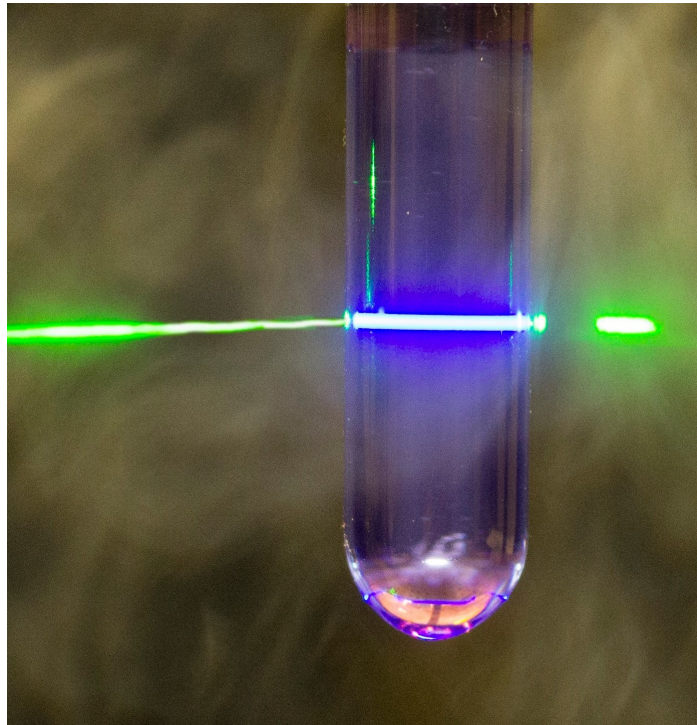




CHALMERS



Fluorescensuppkonvertering för framtidens solenergi

Gustav Persson
Mathias Johansson
Alice Hamrin

Nils Fredriksson
Elias Hagentoft
Pontus Bokinge

Fluorescensuppkonvertering för framtidens solenergi

Gustav Persson

Mathias Johansson

Alice Hamrin

Nils Fredriksson

Elias Hagentoft

Pontus Bokinge

© Gustav Persson

Mathias Johansson

Alice Hamrin

Nils Fredriksson

Elias Hagentoft

Pontus Bokinge

17 maj 2016

Handledare: Bo Albinsson, Victor Gray, Jens Nordmark

Examinator: Nikola Markovic, Fysikalisk kemi

Kandidatprojekt KBTX10-16-09

Institutionen för kemi och kemiteknik

Fysikalisk kemi

Chalmers tekniska högskola

SE-412 96 Göteborg

Telefon +46 31 772 1000

Omslag: Grönt ljus absorberas av ett uppkonverteringssystem som emitterar fotoner motsvarande blått ljus. Typeset in L^AT_EX

Gothenburg, Sweden 2016

Abstract

Fluorescence upconversion for the future of solar energy

In a forthcoming transition from fossil fuels to green energy, solar radiation is likely to serve as an important source of renewable energy. For the solar energy to really reach a breakthrough the efficiency of solar cells and similar devices has to be increased, alternatively the possible applications of sunlight has to be widened. One way to enable both alternatives is to convert photons with low energy to photons with higher energy through so called photon upconversion.

This thesis treat upconversion through triplet-triplet annihilation. The goal was to upconvert visible light to the ultraviolet spectra with the aim to enable production of hydrogen gas from water. Hydrogen gas can in turn be used as an environmental friendly fuel. To obtain further understanding of the upconversion process, upconversion systems operating in other parts of the solar spectrum were also examined.

Analysis of molecules and upconversion systems were executed with spectrophotometrical equipment to obtain absorption and emission spectra. To facilitate the work, a dedicated instrument was improved and its quality and limitations were evaluated. Based on obtained emission spectra, the efficiency of relevant systems were evaluated as the fraction of absorbed photons resulting in an upconverted photon.

The selections based on molecular properties resulted in a closer examination of two functioning blue-ultraviolet systems; pyrene-biacetyl and 2-methylanthracene-biacetyl as well as two green-blue systems; 9,10-dicyanoanthracene (DCA) - platinum- octaethylporphyrine (PtOEP) and 9-ethoxy-10-ethylanthracen (EEA) - PtOEP. The study resulted in that among the candidates, 2-methyl-anthracene was the most efficient upconversion system to the ultraviolet region which in experiments upconverted 0,09 % of the incoming light. The absorption spectrum of the system means that 10 % of the sunlight spectrum is possible to utilize for hydrogen production. For the green-blue upconversion systems the efficiencies of 0,13 % for DCA and 1,5 % for EEA were obtained. To further analyse the limiting factors of the green-blue upconversion systems kinetic experiments were made, in which rate constants and lifetimes were obtained and compared.

The thesis is written in Swedish.

Keywords: Triplet-triplet annihilation, Upconversion, Solar energy, Fluorometer

Sammanfattning

I en kommande övergång från fossila bränslen till grön energi är det troligt att solljus kommer att fungera som en viktig källa till förnybar energi. För att solenergin verkligen ska kunna nå ett genombrott behöver effektiviteten hos solceller och liknande tekniker ökas, alternativt så måste användningsområdet för utnyttjande av solenergi breddas. Ett sätt att möjliggöra båda alternativen är att omvandla fotoner med låg energi till fotoner med högre energi genom så kallad fotonuppkonvertering.

Rapporten behandlar uppkonvertering genom triplett-triplett annihivering. Målet var att uppkonvertera synligt ljus till ultraviolett ljus med syfte att möjliggöra framställning av vätgas ur vatten. Vätgas kan i sin tur brukas som ett miljövänligt bränsle. För ytterligare förståelse av uppkonverteringsprocessen undersöktes även uppkonverteringssystem som verkar i andra delar av ljusspektrumet.

Analyser av molekyler och uppkonverteringssystem utfördes med spektrofotometrisk utrustning för att erhålla absorptions- och emissionsspektrum. För att underlätta arbetet konstruerades ett eget mätinstrument vars kvalitet och begränsningar utvärderades. Utifrån erhållna emissionsspektrum beräknades effektiviteten hos relevanta system som andelen absorberade fotoner som ger upphov till en uppkonverterad foton.

Urvalen baserade på molekylegenskaper resulterade i att två fungerande blå-ultravioletta uppkonverteringssystem; pyren-biacetyl och 2-metylantracen-biacetyl samt två grön-blå system; 9,10-dicyanoantracen (DCA) - platina-octaetylporfyrin (PtOEP) och 9-etoxy-10-ethylantracen (EEA) - PtOEP undersöktes mer ingående. Studien resulterade i att bland kandidaterna var 2-metylantracen med biacetyl det mest effektiva uppkonverteringssystemet till det ultravioletta området som vid experiment uppkonverterade 0,09 % av det infallande ljuset. Systemens absorptionsspektra innebär att 10 % av solljusets spektrum är användbart för vätgasframställning. För de grön-blå uppkonverteringssystemen erhöles effektiviteterna 0,13 % för DCA och 1,5 % för EEA. För en närmare analys av de blå-gröna uppkonverteringssystemens begränsningsfaktorer gjordes kinetikexperiment då hastighetskonstanter och livslängder hos systemen togs fram och jämfördes.

Rapporten är skriven på svenska.

Nyckelord: Triplett-triplett annihivering, Uppkonvertering, Solenergi, Fluorimeter

Författarnas tack

Författarna skulle vilja tacka personalen på institutionen Fysikalisk Kemi, både för den utrustning som gruppen har haft tillgång till och för det vänliga bemötandet. Författarna skulle särskilt vilja tacka Bo Albinsson, Victor Gray, Jens Nordmark och Esa Väänänen.

Bo Albinsson har väglett gruppen mycket under tider av osäkerhet och funderingar. Bo har även inspirerat till givande diskussioner under arbetets gång.

Victor Gray har varit mycket hjälpsam och tålmodig inför de laborationer som gruppen genomfört.

Jens Nordmark har varit ett stort stöd då gruppen varit i "Femtoland" och arbetat med den egna fluorimetern.

Esa Väänänen har försett gruppen med en utmärkt provhållare till den egna fluorimetern.

Nils Fredriksson

Elias Hagentoft

Pontus Bokinge

Gustav Persson

Mathias Johansson

Alice Hamrin

Göteborg, 17 maj 2016

Ordlista

ISC: Intersystem crossing

TET: Triplet energy transfer

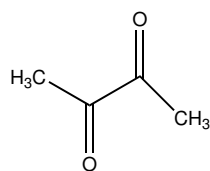
TTA: Triplet-Triplet annihilation

UCF: Upconverted fluorescence

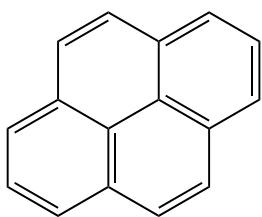
SDS: Singlet decay sensitizer

TDS: Triplet decay sensitizer

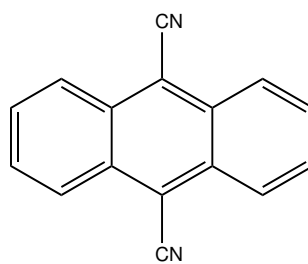
TDA: Triplet decay annihilator



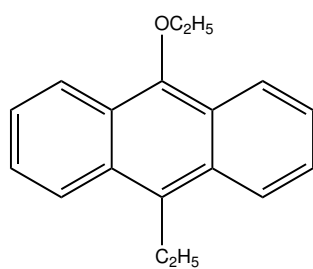
Biacetyl



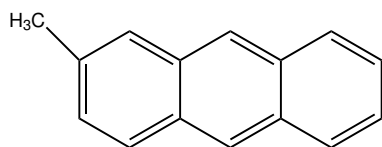
Pyren



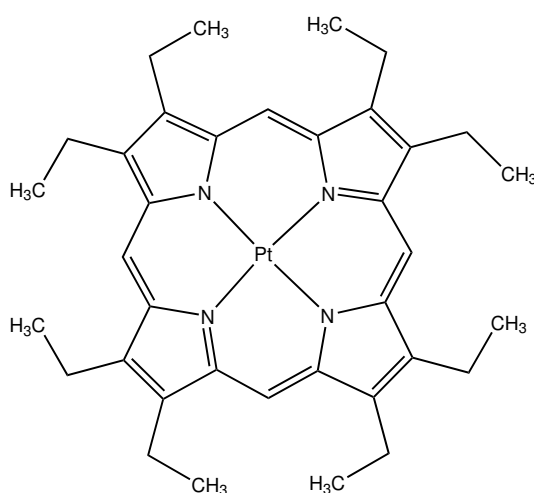
DCA: 9,10-dicyanoantracen



EEA: 9-etoxy-10-etyl-antracen



2MA: 2-metylantracen



PtOEP: Platinum Oktaetylporfyrin

Innehåll

1	Inledning	1
1.1	Solenergi för elproduktion	1
1.2	Solenergi för bränsleproduktion	1
1.3	Uppkonvertering	2
1.4	Syfte	2
1.4.1	Avgränsning	3
2	Teori	3
2.1	Uppkonverteringsprocessen	3
2.1.1	Processens energinivåer	4
2.1.2	Processens kinetik	5
2.1.2.1	Hastighetsekvationer	6
2.1.3	Kvantutbyten och systemeffektivitet	7
2.2	Fluorimeter	8
2.2.1	Fluorimeterns uppbyggnad	8
2.2.2	Styrning	8
2.2.3	Begränsningar hos fluorimetern	9
3	Metod	9
3.1	Identifiering av annihilator-sensibilator-par	9
3.1.1	Litteraturstudier	10
3.1.2	Experimentella metoder	10
3.1.3	Kvantmekaniska beräkningar i HyperChem	10
3.2	Utvärdering av systemens uppkonvertering	11
3.3	Analys av systemkinetik	11
3.3.1	Tidsupplösta experiment	11
3.3.2	Modellering i MATLAB	12
3.4	Modifikation och utvärdering av fluorimetern	12
3.4.1	Fluorimeterns linjäritetsområde	12
3.4.2	Utformande och utvärdering av provhållare	13
3.4.3	Programmering och korrigerig	13
4	Resultat	13
4.1	Identifierade uppkonverteringssystem	14
4.2	Energinivåer beräknade i HyperChem	16
4.3	Tidsupplösta experiment och kinetiksimering	18
4.4	Fluorimeterns egenskaper	19
4.4.1	Linjäritetsområde	19
4.4.2	Provhållarens ljusavskärmning	19
4.4.3	Korrektion av mätdata	19

5	Diskussion	19
5.1	Blå-Ultraviolett uppkonvertering	20
5.1.1	Begränsande processteg	20
5.2	Grön-Blå uppkonvertering	21
5.2.1	Systemets begränsningar	21
5.2.2	Syresläckningens inverkan på effektiviteten	22
5.2.3	Tröskelintensitetsmätningar för DCA-PtOEP	22
5.3	Utvärdering av systemkinetiken	22
5.3.1	Simulering i MATLAB - Nyttä och begränsningar	23
5.3.2	Tidsberoende uppkonvertering	23
5.4	Fluorimeterns användbarhet	24
5.4.1	Linjäritetsområde för fluorimetern	24
5.4.2	Modifikationernas inverkan på mätresultat	24
5.5	Utvärdering av beräkningar i HyperChem	24
5.5.1	Beräknade trender för singlett- och triplettenergier	25
5.5.2	Begränsningar vid beräkning av energinivåer	25
6	Slutsatser	26
A	Appendix	31

1 Inledning

Enligt en prognos från International Energy Agency kommer den globala energianvändningen öka med nära 40 % till år 2040 [1]. Samtidigt är de flesta bedömare överens om att världens koldioxidutsläpp måste minska snarast för att undvika långsiktiga och oåterkalleliga skador på klimat och miljö [2]. Om energisektorns koldioxidutsläpp ska minska samtidigt som energikonsumtionen ökar krävs en kraftigt minskad användning av fossila bränslen, som år 2013 utgjorde 80 % av den globala energitillförseln [3]. Att kraftigt minska användningen av fossila bränslen samtidigt som världens energibehov ökar innebär en stor omställning av världens energisystem. Denna omställning kommer kräva att förnyelsebara energikällor används i betydligt större utsträckning än idag.

Solen är ett exempel på en förnybar energikälla, då den förser jorden med enorma mängder energi som kan utnyttjas med relativt liten miljöpåverkan [4]. Faktum är att om all till jorden inkommande solstrålning kunde utnyttjas effektivt skulle den gott och väl täcka de globala energibehoven [5]. Nedan diskuteras kortfattat hur solenergi används för produktion av elektricitet och bränslen samt hur solljuset genom så kallad *uppkonvertering* kan utnyttjas mer effektivt.

1.1 Solenergi för elproduktion

År 2013 svarade solenergi för cirka 1 % av den globala elproduktionen men tekniken är på frammarsch och år 2050 bedöms solenergi vara den enskilt största elektricitetskällan, svarande för över 25 % av den globala produktionen [6], [7].

I solceller omvandlas solljus till elektrisk energi. För att en solcell ska kunna åstadkomma en elektrisk ström krävs fotoner med frekvenser över ett visst tröskelvärde, vilket för kiselbaserade solceller svarar mot ljus i det infraröda våglängdsintervallet [8]. Cirka 45 % av solljuset har frekvenser över detta tröskelvärde. Infallande ljus med lägre frekvens kan inte absorberas då det har för låg energi. Ljus med högre frekvens absorberas men överskottsenergin, det vill säga energiskillnaden mellan tröskelfrekvensen och fotonens frekvens, avges som värme vilket är en energiförlust [8]. Sammantaget leder dessa effekter till en teoretisk högsta verkningsgrad på 34 % för en solcells ljusupptag [9]. I realiteten ligger kommersiella solcellers verkningsgrad på cirka 15-25 % [10].

En solcell i drift är i princip koldioxidneutral och sett över hela dess livscykel är koldioxidutsläpp per kilowattimme genererad el jämförbart med tekniker som kärn-, vind- och vattenkraft [4].

1.2 Solenergi för bränsleproduktion

Det är naturligtvis inte möjligt att variera solinstrålningen till jorden för att passa energiförbrukningen i ett visst ögonblick. I vissa perioder kommer därför mängden tillförd solenergi vara större än energibehovet och vice versa. Det är alltså önskvärt att i perioder där solinstrålningen är högre än efterfrågan kunna lagra energi för att utnyttja i perioder där efterfrågan är större än tillgången. För att utnyttja solenergi på bredare front

bör alltså solens energi användas inte bara för att producera elektrisk energi i solceller, utan också för att producera energibärare som enkelt kan lagras, exempelvis i form av bränslen.

Ett exempel på ett bränsle som kan produceras med hjälp av solljus är vätgas [11]. Med hjälp av fotoner och en halvledarkatalysator kan vätgas produceras ur vatten med syrgas som enda restprodukt [12]. Användning av vätgas i exempelvis en bränslecell innebär sedan att elektrisk energi utvinns ur vätgas och syrgas med vattenånga som restprodukt [13]. Vätgas framställd med hjälp av solenergi är alltså ett mycket miljövänligt bränslealternativ.

I likhet med fallet för solceller begränsas den ovan nämnda metoden för vätgasframställning till stor del av att de fotoner som används måste ha energier över ett visst tröskelvärde. Detta tröskelvärde beror av vilken katalysator som används. För den vanliga katalysatorn TiO_2 krävs fotoner i det ultravioletta våglängdsområdet och endast cirka 4 % av solljuset har tillräckligt hög energi för att kunna användas [12].

1.3 Uppkonvertering

I de ovan nämnda processerna för produktion av elektricitet och vätgas kan alltså endast delar av solljuset användas. Framförallt användningen av solljus för produktion av vätgas är kraftigt begränsad, men även för en solcell skulle effektiviteten öka om större delar av ljuset kunde utnyttjas. Fotonuppkonvertering är ett sätt att åstadkomma detta och innebär kortfattat att energin hos två fotoner med "för låg" energi kombineras för att bilda en foton med tillräckligt hög energi för att kunna användas.

Detta arbete behandlar molekylära system för uppkonvertering. Ett molekylärt uppkonverteringssystem består av två molekyllag: en *sensibilator* och en *annihilator*. Genom absorption av en lågenergifoton exciteras en sensibilatormolekyl och energin kan sedan överföras till en annihilatormolekyl som då exciteras. Två exciterade annihilatorer kombinerar sina energier, det vill säga energin från två lågenergifotoner, till en högenergifoton som emitteras. Sådana tekniker för fotonuppkonvertering har varit kända sedan 60-talet, men svårigheter med att hitta effektiva molekyllag har gjort att processen först på senare år på allvar väckt forskarvärldens intresse [14], [15].

1.4 Syfte

Den här rapporten identifierar och utvärderar molekylära system, det vill säga par av annihilator- och sensibilatormolekyler, lämpliga för uppkonvertering av solljus. De behandlade uppkonverteringssystemen faller inom två kategorier: de konverterar antingen fotoner från våglängder motsvarande grönt ljus till blått, eller blått ljus till ultraviolet. Det ultravioletta ljuset ska ha våglängder lämpliga för produktion av vätgas ur vatten. För det uppkonverterade blåa ljuset ställs inga direkta våglängdskrav, utan de blå-gröna systemen ämnar framförallt att demonstrera uppkonverteringsprocessen. Beroende på i vilka våglängdsområden uppkonvertering sker ställs olika krav på systemkomponenterna. Dessutom finns ett antal krav på annihilatorns och sensibilatorns inbördes egenskaper. Att genom litteraturstudier, teoretiska beräkningar och experiment säkerställa att potentiella annihilatorer och sensibilatorer uppfyller dessa krav utgör en viktig del i identifikationen av uppkonverteringssystem. Bland annat utförs beräkningar i HyperChem för att utvärdera möjligheten att med densamma bestämma triplett- och singlettenergier,

vilka är några av egenskaperna som krav ställs på för de i systemet ingående komponenterna. De identifierade uppkonverteringssystemen karaktäriseras och utvärderas genom spektrofotometriska metoder med syfte att avgöra vid vilka våglängder ljus absorberas och emitteras samt ge en kvantitativ bedömning av systemens effektivitet, det vill säga hur stor del av infallande lågenergifotoner som bildar högenergifotoner. De identifierade grön-blå systemen undersöks mer ingående med syfte att studera systemkinetiken. För att underlätta det experimentella arbetet samt att få en ökad förståelse för fluorimetri konstrueras en för kandidatgruppen egen fluorimeter av delar från befintlig utrustning. Fluorimeterns begränsningar undersöks även för att säkerställa pålitliga mätningar.

1.4.1 Avgränsning

Det har bedrivits mycket forskning runt uppkonvertering och att behandla alla områden och tekniker blir snabbt överväldigande. Därför är denna rapport avgränsad till att behandla uppkonvertering av lågfrekvensfotoner till högre energier genom triplett-triplett annihivering, en metod som förklaras i senare kapitel.

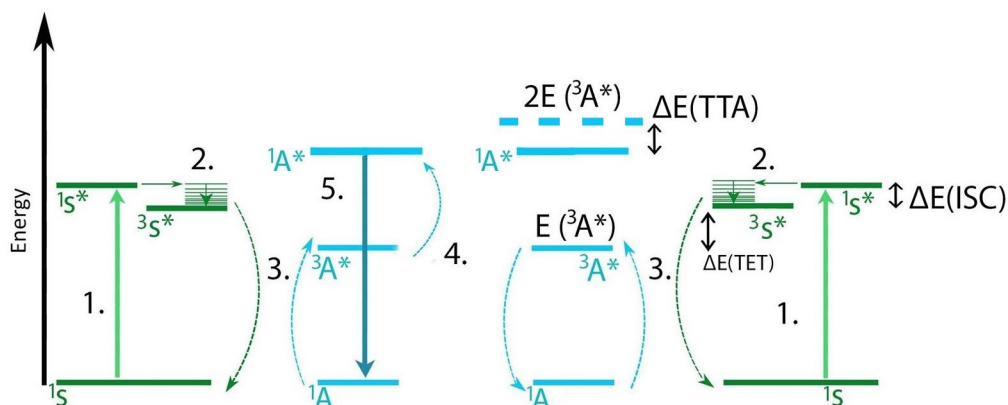
Valet av annihilatorer och sensibilatorer begränsas, utöver deras egenskaper, även av deras tillgänglighet. Ett stort antal organiska molekyler med mer eller mindre komplicerade strukturer finns tillgängliga, men utan spektroskopisk data. Dessa utgör en bas för sökandet efter lämpliga annihilatorer genom experiment samtidigt som sensibilatorer främst söks genom litteraturstudier.

2 Teori

I föregående kapitel introducerades uppkonvertering som en metod för att öka effektiviteten hos solenergiapplikationer. I detta kapitel ges, för ett system bestående av två molekyllag, en noggrann genomgång av uppkonverteringsprocessen. Genomgången leder naturligt till ett antal krav som ett fungerande system måste uppfylla. Vidare beskrivs systemets kinetik och begreppet kvantutbyte introduceras som ett sätt att beskriva uppkonverteringens effektivitet. Slutligen beskrivs funktionen hos den typ av mätapparatur, fluorimetern, som inom ramen för arbetet har konstruerats och utvärderats.

2.1 Uppkonverteringsprocessen

Ett molekylärt uppkonverteringssystem består av två molekyllag lösta i något lämpligt lösningsmedel. Ett sådant lösningsmedel ska lösa molekyllagen, utan att reagera med dem och ha varken absorption eller emission i undersökta våglängdsintervall. Det ena molekyllaget fungerar som sensibilator och absorberar inkommande ljus, medan det andra agerar annihilator och emitterar fotoner med högre energi än de som ursprungligen absorberades av sensibilatorn [15]. Hos de ingående molekyllerna är både singlett- och triplettexciterade tillstånd av stort intresse. I ett singlettexciterat tillstånd är molekylens elektronspinn parade och i triplettexciterade tillstånd är de oparade [16]. En översikt av uppkonverteringsprocessen ges i ett så kallat *Jablonskidiagram* (figur 1).



Figur 1: Processerna i uppkonverteringsförloppet illustrerade i ett Jablonskidiagram. 1: Excitation av sensibilatormolekyl. 2: ISC 3: TET 4: TTA 5: Fluorescens från annihilatormolekyl.

En till uppkonverteringssystemet inkommande foton absorberas av en sensibilatormolekyl (1S) som exciteras till singlettillstånd ($^1S^*$). Via en process kallad *Intersystem Crossing* (ISC) byter sensibilatormolekyl spinn och övergår till triplettillstånd ($^3S^*$) [17]. Genom växelverkan med en annihilatormolekyl i grundtillstånd (1A) återgår den triplettillstånd exciterade sensibilatormolekyl till sitt grundtillstånd, samtidigt som annihilatormolekyl exciteras till triplettillståndet ($^3A^*$), vars energi betecknas $E(^3A^*)$. Denna process kallas i det följande *Triplet Energy Transfer* (TET) [14]. Då två triplettillstånd exciterade annihilatormolekyler möts kan de genomgå så kallad *Triplet Triplet Annihilation* (TTA) [17]. Molekylernas sammanlagda excitationenergi används då för att befördra den ena till singlettillståndet ($^1A^*$), vilket ligger högre i energi jämfört med triplettillståndet, samtidigt som den andra annihilatormolekyl återgår till grundtillståndet. Slutligen återgår även den nu singlettillstånd exciterade annihilatormolekyl till grundtillståndet genom emission av en foton. Utsändande av en foton genom övergång från ett singlettillstånd till grundtillståndet betecknas fluorescens [16]. För övergångar från triplettillstånd är motsvarande benämning fosforescens [16].

För att åstadkomma en singlettillstånd exciterad annihilatormolekyl krävs alltså två triplettillstånd exciterade dito. Var och en av dessa kräver i sin tur att en foton absorberas av sensibilatormolekyler och således åtgår två inkommande fotoner för att generera den utgående foton som emitteras då den singlettillstånd exciterade annihilatormolekyl återgår till grundtillståndet. Om denna utgående foton har högre energi än den enskilda energin hos ingående fotoner innebär den sammantagna processen att fotoner med hög energi bildas genom sammanslagning av energin hos fotoner med lägre energi. Sensibilatormolekyl-annihilatormolekyl-systemet uppkonverterar alltså fotonenergi och den sammantagna processen kallas fluorescensuppkonvertering [15].

2.1.1 Processens energinivåer

För att processerna ISC, TET och TTA ska ske spontant krävs i princip att de är exoterma. Energiskilnaderna $\Delta E(ISC)$, $\Delta E(TET)$ och $\Delta E(TTA)$ i figur 1 måste alltså vara positiva. Detta gäller alltid för ISC, eftersom en molekyls triplettillstånd ligger lägre i energi än motsvarande singlettillstånd [16]. Processen TET är exoterm endast om annihilatormolekyls triplettillstånd energi är lägre än sensibilatormolekyls dito och för att processen TTA ska fungera måste energin från två triplettillstånd exciterade annihilatormolekyler vara tillräcklig för att excitera annihilatormolekyls singlettillstånd; annihilatormolekyls singlettillstånd energi måste alltså vara mindre än dubbla annihilatormolekyls triplettillstånd energi.

De beskrivna energidifferenserna ska alltså vara positiva, men eftersom de i praktiken innebär energiförluster bör de hållas så små som möjligt. Vidare ska annihilatorns singlettenergi vara sådan att energin hos den foton som sänds ut vid övergång till grundtillståndet passar den tillämpning för vilken det uppkonverterade ljuset ska användas. Om denna foton har en våglängd svarande mot sensibilatorns absorptionsspektrum kan den reabsorberas av sensibilatorn innan den hinner lämna systemet, vilket begränsar processens effektivitet. Det är alltså önskvärt att annihilatorns emissions- och sensibilatorns absorptionsspektra inte överlappar.

Mot bakgrund av det hittills diskuterade kan några första krav på ett uppkonverteringssystem formuleras enligt tabell 1.

Tabell 1: Krav på de relativa energinivåerna i ett uppkonverteringssystem

1) Sensibilatorn ska absorbera ljus vid de våglängder från vilka uppkonvertering ska ske.
2) Annihilatorn måste emittera ljus med en energi som är tillräckligt hög för tillämpningen i fråga.
3) Annihilatorns triplettenergi ska vara mindre än sensibilatorns dito.
4) För annihilatorn ska singlettenergin vara mindre än dubbla triplettenergin.

Vid design av ett välfungerande uppkonverteringssystem är det nödvändigt att för potentiella sensibilatorer och annihilatorer känna till de aktuella energinivåerna och därefter bilda sensibilator-annihilator-par baserat på hur väl kraven ovan uppfylls.

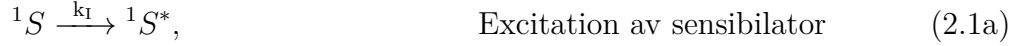
Som nämndes i sektion 1.4 söks system som uppkonverterar antingen från våglängder motsvarande grönt till blått ljus, eller från blått till ultraviolett. För de grön-blå systemen avses ingen specifik tillämpning och punkt två i tabell 1 ger då endast att det uppkonverterade ljuset måste vara just blått. För de system som uppkonverterar till ultraviolett finns dock en uttalad tillämpning: det uppkonverterade ljuset ska kunna användas till vätgasproduktion. För vätgasproduktion med katalysatorn TiO_2 krävs enligt Ni, Leung och Sumathy [12] infallande ljus med våglängder kortare än 390 nm. Punkt två i tabell 1 ger då ett skarpt krav för emission hos de annihilatorer som används för UV-uppkonvertering: de måste emittera ljus med våglängder kortare än 390 nm.

2.1.2 Processens kinetik

Vid sidan av de önskade processerna ISC, TET och TTA förekommer ett antal oönskade konkurrerande processer. Exempelvis kan den singlettexciterade sensibilatorn genom emission av en foton återgå till grundtillståndet innan den via ISC hinner byta spinn. Ett annat problem är syreutsläckning. Detta innebär kortfattat att triplettexciterade annihilatorer och sensibilatorer återgår till grundtillståndet genom växelverkan med syre. Syreutsläckning minskar alltså livslängden hos de triplettexciterade tillstånden, vilket minskar sannolikheten för processerna TET och TTA [16], [18]. Även ett system vars energinivåer uppfyller kraven ovan kan alltså vara mycket ineffektivt om de oönskade processerna är snabba jämfört med de önskade. För ett givet annihilator-sensibilator-par kommer de olika processernas relativa hastigheter vara beskrivna av systemets kinetik och kännedom om denna är viktig för att analysera och utvärdera ett systems kvalitet.

2.1.2.1 Hastighetsekvationer

I figur 1 åskådliggörs de önskade processerna för uppkonvertering. Med tillägg av de oönskade sönderfallen av exciterade tillstånd kan följande reaktionsschema ställas upp för uppkonverteringsprocessen:



Där $k_{process}$ är de olika hastighetskonstanterna för stegen i Jablonskidiagrammet (figur 1). Detta ger följande hastighetsekvationer:

$$\frac{d[{}^1S]}{dt} = k_{TET}[{}^3S^*][{}^1A] - k_I[{}^1S] + k_{TDS}[{}^3S^*] + k_{SDS}[{}^1S^*] \quad (2.2)$$

$$\frac{d[{}^1S^*]}{dt} = k_I[{}^1S] - k_{ISC}[{}^1S^*] - k_{SDS}[{}^1S^*] \quad (2.3)$$

$$\frac{d[{}^3S^*]}{dt} = k_{ISC}[{}^1S^*] - k_{TET}[{}^3S^*][{}^1A] - k_{TDS}[{}^3S^*] \quad (2.4)$$

$$\frac{d[{}^1A]}{dt} = 0.5k_{TTA}[{}^3A^*]^2 - k_{TET}[{}^3S^*][{}^1A] + k_{UCF}[{}^1A^*] + k_{TDA}[{}^3A^*] \quad (2.5)$$

$$\frac{d[{}^1A^*]}{dt} = 0.5k_{TTA}[{}^3A^*]^2 - k_{UCF}[{}^1A^*] \quad (2.6)$$

$$\frac{d[{}^3A^*]}{dt} = k_{TET}[{}^3S^*][{}^1A] - k_{TTA}[{}^3A^*]^2 - k_{TDA}[{}^3A^*] \quad (2.7)$$

För effektiv uppkonvertering bör de önskade processerna (2.1a)-(2.1e) ske så snabbt som möjligt, medan de oönskade processerna (2.1f)-(2.1h) bör gå långsamt. Vid design av ett system måste rätt förutsättningar finnas för att detta ska uppfyllas.

Det fysikaliska ursprunget hos reaktionerna (2.1a)-(2.1h) skiljer sig åt sinsemellan. Process (2.1a) beskriver med vilken hastighet som det inkommande ljuset exciterar sensibilatorn till ${}^1S^*$. Med andra ord beskriver den indirekt sannolikheten för en foton att träffa en sensibilatormolekyl. Denna process beror på intensiteten hos excitationsljuset och kan därmed regleras relativt enkelt [19]. Processerna (2.1b) och (2.1e)-(2.1h) beskriver intramolekylära energiövergångar som är unika för varje sensibilator- respektive annihilatormolekyl. Därmed får man för varje enskild molekyl undersöka de egenskaper som karakteriserar dessa övergångar för att avgöra hur lämplig molekylen är för ett system. En sådan egenskap kan vara livslängden hos exciterade tillstånd. Processerna (2.1c) och (2.1d) är i princip diffusionskontrollerade och beskriver hastigheten för energiöverföringen

mellan specier i ett system. Hastigheten för diffusion avgörs bland annat av viskositeten hos lösningsmedlet som då bör väljas för att gynna de diffusiva processerna [19].

En ytterligare aspekt för optimering med avseende på kinetiken är det så kallade *kvadratiska* och *linjära* beroendet av excitationensintensiteten. Intensiteten av uppkonverterade fotoner är kvadratiskt beroende av excitationensintensiteten vid intensiteter lägre än en viss tröskelintensitet I_{th} . Vid intensiteter över denna tröskelintensitet erhålls ett linjärt beroende. Ett uttryck för tröskelintensiteten härleds i appendix A.1 och ges av (2.8)

$$I_{th} = \frac{k'_{TET} + k_{TDS}}{[S]} \left[\frac{k_{TDA}^2}{k_{TTA} k_{TET}} \frac{1}{\sigma} \right] \quad (2.8)$$

där σ är sensibilatorns absorptionstvärnsnitt och k'_{TET} beskriver den, vid höga annihilator-koncentrationer, approximativt unimolekylära processen TET.

2.1.3 Kvantutbyten och systemeffektivitet

Ett uppkonverteringssystemets effektivitet kan bedömas genom dess uppkonverteringskvantutbyte. Uppkonverteringskvantutbytet definieras som kvoten mellan antal av annihilatorer emitterade fotoner och antal av sensibilatorn absorberade fotoner enligt (2.9). Emitterade fotoner ska endast räknas om de har energier högre än den hos de av sensibilatorn absorberade fotonerna (annars har de inte uppkonverterats).

$$\Phi = \frac{\text{Antal emitterade fotoner}}{\text{Antal absorberade fotoner}} \quad (2.9)$$

Eftersom det krävs två absorberade fotoner för att bilda en emitterad foton (se sektion 2.1) kan uppkonverteringskvantutbytet aldrig överstiga 0,5.

Ett kvantutbyte enligt (2.9) kan också bestämmas för ett enskilt molekyllag snarare än för ett system. I ett sådant fall är det alltså samma molekyl som absorberar och emitterar ljus. Om denna emission består av fluorescens kallas kvantutbytet *fluorescenskvantutbyte* och anger hur stor andel av singlettexciterade molekyler som förlorar excitationensenergin genom fluorescens. Till skillnad från fallet med uppkonverteringskvantutbytet räknas samtliga fluorescensfotoner och eftersom varje absorberad foton här i princip kan ge upphov till en emitterad foton är det maximala värdet 1.

Uppkonverteringsprocessens effektivitet begränsas kraftigt om stora delar av de bildade singlettexciterade annihilatorerna återgår till grundtillståndet genom icke-radiativa processer istället för genom fluorescens. Det är därför viktigt att välja annihilatorer med höga fluorescenskvantutbyten.

Det är svårt att i praktiken räkna absorberade och emitterade fotoner. Istället bestäms både fluorescens- och uppkonverteringskvantutbyten relativt ett referensämne med känt fluorescenskvantutbyte. Utbytet för ett ämne eller system i jämfört ett referensämne R beräknas enligt (2.10)

$$\Phi_i = \Phi_R \frac{A_R F_i I_R \eta_R^2}{A_i F_R I_i \eta_i^2} \quad (2.10)$$

där A är absorptionskoefficienten vid excitationensvåglängd, I är intensiteten hos ljuskällan vid samma våglängd, F är den integrerade emissionsintensiteten från provet och η är brytningsindex för lösningsmedlet som ämnet eller systemet befinner sig i [14]. I regel används samma excitationensljus för båda proven och termen I kan utelämnas. För uppkonverteringskvantutbyten ska endast emitterade fotoner med energier högre än de ursprungligen

absorberade räknas och termen F_i ska därför endast innehålla emission med våglängder kortare än excitationsvåglängden.

För ett givet uppkonverteringssystem är kvantutbytet en systemparameter med ett fixt värde men så länge den uppkonverterade emissionen är i den kvadratisk beroende regionen ökar (2.10) med excitationsintensiteten. För att mäta ett systems verkliga kvantutbyte krävs mätningar i den linjära regionen, där det beräknade kvantutbytet inte längre beror av excitationsintensitet. Även i den kvadratiske regionen ger (2.10) systemets effektivitet som en kvot mellan emitterade och absorberade fotoner, men det beräknade värdet är alltså inte systemets kvantutbyte.

2.2 Fluorimeter

En fluorimeter är ett mätinstrument som, genom att belysa ett prov med excitationljus och uppmäta emissionsljuset, tar fram provets emissionspektrum. Eftersom detta är användbart för att utvärdera uppkonverteringssystem och potentiella annihilatorer samt sensibilatorer är en fluorimeter ett av de viktigaste mätinstrumenten för det experimentella utförandet av denna studie. För att få ökad tillgång till mätinstrument konstrueras och utvärderas en egenbyggd fluorimeter utgående från delar av ett befintligt instrument under projektets gång.

2.2.1 Fluorimeterens uppbyggnad

Principen som utnyttjas i en fluorimeter är att ett prov exciteras med en ljuskälla som oftast består av en laser eller en vitljuslampa med en monokromator. Det emitterade ljuset från provet detekteras därefter av en detektor i fluorimetern. Fotonerna som träffar detektorn ger upphov till en ström som förstärks av en fotomultiplikator. Strömmen beror linjärt på antalet fotoner som inkommer på detektorn. För att kunna urskilja de relativa intensiteterna av fotoner med en viss energi används våglängdsberoendet hos ljuset som parameter [20]. Det emitterade ljuset sorteras efter våglängd i fluorimeterens emissionsmonokromator. Monokromatorn är uppbyggd av justerbara gitter som separerar ljus med olika våglängder till strålar som sprids i olika riktningar enligt gitterekvationen [21]. Detta fenomen utnyttjas för att välja ut vilken våglängd av emissionsljuset som ska träffa detektorn. Genom att känna till ljusstrålarnas vinklar och avståndet till detektorn kan monokromatorn rotera gittret med önskad vinkel och därmed styra vilken våglängd som studeras.

Emissionsljuset går igenom en spaltöppning innan det går in i monokromatorn och det uppsplittrade ljuset går igenom ännu en spaltöppning innan det träffar detektorn. Den första spaltöppningen styr noggrannheten i den inkommande strålens riktning och därmed noggrannheten i spridningen vid gittret. Den andra spaltöppningen styr vidden på strålen som släpps in i detektorn och bidrar även den till noggrannheten i våglängd; en bredare öppning släpper igenom ett större våglängdsintervall.

2.2.2 Styrning

Moderna fluorimetrar har inbyggda styrsystem med tillhörande programvara men ett sådant system kan även med enkla medel konstrueras i till exempel LabVIEW [22]. Programvaran behöver kunna kommunicera med monokromatorn och detektorn för att kunna

styras position i våglängd och erhålla en spänning som funktion av strömmen från detektorn. Eventuella automatiseringar av mätningarna kan också vara önskvärdt för att göra användningen smidigare.

2.2.3 Begränsningar hos fluorimetern

Som tidigare nämnts begränsas noggrannheten i våglängdsspektrumet av storleken på spaltöppningarna. Vid lågintensivt emissionsljus kan spalterna behöva öppnas mer och därmed erhålls en osäkerhet i våglängd som varierar med modell av fluorimeter, i detta fall är den 3,57 nm/mm i spaltöppning [23].

Detektorn har även begränsningar dels i noggrannhet och dels i linjäritetsområde. Då detektorn utsätts för höga intensiteter kan den ha en sämre känslighet för det inkommande ljuset och därmed finns ett linjäritetsområde i intensitetsplanet utanför vilket beroendet mellan infallande intensitet och uppmätt spänning inte är linjärt [16]. Det är viktigt att mäta innanför detta område för att få jämförbara experimentella resultat. Därmed är det lämpligt att känna till linjäritetsområdet för de mätinstrument som används vid experiment.

Detektorn känner även av ett visst bakgrundsbrus från oönskade fotoner som träffar den. Detta brus är oundvikligt men kan minimeras genom att hålla instrumentet så mörklagt som möjligt så när som på de värdeskapande ljuskällorna. Bakgrundsbruset ger upphov till en begränsning i lägsta mätbara intensitet. Intensiteter som är lägre än bakgrundsljuset går inte att urskilja med detektorn.

Komponenterna i fluorimetern, som monokromatorn och detektorn, har ett visst våglängds- och polarisationsberoende [16]. Eftersom effektiviteten hos fluorimetern därmed inte är ideal för alla våglängder eller polarisationer av ljus behövs en korrektionsfaktor för att kompensera för dessa.

En monokromator som stegar med en mekanisk stegmotor har ofta ett litet glapp i steghjulet som orsakar en osäkerhet i position speciellt vid byte av riktning. Det är därför önskvärdt att inte byta riktning i eller på randen till mätintervallet.

3 Metod

I sektion 2.1.1 introducerades de grundläggande krav som energinivåer hos annihilator- och sensibilator-molekyler i ett fungerande uppkonverteringssystem måste uppfylla. I detta kapitel beskrivs först hur lämpliga annihilatorer och sensibilatorer identifierades och sedan hur bildade uppkonverteringssystem utvärderades experimentellt. Därefter beskrivs hur kinetiken för ett av de bildade systemen simulerades samt hur några av de därvid använda hastighetskonstanterna bestämdes experimentellt. Slutligen beskrivs hur en fluorimeter modifierades samt hur det i sektion 2.2.3 diskuterade linjäritetsområdet bestämdes.

3.1 Identifiering av annihilator-sensibilator-par

Innan några uppkonverteringssystem kan undersökas måste lämpliga annihilator-sensibilator-par, det vill säga molekyelpar som uppfyller kraven i tabell 1, identifieras. I detta syfte har ett stort antal molekyler undersökts, främst genom litteraturstudier, men också genom experiment och kvantmekaniska beräkningar. Molekyler som uppvisade stark emission i

intressanta våglängdsområden valdes ut som annihilatorer och parades ihop med sensibilatorer vars triplettenergi var högre än annihilatorns triplettenergi.

3.1.1 Litteraturstudier

Litteraturstudierna har i första hand inriktats mot att fastställa om ett givet molekylpar uppfyller de mest grundläggande kraven för att uppkonverteringsprocessen ska fungera, det vill säga kraven i tabell 1. Studierna har alltså sökt fastställa triplettenergier och emissionsspektra för potentiella annihilatormolekyler. För potentiella sensibilatormolekyler söktes istället absorptionsspektra och triplettenergier. För annihilatorer som uppfyller kraven har också fluorescenskvantutbyten sökts i litteraturen.

Sensibilatorer för både blå-ultraviolett och grön-blå uppkonvertering identifierades i ett tidigt skede och därefter inriktades arbetet mot att hitta annihilatorer med lägre triplettenergier och samtidigt lämplig emission. Vad som ansågs vara lämplig emission diskuterades kort i sektion 2.1.1 och innebär för de ultravioletta systemen emission vid våglängder kortare än 390 nm medan det för blå-gröna system räcker att annihilatorn emitterar blått ljus.

Två basverk har använts i litteraturstudierna. Fluorescensspektra och fluorescenskvantutbyten har framförallt hämtats från Isadore Berlman's *Handbook of fluorescence of aromatic molecules (HFA)* [24] och triplettenergier framförallt från Marco Montaltis *Handbook of photochemistry (HPC)* [25]. Utöver dessa har ett stort antal vetenskapliga artiklar använts.

3.1.2 Experimentella metoder

För molekyler som fanns syntetiserade och tillgängliga vid institutionen underlättades litteraturstudierna genom att absorptions- och emissionsspektra enkelt kunde bestämmas experimentellt med hjälp av spektrofotometer respektive fluorimeter och inte behövde sökas i litteraturen. Tillvägagångssättet för dessa mätningar är mer utförligt beskrivet i appendix A.2.1. För molekyler med lämplig emission eller absorption behövde därefter endast triplettenergier sökas i litteraturen.

3.1.3 Kvantmekaniska beräkningar i HyperChem

HyperChem [26] är ett simuleringsprogram för kemiska beräkningar. Programmet har under studiens gång utnyttjats för att försöka uppskatta framförallt triplettenergier men även singlettenergier för molekyler vars energinivåer ej påträffats i litteraturen. Detta genom att i HyperChem jämföra molekyler vars energinivåer var kända med liknande ämnen vars energinivåer ännu var okända. Att beräknade värden ej användes direkt beror på att den semiempiriska metod som användes för beräkningar av energinivåer generellt reproducerar trender bättre än absoluta värden [27]. Utifrån resultaten skulle därefter mer kvalificerade uppskattningar av den senares triplett- samt singlettenergier kunna göras. För att detta skulle vara möjligt krävdes att trender från litteraturen, gällande energinivåer för antracen och naftalen med olika substituent, avspeglades i de beräknade värdena.

Beräkningar av singlett- och triplettenergier sker utifrån en specifik geometri för molekylerna i fråga. För optimering av molekylernas geometri användes *PM3* med plana 2-dimensionella startgissningar. Spektra beräknades genom *Singly excited Configuration*

Interaction (CIS) beräkningar med hjälp av *ZINDO/S* utifrån vilka singlett- och tripletenergier kunde utläsas. *Configuration Interaction* är en benämning för en förbättrad Hartree-Fock metod för lösning av Schrödingerekvationen och *Singly excited* innebär att endast enkelexciterade elektronkonfigurationer tas i beaktande [28]. Både PM3 och ZINDO/S är, i programvaran, inbyggda semiempiriska beräkningsmetoder.

Vid beräkningar med ZINDO/S måste ett så kallat orbitalkriterie specificeras. Detta innebär att man definierar antalet ockuperade och oockuperade orbitaler som ZINDO/S tar hänsyn till vid beräkningar. För undersökta molekyler gjordes en serie beräkningar med ökande antal orbitaler för att undersöka hur kriteriet påverkar de beräknade energinivåerna. En mer detaljerad beskrivning av utförda beräkningar presenteras i appendix A.3.

3.2 Utvärdering av systemens uppkonvertering

Efter det att ett antal potentiella uppkonverteringssystem hade identifierats undersöktes dessa laborativt. Absorptionsspektrumet hos det aktuella systemets sensibilator bestämdes med en spektrofotometer. Därefter uppmättes systemets emission med hjälp av en fluorimeter, där provet exciterades med en laser vars excitationstvåglängd var känd och vars intensitet mättes före experimentet. En noggrannare beskrivning av denna procedur ges i appendix A.2.1. För att kunna jämföra system bestämdes effektiviteten genom ekvation (2.10), där parametrarna erhöles från annihilator-sensibilatorsystemets absorptions- och emissionsspektra. Som nämndes i sektion 2.1.2.1 måste kvantutbyten bestämmas genom mätningar i den region där utbytet är linjärt beroende av ljusintensitet. I de fall sådana mätningar inte var möjliga användes ändå ekvation (2.10) för att utvärdera systemens effektivitet.

För att undersöka om mätningar utfördes i den linjära regionen gjordes en mätserie över olika excitationintensiteter. Dessa jämfördes med respektive uppmätta emissioner och ett beroende togs fram. För att förebygga syresläckning av proverna och på så sätt förbättra mätningar bubblades alla prov med kvävgas för att trycka undan atmosfärsyret. Genom att ta emissionsspektra före och efter bubbling undersöktes syrets påverkan på systemen.

3.3 Analys av systemkinetik

Systemkinetiken studerades genom modellering i MATLAB [29] och även genom experiment. I MATLAB skrevs en programkod för att studera tidsutvecklingen hos en uppkonverteringsprocess. Vid experiment studerades ett verkligt system med mål att bestämma specifika parametrar såsom livslängder hos exciterade tillstånd och hastighetskonstanter.

3.3.1 Tidsupplösta experiment

Experimentmetoden *transient absorption*, beskriven i A.2.3, användes för att först undersöka tidsberoendet för ett systems uppkonverterade fluorescens och sedan fosforescensens tidsberoende för motsvarande sensibilator. Genom att anpassa de erhållna kurvorna till en exponentiell funktion kunde k_{TDS} och k_{TET} bestämmas.

För stationärt tillstånd beräknas k_{TET} genom att jämföra livslängderna på triplet-tillstånden hos sensibilatorn med och utan annihilator. Detta görs med Stern-Volmer

ekvationen enligt

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + k_{TET}[A] \quad (3.1)$$

där τ_0 och τ är livslängden hos triplettillstånden före respektive efter tillsats av annihilator, och $[A]$ är koncentrationen annihilator i provet [16].

3.3.2 Modellering i MATLAB

Utgående från hastighetsekvationerna (2.2) - (2.7) har en programkod i MATLAB utvecklats för att studera tidsberoendet hos ett godtyckligt uppkonverteringssystem. Parametrarna för simuleringen har tagits både från egna experiment och från litteraturen. För att hålla modellen så generell som möjligt har hastighetskonstanter från litteraturen tagits från olika system med, för ett uppkonverteringssystem, typiska storheter.

I koden användes MATLAB-funktionen *ODE15s* för att numeriskt lösa det system av differentialekvationer som beskriver vårt system. För att förenkla något antas att *Inter System Crossing* går så fort att det inte hinner bli någon nämnvärd koncentration av [$^1S^*$], se appendix A.1. Koncentrationsprofilerna för de olika specierna åskådliggjordes sedan i en graf.

3.4 Modifikation och utvärdering av fluorimetern

På grund av begränsad tillgång till nödvändig apparatur, samt för ökad förståelse för spektroskopibaserad analys, utvecklades en dedikerad fluorimeter utgående från en *Spex 1681 0.22 Spectrometer* och en detektor. Stabiliteten hos apparaturens högspänningsaggregat samt linjäritetsområdet hos fluorimetern undersöktes. För att underlätta det experimentella arbetet samt öka mätningarnas reproducerbarhet utvecklades en programkod i LabVIEW och en provhållare konstruerades.

3.4.1 Fluorimeterns linjäritetsområde

För att säkerställa reproducerbara mätresultat skulle ett linjäritetsområde identifieras i det aktuella intensitetsområdet. Linjäritetsområdet togs fram genom att belysa ett fluorescerant prov med kända intensiteter och studera beroendet. Provet bestod av cresylviolett löst i metanol och exciterades av en grön laser av modell *Spectra Physics Millennia V5 532 nm*, vars intensitet varierades med hjälp av ett graderat filter med samma absorptionsområde över hela våglängdsspektrumet (neutral density-filter). Intensiteten togs fram genom att placera en effektmätare framför provhållaren och mäta laserstrålens diameter med brännpapper. Intensiteten varierades mellan 0,63 mW/cm² och 0,84 W/cm² med en konstant spaltbredd hos fluorimetern. Den starkaste fluorescensstoppen uppmättes varpå motsvarande våglängd valdes för fluorescensintensitetsmätning.

En linjär anpassning kunde göras till den av fluorimetern uppmätta spänningen som funktion av excitationens intensitet. Fluorescensintensiteten från provet kan antas bero linjärt av excitationens intensitet. Slutsatsen kan därmed dras att då ett linjärt förhållande mellan excitationens intensitet och uppmätt spänning kan identifieras, finns även ett linjärt förhållande mellan infallande ljus i fluorimetern och den uppmätta spänningen. Till det linjäritetsintervall som kan uppmätas med konstant spaltbredd kan det även tilläggas en faktor som en maximal ökning av spaltbredden bidrar med, dock begränsas detta av förstärkning av brusnivån från bakgrundljus.

3.4.2 Utformande och utvärdering av provhållare

För att skärma bort så mycket bakgrundsljus som möjligt vid mätningar och därmed få en mer exakt beskrivning av provets emissionsspektrum konstruerades en integrerad provhållare. Provhållarens specifikationer finns beskrivna och illustrerade i figur 12 i appendix A.4.1.1.

För att kontrollera den egenbyggda provhållarens effekt på mätningar med fluorimetern uppmättes bakgrundsljuset dels med locket på provhållaren bortlyft, dels med provhållaren sluten.

3.4.3 Programmering och korrigerings

I syfte att underlätta användningen av fluorimetern förbättrades ett befintligt styrningsprogram i LabVIEW [22]. För att underlätta användning av instrumentet gjordes det möjligt för fluorimetern att automatiskt flytta sig till den första våglängdspositionen i mätintervallet vid uppstart av mätning. En automatisering av multipla mätningar samt en funktion som eliminerade fel från glapp i stegmotorn hos monokromatorn integrerades i programvaran.

Ett nytt program konstruerades för tidsberoende mätningar, vilket användes främst för kontroll av högspänningsaggregatets stabilitet. Schematiska bilder över programmen finns att se i appendix A.4.2.

Eftersom fluorimetern inte har samma respons för alla våglängder i spektrumet mättes intensiteten från en kalibreringslampa (*Ocean optics LS-1-CAL-INT-22*) med ett känt emissionsspektrum upp. Kvoten mellan faktisk och uppmätt intensitet togs fram som en korrektionsfaktor för instrumentet. Korrektionsfaktorn fördes in som en fil i programvaran vilket möjliggör att korrigera mätdata direkt i programmet.

4 Resultat

Fyra fungerande uppkonverteringssystem undersöktes experimentellt. Excitationsvåglängder och emissionsspektra för dessa ges i sektion 4.1. Det har inte varit möjligt att säkerställa mätningar i den linjära regionen, varför systemens verkliga kvantutbyten inte har kunnat bestämmas. En bedömning av systemens effektivitet har ändå gjorts enligt (2.10).

Två av de undersökta systemen uppkonverterar till ultraviolett ljus och syftar öka andelen solljus som finns tillgängligt för vätgasproduktion med TiO_2 som katalysator, vilket kräver uppkonvertering till våglängder kortare än 390 nm. Övriga undersökta system uppkonverterar grönt ljus till blått och undersöktes framförallt i syfte att öka förståelsen för uppkonverteringsprocessen.

För dessa system bestämdes, utöver tidigare nämnda egenskaper, två av processens hastighetskonstanter och systemkinetiken simulerades. För att underlätta identifieringen av uppkonverteringssystem gjordes försök att uppskatta okända energinivåer med hjälp av programvaran HyperChem och dess inbyggda semiempiriska beräkningsmetod ZINDO/S. Pålitligheten i denna metod för det aktuella syftet illustreras genom att beräknade energinivåer jämförs med litteraturvärden för ett antal molekyler.

Efter de modifieringar som gjorts på fluorimetern utvärderades instrumentets prestanda och begränsningar. I sektion 4.4.1 presenteras det för fluorimetern uppmätta linjäritetsområdet.

4.1 Identifierade uppkonverteringssystem

I ett tidigt skede identifierade litteraturstudierna två sensibilatorer. Viktiga egenskaper hos dessa presenteras i tabell 2. Notera att biacetyl absorberar ljus inom det blå våglängdsintervallet och att PtOEP (platinum-oktaetylporfyrin) absorberar vid gröna våglängder.

Tabell 2: Triplettenenergi och relevant absorptionsområde för identifierade sensibilatorer ämnade för uppkonvertering av blått ljus till ultraviolett samt grönt ljus till blått.

Sensibilator	Absorption [nm]	Triplettenenergi [eV]	Användning
Biacetyl	400-450 ^a	2,38-2,5 [25], [30]	blått-UV
PtOEP	490-550 [31]	1,92 [31]	grönt-blått

^aVärden från egna experiment.

Med de båda sensibilatorerna som utgångspunkt identifierades ett antal matchande annihilatorer. Ett mindre urval av dessa presenteras i tabell 3. Molekylerna 9,10-dicyanoantracen (DCA) och 9-ethoxy-10-etylantracen (EEA) är avsedda för uppkonvertering från grönt till blått ljus. De måste därför ha triplettenenergi lägre än den hos den tänkta sensibilatorn PtOEP. Molekylerna pyren och 2-metylantracen (2MA) är tänkta för uppkonvertering mot ultraviolett ljus och deras triplettenenergi ska alltså jämföras med biacetyls dito. Ett större antal annihilatorer för uppkonvertering mot ultraviolett ljus presenteras i appendix A.6. Dessa har dock inte undersökts experimentellt i denna studie.

Tabell 3: Potentiella annihilatorer för uppkonverteringssystem. EEA och DCA är avsedda för grön till blå uppkonvertering. Övriga för blå till ultraviolett uppkonvertering. Φ_{Fl} betecknar fluorescenskvantutbyte

Annihilator	Emissionstoppar [nm]	Triplettenenergi [eV]	Φ_{Fl} []
9,10-dicyanoantracen (DCA)	440, 460 ^a	1,81(n) [25]	0,89 [25]
9-ethoxy-10-etylantracen (EEA)	445,460 ^a	-	0,61 ^a
2-metylantracen (2MA)	390, 405, 430 ^a	1,79 [25]	0,35 [32]
Pyren	371, 385, 395 [24],[25]	2,05-2,10(n,p) [25]	0,35 [24]

^aVärden från egna experiment. Polärt och opolärt lösningsmedel betecknas p respektive n.

Utifrån identifierade sensibilatorer och annihilatorer bildades par av molekyler som tillsammans antogs utgöra fungerande uppkonverteringssystem. Resultat från experimentella undersökningar av dessa presenteras i tabell 4. För systemet pyren-biacetyl var den uppkonverterade emissionen mycket liten och ingen kvantitativ bedömning av systemeffektiviteten har gjorts. Undersökning av intensitetsberoendet för systemet DCA-PtOEP tyder på att det befinner sig i den kvadratiske regionen åtminstone för intensiteter upp till 23,7 W/cm² (se appendix A.1).

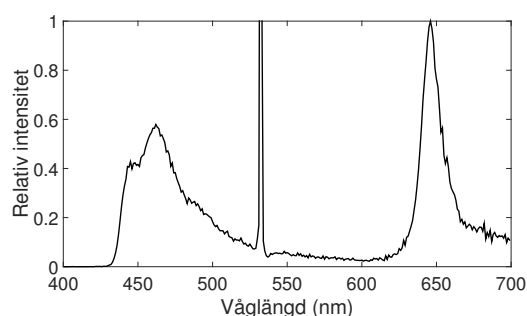
I figurer 2-5 presenteras emissionsspektra för de undersökta uppkonverteringssystemen. I figur 2, 3 och 5 syns tydligt kvarvarande emission från sensibilatorn. Emission vid våglängder kortare än excitationsvåglängden svarar mot fotoner som uppkonverterats.

Tabell 4: De undersökta uppkonverteringssystemens egenskaper av intresse. Sensibilatorns excitationsvåglängd, annihilatorns emissionsvåglängder, laserns excitationsintensitet samt sensibilatorns absorptions vid uppmätning av effektiviteter finns tabellerade.

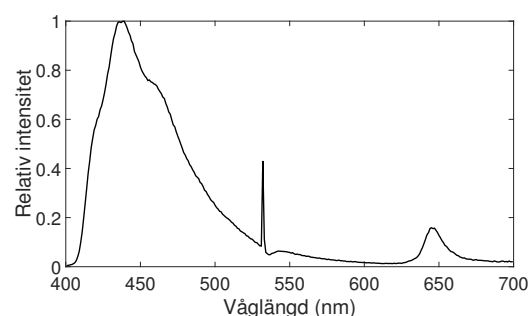
System	Excitation [nm]	Emission [nm]	Excitationsintensitet [W/cm ²]	Absorptions []	Effektivitet []
Pyren - Biacetyl ^a	435	383, 387, 390, 393	-	-	-
2MA - Biacetyl ^a	400	390, 405, 430	0,508	0,37	0,09 % ^b
DCA - PtOEP ^c	532	440, 460	5,66	0,30	0,13 % ^d
EEA - PtOEP ^c	532	445, 460	6,53	0,31	1,51 % ^d

^aProv löst i cyklohexan. ^b9,10-difenyланtracen som referens ^cProv löst i toluen.

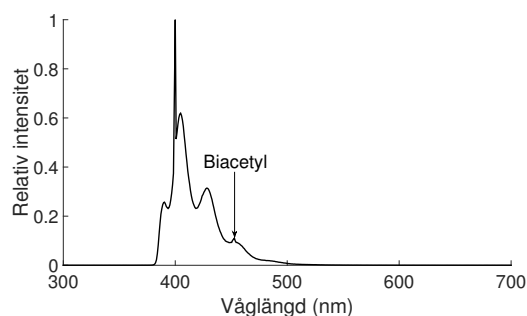
^dCresylviolett som referens.



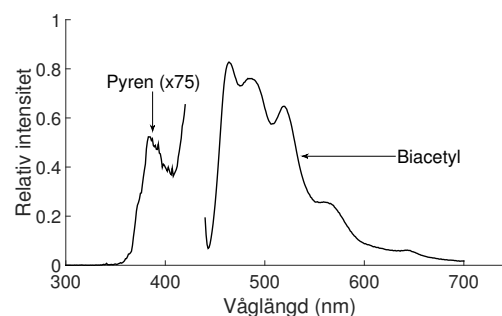
Figur 2: Emission för systemet DCA-PtOEP exciterat vid 532 nm. Toppen vid 532 nm är spridningsljus från lasern. Toppen kring 650 nm är fosforescens från sensibilatorn.



Figur 3: Emission för systemet EEA-PtOEP exciterat vid 532 nm. Toppen vid 532 nm är spridningsljus från lasern. Toppen kring 650 nm är fosforescens från sensibilatorn.



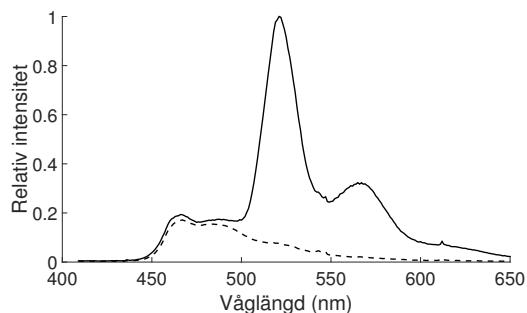
Figur 4: Emission för systemet 2MA-Biacetyl exciterat vid 400 nm. Den skarpa toppen vid 400 nm är spridningsljus från lasern. Början av biacetyls emissionspektrum är markerad i figur. Från denna punkt och mot längre våglängder överlappar emission från biacetyl och 2MA.



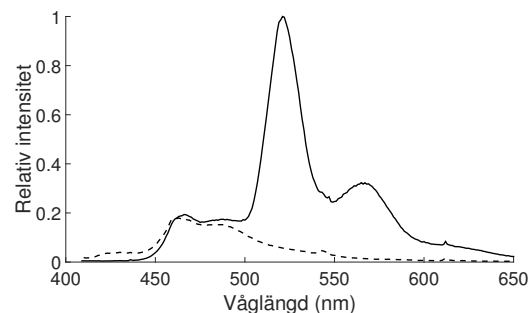
Figur 5: Emission för systemet Pyren-Biacetyl exciterat vid 435 nm. De båda systemkomponenternas bidrag är markerade i figur och kurvorna bryts vid excitationsvåglängden. Emissionen från pyren är skalad 75 gånger jämfört med biacetylemissionen.

Figur 6 samt figur 7 togs fram i syfte att undersöka pyrens förmåga att släcka ut biacetyls tripletstillstånd. I figur 6 jämförs emission från ett biacetylprov där syre avlägsnats genom

bubbling med kväve med emissionen från samma prov i närvaro av syre. Emission som släcks ut i närvaro av syre antas vara fosforescens (emission från triplettillstånd) i enlighet med vad som sades om syresläckning i sektion 2.1.2. I figur 7 visas emissionen från ett kvävebubblat biacetylprov i närvaro av pyren. Denna emission är nästan identisk med emissionen från biacetylprovet i närvaro av syre.



Figur 6: Emission för ett biacetylprov som renats från syre genom bubbling med kvävgas (—) och för samma prov i närvaro av syre (- - -)



Figur 7: Emission för ett biacetylprov (—) och ett biacetyl-pyrenprov (- - -). Båda prov har renats från syre genom bubbling med kvävgas.

4.2 Energinivåer beräknade i HyperChem

För att undersöka huruvida HyperChem kunde fungera som ett hjälpmedel för att uppskatta triplett- och singlettenergier för ämnen där data ej hittats i litteraturen gjordes en serie beräkningar enligt A.3.1 och A.3.2. Resultaten presenteras i tabell 5. Utgångspunkten har varit antracen med olika substituent, ty litteraturvärden har funnits tillgängliga för dessa samt att flertalet antracenderivat har funnits tillgängliga för eventuella laborativa studier.

Beräknade energinivåer visade sig bero starkt av antalet orbitaler som tas med vid beräkningar. Därav gjordes, för alla molekyler i tabell 5, en serie beräkningar med ökande antal orbitaler tagna i beaktande. Dock alltid lika många ockuperade som oockuperade. Beräknade värden noterade i tabell 5 är de värden mot vilket energinivåerna konvergerar, alternativt energin när 30 ockuperade och 30 oockuperade utnyttjas om konvergens då ännu ej uppnåtts. Den övre gränsen valdes till 30 orbitaler ty tiden för beräkningarna ökade drastiskt där. För några få molekyler nåddes det maximala antalet orbitaler vilka gick att inkludera vid beräkningarna. I dessa fall användes det maximala antalet orbitaler.

Utifrån en jämförelse av triplettenergier i tabell 5 observeras att ZINDO/S är begränsad när det gäller att reproducera trender för triplettenergier med avseende på olika substituent. Detta bidrog till att beräkningar ej nyttjades under arbetets gång för att uppskatta okända triplettenergier. Motsvarande trender för singlettenergier reproduceras relativt väl bortsett från antracener med substituent både på 9- och 10-positionerna. Men då behovet av att uppskatta desamma var litet utnyttjades ej HyperChem för att uppskatta okända singlettenergier.

Tabell 5: En jämförelse mellan i HyperChem, med den semiempiriska metoden ZINDO/S, beräknade värden och litteraturdata för singlett- och triplettenergier. Singlettenergier betecknas S och triplettenergier T . Polärt och opolärt betecknas p respektive n . 1:a absorbanstoppen motsvarar den absorbanstopp vilken är lokaliserad vid lägst energier.

Ämne	S^a [eV]	1:a Absorbans-topp ^a [eV]	S^b [eV]	T^a [eV]	T^b [eV]
Antracen	3,30(n) [25]	3,29(n) [24]	3,54	1,84(n) [25]	1,66
2-metylantracen	3,26(p) [33]	-	3,47	1,79(p) [25]	1,63
9-metylantracen	3,21(n) [25]	3,21(n) [24]	3,45	1,79(n) [25]	1,59
1-aminoantracen	2,90(n) [25]	3,18(n) [24]	3,36	1,91(p) [25]	1,57
9-aminoantracen	2,66(p) [25]	-	3,25	1,91(p) [25]	1,49
9,10-difenylantracen	3,15(n) [25]	3,15(n) [24]	2,98	1,78(n) [25]	1,47
9,10-dicyanoantracen	2,94(n) [25]	2,94-2,88(n)[34]	3,13	1,81(n) [25]	1,47
9,10-dioxoantracen	2,94(n) [25]	-	2,83	2,71(n) [25]	2,65
Naftalen	3,99(n) [25]	3,96(n) [24]	4,02	2,62(n) [25]	2,34
1-metylnaftalen	3,91(n) [25]	3,94(n) [24]	3,97	2,63(p) [25]	2,29
1-metoxinaftalen	3,88(p) [25]	-	3,94	2,59(p) [25]	2,26

^aLitteraturvärden. ^bI *HyperChem* beräknade värden.

9-aminoantracen geometrioptimeras dessutom för ett antal ytterligare startgissningar utifrån vilka nya triplettenergier beräknades. För 9-aminoantracen gjordes utöver detta ett försök att simulera ett polärt lösningsmedels effekt på triplettenergin. Detta genom att vid geometrioptimeringen även lägga till upp till tre stycken metanolmolekyler för att simulera vätebindningar till 9-aminoantracens aminogrupp. Dessa tas då hänsyn till vid optimering av geometrin och en optimal geometri för hela systemet, innefattande både antracenen och metanolmolekylerna, identifieras. Triplettenergin beräknas därefter för enbart 9-aminoantracen med sin nuvarande geometri. Skillnaderna i energi blir relativt små men ökar något både för den andra startgissningen samt för simuleringen av det polära lösningsmedlet, mer precist med 0,03 eV respektive 0,04 eV.

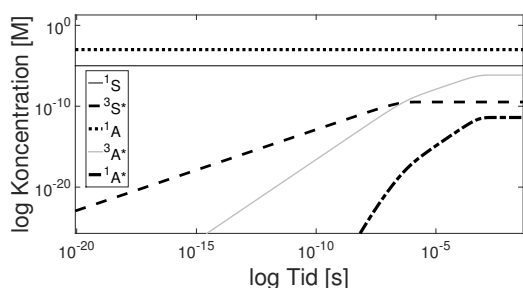
Tabell 6: Hastighetskonstanter för uppkonverteringsprocesser. Genom transient absorption har k_{TET} för systemen PtOEP-DCA och PtOEP-EEA, samt k_{TDS} för PtOEP, bestämts. De konstanter som använts som parametrar i simuleringen är både från litteratur och bestämda ifrån experiment.

Hastighetskonstant	Referens
k_I	130 [s ⁻¹] [19]
$k_{TET}^{a,b}$	$3,93 \cdot 10^9$ [M ⁻¹ s ⁻¹]
k_{TTA}	$2,3 \cdot 10^9$ [M ⁻¹ s ⁻¹] [14]
k_{UCF}	$1,43 \cdot 10^8$ [s ⁻¹] [14]
k_{TDS}^a	$5,62 \cdot 10^3$ [s ⁻¹]
k_{TDA}	200 [s ⁻¹] [35]
$k_{TET}^{a,c,d}$	$1,11 \cdot 10^9$ [M ⁻¹ s ⁻¹]

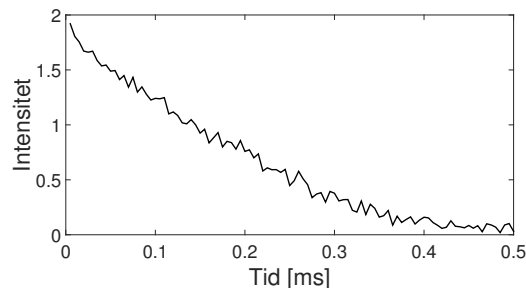
^aBestämt från experiment, ^bDCA som annihilator, ^cEEA som annihilator, ^dEj använd i simulering

4.3 Tidsupplösta experiment och kinetiksimering

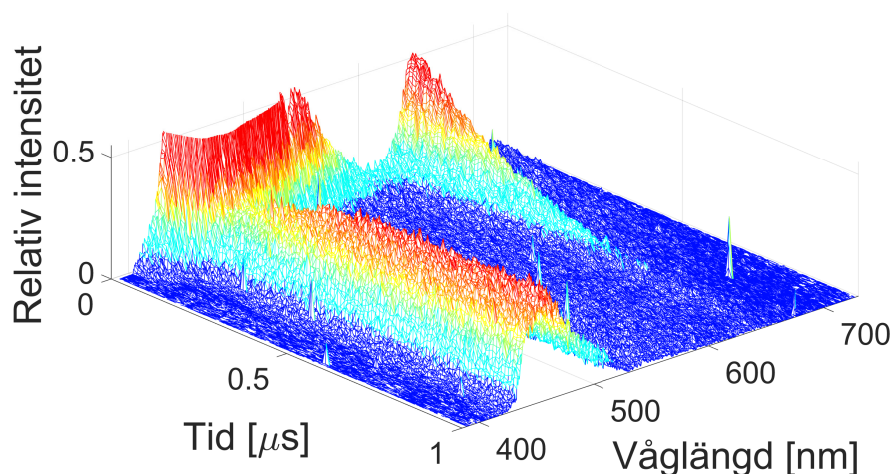
Utgående från hastighetsekvationerna i sektion 2.1.2.1 har kinetiken för ett godtyckligt uppkonverteringssystem simulerats i MATLAB. De kinetiska parametrar som använts är hämtade från litteraturen och bestämda från experiment. Här presenteras en simulering av uppkonverteringsförloppet tills stationär koncentration uppnås. De startkoncentrationer som användes för sensibilator och annihilator var $10 \mu\text{M}$ respektive 1mM . I figur 8 visas de beräknade koncentrationsprofilerna för de olika specierna från simuleringen i MATLAB.



Figur 8: Tidsutvecklingen hos ett uppkonverteringssystem simulerat i MATLAB. De startkoncentrationer som användes för sensibilator och annihilator var $10 \mu\text{M}$ respektive 1mM .



Figur 9: Tidsutvecklingen för PtOEP:s fosforescens efter att provet mottagit en 532nm ljuspuls. Figuren visar utvecklingen kring 642nm som motsvarade den våglängd där mest ljus emitterades.



Figur 10: Tidsutvecklingen för emissionsintensiteten hos PtOEP-DCA vid olika våglängder efter en 532nm ljuspuls. Vid cirka 645nm syns en intensitetstopp motsvarande PtOEP:s fosforescens. Vid cirka 455nm syns fluorescensen från DCA. Den höga intensitetstopp som syns vid cirka 455nm vid tider före $0.15 \mu\text{s}$ är troligtvis på grund av direkt excitering av DCA via den laser som använts och påverkar inte resultaten.

Tidsupplösta mätningar har gjorts med transient absorption för att undersöka tidsberoendet hos några uppkonverteringssystem, samt bestämma triplettlivslängden hos sensibilatorn och hastighetskonstanten för TET. Tre prover har studerats: $2, 5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ PtOEP,

$1 \cdot 10^{-5}$ M PtOEP med $1 \cdot 10^{-3}$ M DCA och $1 \cdot 10^{-5}$ M PtOEP med $1 \cdot 10^{-3}$ M EEA. Samtliga prov är lösta i toluen. I figur 9 visas hur fosforescensen för PtOEP utvecklas med tiden efter att provet mottagit en 532 nm ljuspuls. I figur 10 visas hur emissionen hos PtOEP-DCA utvecklas med tiden efter en 532 nm ljuspuls. I tabell 6 presenteras hastighetskonstanter använda i simuleringen och de bestämda från experiment.

4.4 Fluorimaterns egenskaper

För att erhålla jämförbara resultat vid mätningar med fluorimetern testades dess linjäritet. Fluorimetern modifierades även genom förbättringar i programvara, uppställning samt korrektion av mätdata. Resultaten från dessa modifikationer undersöktes vilket presenteras i följande avsnitt. En illustration av fluorimetern och provhållaren finns att se i appendix A.4.

4.4.1 Linjäritetsområde

Linjäritetsområdet som erhöles för fluorimetern var mellan $0,63 \text{ mW/cm}^2$ och $0,84 \text{ W/cm}^2$ vilket i sin tur kan utökas med uppskattningsvis tre storleksordningar genom att justera spaltbredden hos instrumentet baserat på spaltbreddens inverkan på den uppmätta spänningen, dock med reservation för förstärkning av brusnivån. Intensitetsområdet motsvarade på instrumentet ett område mellan 10^{-2} och 10 V. Den linjära anpassningen till mätdata i logaritmerad skala hade en lutning på 0,98. Anpassningen och mätpunkterna kan ses i figur 15 i appendix A.4.3.

4.4.2 Provhållarens ljusavskärmning

För att säkerställa provhållarens förmåga att utestänga tillräckligt med ljus för att fluorimetern skulle vara brukbar med taklampor tända utfördes en testmätning med en spaltbredd på 0,3 mm. Bruset som uppmättes hade ett medelvärde på $1,5 \cdot 10^{-3}$ V.

4.4.3 Korrektion av mätdata

Fluorimaterns uppmätta intensitet från en kalibreringslampa i förhållande till kalibreringslampans kända emissionsspektrum togs fram och ett polynom (ekvation (4.1)) anpassades till de mätvärden som erhöles.

$$y = 1 \cdot 10^{-11} \cdot x^6 - 1,625 \cdot 10^{-8} \cdot x^5 + 1,196 \cdot 10^{-5} \cdot x^4 - 5,550 \cdot 10^{-3} \cdot x^3 + 1,588 \cdot x^2 - 256,1 \cdot x + 1,782 \cdot 10^4 \quad (4.1)$$

Polynomet ovan utgör korrektionsfaktorn i våglängdsintervallet 300 till 800 nm och användes till att skapa en korrektionsfil vilken byggdes in i programvaran för instrumentet. En illustration av korrektionspolynomet i ekvation (4.1) samt mätpunkterna från experimentet kan ses i appendix A.4.4, figur 16.

5 Diskussion

I rapportens bakgrund och teoriavsnitt nämndes att fotoner med energier högre än 3,2 eV (390 nm) krävs för vätgasproduktion med TiO_2 som katalysator samt att endast 4 %

av solljuset har sådana energier. Ett av denna rapports syften är att identifiera uppkonverteringssystem som kan öka andelen användbart solljus. Systemen pyren-biacetyl och 2MA-biacetyl (tabell 4) uppkonverterar ljus till tillräckligt höga energier och systemens sensibilator, biacetyl, absorberar ljus inom intervallet 400-450 nm vilket ökar andelen tillgängligt solljus för vätgasproduktion till cirka 10 % [36]. Systemens effektivitet lämnar dock rum för diskussion.

Ett annat syfte med studien var att undersöka grön-blå uppkonverteringssystem och deras kinetik. Systemen DCA-PtOEP och EEA-PtOEP kan jämföras och slutsatsen kan dras från resultatdelen att EEA-PtOEP är det effektivare av de två. Detta kan understödjas av en kinetisk analys utgående från experiment och parametrar från litteraturen. Den egenbyggda fluorimetern tycks vara användbar för experiment av intresse, dock finns vissa begränsningar att ta hänsyn till. Beräkningar i HyperChem som syftade till att underlätta urvalet av molekyler tycktes inte uppvisa pålitliga resultat och anledningarna till detta analyseras vidare.

5.1 Blå-Ultraviolettt uppkonvertering

För systemet pyren-biacetyl tyder resultaten i figur 5 på en mycket ineffektiv uppkonvertering. Notera att den uppkonverterade emissionen i figur 5 är skalad 75 gånger och är alltså nästan försumbar jämfört med emissionen från sensibilatorn, biacetyl. Eftersom all sensibilatoremission är oönskad och innebär en energiförlust är detta beteende naturligtvis inte önskvärt.

Systemet 2MA-biacetyl, som återfinns i figur 4, tyder på ett betydligt högre kvantutbyte då biacetylemmissionen knappt är synlig i jämförelse med 2MA. Dock är en mycket liten andel av denna emission uppkonverterad då majoriteten är av våglängder längre än 400 nm. Endast en mindre andel av emissionen har en våglängd kortare än 390 nm, som var kravet för att använda fotonerna för vätgasproduktion med TiO_2 .

5.1.1 Begränsande processteg

Att ett system är ineffektivt trots riktiga energinivåer innebär att något av stegen i uppkonverteringsprocessen fungerar dåligt. 2MA-biacetyl har en förhållandevis stark emission, men att pyren-biacetyls emissionsspektrum har så svag intensitet kan vara intressant att diskutera. I figur 7 visas skillnaden i emission mellan ett prov bestående av enbart biacetyl och det sammansatta uppkonverteringssystemet pyren-biacetyl, i figur 6 visas emissionen för ett biacetylprov i närvaro av syre. I närvaro av syre antas emissionen utgöras av fluorescens, då syret antas släcka emission från triplettillståndet (fosforescens). Biacetylemmissionen är densamma för provet pyren-biacetyl som för biacetyl i närvaro av syre. Detta tyder på att pyren i likhet med syre effektivt släcker ut biacetyls fosforescens, vilket innebär att energi överförs från biacetyls triplettillstånd till pyrens dito. Processen TET verkar alltså fungera väl, vilket stöds av Sandros och Bäckström [30] som rapporterar värdet $k_{TET} = 7,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ för processens hastighetskonstant. Detta är i samma storleksordning som de värden Gray [14] rapporterar för sina antracenderivat-PtOEP-system, vilka har uppkonverteringskvantubyten nära 10 %. Vid jämförelse med Grays system bör det dock hållas i åtanke att dessa system syrebefriats med hjälp av fryspumpning istället för kvävebubbling. Detta ger en lägre syrehalt i provet och minskar syresläckningen av triplettillstånden. Det antas dock att detta inte påverkar de interna trenderna mellan de studerade systemen, därmed är det ändå möjligt att diskutera skillnader mellan dessa.

Uppkonverteringsprocessen fram till och med steget TET verkar fungera. För ett välfungerande system krävs att de två återstående stegen, TTA och fluorescens från annihilatorn, är effektiva. Pyrens fluorescenskvantutbyte är inte markant sämre än övriga använda annihilatorers (jämför tabell 3) och det begränsande processteget antas därför vara TTA.

En enkel förklaring till ett ineffektivt TTA-steg är att de triplettexciterade annihilatorernas livslängd är så kort att de återvänder till grundtillståndet innan de har en chans att mötas och genomgå TTA. Tidigare nämnda Handbook of Photochemistry [25] ger livslängden 0,180 ms för pyrens första triplettillstånd. Återigen jämför vi med Grays system [14] där många av de aktuella annihilatorerna, antracenderivat, har triplettlivslängder strax under 10 ms. En simulering i MATLAB med värdena 0,18 ms respektive 10 ms för triplettlivslängd och övriga parametrar enligt tabell 6 ger en stationär koncentrationsskillnad motsvarande en faktor 100 för de singlettexciterade annihilatorerna. Eftersom intensiteten hos det uppkonverterade ljuset är beroende av denna koncentration skulle detta innebära en kraftig effektivitetsbegränsning.

5.2 Grön-Blå uppkonvertering

Jämfört med pyren-biacetyl verkar de båda blågröna systemen, 9,10-dicyanoantracen (DCA) - PtOEP och 9-etoxy-10-etyl-antracen (EEA) - PtOEP, betydligt effektivare. Även här finns kvarvarande sensibilatoremission, men denna är i samma storleksordning eller mindre än annihilatoremissionen. För systemen DCA-PtOEP och EEA-PtOEP bestämdes systemeffektiviteten enligt (2.10) till 0,13 % respektive 1,5 %. Att EEA-systemet är effektivare än DCA-systemet är något oväntat såväl med tanke på skillnaden i fluorescenskvantutbyten (61 % respektive 89 %) som med tanke på skillnader i hastighetskonstanter för TET ($1,11 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ respektive $3,93 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$).

Systemeffektiviteten kan jämföras med Gray [14] som når kvantutbytet 8,7 % med liknande molekyler. Båda studier använder sensibilatorn PtOEP tillsammans med antracenderivat med substituerade 9-10 positioner. Formen på emissionsspektrumet för systemet DCA-PtOEP har stora likheter med Grays resultat, dock är effektiviteten betydligt lägre än motsvarande system vilket kan bero dels på syresläckning och dels på systemkinetiken. Emissionstopparna för DCA - PtOEP är även något rödförskjutna jämfört med data från Gray, vilket innebär uppkonvertering till lägre energier. Systemet EEA-PtOEP står sig däremot relativt bra och ger en betydligt större uppkonvertering än DCA-PtOEP.

5.2.1 Systemets begränsningar

Att DCA - PtOEP har kvar en fosforescenstopp i storleksordning med den uppkonverterade emissionen tyder på att alla triplettexciterade sensibilatorer inte hinner överföra sin energi till annihilatorn, vilket delvis kan förklara den låga effektiviteten. En jämförelse mellan våra kinetiskmätningar, vilka kan ses i tabell 6, och resultat från Grays system [14] indikerar dock att reaktionssteget TET fungerar väl i systemet eftersom hastighetskonstanterna är i samma storleksordning. Därmed är det troligtvis ett annat steg i uppkonverteringsprocessen som begränsar systemets effektivitet.

Triplettlivslängderna hos sensibilatorn kan heller inte antas vara den begränsande faktorn eftersom både det andra studerade grön-blå systemet, EEA-PtOEP, och de system Gray studerat använder sig av samma sensibilator och erhåller betydligt högre effektivitet

än detta system. Med detta sagt återstår steget TTA i processen som den begränsande faktorn. Hastighetskonstanten för TTA har inte bestämts experimentellt i denna studie men kan väntas vara jämförbar med den för liknande annihilatormolekyler. Med detta i åtanke borde inte heller k_{TTA} vara mer begränsande för DCA-PtOEP än för systemet EEA-PtOEP, ändå är effektiviteten en tiopotens lägre för DCA-PtOEP.

Om man däremot ser på triplettlivslängderna hos annihilatorn, DCA, är den 0,1 ms [25] vilket kan jämföras med storleksordningen 10 ms hos de antracener som Gray [14] undersökt. Det skiljer alltså en faktor 100 mellan triplettlivslängderna hos DCA och kända triplettlivslängder hos väl fungerande annihilatorer för uppkonvertering. I likhet med tidigare diskussion kring triplettlivslängderna för Pyren-Biacetyl antas detta vara den begränsande faktorn för systemet.

Systemet EEA-PtOEP har i jämförelse med DCA-PtOEP hög effektivitet, trots att EEA har ett fluorescenskvantutbyte på endast 61 % och en lägre k_{TET} . Därmed kan slutsatsen dras att processen TTA sker relativt effektivt. Hastighetskonstanten k_{TTA} borde även den vara i klass med andra antracenderivat som exempelvis de Gray studerat. Det hela tyder på att triplettlivslängden för EEA kan förväntas vara lång, rimligtvis i storleksordningen millisekunder.

5.2.2 Syresläckningens inverkan på effektiviteten

Som nämntes kort i diskussionen kring de blå-ultravioletta systemen finns det en risk att systemen fortfarande hade en betydande syrehalt vid de kvantitativa mätningarna. Detta antags inte vara något problem vid jämförelse mellan systemen då samma syreavskiljningsmetod använts genom hela studien. Dock är det en viktig faktor att ta i beräkning vid jämförelse med andra studier som gjorts, vilket kan förklara en del av skillnaden mellan våra effektiviteter och Grays [14]. Vid studie av figur 6 kan det ses att syreavskiljningen gör stor skillnad för mängden triplettillstånd, den kunde däremot ha varit bättre. I vår figur är emissionen 4 gånger så stor efter syreavskiljning medan denna kan ökas till 15 gånger vid riktigt låg syrehalt [37]. Med syre närvarande släcks viktiga triplettillstånd ut, alltså skulle systemen kunna effektiviseras betydligt med en bättre syreavskiljningsmetod.

5.2.3 Tröskelintensitetsmätningar för DCA-PtOEP

Som nämntes i 4.1 utfördes mätningar med excitationsintensiteter på upp till 23,7 W/cm² för att undersöka var gränsen mellan systemets linjära- och kvadratiska region ligger. Dock visade dessa mätningar att systemet DCA-PtOEP befann sig i det kvadratiska området. Detta kan jämföras med Grays resultat, där de undersökta antracenderivatens tröskelintensitet var i storleken $\sim 400\text{-}600$ mW/cm². Enligt (2.8) så är tröskelintensiteten I_{th} kvadratisk beroende av den inversa triplettlivslängden hos annihilatorn. En förändring av denna är alltså av stor betydelse för var tröskeln hamnar. Eftersom vi konstaterat att DCA har en kortare livslängd med en faktor hundra så förklarar det delvis att linjärt beroende inte uppnås för systemet PtOEP-DCA.

5.3 Utvärdering av systemkinetiken

En kod i MATLAB har tagits fram för att simulera uppkonverteringsprocessen. Här diskuteras dess begränsningar och användbarhet. Tidsupplösta experiment har utförts för

att studera två av våra uppkonverteringssystem närmare. Resultaten samt de beräknade konstanterna diskuteras nedan.

5.3.1 Simulering i MATLAB - Nyttan och begränsningar

Den utvecklade koden i MATLAB tar hänsyn till processerna presenterade i sektion 2.1.2.1 och är därmed begränsad till en verklighet där endast dessa processer förlöper. Detta är inte fallet i ett verkligt uppkonverteringssystem. Exempel på en process som inte tas i beaktande vid beräkningarna är reabsorption av uppkonverterade fotoner i provet. Det finns alltså möjlighet att förbättra modellen så att den tar hänsyn till fler processer. Då måste dock hastighetskonstanter för dessa också tas fram och till slut kan även beräkningskapaciteten komma att spela roll.

Styrkan i simuleringen ligger i att med relativt enkla metoder kunna få fram information om hur ett system påverkas när man reglerar de olika kinetiska parametrarna. Hur livslängder och hastighetskonstanter påverkar de stationära koncentrationerna för olika specier samt tiden det tar för stationärt tillstånd att uppnås är viktig information vid jämförelse av olika uppkonverteringssystem. Simuleringen kan därmed också vara ett bra verktyg när nya uppkonverteringspar ska undersökas experimentellt. Då en uppfattning om förväntat resultat kan fås redan innan experimentet är utfört kan en bättre planering av experimentet göras.

5.3.2 Tidsberoende uppkonvertering

I figur 9 och 10 ses en tydlig skillnad hos fosforescensen (cirka 645 nm) för PtOEP. I fallet utan annihilator lever en del av triplettillstånden så länge som 0,5 ms. När annihilator sedan tillsätts sönderfaller större delen av tillstånden redan efter 1 μs . Eftersom båda prover, med respektive utan annihilator, är kvävebubblade lika länge så bör syresläckningen i de båda proverna vara lika och skillnaden i livslängder beror helt på att annihilatorn finns närvarande i ett av proven. Detta tyder på en effektiv energiöverföring mellan sensibilatorn och annihilatorn på cirka 99,8 %. En hastighetskonstant k_{TET} av magnituden 10^9 s^{-1} verkar därför inte orimlig. Grays [14] studie visar på energiöverföringshastigheter på $\sim 2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ för antracener med substituenten på 9-,10- positionerna tillsammans med PtOEP, vilket bekräftar den effektiva överföringen hos liknande molekylsystem.

I figur 10 syns, vid cirka 455 nm, en hög intensitetstopp före 0,15 μs . Detta beror troligtvis på att ljuset som använts för att excitera sensibilatorn inte enbart är av 532 nm utan även av högre energi som då har exciterat DCA direkt. Figur 10 visar dock, trots den dubbla exciteringen, hur intensiteten för DCA:s fluorescens stiger igen efter cirka 0,2 μs . Samtidigt ser man hur fosforescensen från PtOEP konstant minskar. Då vi har konstaterat att vi har god energiöverföring tyder detta på att annihilatorerna sedan möts och genomgår TTA. Att fluorescensen från annihilatorn växer/stabiliseras medan fosforescensen från sensibilatorn har dött ut tyder detta på att de exciterade annihilatorerna fortsätter att mötas under en längre tid än sensibilatorns triplettlivslängd. Det faktum att DCA har en triplettlivslängd på 100 μs stödjer detta [25].

En annan systemspecifik parameter som är av intresse att bestämma är k_{TTA} . Svårigheten i att bestämma denna konstant är att, till skillnad från fallet för TET, går den inte att ta fram genom att endast studera en specifik species sönderfall. Vid de tidsupplösta mätningarna används en pulsad laser som populerar triplettillståndet hos sensibilatorn. Sedan depopuleras detta tillstånd enligt ekvation (2.4), men utan produktionstermen

$k_{ISC}[^1S^*]$. Då kan man, under antagandet av steady-state och känd koncentration annihilator, enkelt titta på två fall; före och efter tillsats av annihilator (se Lakowicz [16]). Enligt ekvation (2.6) finns i fallet för annihilatorns singlettillstånd en okänd produktions-term $0.5k_{TTA}[^3A^*]^2$ som popularar singlettillståndet. Alltså kan inte samma metod som för TET användas utan hela ekvationssystemet måste lösas. Detta kan inte göras analytiskt, men en metod för att lösa problemet numeriskt skulle kunna utvecklas. Det har dock inte funnits tid för att utveckla en sådan metod.

5.4 Fluorimeterns användbarhet

Fluorimeterns kvaliteter har undersökts i termer av linjäritet, brus och lägsta mätbara intensitet. Instrumentet har även modifierats genom att programmeras, korrigeras samt minimera bakgrundsljus. I kommande avsnitt diskuteras fluorimeterns förmåga att producera reproducerbara mätresultat.

5.4.1 Linjäritetsområde för fluorimetern

Det linjäritetsområde som erhöles för fluorimetern är tillräckligt för de mätningar som instrumentet var ämnat för. Den linjära anpassningen stämde väl överens med mätdatan. Konsekvent utförda mätningar, användning av relativa intensiteter och en stabil excitationsskälla gör mätresultatet relativt pålitligt. Notera att instrumentet även vid de högsta registrerbara spänningarna (nära 10 V) ger en linjär respons på ökad intensitet.

5.4.2 Modifikationernas inverkan på mätresultat

Förbättringen i form av en mörkläggande provhållare sänkte bakgrundsljuset till en relativt låg nivå. Vid spaltbredden 0,3 mm uppmättes den till $1,5 \cdot 10^{-3}$ V vilket kan jämföras med responsen på linjäritetsmätningarnas svagaste intensiteter vid cirka 0,63 mW/cm² som gav cirka 10^{-2} V i spänning. Om en del av bakgrundsljuset fortfarande är beroende av spaltöppningen förstärks bakgrundsljuset också av ökad spaltbredd. I så fall är detta en storleksordning större än den svagaste intensitet som säkert kan uppmätas av instrumentet. Är bakgrundsljuset däremot enbart konstant fotonbrus kan betydligt lägre intensiteter uppmätas, med förstärkning från spaltbredd kan 10000 gånger lägre intensiteter uppmätas.

Vid uppmätning av spektrumet från kalibreringslampan erhöles en korrektionsfaktor med ett rimligt beteende, stora faktorer vid långa och korta våglängder och en faktor nära 1 i mitten av intervallet. Detta är rimligt med tanke på att gitters effektivitet är sämre vid långa och korta våglängder i intervallet [16]. Korrektionsfaktorn korrigerar som mest med en faktor 45 i intervallet vilket ger stora förbättringar i resultatet vid mätningar, speciellt vid randen av det undersökta intervallet.

5.5 Utvärdering av beräkningar i HyperChem

Resultaten presenterade i tabell 5 tyder på att i HyperChem beräknade triplettenergier generellt ej kan nyttjats direkt för uppskattningar av desamma gällande antracener och naftalener med olika substituenten. Detta beror mest troligt på att flertalet faktorer begränsar relevansen och noggrannheten i beräkningarna. Framförallt är ZINDO/S

parametriserad för beräkningar av absorptionspektra. Singlettenergierna följer däremot trender observerade i litteraturen relativt väl. Nedan diskuteras några av de orsaker vilka kan ha bidragit till att beräknade energinivåer ej överensstämmer med litteraturdata i den grad som önskats.

5.5.1 Beräknade trender för singlett- och triplettenergier

De i tabell 5 beräknade singlettenergierna följer trender uppvisade i litteraturdata relativt väl om jämförelserna görs mellan antracen eller naftalen, med lika antal substituerade grupper, var för sig respektive. Avvikelse sker dock för antracener med substituent på både 9- och 10- positionen.

Att de beräknade singlettenergierna för aminoantracenerna inte uppvisar en större skillnad jämfört med metylsubstituerade kan till stor del förklaras av hur singlettenergi generellt definieras i litteratur. Singlettenergier angivna i litteratur motsvarar normalt skärningen mellan absorptions- och emissionspektra för ett givet ämne samtidigt som beräknade värden i detta fall motsvarar den absorptionsstoppen vilken är lokaliserad vid längst våglängder. Detta påverkar, bland de undersökta molekylerna, framförallt de aminosubstituerade antracenerna. För 9-aminoantracen blir skillnaden mellan singlettenergin och den första absorptionsstoppen cirka 0,28 eV vilket då till viss del förklarar varför de beräknade singlettenergierna för aminoantracenerna inte ligger lägre relativt motsvarande beräknade värden för till exempel antracen.

Gällande triplettenergierna reproduceras de litterära trenderna betydligt sämre. Här följs trender varken internt mellan samma molekyl med samma antal substituent eller mellan de enkelsubstituerade och de dubbelsubstituerade antracenerna. Störst skillnad observeras för de enkelsubstituerade aminoantracenerna vars beräknade värden grovt underskattas. Någon lösning eller förklaring av varför så är fallet har ej identifierats. I sektion 5.5.2 diskuteras några av de felkällor som undersökts.

5.5.2 Begränsningar vid beräkning av energinivåer

För att bättre kunna identifiera vilka typer av substituent ZINDO/S har problem med vid beräkningar av triplettenergier hade ett större omfång av molekyler behövt undersökas. Utifrån resultaten skulle då mer generella slutsatser kunna dras. Antalet undersökta molekyler har begränsats av antalet molekyler för vilka triplettenergier funnits i litteraturen. Dessutom hade molekyler med större intern skillnad i triplettenergier varit att föredra då flertalet av de undersökta molekylerna har triplettenergier vilka ligger relativt nära varandra. Dessa små skillnader blir naturligtvis svårare att reproducera genom beräkningar.

En ytterligare faktor som påverkar, men är svår att ta hänsyn till vid beräkningar, är det faktum att molekyler kan förändra sin struktur i exciterat tillstånd [38]. Med ZINDO/S görs beräkningarna vid en fix struktur [27], i detta fall grundtillståndets struktur, vilket dock torde bidra till en överskattning snarare än den underskattning av triplettenergier som observeras i tabell 5.

Dessutom fastnar geometrioptimeringarna lätt i lokala minimum. Data i tabell 5 är beräknad utifrån geometrier optimerade med 2-dimensionella plana strukturer som startgissningar. Ett fåtal beräkningar gjordes med andra startgissningar och geometrier för 9-aminoantracen. Ett nytt minimum hittades för en något förändrad struktur. Energiskillnaden för triplettenergin var marginell, närmare bestämt en ökning på 0,03 eV. Därtill

görs alla beräkningar i vacuum och lösningsmedlens effekt tas ej i beaktande. Försök att simulera effekten av polära lösningsmedel gjordes på 9-aminoantracen (vars litteraturdata är hämtad från experiment med polärt lösningsmedel) genom att vid geometrioptimering ta ett fåtal vätebindande metanolmolekyler i beaktande. Detta för att eventuellt finna en lösning till varför ZINDO/S underskattar tripletenergier för densamma. Aminoantracenenens struktur blir här något förändrad och tripletenergier aningen närmre det experimentella värdet, med en marginell ökning på 0,04 eV.

Utöver ovanstående tillkommer att ZINDO/S endast tar hänsyn till grundtillstånd samt enkelexciterade tillstånd och är optimerad för beräkningar av absorptionspektra [27]. Metoden är alltså ej anpassad för beräkningar av tripletenergier.

6 Slutsatser

Ett huvudsyfte med denna studie var att identifiera fungerande uppkonverteringssystem för uppkonvertering från blått till ultraviolett ljus med målsättningen att effektivisera vätegasframställning från vatten och solenergi. För att katalysatorn TiO_2 ska kunna användas krävs våglängder kortare än 390 nm. Ett annat viktigt syfte var att system för uppkonvertering från grönt till blått ljus skulle identifieras och studeras för ökad kunskap om processen.

Kandidater för uppkonverteringssystem togs fram med hjälp av litteraturstudier utgående från specifika krav på molekyler. Försök att identifiera kandidater gjordes också genom att beräkna energinivåer i HyperChem med hjälp av beräkningsmetoden ZINDO/S. Systemen som ansågs lovande undersöktes med hjälp av spektroskopiska metoder och deras kvantutbyten jämfördes sinsemellan såväl som med tidigare forskningsresultat. De grön-blå systemens tripletlivslängder samt vissa hastighetskonstanter uppmättes varpå deras effektivitet analyserades med utgångspunkt i deras kinetikparametrar. För att underlätta det experimentella arbetet modifierades en egen fluorimeter vars funktion utvärderades.

Studien resulterade i fyra fungerande uppkonverteringssystem, en väl fungerande fluorimeter samt en utvärdering av möjligheterna att med ZINDO/S uppskatta energinivåer. Utvärderingen av ZINDO/S tyder på att densamma ej kan utnyttjas för beräkningar av tripletenergier för substituerade antracen- och naftalenmolekyler. Singlettenergier uppskattas däremot relativt väl. Uppkonverteringssystemen delas in i två grupper om två system vardera. Dels de som uppkonverterar synligt blått ljus till ultraviolett ljus och de som uppkonverterar grönt ljus till blått ljus. De blå-ultravioletta systemen ökar den andel av solens infallande energi som kan användas till vätegasproduktion från 4 till 10 %.

Av de blå-ultravioletta systemen var 2-metylantracen-biacetyl det mest effektiva med en effektivitet på 0,09 %. Detta system uppkonverterade dock till störst del till våglängder som var något längre än vad som är önskvärt för de tänkta tillämpningarna. Låg andel solljus inom absorptionsintervallet och låg effektivitet över tröskelenergin leder till att tillämpningar av 2MA-biacetyl med katalysatorn TiO_2 är ineffektiva. Av de grön-blå systemen var EEA-PtOEP det effektivaste för uppkonvertering med effektiviteten 1,5 %. För vidare studier inom området kan det konstateras att tripletlivslängderna för annihilatorn är en väsentligt begränsande faktor för uppkonverteringssystemens effektivitet. En annan begränsande faktor för effektiviteterna som erhöles var den syreavskiljningsmetod som användes.

Litteraturförteckning

- [1] International energy agency. *World energy outlook 2014* [Internet]. Paris: International energy agency; 2014. [citerad 2016-01-29].
Tillgänglig från: <http://www.iea.org/textbase/npsum/weo2014sum.pdf>
- [2] IPCC. *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Genève: IPCC; 2014. [citerad 2016-02-29] Tillgänglig från: <https://www.ipcc.ch/report/ar5/syr/>
- [3] International Energy Agency. *Key World Energy Statistics 2015* [Internet]. Paris: International Energy Agency; 2015. [citerad 2016-03-22] Tillgänglig från: <http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/key-world-energy-statistics-2015.html>
- [4] Turconi R, Boldrin A, Astrup T. *Life cycle assessment (LCA) of electricity generation: Overview, comparability and limitations*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2013 december; 28(1):555-565.
- [5] United Nations Development Programme and World Energy Council. *World Energy Assessment: Energy and the challenge of sustainability* [Internet]. New York: United Nations; 2000. [citerad 2016-02-29]. Tillgänglig från: http://www.undp.org/content/undp/en/home/librarypage/environment-energy/sustainable_energy/world_energy_assessmentenergyandthechallengeofsustainability.html
- [6] International energy agency. *Technology Roadmap: Solar Photovoltaic Energy* [internet]. Paris: International energy agency; 2014. [citerad 2016-04-10].
Tillgänglig från: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/TechnologyRoadmapSolarPhotovoltaicEnergy_2014edition.pdf
- [7] International energy agency - Photovoltaics power systems programme. *Snapshot of Global PV Markets 1992-2014* [Internet]. Paris: International energy agency - Photovoltaics power systems programme; 2015. [citerad 2016-04-10].
Tillgänglig från: http://www.iea-pvps.org/fileadmin/dam/public/report/technical/PVPS_report_-_A_Snapshot_of_Global_PV_-_1992-2014.pdf
- [8] Solanki CS, Beaucarne G. *Advanced solar cell concepts*. Energy for Sustainable Development. 2007 september; 11(3):17-23.
- [9] Shockley, W.; Queisser, H. J. J. *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells*. J. App. Phys [Internet]. 1961 mars [citerad 2016-02-10]; 32(3):510-519.
- [10] Green MA, Emery K, Hishikawa Y, Warta W, Dunlop ED. *Solar cell efficiency tables (Version 45)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications 2015 januari; 23(1):1-9.

- [11] Fujishima A, Honda K. *Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode*. Nature. 1972 juli; 238(5358):37-38.
- [12] Ni M, Leung MKH, Leung DYC, Sumathy K. *A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2007 april; 11(3):401-425.
- [13] Hoogers G. *Introduction*. I: Hoogers G, redaktör. *Fuel Cell Technology Handbook* [Internet]. New York: CRC Press; 2002 [citerad 2016-04-12]. Tillgänglig från: <http://www.crcnetbase.com/doi/book/10.1201/9781420041552>
- [14] Gray V. *Triplet-Triplet Annihilation Upconversion Synthesis and Characterization of New Annihilator Molecules*. Göteborg: Chalmers tekniska högskola; 2015.
- [15] Parker CA, Hatchard CG. *Sensitised Anti-Stokes delayed fluorescence*. Proceedings of the Chemical Society. 1962 december: 386-387.
- [16] Lakowicz JR. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3:e upplagan. New York: Springer Science; 2006.
- [17] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology - the Gold Book* Version 2.3.3 [Internet]. Triplet-triplet annihilation, Intersystem crossing. [citerad 2016-02-09]. Tillgänglig från: <http://goldbook.iupac.org/>
- [18] Kawaoka K, Khan AU, Kearns DR. *Role of Singlet Excited States of Molecular Oxygen in the Quenching of Organic Triplet States*. Journal of Chemical Physics. 1967 mars; 46(5):1842-1853.
- [19] Schmidt TW, Castellano FN. *Photochemical Upconversion: The Primacy of Kinetics*. The Journal of Physical Chemistry Letters. 2014 oktober; 5(22):4062-4072.
- [20] Albani J.R. *Principles and Applications of Fluorescence Spectroscopy*. 1a upplagan. Wiley-Blackwell; 2007
- [21] *Grating Physics* [Internet]. [citerad 2016-04-12]. Tillgänglig från: <http://www.newport.com/Grating-Physics/383720/1033/content.aspx>
- [22] *LabVIEW 2009* version 9.0.1 Development System. Texas, USA: National Instruments Corporation 2009
- [23] *Instructions 1681 Minimate* Artisan Technology Group - Quality Instrumentation Tillgänglig från: http://www.artisanTG.com/info/PDF_537065785F313638315F5370656374726F6D657465725F4D616E75616C.pdf
- [24] Berlman IB, *Handbook of fluorescence of aromatic molecules*. 2 uppl. London: Academic press; 1971
- [25] Montalti M, Credi A, Prodi L, Gandolfini MT, *Handbook of photochemistry*. 3 uppl. Boca Raton: Taylor and Francis group; 2006

- [26] *HyperChem(TM) Professional* version 8.0.10 for Windows Molecular Modeling System. Gainesville, Florida, USA: Hypercube, Inc. 2011
- [27] *HyperChem manual release 8: Tools for molecular modeling*. USA: Hypercube, Inc. 2002
- [28] Cramer CJ. *Essentials of computational chemistry*. 2 uppl; Wiley 2004
- [29] *MATLAB Student* version 8.5.0.197613 (R2015a). Natick, Massachusetts, USA: The Mathworks, Inc. 2015
- [30] Bäckström HLJ, Sandros K. *The quenching of the long-lived fluorescence of biacetyl in solution*. Acta Chemica Scandinavica. 1958; 12(5):823-832.
- [31] Penconi M, Ortica F, Elisei F, Gentili PL. *New molecular pairs for low power non-coherent triplet-triplet annihilation based upconversion: dependence on the triplet energies of sensitizer and emitter*. Journal of Luminescence. 2013 Mars; 135(1):265-270.
- [32] Tanaka F, Osugi J. *Effect of pressure on intersystem crossing of anthracene derivatives in solution*. Chemistry Letters. 1973 december; 2(12);1279-1282.
- [33] Bennett RG, McCartin PJ. *Radiationless Deactivation of the Fluorescent State of Substituted Anthracenes*. The Journal of Chemical Physics. 1966 mars; 44(5):1969-1972.
- [34] Olea AF, Worrall DR, Wilkinson F, Williams SL, Abdel-Shafi AA. *Solvent effects on the photophysical properties of 9,10-dicyanoanthracene*. Physical Chemistry Chemical Physics. 2002;4(2):161-167.
- [35] A. Monguzzi, J. Mezyk, F. Scotognella, R. Tubino, and F. Meinardi. *Upconversion-induced fluorescence in multicomponent systems: Steady-state excitation power threshold*. Phys. Rev. [Internet]. 2008 November [citerad 2016-02-12]; 78(19)
Tillgänglig från: <http://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.78.195112>
- [36] R. Hulstrom, R. Bird, C.Riordan. *Spectral solar irradiance data sets for selected terrestrial conditions*. Solar cells. 1985 december; 15(4):365-391.
- [37] Leismann H, Gersdorf J, Mattay J. *Correlation between phosphorescence lifetimes and ratios of steady state phosphorescence to fluorescence intensity for biacetyl in various solvents*. Journal of Photochemistry. 1985 Januari; 28(1): 53-50.
- [38] Hoffmann R. *Geometry changes in excited states*. Pure and Applied Chemistry. 1970 januari; 24(3):567-584.
- [39] Stewart JJP. *Optimization of Parameters for Semiempirical Methods II: Applications*. Journal of Computational Chemistry. 1989; 10(2):221-264.
- [40] Diehl SC, Waymouth RM. *Polystyrene-Supported 2-Arylindenyl Zirconocene Catalysts for Propylene Polymerization*. Israel Journal of Chemistry. 2003 juli; 42(4):393-401.

- [41] Wilson JR, Parl SM, Daub GH. *Electrogenerated Chemiluminescence of trans-Stilbene Derivatives*. Journal of the Electrochemical Society. 1981 oktober; 128(10):2085-2089.
- [42] Zander M, *Zur Photolumineszenz von Benzologen des Thiophenes*. Zeitschrift für Naturforschung. 1985 mars; 40a(1):497-502.
- [43] Singh-Rachford TN, Castellano FN. *Low Power Visible-to-UV Upconversion*. Journal of Physical Chemistry A. 2009 april; 113(20):5912–5917.
- [44] Kozin IS, Larsen OFA, de Voogt P, Gooijer C, Velthorst NH. *Isomer-specific detection of azaarenes in environmental samples by Schpol'skii luminescence spectroscopy*. Analytica Chimica Acta. 1997 november; 354(1-3):181-187.
- [45] Güsten H, Heinrich G. *Photophysical properties of fluoranthene and its benzo analogues*. Journal of Photochemistry. 1982; 18(1):9-17.
- [46] Hasegawa K, Usami S, Higashide A. *Analysis of amino polycyclic aromatic hydrocarbons and polycyclic aromatic nitrogen heterocycles in the basic fraction of coal-derived oil*. Nippon Kagaku Kaishi. 1990; 1990(7):777-788.
- [47] Davis HF, Chattopadhyay SK, Das PK. *Photophysical Behavior of Exciplexes of 1,4-Dicyanonaphthalene with Methyl- and Methoxy-Substituted Benzenes*. Journal of Physical Chemistry. 1984 juni; 88(13):2798-2803.
- [48] Tanaka F, Tsumura K, Furuta T, Iwamoto K, Okamoto M. *Efficiencies of singlet oxygen production and rate constants for oxygen quenching in the S1 state of dicyanonaphthalenes and related compounds*. Photochemical and Photobiological Sciences. 2008 januari; 7(1):56-62.
- [49] Lakowicz JR, Cherek H. *Phase-sensitive fluorescence spectroscopy: A new method to resolve fluorescence lifetimes or emission spectra of components in a mixture of fluorophores*. Journal of Biochemical and Biophysical Methods. 1981 juli; 5(1):19-35.
- [50] Rosenberg HM, Carson SD. *Electronic Properties of Perfluorocarbons. Fluorescence and Phosphorescence in Perfluorobiphenyl, Perfluoranaphthalene, and Perfluorotoluene*. Journal of Physical Chemistry. 1968 oktober; 72(10):3531-3534.

A Appendix

En detaljerad beskrivning ges av uppkomsten av det linjära och kvadratiska beroendet för den singlettexciterade annihilatorn jämfört med ljusintensiteten. Därefter beskrivs hur, genom spektroskopiska mätmetoder, absorbans och emission hos annihilatorer, sensibilatorer samt uppkonverteringssystem undersöks. Från detta kan effektivitet för system beräknas. För ytterligare utvärdering av de blågröna systemen görs på dessa även mätningar för att uppskatta olika hastighetskonstanter. I appendix A.2 beskrivs dessa metoder detaljerat. Därefter följer proceduren för beräkningar av energinivåer med hjälp av ZINDO/S vilken är implementerad i HyperChem. Vidare presenteras en korrektionsfaktor för den egenkonstruerade fluorimetern och slutligen presenteras en tabell med potentiella, ej undersökta, annihilatorer för uppkonvertering till ultraviolett ljus.

A.1 Linjärt och kvadratiskt beroende

Vi väljer att studera det stationära uppkonverteringsförloppet, alltså $\frac{d[X]}{dt} = 0$ i ekvationer (2.2) - (2.7). Det stationära förloppet är oftast det mest intressanta då jämvikt för ett uppkonverteringssystem uppnås väldigt fort på grund av storleken hos de inblandade hastighetskonstanterna, se Schmidt-Castellano [19].

Det är känt att ISC, enligt (2.1b), sker mycket fort för PtOEP som agerar sensibilator i många av de studerade systemen [35]. Med detta som bakgrund kan det antas att de sensibilatorer som blir exciterade till sitt singlettillstånd av en foton ögonblickligen övergår till sitt tripplettillstånd. Detta betyder att det aldrig finns någon koncentration av singlettexciterade sensibilatorer, alltså $[^1S^*] = 0$. Alla dessa termer stryks då från ovan nämnda hastighetsekvationer och ekvation (2.4) får följande utseende:

$$\frac{d[^3S^*]}{dt} = k_I[^1S] - k_{TET}[^3S^*][^1A] - k_{TDS}[^3S^*] = 0 \quad (\text{A.1})$$

där $k_I = k_I(I)$ är en linjär funktion av intensiteten hos det inkommande ljuset [19]. För att effektivisera energiöverföringen mellan sensibilatorn och annihilatorn (TET) är det fördelaktigt att ha ett koncentrationsförhållande $[^1S] : [^1A]$ som är i storleksordningen $\sim 1 : 10^2 - 10^3$. På så sätt kan en exciterad sensibilator lätt hitta en annihilator och överföra sin tripplettenergi. Eftersom skillnaden i koncentrationer är stor kan vi anta att det enda som bestämmer sannolikheten att en sensibilator och en annihilator möts är koncentrationen av sensibilatorn. För hastighetsuttrycken innebär detta:

$$k_{TET}[^3S^*][^1A] \approx k'_{TET}[^3S^*], \quad [^1A] \gg [^1S] \quad (\text{A.2})$$

där k'_{TET} är den hastighetskonstant som beskriver den approximativt unimolekylära processen TET. Med ovanstående antaganden kan nu ekvationer (2.4), (2.6) och (2.7) studeras närmare för tre olika fall.

Det första fallet är då den tripplettexciterade annihilatorn hinner relaxera till sitt grundtillstånd innan den kan möta en annan exciterad annihilator att annihilera med. Detta kan förväntas ske då excitationljuset inte är så intensivt och vi får följaktligen en

lägre koncentration av ${}^3A^*$. Då gynnas den process som har svagast beroende av $[{}^3A^*]$, det vill säga process (2.1h). Kort sagt så har vi alltså att $k_{TDA}[{}^3A^*] \gg k_{TTA}[{}^3A^*]^2$. Vi kan då försumma termen $k_{TTA}[{}^3A^*]^2$ i ekvation (2.7). Koncentrationen $[{}^1A^*]$ vid stationära betingelser blir då:

$$\begin{aligned} [{}^1A^*] &= \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} [{}^3A^*]^2 = \{\text{ekv. 2.7}\} = \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} \left[\frac{k'_{TET}}{k_{TDA}} [{}^3S^*] \right]^2 = \\ &= \{\text{ekv. 2.4}\} = \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} \left[\frac{k'_{TET}}{k_{TDA}} \left[\frac{k_I [{}^1S]}{k'_{TET} + k_{TDS}} \right] \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

För detta fall så blir alltså den stationära koncentrationen av singlettexciterade annihilatorer kvadratisk beroende av ljusintensiteten hos den inkommande strålningen.

För det andra fallet gäller den motsatta förutsättningen $k_{TDA}[{}^3A^*] \ll k_{TTA}[{}^3A^*]^2$. Detta sker vid ett mer intensivt excitationljus så att vi har en hög koncentration av ${}^3A^*$ och process (2.1d) gynnas. Här leder en exciterad annihilator istället till annihilation och uppkonvertering uppnås. Ett effektivt uppkonverteringssystem bör arbeta under dessa förhållanden. På samma sätt som i det första fallet så fås nu istället följande uttryck för $[{}^1A^*]$:

$$\begin{aligned} [{}^1A^*] &= \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} [{}^3A^*]^2 = \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} \left[\frac{k'_{TET}}{k_{TTA}} [{}^3S^*] \right]^2 = \\ &= \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} \left[\frac{k'_{TET}}{k_{TTA}} \left[\frac{k_I [{}^1S]}{k'_{TET} + k_{TDS}} \right] \right]^2 = \\ &= \frac{0.5}{k_{UCF}} \left[k'_{TET} \left[\frac{k_I [{}^1S]}{k'_{TET} + k_{TDS}} \right] \right]^2 \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Med TTA som den dominerande processen blir den stationära koncentrationen av singlettexciterade annihilatorer linjärt beroende av ljusintensiteten och dessutom oberoende av hastighetskonstanten för TTA.

Det tredje och sista fallet sker då hastigheten för annihilering är lika stor som den för triplettönderfall, det vill säga: $k_{TDA}[{}^3A^*] = k_{TTA}[{}^3A^*]^2$. Denna likhet uppnås i gränsen mellan de två ovan nämnda fallen och innebär övergången från att sönderfallshastigheten dominerar processen, till att TTA dominerar. Den stationära koncentrationen av $[{}^1A^*]$ beskrivs nu av:

$$[{}^1A^*] = \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} [{}^3A^*]^2 = \frac{0.5k_{TTA}}{k_{UCF}} \left[\frac{k_{TDA}}{k_{TTA}} \right]^2 \quad (\text{A.5})$$

Koncentrationen är alltså här helt oberoende av andra speciers koncentrationer och bestäms helt av de kinetiska parametrarna. Vid vilken tröskelintensitet, I_{th} , detta sker kan beräknas. Vi vet att det är i övergången mellan den kvadratiske och linjära regionen vi finner tröskelintensiteten. Därför sätter vi likhet mellan ekvation A.3 och A.4 för att sedan lösa ut k_I :

$$k_I = \frac{k'_{TET} + k_{TDS}}{[{}^1S]} \left[\frac{k_{TDA}^2}{k_{TTA} k'_{TET}} \right] \quad (\text{A.6})$$

Då k_I är proportionell mot excitationens intensitet med en konstant σ , som beskriver sensibilatorns absorptionstvärnsnitt, så fås I_{th} enligt:

$$I_{th} = \frac{k_I}{\sigma} = \frac{k'_{TET} + k_{TDS}}{[{}^1S]} \left[\frac{k_{TDA}^2}{k_{TTA} k'_{TET}} \right] \frac{1}{\sigma} \quad (\text{A.7})$$

där I_{th} ges i (fotoner) $\text{cm}^{-1}\text{s}^{-1}$.

Analysen här är att det för ett stationärt uppkonverteringssystem finns två olika regioner för koncentrationen av ${}^1A^*$ med en brytpunkt vid I_{th} . Intensiteten hos det uppkonverterade ljuset är direkt proportionell mot koncentrationen $[{}^1A^*]$, se sektion 2.1. Som

nämnts ovan så ska ett optimalt system befinna sig i den region där den uppkonverterade fluorescensen är linjärt beroende av ljusintensiteten hos excitationssljuset. Om intensiteten hos det uppkonverterade ljuset och det exciterande ljuset kan mätas kan man alltså försäkra sig om att systemet i fråga är så effektivt som möjligt.

A.2 Laborativa metoder

Nedan presenteras en mer detaljerad beskrivning av de laborativa metoder vilka använts under arbetets gång. Dels beskrivs metoden för mätning av absorptions- och emissionspektra, dels metoden för bestämning av hastighetskonstanter. Därutöver anges även relevanta modellnamn för utnyttjad utrustning.

A.2.1 Mätning av absorptions och emission hos annihilatorer

Momentet syftar på att göra provisoriska mätningar av absorptions och emission hos kandidater till annihilatorer för uppkonverteringssystem. Tanken är att snabbt kunna sortera ut de molekyler som inte är av intresse för uppkonvertering baserat på våglängderna där molekylerna fluorescerar, samt hur intensiv denna emission är. Annihilatorernas emissionspektra ska passa emot sensibilatorernas absorptionspektra för uppkonverteringen ifråga.

Lösningssmedel pipetteras ner i en kyvett (1 cm × 1 cm), varefter dess absorptions mäts i en spektrofotometer av modell *Varian Cary 4000 UV-VIS Spectrophotometer*. Denna absorptions utgör en baslinje efter vilken absorptionsen nollställs för att på så sätt kunna mäta absorptionsen från endast annihilatorn. Efter att en baslinje uppmätts tillsätts en liten mängd av annihilator i pulverform med hjälp av en pipett och provets absorptions mäts. Utifrån absorptionspektrumet bestäms excitationsvåglängden, det vill säga våglängden hos excitationssljuset. Denna våglängd har tagits som den då provet har sin första absorptionsstopp (vid lägsta våglängd), detta för att få med ett täckande och relevant emissionspektra av provet. Provets emission mäts i en fluorimeter av modell *Varian Cary Eclipse Fluorescence Spectrophotometer* och denna exciterar provet vid excitationsvåglängden. Spaltbredden antecknas och mätningen av emissionen börjar principiellt vid excitationsvåglängden adderat med spaltbredden, detta för att undvika spridningstoppen från lampan. Om den uppvisade emissionen har en mycket stark intensitet jämfört med tidigare emissionspektra från andra annihilatorer görs mätningen om med en mindre spaltbredd. Efter att både absorptions- och emissionspektra är antecknade och sparade bereds ett nytt prov.

A.2.2 Kvantutbytesberäkningar

Momentet syftar på att beräkna fluorescenskvantutbyte för en annihilator eller uppkonverteringskvantutbyte för ett system. Prov förbereds med noggrant bestämda koncentrationer av sensibilator och annihilator. Koncentration av annihilator är oftast högre än koncentration av sensibilator för att öka sannolikheten att *Triplet Energy Transfer* sker inom sensibilatorernas triplettillståndets livslängder. Provet görs lufttätt och bubblas med kväve för att trycka undan atmosfärsyra som annars kan orsaka syresläckning i systemet. Proceduren upprepas för en referens med känt kvantutbyte. Denna referens bör absorbera vid våglängder likt uppkonverteringssystemet samt vara löst i samma lösningssmedel som provet för att underlätta kvantutbytesberäkningarna.

Mätning av emissionsspektra sker med hjälp av en laser. Bland de tillgängliga lasrar-na väljs en som sänder ut ljus av våglängd vald efter sensibilatorns absorptionspektrum, med samma princip som i A.2.1. Dessa lasrar kan vara mycket skadliga för synen, och skyddsglasögon bör alltid användas när lasern är aktiv. I denna studie användes en grön laser med våglängder på 532 nm, 5,8-6,9 W/cm², 1,05 mm diameter ljusstråle, samt en blå diod på 405 nm, 0,27-0,44 W/cm², 1,2 mm diameter ljusstråle, där strålen fokuserades med hjälp av en lens. Intensiteten hos ljuskällan mäts precis före provtagning, och beräkningarna av kvantutbytet underlättas om laserintensiteten är samma för alla mätningar. Emissionsspektra bestäms med hjälp av lasern på samma sätt som i A.2.1 för prov och referens, och beräkning av kvantutbyte utförs genom formeln:

$$\Phi_x = \Phi_r \frac{A_r I_r F_x \eta_r^2}{A_x I_x F_r \eta_x^2}$$

där index x är provet, index r är referens, Φ_r är kvantutbyte hos referens, A är absorbans vid excitationstvåglängd, I är excitationens ljusets intensitet, F är integrerad emission och η är refraktivt index hos lösningsmedel.

A.2.3 Beräkning av kinetiska hastighetskonstanter

Syftet med detta moment är att bestämma hastighetskonstanterna för de huvudsakliga processerna i ett utvalt uppkonverteringssystem. För detta används en pulserande laser för att excitera molekylerna i provet samtidigt som en vitljuslampa och en kamera, vinkelrätt mot laserstrålen, kan mäta provets absorbans vid olika våglängder. Därefter mäts absorbansen utan den pulserande lasern och skillnaden i absorbans (och därmed skillnad i koncentration mellan exciterade och icke-exciterade specier) vid de olika tidpunkterna kan registreras. Dessa skillnader kan vara negativa eller positiva och svarar mot emission respektive absorption hos provet. Genom att låta en dator behandla informationen, samt låta pulsarna skickas inom bestämda tidsmässiga steglängder, kan emissionens tidsutveckling bestämmas. För att undvika påverkan från bakgrundsbruset tas flera mätningar vid varje stegtid och ett medelvärde beräknas. Medelvärdesberäkningarna vid alla tidpunkter jämförs, och en graf med axlarna *intensitet*, *tid* och *våglängd* kan skapas.

A.3 Kvantmekaniska beräkningar av energinivåer

Som hjälpmedel för studien används programvaran HyperChem [26] med vilken kvantmekaniska beräkningar utförs för att försöka uppskatta energinivåer för ett antal organiska molekyler. Nedan presenteras kort det utnyttjade tillvägagångssättet för beräkningar av triplett- och singlettenergier med hjälp av HyperChem. Samma inställningar används, i största möjliga mån, vid alla beräkningar för att erhålla jämförbara resultat.

A.3.1 Geometrioptimering med PM3

För geometrioptimering av undersökta molekyler används den semiempiriska metoden PM3. Denna ska fungera väl för organiska molekyler och generellt för molekyler bestående av atomer från de åtta huvudgrupperna i det periodiska systemet [27], [39]. För i tabell 5 beräknade energier utnyttjas plana 2-dimensionella startgissningar. Geometrioptimeringarna itereras fram med en SCF-konvergensgräns på 0,001 kcal/mol och körs

fram tills dess att konvergens, med en kvadratisk medelvärdesgradient (RMS gradient) på 0.001 kcal/(mol·Å), uppnås. Geometrioptimeringen görs utifrån molekylens singlettillstånd och med hjälp av en algoritm benämnd *Polak-Ribiere*, vilken minimerar molekylens energi, beräknas dess geometri.

A.3.2 Beräkning av singlett- och triplettenergier med ZINDO/S

Slutligen beräknas absorptionsspektra i den ultravioletta och visuella regionen genom en *single point CI* beräkning med ZINDO/S som är anpassad för uträkningar av absorptionsspektra [27]. Single point innebär att beräkningarna sker vid *en* punkt på potentialytan, det vill säga vid en given struktur som i detta fall är molekylens geometri i sitt grundtillstånd. CI (Configuration Interaction) är en benämning för en förbättrad Hartree-Fock metod för lösning av Schrödingerekvationen [28]. Dessa beräkningar ger inte bara enligt kvantfysiken tillåtna singlett-singlett övergångar, vilka syns i ett absorptionsspektra, utan dessutom otillåtna singlett-triplett övergångar. Singlett-singlett övergångarna ger singlettenergier och singlett-triplett övergångarna ger triplettenergier.

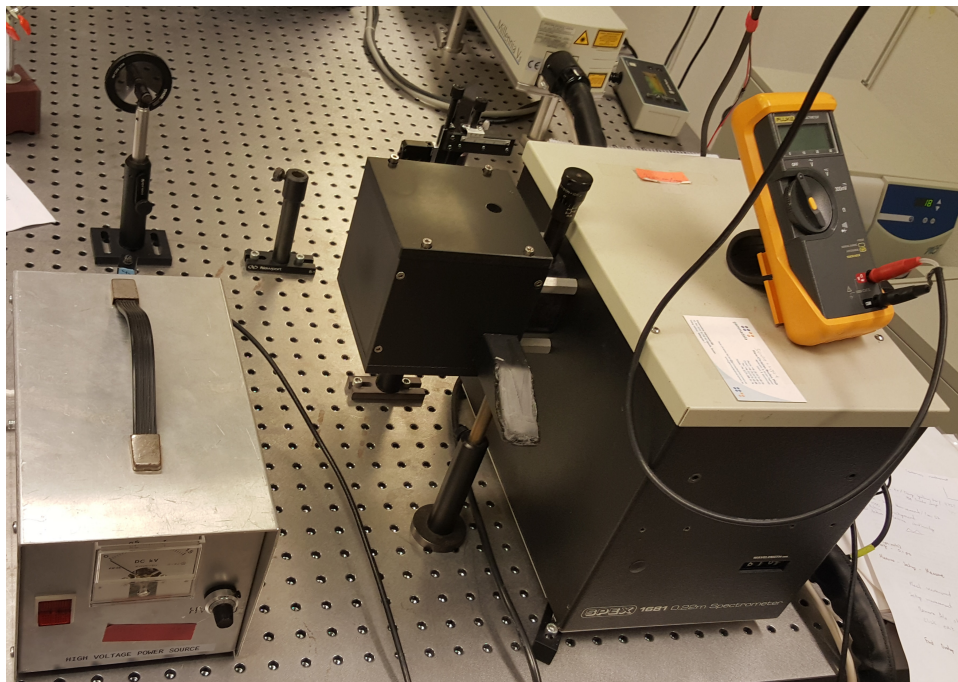
Vid beräkning av triplett- och singlettenergier specificeras ett orbitalkriterie. För undersökta molekyler görs en serie beräkningar med olika antal orbitaler tagna i beaktande. Dock alltid lika många ockuperade som oockuperade. För jämförbara resultat används de värden mot vilket energinivåerna ser ut att konvergera när antalet orbitaler ökas. Om energin ej konvergerat när 30 ockuperade och 30 oockuperade orbitaler utnyttjas noteras energinivåerna för detta antal orbitaler. För de molekyler vilka det maximala antal orbitaler, som ZINDO/S kunde ta hänsyn till, var lägre än 30 används detta maximala antal vid beräkningar av energinivåer.

Beräkningarna av singlett- och triplettenergier har gjorts med olika värden på *pi-pi överlappsviktsfaktorn* vilken är implementerad i ZINDO/S. För beräkningar av singlettenergier har standardvärdet 0,585 används och för triplettenergier ett värde på 0,68. Denna faktor motsvarar en viktning mellan pi-pi jämt mot sigma-sigma orbitaler och ett högre värde har visat sig ge resultat närmare experimentell data [27].

A.4 Fluorimeter

I syfte att underlätta det experimentella arbetet under studiens gång modifierades en fluorimeter. Illustrationer och mer detaljerade beskrivningar av modifikationerna presenteras i detta appendix.

A.4.1 Uppställning



Figur 11: Bild på den färdiga uppställningen av den modifierade fluorimetern. Längst till vänster syns ett högspänningsaggregat som driver fotomultiplikatorn. Till höger ses fluorimeter (Spex 1681 0,22 Spectrometer) med provhållare till vänster fäst på monokromatorn.

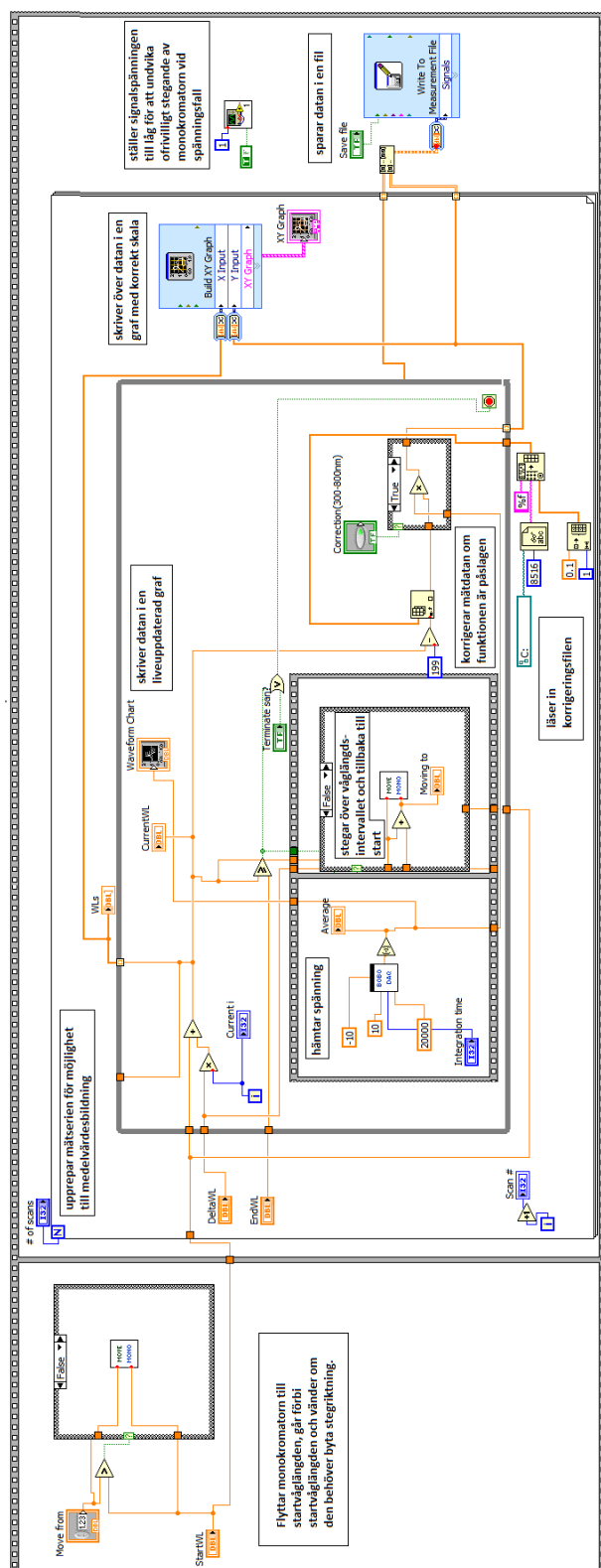
A.4.1.1 Provhållare

För att förbättra och förenkla mätningar konstruerades en provhållare för fluorimetern. Själva kyvetthållaren var redan färdig och placerades inuti den egenbyggda hållaren. Provhållarens önskade dimensioner relativt fluorimetern samt den färdiga provhållaren mättes med hjälp av ett skjutmått. Provhållaren byggdes som en box med alla sidor sammanlimmade förutom locket vilket fästes med skruvar för enkel demontering. Ett, genom hela hållaren, genomlöpande hål för en laserstråle borrades igenom sidorna med placering så att det var i linje med hålet i den färdiga kyvetthållaren. Hålets radie gjordes något större i ena väggen för att ta laserstrålens spridning i beaktande och minska laserns spridningsljus i provhållaren. Ett större hål borrades i sidan vettande mot fluorimetern. Den färdiga provhållaren skruvades fast inuti boxen varpå den egentillverkade provhållaren skruvades fast på fluorimetern. Provhållaren tillverkades av kemihusets verkstad på Chalmers Tekniska Högskola på beställning av författarna. Spridningsljuset minskades genom att spreja en matt beläggning på hela hållaren.

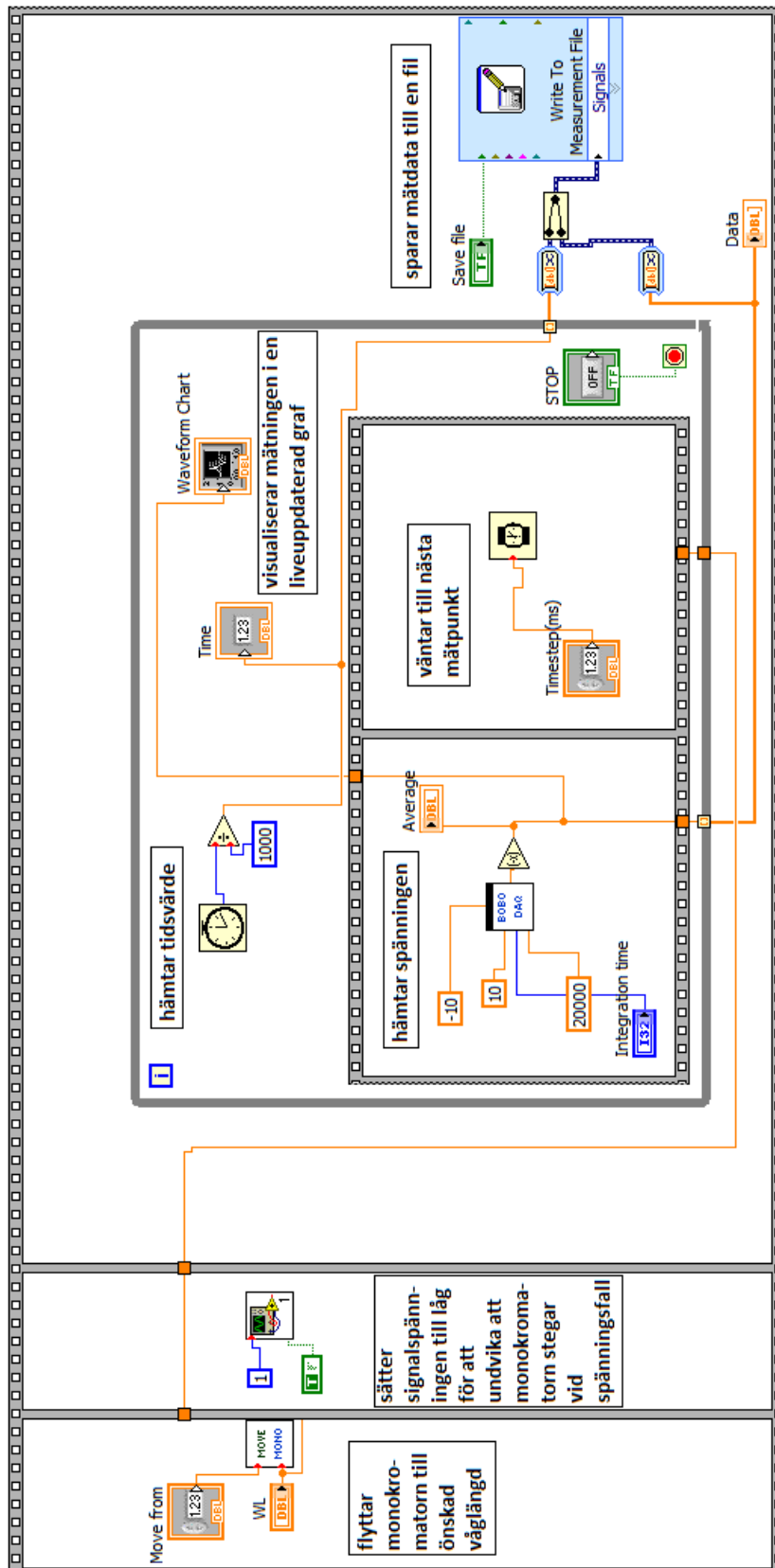


Figur 12: Närbild på den egenbyggda provhållaren utan lock. Provhållaren är specialbyggd för att passa en Spex 1681 0,22 Spectrometer. Längst ner i bilden syns en strålstoppare och inuti provhållaren sitter en kyvetthållare som går att byta ut.

A.4.2 Programvara i LabVIEW

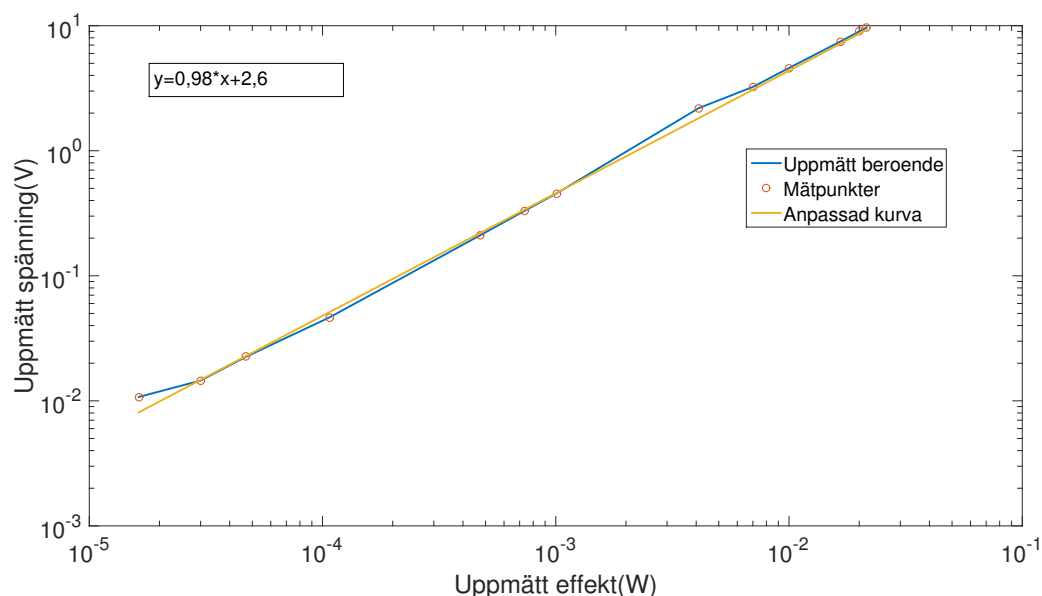


Figur 13: Blockdiagram över programvara skriven i LabVIEW [22]. Programmet styr emissionsmätningar med den modifierade fluorimetern och sparar mätdata i en fil. Vid mätningar mellan 300 och 800 nm kan programmet även korrigera mätdata baserat på en korrigeringsfil som illustreras i figur 16. Funktionen hos de olika programdelarna finns utskrivna som kommentarer i bilden.



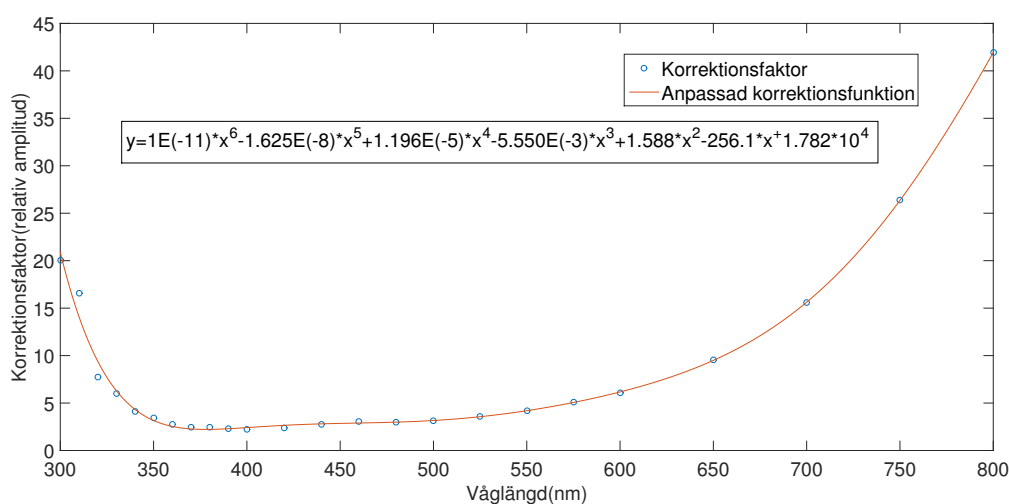
Figur 14: Blockdiagrammet för Labviewprogram som styr tidsupplösta emissionsmätningar med den modifierade fluorimetern. Programmet mäter emissionen vid en fix våglängd över löpande tid för att sedan spara mätdatan i en fil. Funktionen hos de olika delarna av blockdiagrammet finns kommenterade i figuren.

A.4.3 Linjäritetsanpassning



Figur 15: Uppmätt samband mellan effekt (proportionellt mot intensitet) hos excitationljus och uppmätt spänning från fluorimetern. Mätningen utfördes med ett prov av cresylviolett belyst av en grön laser filtrerad med ett graderat neutral density-filter. Röda ringar motsvarar mätpunkter. Figuren är i logaritmisk skala och den linjära anpassningen går med en lutning på 0,98 i logaritmisk skala vilket innebär en nära linjär trend i linjär skala.

A.4.4 Korrektionsfil



Figur 16: Korrektionsfaktor för fluorimeter baserad på Spex 1681 0,22 Spectrometer uppmätt med Oceanoptics kalibreringslampa LS-1-CAL-INT-22 och beräknad från medföljande datafil. Korrektionen gäller för våglängdsintervallet 300-800 nm.

A.5 MATLAB-kod

I detta appendix presenteras de koder som utvecklats i syfte att simulera uppkonverteringsförloppet. Koden består av två delar; en funktionsfil som behandlar hastighetsekvationer, se sektion 2.1.2.1, och ett skript som löser ekvationssystemet numeriskt med hjälp av verktyget ODE15s.

A.5.1 Funktionsfil med differentialekvationssystem

```
function [ dcdt ] = Kinetikfunantagande(t,C)

%Hastighetskonstanter

% kSDS =;           % Singlet Decay Sensitizer
% kISC =;           % Inter-system crossing
kTET = 3.9345e+09; % [1/(M*s)] Triplet Energy Transfer
kTTA = 2.3e9;       % [1/(M*s)] Triplet Triplet Annihilation
kTDA = 2e2;         % [1/s] Triplet Decay Annihilator
kUCF = 1/(7e-9);   % [1/s] Upconverted Fluorescence
kTDS = 5615.9477;  % [1/s] Triplet Decay Sensitizer
kI = 130;          % [1/s] Excitation av Sensibilator

% Koncentrationer

c1 = C(1); % Sensibilator grundtillstnd
% c2 = C(2); % Sensibilator singlett-exciterad. Antar =0 ty
% snabb ISC
c2 = C(2); % Sensibilator triplett-exciterad
c3 = C(3); % Annihilator grundtillstnd
c4 = C(4); % Annihilator triplett-exciterad
c5 = C(5); % Annihilator singlett-exciterad

dcdt(1) = -kI*c1 + kTDS*c2 + kTET*c2*c3;
% dcdt(2) = 0;
dcdt(2) = kI*c1 - kTET*c2*c3 - kTDS*c2;
dcdt(3) = kTDA*c4 + kUCF*c5 - kTET*c3*c2 + 1/2*kTTA*c4^2;
dcdt(4) = kTET*c3*c2 - kTTA*c4^2 - kTDA*c4;
dcdt(5) = 1/2*kTTA*c4^2 - kUCF*c5;

dcdt = dcdt';

end
```

A.5.2 Lösning av differentialekvationssystem

```
clc, clf, clear

% Startkoncentrationer [M]
```

```

CSenS0_0 = 10e-6;
%CSenS1_0 = 0;
CSenT1_0 = 0;

CAS0_0 = 1e-3;
CAT1_0 = 0;
CAS1_0 = 0;

% Undersokt tid [s]
ti = 0;
tf = 5e-2;

% Losning av differentialekvationssystem
% Hastighetskonstanter for de olika processerna anges i
  funktionsfilen

options = odeset('AbsTol',1e-55,'refine',80);
[t,c] = ode15s('Kinetikfunantagande',[ti tf],[CSenS0_0
  CSenT1_0 CAS0_0 CAT1_0 CAS1_0],options);

```

A.6 Identifierade annihilatorer för uppkonvertering till det ultravioletta spektrat

I detta appendix presenteras ett antal genom litteraturstudier identifierade annihilatorer som dock inte undersöktes närmare inom ramen för denna studie. Annihilatorerna är avsedda för uppkonvertering till ultraviolett ljus med biacetyl som sensibilator.

Tabell 7: Potentiella annihilatorer för uppkonvertering till ultraviolett ljus, med biacetyl som sensibilator.

Annihilator	Emissionstoppar [nm]	Triplettenergi [eV]	Φ_{FI}
2-fenylinden	369 [40]	2,19(p) [25]	0,78 [41]
2,2'-bibenso[b]tiofen	360 [42]	2,19(p) [25]	0,41 [42]
2,5-difenyloxazol	360(n) [43]	2,30(n) [43]	1,0 [24]
dibenso[a,c]akridin	375 [44]	2,35(p) [25]	-
benso[b]fluoranten	370(n) [45]	2,36(p) [25]	-
1-aminonaftalen	375(n) [24]	2,37(p) [25]	0,46 [24]
benso[c]fluoren	355,372 [46]	2,39(p) [25]	-
1,4-dicyanonaftalen	340, 350 [47],[48]	2,40(p) [25]	0,63 [48]
2,2'-binaftyl	350, 370(n) [24]	2,42 [24]	0,41 [24]
dibenso[c,g]karbazol	365, 390 [49]	2,44(p) [25]	-
oktafluoronaftalen	355 [50]	2,44(n) [25]	0,16 [50]
benso[a]fluoren	346, 365(n) [24]	2,50(p) [25]	0,51 [25]

^aVärden från egna experiment. Polärt och opolärt lösningsmedel betecknas p respektive n.