

14. LIUMINESCENCIJOS TYRIMAS

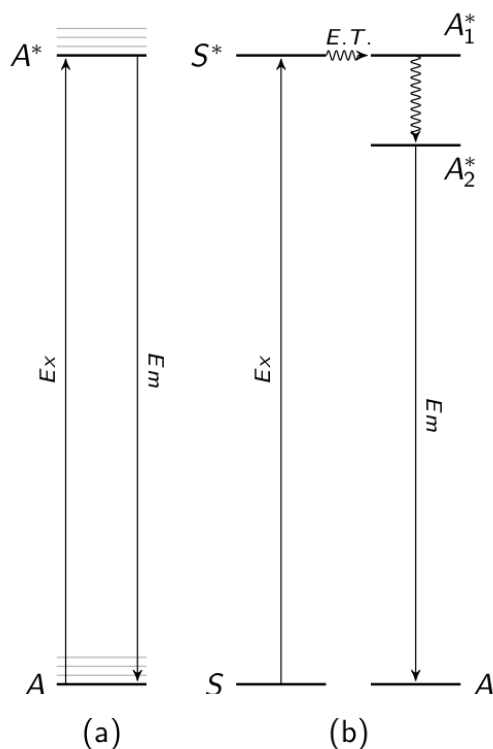
Įvadas

Liuminescencija

Liuminescencija – elektromagnetinis spinduliavimas, pasireiškiantis, kuomet sužadinta elektroninė būseną atsipalaiduoja į žemesnės energijos būseną. Terminas „liuminescencija“ pirmą kartą paminėtas 1888 metais vokiečio mokslininko E. Wiedemann tam, kad šis reiškinys būtų atskirtas nuo terminio spinduliavimo, kai iki tam tikros temperatūros įkaitinta medžiaga pradeda švytėti (pvz. volframo siūlelis kaitrinėje lemputėje). Liuminescencinės medžiagos visų pirma gauna energijos ir iš ramybės būsenos pereina į aukštesnės energijos sužadintą būseną. Sužadinta būseną nėra stabili, taigi energija turi sumažėti, kol grįžta į ramybės būseną. Energijos sumažėjimas galimas dviem būdais: spinduliniu arba nespinduliniu energetiniu perėjimu. Nespindulinio perėjimo metu energija virsta kita forma (paprasčiausiu atveju – šiluma), tuo tarpu spindulinio perėjimo metu, energija virsta elektromagnetine spinduliuote, dažniausiai ultravioletiniais, regimosios šviesos arba infraraudonaisiais spinduliais (1 pav. (a)).

Pagal taip, kaip liuminescencinė medžiaga gali būti sužadinta, skiriamos skirtingos rūšys:

- 1) bioluminescencija (spinduliuotė skleidžiama dėl gyvuose organizmuose vykstančių biocheminių reakcijų);
- 2) chemiliuminescencija (emisija sužadinama cheminės reakcijos dėka);
- 3) elektrochemiliuminescencija (sužadinama dėl elektrocheminės reakcijos);
- 4) elektroliuminescencija (sukelia elektros srovė);
- 5) katodoliuminescencija (sužadinimas vyksta į medžiagą atsitrenkiant elektronams);
- 6) mechanoluminescencija (pasireiškia medžiagą veikiant mechaniškai, toliau skirstoma pagal veikimo pobūdį);
- 7) fotoluminescencija (sužadinimas vyksta medžiagai absorbavus fotonus);
- 8) radioluminescencija (emisija sužadinama apšvitinant jonizuojančia spinduliuote);
- 9) termoluminescencija (sužadinimas vyksta medžiagai suteikus šiluminės energijos. Nuo juodo kūno terminio spinduliavimo skiriasi tuo, kad šiuo atveju elektromagnetinė spinduliuotė yra sugerama žymiai anksčiau (ilgas periodas iki emisijos), nei fotoluminescencijos atveju, bei yra laikoma medžiagoje iki kol suteikta šiluminė energija sumažina sistemos stabilumą ir sugerta spinduliuotė yra atpalaiduojama).



1 pav. Galimi liuminescencijos mechanizmai: **(a)** aktyvatorius sugeria energija (E_x) ir iš ramybės būsenos A pereina į sužadintą būseną A^* , o tada įvyksta atvirkštinis procesas – emisija (E_m); **(b)** energiją (E_x) sugeria sensibilizatorius ir pereina iš ramybės būsenos S į sužadintą būseną S^* , tada įvyksta energijos pernaša (*energy transfer* – E.T.) į aktyvatoriaus sužadintą būseną A_1^* iš kurios nespindulinių procesų būdu energija sumažėja iki A_2^* lygmens ir tada vyksta spindulinė emisija (E_m) iki aktyvatoriaus ramybės būsenos (A).

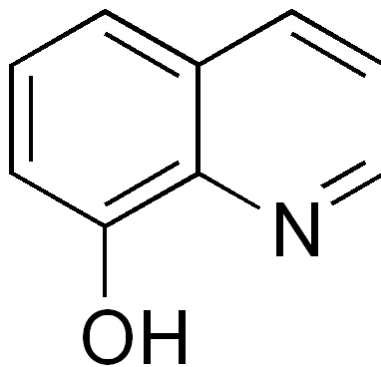
Medžiagos, kurios geba liuminescuoti yra vadinamos fosforais. Jos turi daugybę pritaikymo galimybių ir dažniausiai yra sutinkamos ekranuose, fluorescencinėse lempose, šviesos dioduose (LED), taip pat jos naudojamos aptikti rentgeno arba gama spindulius – ši savybė pritaikoma vizualizavimui medicinoje. Neorganinių fosforų atveju sistema susideda iš pagrindinės matricos (angl. *host matrix*) ir liuminescencinio centro, dažnai vadinamo aktyvatoriumi. Energiją absorbuoti gali pagrindinė matrica arba joje esančios priemaišos. Beveik visais atvejais emituoja sąmoningai į gardelę pridėtos priemaišos, pavyzdžiui, retųjų žemių metalų jonai, kurie į medžiagą pridedami nedidelėmis koncentracijomis (sudaro kelis molinius procentus arba mažiau). Į pagrindinę matricą vienu metu gali būti legiruojami keli jonai, tuomet energijos perdavimas vyksta tokiu principu: pirmasis jonas sužadina energiją sugeria (sensibilizatorius (angl. *sensitizer*)) ir perduoda ją kitam – aktyvatoriui, kuris, savo ruožtu, energiją išspinduliuoja (1 pav. (b)).

Čia pateikti tik patys paprasčiausi liuminescencijos mechanizmai. Galimų variantų yra žymiai daugiau. Taip pat didelė įvairovė ir liuminescencinių medžiagų – jos gali būti tiek kristalinės medžiagos, tiek kompleksiniai junginiai, tiek organinės molekulės. Kelias sistemas, su kuriomis gali tekti susidurti šio darbo metu trumpai apibūdinsime toliau.

Aluminio kvinolinatas

Aluminio kvinolinatas yra pirmoji medžiaga, panaudota kaip žalias emiteris organiniuose šviestukuose. Organiniai šviesos diodai (*Organic-light-emitting diodes* – OLED) yra įrenginiai, kurie konvertuoja elektros energiją į šviesą (elektroliuminescencija). OLED gamyboje plačiausiai naudojamos dvi medžiagų klasės – organiniai polimerai bei maži organiniai ar koordinaciniai junginiai. OLED'ų pranašumai, lyginant su tradiciniais puslaidininkiniais šviestukais yra: a) lengva gamyba; b) nedideli gamybos kaštai; bei c) patogiu inkorporuoti į didelius bei lanksčius ekranus. Tam, kad junginys būtų tinkamas panaudojimui OLED gamybai, jis turi pasižymėti bent viena iš šių savybių: 1) elektronų pernaša; 2) skylių pernaša; 3) emiteris (šviesos spinduliavimas). Efektyvių emiterių paieška vis dar išlieka aktuali mokslinių tyrimų šaka. Pagrindinis reikalavimas medžiagai, kuri galėtų būti naudojama kaip OLED'o emiteris – ji turi pasižymėti efektyvia fotoluminescencija. Organinėse ar koordinacinėse medžiagose, tokiose kaip $Al^{III}q_3$ (kur q = 8-hidroksikvinolinas, 2 pav.), liuminescencija atsiranda iš $\pi \rightarrow \pi^*$ (π rišančioji $\rightarrow \pi^*$ skiriančioji) perėjimų liganduose ar konjuguotose sistemose. Tai yra perėjimas iš aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) į žemiausią neužimtą molekulinę diagramą (LUMO).

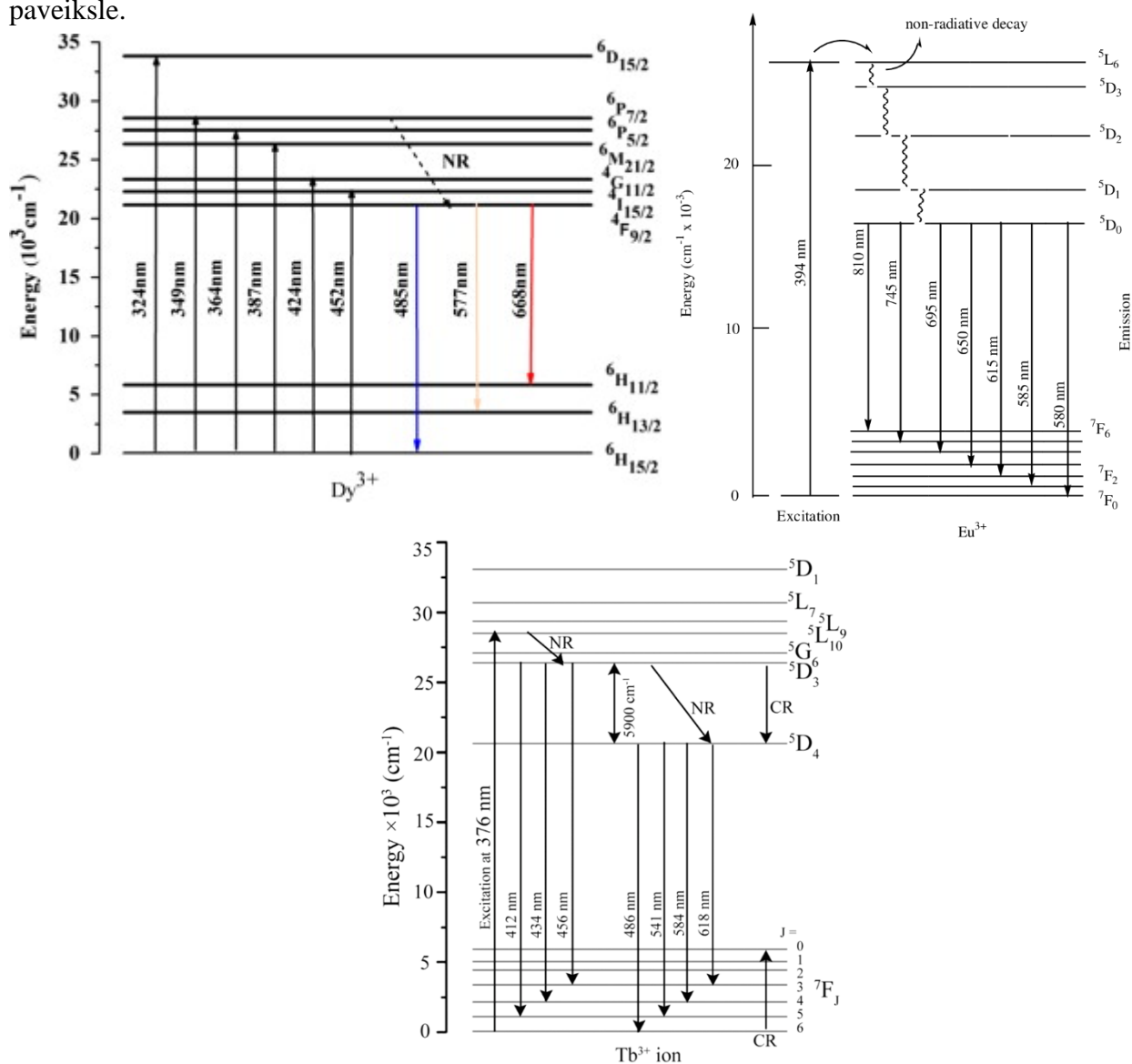
Dauguma organinių ar pagrindinių grupių elementų emiterių yra fluorescencinės medžiagos, kurių gesimo trukmės įprastu atveju yra nanosekundžių eilės. Tokiuose junginiuose emisijos spektruose stebimos santykinai plačios juostos, kurios atsiranda dėl virpesinių sąveikų. Tuo tarpu lantanoiduose liuminescencija pasireiškia dėl $f \rightarrow f$ elektroninių perėjimų, taigi emisijos juostos (smailės) yra labai siauros. Lantanoidų emisija, įprastu atveju, pasižymi lėtomis gesimo trukmėmis (mikro- ar mili-sekundžių eilės) bei mažesniu emisijos intensyvumu. Siekiant padidinti lantanoidų emisijos intensyvumą, naudojami ligandai, kurie gali perduoti energiją centriniam lantanoidui, taigi šie ligandai veikia kaip aktyvatoriai. $Al^{III}q_3$ yra pirmoji medžiaga, panaudota kaip žalias emiteris organiniuose šviestukuose jau 1987 metais. Nepaisant visų paieškų ir tyrimų nuo to laiko, $Al^{III}q_3$ vis dar išlieka vienas geriausių žalių emiterių OLED'uose. Be to, $Al^{III}q_3$ gali veikti kaip OLED'o elektronų pernašos medžiaga.



2 pav. 8-hidroksikvinolinas

Lantanoidų kompleksai

Daugumai lantanoidų būdinga liuminescencija, atsirandanti dėl $f \rightarrow f$ elektronų šuolių. Tokiu atveju emisijos spektruose stebimos siauros smailės, kurios priklauso nuo konkretaus lantanoido, bet beveik nekinta priklausomai nuo junginio. Taip yra todėl, kad f orbitalės yra gerai ekranuotos nuo aplinkos, taigi išorinis poveikis (pvz. kristalinis laukas) jų energijų beveik nekeičia. Tuo tarpu pereinamųjų metalų jonams ar tam tikriems lantanoidų jonams (pvz. Ce^{3+} , Eu^{2+}) būdinga liuminescencija atsirandanti dėl atitinkamai $d \rightarrow d$ ar $f \rightarrow d$ elektronų šuolių, todėl tokie jonai yra priklausomi nuo aplinkos (kristalinio lauko, veikiančio d orbitalių skaidos energija) ir skirtinguose junginiuose stebima skirtinga emisija. $f \rightarrow f$ elektronų šuoliai vyksta tarp skirtingų energetinių lygmenų. Kiekvienam lantanoidui šių lygmenų energijos yra žinomos ir (kaip minėta) beveik nekintančios. Šio darbo metu galimų lantanoidų energetinių šuolių diagramos pateikiamos 3 paveiksle.



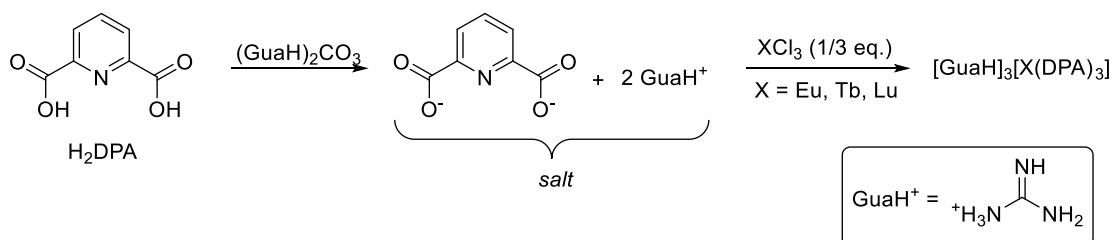
3 pav. Dy^{3+} , Eu^{3+} ir Tb^{3+} galimi spinduliniai perėjimai.

Šiame darbe sintetinsite lantanoidų kompleksus, kurie panašūs į naudojamus Euro banknotuose (4 pav.). Žalią spalvą lemia Tb³⁺ jonai, o oranžinę – Eu³⁺. Analogiškus kompleksus su 2,6-piridindikarboksiline rūgštimi galima gauti įvairiems kompleksams, kurie tarpusavyje skirsis emisijos spalva bei intensyvumu.



4 pav. 50 eurų banknotas apšvietus UV šviesa.

Sintezė pakankamai nesudėtinga, dviejų žingsnių (5 pav.). Pirmiausia vykdoma rūgščių-bazių reakcija tarp 2,6-piridindikarboksilinės rūgšties ir guanidino karbonato – gaunama tirpi druska. Tada pridedama tirpios lantanoido druskos (pvz., XCl₃) moliniu santykiu 1:3 ir taip gaunamas kompleksinis junginys.

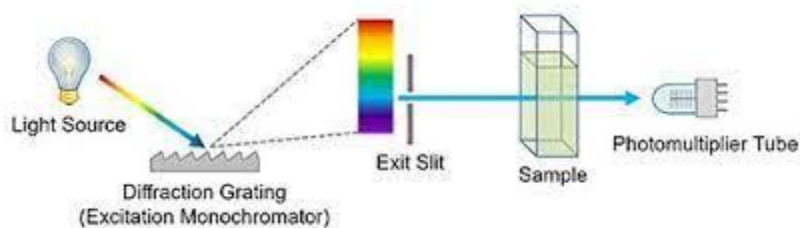


5 pav. Lantanoido komplekso sintezės schema.

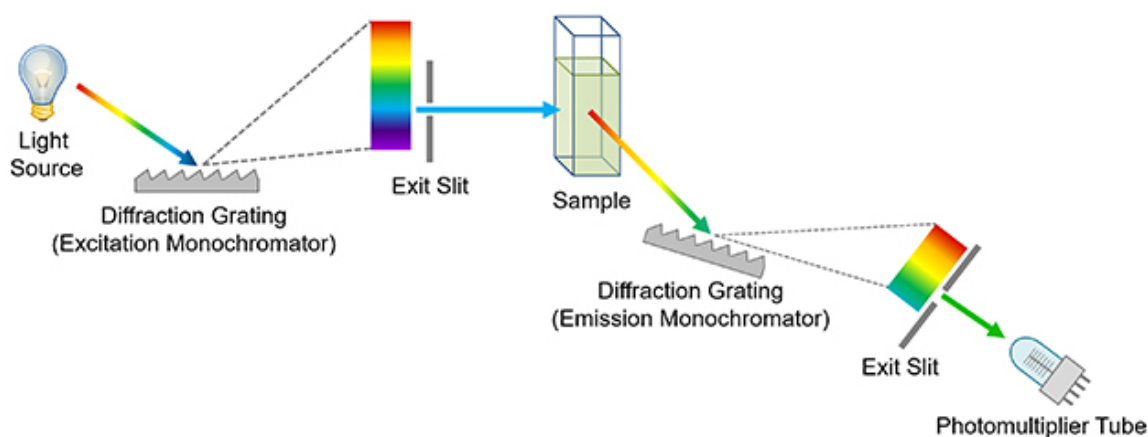
Liuminescencijos matavimas

Liuminescencinis spektrometras šiek tiek skiriasi nuo „įprasto“ (sugerties) UV/Vis spektrofotometro (6 pav.). Šaltiniu dažniausiai naudojama baltos šviesos lempa (pvz. ksenono išlydžio lempa), kuri skleidžia visą matuojamą spektrą aprėpiančia elektromagnetinę spinduliuotę. Tokia šviesa prieš pasiekdama mėginį turi būti monochromatizuota – „iškirptas“ tik tam tikras bangos ilgis. Tai pasiekama naudojant monochromatorius (dažniausiai difrakcines gardeles arba prizmes). Monochromatinė šviesa pasiekia mėginį ir, sugerties matavimo atveju, keliauja į detektorių – tokiu būdu detektorius fiksuoja šviesos intensyvumą ties iš šaltinio sklindančiu bangos ilgiu. Nustačius skirtumą tarp palyginamojo tirpalo (koks intensyvumas sklinda iš šaltinio) ir tiriamojo mėginio (koks šviesos srautas praėjo per mėginį ir liko nesugertas), gaunamas sugerties spektras. Tačiau liuminescencinio spektrometro atveju (7 pav.) yra dar vienas monochromatorius, tarp mėginio ir detektoriaus. Tokiu būdu į tiriamą medžiagą gali kristi vieno bangos ilgio šviesa, o detektorius

matuoja kito bangos ilgio šviesos srautą, t. y. sužadiname vienu bangos ilgiu, o dėl liuminescencijos atsirandantį spinduliavimą matuojame ties kitais bangos ilgiais.



6 pav. Sugerties spektrofotometro schema.



7 pav. Liuminescencinio spektrometro schema.

Liuminescencijos matavimo metu pagrinde naudojami du režimai – sužadinimo arba emisijos matavimai. Matuojant medžiagos emisiją, mėginys yra apšviečiamas vieno bangos ilgio šviesa (fiksuoiant monochromatorių, esantį tarp šviesos šaltinio ir mėginio), o matuojamas šviesos intensyvumas keičiant tarp mėginio ir detektoriaus esantį monochromatorių ir tokiu būdu užrašomas emisijos spektras. O sužadinimo spektrai užrašomi atvirkščiai – detektoriaus monochromatorius fiksuojamas ties vienu bangos ilgiu, o sužadinama vis skirtingais bangos ilgiais.

Darbo aprašymas

Kuriuos junginius reikia susintetinti, klauskite dėstytojo.

1. Aliuminio kvinolinato (Alq_3) sintezė

Į 150 mL Erlenmėjerio kolbą įpilama 15 mL acetono ir jame ištirpinama 0,5 g 8-hidroksikvinolino. Antroje kolboje ištirpinama 0,25 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 35 mL vandens. Į šią kolbą supilamas 8-hidroksikvinolino tirpalas ir maišomas ant magnetinės maišyklės 5 min. kambario temperatūroje. Baigus maišyti tirpalą patikrinamas jo pH, kuris turėtų būti silpnai rūgštinis (pH ~ 5-

6). Tada, pasigaminamas natrio karbonato tirpalas ištirpinant 1 g Na_2CO_3 15 mL vandens. Intensyviai maišant lašinamas natrio karbonato tirpalas į reakcijos mišinį, kuriame turi pasirodyti geltonos nuosėdos. Lašinant nuolat tikrinamas tirpalo pH. Tirpalo pH pasiekus 8 nustojamas lašinti natrio karbonato tirpalas, o reakcijos mišinys paliekamas maišytis dar 30 min. Gautas nuosėdos nufiltruojamos (vakuumine filtravimo sistema) ir gautieji geltoni milteliai praplaunami nedideliu kiekiu acetono. Gautas produktas išdžiovinamas ir paskaičiuojama išeiga.

Pirminis įvertinimas gali būti atliekamas vizualiai – apšvietus UV ($\lambda \approx 365$ nm) turi matytis žalsvas švytėjimas.

Pasigaminamas 50 mL praskiesto Alq_3 tirpalo etanolyje ($c \approx 10^{-5}$ M). Užrašomas sugerties spektras UV-Vis spektrofotometru bei sužadavimo ir emisijos spektrai fluorescenciniu spektrofotometru.

2. $\text{Ln}(\text{DPA})_3$ sintezė

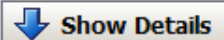
Į 50 mL Erlenmėjerio kolbą įdedama 0,35 g 2,6-piridindikarboksilinės rūgšties ir įpilama 20 mL dejonizuoto vandens. Tuomet pridedama 0,37 g guanidino karbonato ir tirpalas maišomas (naudojant magnetinį maišiklį) kol ištirps. Susidarius skaidriam tirpalui be nuosėdų, suberiamas ~0,26 g nurodyto lantanoido druskos (molinis santykis 1:3), bei toliau maišoma 1 valandą. Praėjus valandai tirpalas atvėsinaamas ledo vonioje 5-10 min. Šaltas tirpalas nufiltruojamas naudojant Büchnerio piltuvą, medžiaga 2-3 kartus praplaunama nedideliu kiekiu ledinio vandens. Baigus filtravimą, leidžiama medžiagai nudžiūti piltuve apie 5 min.

Gautas produktas perkeliamas į pasvertą Petri lėkštelę ir džiovinamas (džiovinimo krosnyje) 80 °C temperatūroje 15 min. Pasverama sausa medžiaga ir apskaičiuojama išeiga.

Pasigaminamas vandeninis tirpalas ir užrašomas sugerties spektras UV-Vis spektrofotometru bei sužadavimo ir emisijos spektrai fluorescenciniu spektrofotometru.

3. Liuminescencijos tyrimo eiga

Liuminescencijos matavimas: įjungiamas fluorescencinis spektrofotometras nuspaudus įjungimo/išjungimo mygtuką esantį prietaiso kairiojo šono tolimajame apatiniame kampe (palaukite 5 min kol lempa „išils“). Supilamas komplekso tirpalas į liuminescencinės spektroskopijos kiuvetę (visos keturios sienelės skaidrios), uždengiama ir įstatoma į prietaisą, atlenkus žydros spalvos gaubtą. Kompiuteryje atidaroma programa „BLAquisition“ ir paspaudus *File* → *Load Method* pasirenkama „3 kursas bakalaurai“. Apačioje esančioje įrankių juostoje, patikrinama ar nustatymai sutampa su pateiktais 6 paveiksle (Alq_3 atveju) arba vertėmis 1 lentelėje, kitų kompleksų atveju.

Scan type	Emission	Start [nm]	400	End [nm]	700	
Ex. WL [nm]	300	Speed [nm/min]	500	Gain	Medium	
Ex. Slit [nm]	5.0	Em. Slit [nm]	5.0	Auto Lamp	Off	

6 pav. Alq₃ komplekso emisijos matavimo nustatymai.

Paspaudžiamas „Start Aquisition“ (*Play* mygtukas programos viršuje) ir pradedamas matavimas. Intensyvumas turi būti apie 500. Jei taip nėra, pakoreguojamas detektoriaus jautrumą *Gain* (*Low* – intensyvumas bus mažesnis, *high* – didesnis) ir iš naujo užrašomas spektrą. Jei parinkus *Low* jautrumą vis tiek skalė viršijama (horizontali atkarpa ties 1000 intensyvumu), sumažinami plyšiai (*Ex.* ir *Em. Slit*). Jei intensyvumas vis tiek per didelis – labiau praskiedžiamas tirpalą. Parinkus tinkamus nustatymus, sumažinamas matavimo greitis (*Speed* parametras) iki 100nm/min ir užrašomas spektras. Pasibaigus matavimui, duomenys išsaugomi (*File* → *Save Data*).

1 lentelė. Liuminescencijos matavimo nustatymai skirtingiems kompleksams.

Kompleksinis junginys	Matavimo režimas (<i>Scan type</i>)	Fiksuotas bangos ilgis (<i>Ex.</i> arba <i>Em. WL</i>)	Prandžia (<i>Start [nm]</i>)	Pabaiga (<i>End [nm]</i>)
Alq ₃	Emisija	300	400	700
	Sužadinimas		300	500
[Tb(DPA) ₃] ³⁻	Emisija	317	400	600
	Sužadinimas	544	300	500
[Eu(DPA) ₃] ³⁻	Emisija	396	450	750
	Sužadinimas	616	310	500
[Dy(DPA) ₃] ³⁻	Emisija	347	450	700
	Sužadinimas	575	300	550

Nusistačius emisijos maksimumo bangos ilgį, užrašomas sužadinimo spektras. Apatinėje įrankių juostoje pakeičiamas *Scan type* į *Excitation*; **Em. WL [nm]**, įrašoma nustatytas emisijos maksimumo bangos ilgis; ir pakeičiamas matavimo ruožas (*Start* bei *End*) pagal 1 lentelėje pateiktus duomenis. Užrašomas ir išsaugomas sužadinimo spektras (detektoriaus jautrumo bei plyšių nustatymai paliekami tokie pat, kaip rašant emisijos spektrą).

Darbo aprašymui pridedamas paveikslas, kuriame vienu metu būtų sugerties, sužadinimo ir emisijos spektrai. Lantanoidinių kompleksų atveju sužymimi elektronų energetiniai šuoliai (termų simbolius) ties atitinkamomis emisijos smailėmis.

4. Klausimai darbo gynnimui

Liuminescencijos reiškinys, fotoluminescencijos matavimas;
Kompleksiniai junginiai, izomerija.

5.Literatūra

1. Liu Q., Wang S., „*Preparation of Two Luminescent Complexes: Al^{III}(8-hydroxyquinolinolato)₃ and Eu^{III}(thenoyltrifluoroacetato)₃(1,10-phenanthroline)*“, Journal of Chemical Education (2003) **80**, 1474-1475.
2. Blasse G., Grabmaier B.C., „*Luminescent materials*“ Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1994) ISBN: 978-3-642-79017-1.