversion*. Gothenburg: Department of Chemistry och Chemical Engineering, 2017, s. 86. ISBN: 1232133213. URL: <http://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/251586/251586.pdf>.
- [2] International Energy Agency (IEA). *Statistics | World - Total Primary Energy Supply (TPES) by source (chart)*. 2016. URL: <https://www.iea.org/statistics/?country=FRANCE&year=2016&category=Energy%20supply&indicator=TPESbySource&mode=chart&dataTable=BALANCES%0Ahttps://www.iea.org/statistics/?country=HUNGARY&year=2016&category=Key%20indicators&indicator=TPESbySource&mode=chart&cate>.
- [3] Zofia Friberg Daniel; Lublin. *Uppföljning av utvecklingen för investeringar i solenergi*. Tekn. rapport. Eskilstuna: Energimyndigheten, 2014, s. 46. URL: www.energimyndigheten.se.
- [4] Victor Gray m. fl. *Triplet-triplet annihilation photon-upconversion: Towards solar energy applications*. Maj 2014. DOI: 10.1039/c4cp00744a. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CP00744A>.
- [5] Akinobu Miyoshi, Shunta Nishioka och Kazuhiko Maeda. "Water Splitting on Rutile TiO₂-Based Photocatalysts". I: *Chemistry – A European Journal* 24.69 (dec. 2018), s. 18204–18219. DOI: 10.1002/chem.201800799. URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/chem.201800799>.
- [6] IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*. Utg. av A. D. McNaught och A. Wilkinson. 2. utg. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997. ISBN: 0-9678550-9-8. DOI: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.
- [7] Akira Fujishima och Kenichi Honda. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Tekn. rapport. 1972, s. 37–38. URL: <https://www.nature.com/articles/238037a0.pdf>.
- [8] Johan Moan. *7 Visible Light and UV Radiation*. Tekn. rapport. URL: <https://pdfs.semantic scholar.org/2273/1179c3806fdabb809e1277a6d1a3cb2e6974.pdf>.
- [9] Tanya N. Singh-Rachford och Felix N. Castellano. "Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet–Triplet Annihilation". I: *Coordination Chemistry Reviews* 254.21-22 (nov. 2010), s. 2560–2573. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/J.CCR.2010.01.003. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010854510000093>.
- [10] Jianzhang Zhao, Shaomin Ji och Huimin Guo. "Triplet–triplet annihilation based upconversion: from triplet sensitizers and triplet acceptors to upconversion quantum yields". I: *RSC Advances* 1.6 (okt. 2011), s. 937. ISSN: 2046-2069. DOI: 10.1039/c1ra00469g. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1ra00469g>.
- [11] S. Hoseinkhani m. fl. "Achieving the photon up-conversion thermodynamic yield upper limit by sensitized triplet-triplet annihilation". I: *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.6 (2015), s. 4020–4024. ISSN: 14639076. DOI: 10.1039/c4cp03936j.

- [12] Victor Gray m. fl. "Towards efficient solid-state triplet–triplet annihilation based photon upconversion: Supramolecular, macromolecular and self-assembled systems". I: *Coordination Chemistry Reviews* 362 (maj 2018), s. 54–71. ISSN: 0010-8545. DOI: 10.1016/J.CCR.2018.02.011. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001085451730694X#bi005>.
- [13] DrTW. *Pyreen.png*. 2006. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pyreen.png>.
- [14] Peter Atkins, Loretta Jones och Leroy Laverman. *Chemical Principles*. 6. utg. London: W.H.Freeman & Co Ltd, 2012. ISBN: 9781464120671.
- [15] David J Griffiths och Darrell F Schroeter. *Introduction to Quantum Mechanics*. 3. utg. Cambridge: Cambridge University Press, 2018. ISBN: 9781107189638.
- [16] Ira N Levine. *Physical Chemistry*. 6. utg. New York: McGraw-Hill Education, 2008. ISBN: 978-0072538625.
- [17] Ira N Levine. *Quantum Chemistry*. 7. utg. Upper Saddle River: Pearson Education Inc, 2014. ISBN: 978-0-321-80345-0.
- [18] Joseph R. Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3. utg. Boston: Springer, 2011, s. 954. ISBN: 0387312781. DOI: 10.1007/978-0-387-46312-4.
- [19] A H Zewail, T E Orlowski och K E Jones. "Radiationless relaxation in largemolecules: Experimental evidence for preparation of true molecular eigenstates and Born-Oppenheimer states by a coherent light source." I: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 74.4 (1977), s. 1310–4. ISSN: 0027-8424. URL: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16578747%0Ahttp://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC430735>.
- [20] Peter Atkins och Julio de Paula. *Atkins' Physical Chemistry*. 10. utg. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN: 978-0-19-969740-3.
- [21] Peter Atkins, Julia de Paula och Ronald Friedman. *Physical Chemistry: Quanta, Matter and Change*. Second Edi. Oxford: Oxford University Press, 2014. ISBN: 978-0-19-960981-9.
- [22] Keith Laidler, John Meiser och Bryan Sanctuary. *Physical Chemistry*. Fourth Edi. Boston: Houghton Mifflin Company, 2003.
- [23] *Selection rule*. 2011. URL: <https://www.britannica.com/science/selection-rule>.
- [24] Eilhard Wiedemann. "Über Fluorescenz und Phosphorescenz". I: *Annalen der Physik* 270.7 (1888), s. 446–463. ISSN: 15213889. DOI: 10.1002/andp.18882700703.
- [25] Günter Kahl. "Isotopologue". I: *The Dictionary of Genomics, Transcriptomics and Proteomics* (2015), s. 1–1. DOI: 10.1002/9783527678679.dg06491.
- [26] Isadore B. Berlman. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. Academic Press, 1971. ISBN: 9780323161671.
- [27] Clifford B. Murphy m. fl. "Probing Förster and Dexter Energy-Transfer Mechanisms in Fluorescent Conjugated Polymer Chemosensors". I: *The Journal of Physical Chemistry B* 108.5 (2004), s. 1537–1543. ISSN: 1520-6106. DOI: 10.1021/jp0301406.
- [28] Tim F. Schulze och Timothy W. Schmidt. "Photochemical upconversion: present status and prospects for its application to solar energy conversion". I: *Energy & Environmental Science* 8.1 (dec. 2015), s. 103–125. ISSN: 1754-5692. DOI: 10.1039/C4EE02481H. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE02481H>.
- [29] Nikita A. Durandin m. fl. "Efficient photon upconversion at remarkably low annihilator concentrations in a liquid polymer matrix: when less is more". I: *Chemical Communications* 54.99 (dec. 2018), s. 14029–14032. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/C8CC07592A. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C8CC07592A>.

- [30] Meng Ni m. fl. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production". I: *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11.3 (april 2007), s. 401–425. ISSN: 1364-0321. DOI: 10.1016/J.RSER.2005.01.009. URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032105000420>.
- [31] Philip Hofmann. *Solid State Physics - An introduction*. 2. utg. Weinheim: Wiley-VCH, 2015. ISBN: 978-3527412822.
- [32] Kazuhiko Maeda. *Photocatalytic water splitting using semiconductor particles: History and recent developments*. 2011. DOI: 10.1016/j.jphotochemrev.2011.07.001. URL: https://acels-cdn-com.proxy.lib.chalmers.se/S1389556711000505/1-s2.0-S1389556711000505-main.pdf?_tid=08a3c67e-aa55-4fd4-a2a8-0c8c21809148&acdnat=1555357651_06ee20bb901332c7d5520080a1a40428.
- [33] MathWorks Nordic. *MATLAB filter function*. URL: <https://se.mathworks.com/help/matlab/ref/filter.html#buagwgg-2>.
- [34] MathWorks Nordic. *1-D digital filter - MATLAB filter*. URL: https://se.mathworks.com/help/matlab/ref/filter.html?s_tid=doc_ta.
- [35] Ioannis S. K. Kerkines m. fl. "Low-lying absorption and emission spectra of pyrene, 1,6-dithiaperyene, and tetrathiafulvalene: A comparison between *ab initio* and time-dependent density functional methods". I: *The Journal of Chemical Physics* 131.22 (dec. 2009), s. 224315. ISSN: 0021-9606. DOI: 10.1063/1.3271347. URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.3271347>.
- [36] Pengfei Duan, Nobuhiro Yanai och Nobuo Kimizuka. "A bis-cyclometalated iridium complex as a benchmark sensitizer for efficient visible-to-UV photon upconversion". I: *Chem. Commun.* 50.86 (sept. 2014), s. 13111–13113. ISSN: 1359-7345. DOI: 10.1039/C4CC05718J. URL: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C4CC05718J>.
- [37] R Norman Jones. *The Ultraviolet Absorption Spectra of Anthracene Derivatives*. Tekn. rapport. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [38] Victor Gray m. fl. "Porphyrin–Anthracene Complexes: Potential in Triplet–Triplet Annihilation Upconversion". I: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.34 (sept. 2016), s. 19018–19026. ISSN: 1932-7447. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06298. URL: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.6b06298>.
- [39] Frederick D Lewis, James L. Hougland och Shiraz A. Markarian. "Formation and Anomalous Behavior of AminonaphthaleneCinnamionitrile Exciplexes". I: (2000). DOI: 10.1021/JP9933828. URL: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9933828>.
- [40] S Ebastien Ladouceur, Daniel Fortin och Eli Zysman-Colman. "Enhanced Luminescent Iridium(III) Complexes Bearing Aryltriazole Cyclometallated Ligands". I: *Inorg. Chem* 50 (2011), s. 11514–11526. DOI: 10.1021/ic2014013. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [41] Zhiwei Zuo och David W C Macmillan. *Decarboxylative Arylation of α -Amino Acids via Photoredox Catalysis: A One-Step Conversion of Biomass to Drug Pharmacophore Supporting Information*. Tekn. rapport. URL: https://pubs.acs.org/doi/suppl/10.1021/ja501621q/suppl_file/ja501621q_si_001.pdf.
- [42] Lukas Zöphel, Volker Enkelmann och Klaus Müllen. "Tuning the HOMO-LUMO gap of pyrene effectively via donor-acceptor substitution: Positions 4,5 versus 9,10". I: *Organic Letters* 15.4 (2013), s. 804–807. ISSN: 15237060. DOI: 10.1021/o1303476g.
- [43] Nicolas P.E. Barry och Bruno Therrien. "Pyrene: The Guest of Honor". I: *Organic Nanoreactors*. Utg. av Samahe Sadjadi. Cambridge: Academic Press, 2016. Kap. 13. ISBN: 9780128018101.
- [44] Tanya N. Singh-Rachford och Felix N. Castellano. "Low Power Visible-to-UV Upconversion". I: *Journal of Physical Chemistry A* (2009). ISSN: 10895639. DOI: 10.1021/jp9021163.

- [45] Michal Majek m.fl. "Application of Visible-to-UV Photon Upconversion to Photoredox Catalysis: The Activation of Aryl Bromides". I: *Chemistry - A European Journal* 21.44 (okt. 2015), s. 15496–15501. ISSN: 09476539. DOI: 10.1002/chem.201502698. URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/chem.201502698>.
- [46] Wei Zhao och Felix N. Castellano. "Upconverted Emission from Pyrene and Di-tert-butylpyrene Using Ir(ppy) 3 as Triplet Sensitizer". I: *Journal of Physical Chemistry A* 110.40 (2006), s. 11440–11445. ISSN: 10895639. DOI: 10.1021/jp064261s.
- [47] Victor Gray m.fl. "CdS/ZnS core-shell nanocrystal photosensitizers for visible to UV upconversion". I: *Chemical Science* 8.8 (2017), s. 5488–5496. ISSN: 20416539. DOI: 10.1039/c7sc01610g.
- [48] Tanya N Singh-Rachford och Felix N Castellano. "Triplet Sensitized Red-to-Blue Photon Upconversion". I: *J. Phys. Chem. Lett* 1 (2010), s. 195–200. DOI: 10.1021/jz900170m. URL: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>.
- [49] Martin Jarenmark m.fl. "A Homoleptic Trisbidentate Ru(II) Complex of a Novel Bidentate Biheteroaromatic Ligand Based on Quinoline and Pyrazole Groups: Structural, Electrochemical, Photophysical, and Computational Characterization". I: *Inorganic Chemistry* 53.24 (dec. 2014), s. 12778–12790. ISSN: 0020-1669. DOI: 10.1021/ic502432c. URL: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/ic502432c>.

A

Appendix

A.1 Tabeller

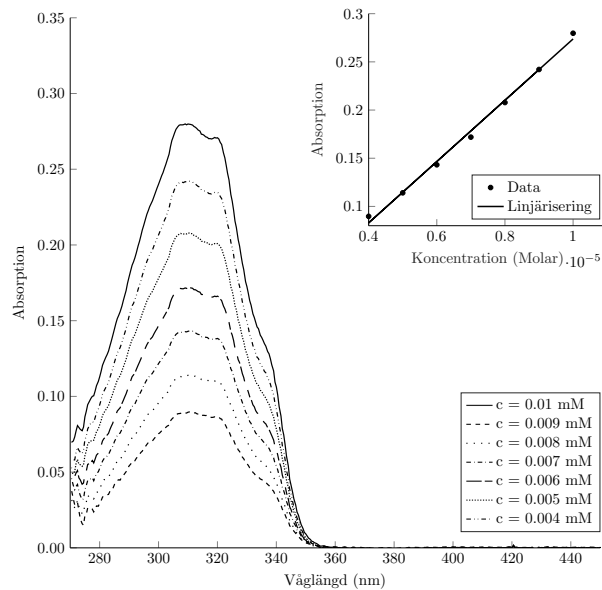
Tabell A.1: *Torkningsschema för TiO₂-filmen*

Temperatur [°C]	Tid [min]
120	15
150	10
200	10
250	15
300	15
350	15
400	15
450	30

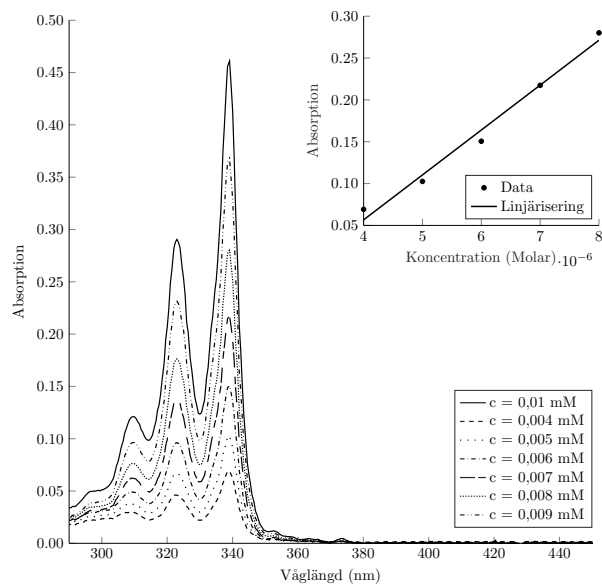
Tabell A.2: *Specifika inställningar för spektrofotometern*

Variabel	Inställning
Start [nm]	1100
Slut [nm]	350
Scanningshastighet [nm/min]	2400
Stopp [min]	10
Baslinje	Baseline correction
-	Select for ASCII (csv)

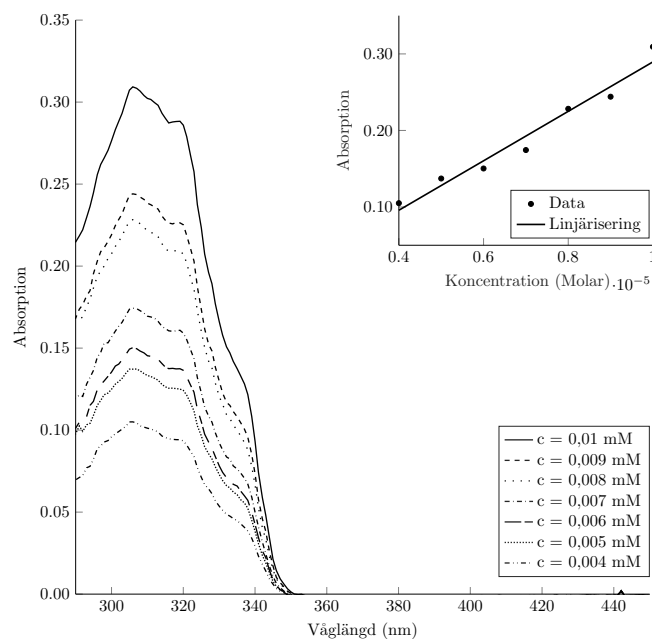
A.2 Figurer och grafer



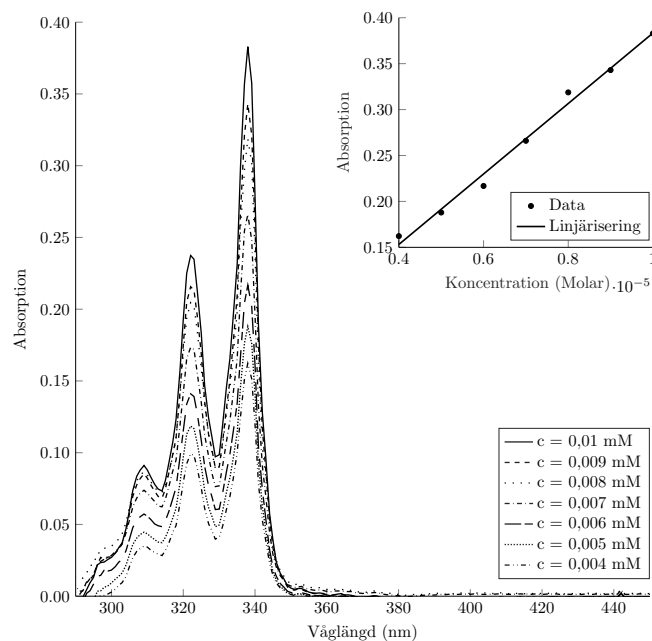
Figur A.1: Absorptionsspektra för olika koncentrationer av PPO i DMSO med tillhörande linjära regression för bestämning av den molära absorptiviteten. Absorptionsmaximum fanns vid 311 nm.



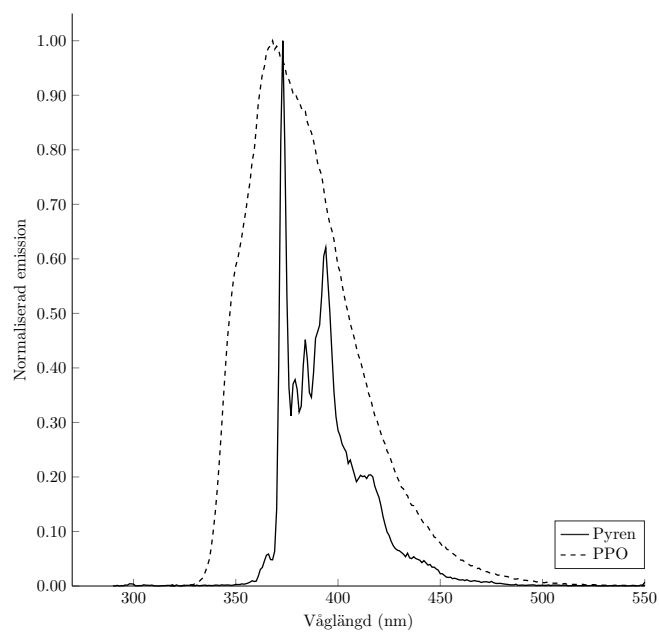
Figur A.2: Absorptionsspektra för olika koncentrationer av pyren i DMSO med tillhörande linjära regression för bestämning av den molära absorptiviteten. Absorptionsmaximum fanns vid 339 nm.



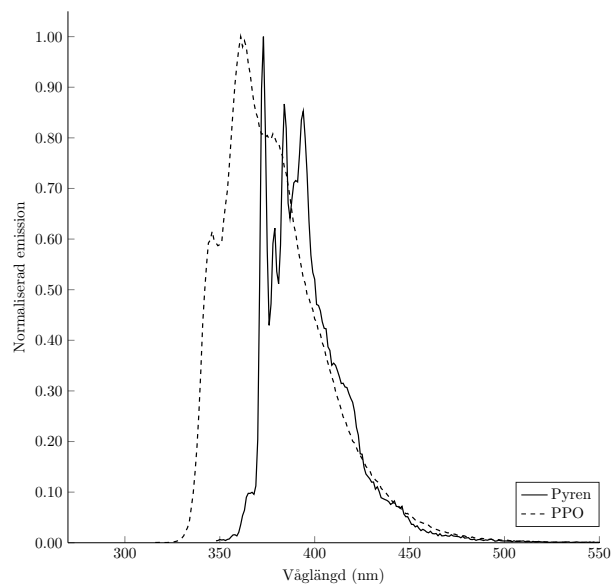
Figur A.3: Absorptionsspektra för olika koncentrationer av PPO i toluen med tillhörande linjära regression för bestämning av den molära absorptiviteten. Absorptionsmaximum fanns vid 306 nm.



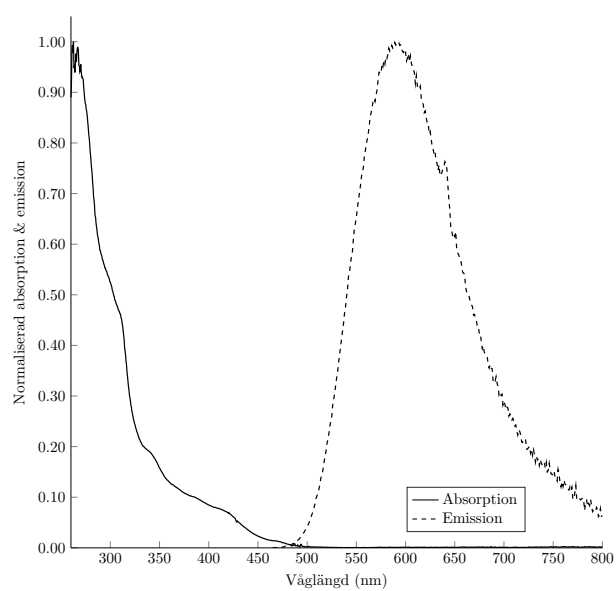
Figur A.4: Absorptionsspektra för olika koncentrationer av pyren i toluen med tillhörande linjära regression för bestämning av den molära absorptiviteten. Absorptionsmaximum fanns vid 338 nm.



Figur A.5: Gemensamt normerat emissionsspektrum för pyren och PPO i DMSO vid koncentrationerna $10\ \mu\text{M}$ respektive $24\ \mu\text{M}$ och för excitationsvåglängderna 275 nm respektive 308 nm. Emissionsmaxima fanns vid 373 nm respektive 368 nm.



Figur A.6: Gemensamt normerat emissionsspektrum för pyren och PPO i toluen vid koncentrationerna $17\ \mu\text{M}$ respektive $23\ \mu\text{M}$ och för excitationsvåglängderna 338 nm och 306 nm. Emissionsmaxima fanns vid 373 nm respektive 361 nm.



Figur A.7: Absorption och emission för $[\text{Ir}(\text{dtbbpy})(\text{ppy})_2]\text{PF}_6$ löst i DMSO vid koncentrationen $17\ \mu\text{M}$ och excitationsvåglängden 320 nm. Absorptionsmaximum fanns vid 262 nm och emissionsmaximum fanns vid 593 nm.