## TARTU ÜLIKOOL

Füüsika-keemiateaduskond Eksperimentaalfüüsika ja tehnoloogia instituut

# AARE FLOREN

# Pd-porfüriinidega aktiveeritud polümeerkilede hapnikutundlikkuse heterogeensuse ja fotostabiilsuse uuringud

Optika ja spektroskoopia Magistritöö

Juhendaja: vanemteadur, füüs.-mat. kand. RAIVO JAANISO

# Sisukord

1	Sis	Sissejuhatus		
2	Kir	janduse ülevaade	5	
	2.1	Värvimolekulide spektraalomadused	5	
	2.2	Luminestsentsi kustutamine elektronergastuse ülekande teel	7	
	2.3	Fosforestsentsi kustutamine hapniku poolt – difusiooni poolt määratud ener	rgia	
		ülekande teooria	9	
	2.4	Hapnikutundlike materjalide heterogeensus	12	
	2.5	Hapnikutundlike materjalide fotokeemiline stabiilsus	15	
3	Eks	sperimenditehnika	16	
	3.1	Objektid	16	
	3.2	Katseseadmed	17	
4	Luminestsentsi kineetika heterogeenses süsteemis		20	
	4.1	Kustumisparameetrite määramine intensiivsuste ja eluigade järgi	20	
	4.2	Aeglahutusega mikroskoopia	28	
	4.3	Luminestsentsi kineetika sõltuvus hapniku rõhust	30	
	4.4	Luminestsentsi kustumise kirjeldamine parameetrite mitmemõõtmelise jaot	tuse	
		korral	32	
	4.5	Võrdlus eksperimendiga	36	
5	Fot	ostabiilsuse uuringud	42	
	5.1	Muutused neeldumises ja fosforestsentsi intensiivsuses	42	
	5.2	Muutused fosforestsentsi kustumisparameetrites	47	
Kokkuvõte				
6	55 Summary			
7	Kasutatud kirjandus			

### 1 Sissejuhatus

Viimasel kümnendil on tehtud palju uurimis- ja arendustööd hapnikutundlikel luminestseeruvatel materjalidel põhinevate mõõteseadmete vallas [1-6]. Sellistel seadmetel on rida põhimõttelisi eeliseid Clarki tüüpi elektrokeemiliste sensorite ees. Optilised hapnikuandurid ei muuda hapniku kontsentratsiooni uuritavas keskkonnas, mõõtmisi on võimalik läbi viia mittekontaktselt ja sensoreid saab valmistada väga väikeste mõõtmetega (uurimistöödega on näidatud, et ka üksikute luminestseeruvate molekulidega on võimalik hapnikku detekteerida).

Hapnikutundlike materjalidena on kasutusel Ru(II) komplekside ja Pt- või Pdporfüriinidega aktiveeritud polümeer- või soolgeel-kiled, mille luminestsentsi hapnik efektiivselt kustutab. Enamuses kasutatakse materjalide hapnikutundlikkuse kirjeldamisel lihtsat Stern-Volmeri seadust, mis esmalt tuletati luminestsentsi kustumise kirjeldamiseks gaasides ning kirjeldab hästi ka teisi homogeenseid keskkondi. Kuna eelnimetatud kilede korral on tegemist korrapäratu struktuuriga keerukate materjalidega, siis on viimasel ajal hakatud tähelepanu pöörama ka luminestsentsi kustumise mittehomogeensele loomusele korrapäratutes süsteemides. Seejuures on põhiliselt uuritud kustutamisparameetrite mittehomogeense jaotuse mõju luminestsentsi intensiivsusele.

Samas on üheks võimaluseks stabiilsemate andurite valmistamiseks kasutada luminestsentsi intensiivsuse detekteerimise asemel luminestsentsi eluigade mõõtmist. Viimasel juhul ei sõltu anduri koste ergastusallika intensiivsuse muutustest, optiliste elementide läbilaskevõimest, detektori tundlikkusest, elektroonilistest võimendustest ega hapnikutundlike molekulide kontsentratsioonist. Siiski ei pruugi selline lähenemine päästa probleemidest nagu materjalide omaduste muutumine füüsikalise vanandamise või fotopleegitamise käigus. Viimast probleemi on seoses luminestsentsi kustutamisparameetrite muutustega uuritud väga vähe ja seejuures üldse mitte porfüriinidega aktiveeritud materjalide korral.

Käesolevas töös uuriti luminestsentsi kustutamist hapniku poolt Pd-porfüriinidega aktiveeritud polümeeris (PMMA). Eesmärgiks seati luminestsentsi kustumise ajaliste sõltuvuste adekvaatne kirjeldamine korrastamata süsteemis, kus nii loomuliku kustumise eluiga kui hapniku mõju iseloomustavad parameetrid on mittehomogeenselt jaotunud.

3

Teiseks uuriti Pd-porfüriinide kustumisparameetrite muutusi materjali fotopleegituse käigus.

Töö koosneb neljast sisulisest peatükist. Teises peatükis on toodud kirjanduse ülevaade uuritavate probleemide kohta, kolmandas peatükis kirjeldatakse kasutatud katsetehnikat ja –metoodikat. Neljandas peatükis on tuletatud mudel luminestsentsi kustumise kirjeldamiseks mittehomogeenses süsteemis, milles toimuvad energia ülekande protsessid lisandimolekulide ja hapniku vahel, ning on võrreldud mudelarvutusi Pd-porfüriinidel saadud eksperimentaalsete tulemustega. Viiendas peatükis on toodud materjalide fotostabiilsuse uuringute tulemused, kusjuures nende kirjeldamisel on samuti kasutatud eelmises peatükis tuletatud mudelit.

## 2 Kirjanduse ülevaade

#### 2.1 Värvimolekulide spektraalomadused

Joonisel 1 on kujutatud värvimolekulide elektron-võnkeolekute energianivoode ning nende vahel toimuvate protsesside skeem (nn Jablonski diagramm).



Energiatasemed jagunevad kaheks – singletseteks (S = 0) ja tripletseteks (S = 1), vastavalt olekute spinnkvantarvu S väärtusele. Põhiolekus ( $S_0$ ) neelab molekul valguskvandi ja elektron siirdub kõrgemale energiatasemele ( $S_1$ ), mis on esimene ergastatud singletne seisund. Juhul kui optilisel ergastusel ergastatakse molekuli võnkumisi, siis tavaliselt ajavahemiku  $10^{-12}$ - $10^{-13}$  s jooksul toimub võnkerelaksatsioon, mille käigus molekul kaotab soojusenergiat. Kui ergastava valguskvandi energia on piisavalt suur, et ergastada kõrgemaid elektroonseid seisundeid ( $S_2, S_3, S_4, ...$ ), siis võib võnkerelaksatsiooni käigus toimuda samuti mittekiirguslik sisemine konversioon ( $S_2 \rightarrow S_1$ ). Lõpuks jõuavad kõik ergastatud molekulid esimese ergastatud oleku madalamatele võnkenivoodele ( $S_1$ ) [1].

Ergastatud seisundist  $S_1$  on võimalikud nii kiirguseta kui ka kiirguslikud siirded põhiolekusse  $S_0$ . Juhul kui kiirguseta siirded on vähem tõenäolised, siis on tegemist luminestseeruva molekuliga.

Fluorestsents on lühikese elueaga kiirgus, mis tekib elektronsiirdel singletsete seisundite vahel ( $S_1 \rightarrow S_0$ ). Fluorestsentsi kustumisaeg on tavaliselt  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  s.

Mittekiirgusliku või kiirgusliku siirde kõrval on ergastatud seisundi  $S_1$  kustumiseks kolmas võimalik moodus interkombinatsiooniline siire madalama energiaga triplettolekusse ( $T_1$ ). Üldiselt on tripletse ( $T_1$ ) seisundi energia väiksem kui singletsel ( $S_1$ ) seisundil. Kuna siire tripletsest seisundist molekuli põhiseisundisse on spinnkvantarvu järgi keelatud üleminek, siis võib molekul ergastatud tripletses seisundis viibida üsna kaua.

Fosforestsentsiks nimetatakse kiirguslikku siiret metastabiilsest tripletsest seisundist põhiolekusse. Kirjeldatud üleminek toimub väikese tõenäosusega, millele vastab pika kustumisajaga kiirgus 10<sup>-5</sup>-10 s.

Porfüriinid on tetrapürroolsed molekulid, mille keskmes asub kaks prootonit või metall. Porfüriinidele iseloomulikud neeldumisspektrid [1] on toodud joonisel 2.



Joonis 2. Porfüriinide neeldumisspektrid.

Kõige pikalainelisem riba paikneb reeglina 500 ja 600 nm vahel ning vastab puhtelektroonsele üleminekule  $S_0 \rightarrow S_1$  (tähistus Q<sub>0</sub> joonisel 2). Riba tähistusega Q<sub>1</sub> sisaldab ka võnkeergastusi. Kõrgema sümmeetriaga metalloporfüriinide korral on esimene ergastatud elektronolek kahekordselt kõdunud, madalama sümmeetriaga vabades porfüriinides vastavad energianivood lõhenevad ja neeldumisspektris ilmneb vastavalt 4 riba. Tugev neeldumine 380 ja 420 nm vahel (nn Soret' riba) on tingitud üleminekutest  $S_0 \rightarrow S_3, S_4$  [1].

# 2.2 Luminestsentsi kustutamine elektronergastuse ülekande teel

Lisaks eelkirjeldatud molekulisisestele mittekiirguslikele protsessidele võib aine luminestsentsi kustutada ka energia ülekanne teistele molekulidele. Ainet, mis kiirendab ergastatud oleku üleminekut madalamasse ergastatud olekusse või põhiolekusse, nimetatakse kustutajaks ehk aktseptoriks.

Vaatleme sellist protsessi konkreetse kustutaja – hapniku molekuli O2 näitel.

Joonise 3 vasakus osas on toodud värvimolekuli (nivoode konkreetsed energiad vastavad Pd-TPP molekulile) ja ning paremal pool molekulaarse hapniku energianivoode skeem. Hapnik on erandlik molekul, mille põhiolek  ${}^{3}\Sigma_{\sigma}$  on tripletne.



Joonis 3. Energia ülekanne värvimolekulilt hapnikule.

Värvaine ergastatud oleku kustutamine hapniku poolt toimub elektronergastuse energia ülekandena, mis on joonisel kujutatud kahe kumera joonega ja mida võib iseloomustada võrrandiga:

$$T_1 + {}^3\Sigma_g \to S_0 + {}^1\Delta_g. \tag{2.1}$$

Energia ülekandel värvimolekulilt hapnikule ergastatakse viimane kõrgema energiaga seisundi võnkenivoole, millelt toimub kiire relaksatsioon madalaimale ergastatud nivoole $^{1}\Delta_{g}$ .

Tuntuim mittekiirgusliku ergastuse energia ülekande tüüp on nn Försteri energiaülekanne [8], mille tõenäosus

$$w_F \approx \frac{\left|\vec{\mu}_D\right|^2 \cdot \left|\vec{\mu}_A\right|^2}{R^6}.$$
 (2.2)

Försteri energiaülekanne on tingitud vastasmõjust ülekandes osalevate siirete elektriliste diipolmomentide vahel. Ülekande tõenäosus on seetõttu määratud doonor- ja aktseptormolekulide elektronsiirete diipolmomentidega  $\mu_D$  ja  $\mu_A$ , ning selle sõltuvus doonori ja aktseptori vahekaugusest R on R<sup>-6</sup>. Kuna triplet-singlet tüüpi siirded on keelatud (vastavad ostsillaatori jõud on lubatud üleminekutest tuhandeid kuni miljoneid kordi väiksem), siis on Försteri tüüpi energiaülekande tõenäosus joonisel 3 kujutatud protsessi korral kaduvväike.

Energia ülekanne võib toimuda ka Dexteri tüüpi vahetusvastasmõjuga [9], mis saab toimuda vaid doonori ja aktseptori elektronolekute osalise kattumise korral. Seetõttu on antud tüüpi energiaülekande mõjuraadius oluliselt väiksem kui Försteri mehhanismi korral, ning ülekande tõenäosuse sõltuvus vahekaugusest *R* on väga tugev:

$$w \propto \exp(-R/R_0) \,. \tag{2.3}$$

Värvimolekuli ja hapniku vahelist energiaülekande protsessi võib kujutada ka elektronorbitaalide skeemi kasutades. Joonisel 4 toodud skeemil on kujutatud doonori ja aktseptori molekuli väliskihi elektronide paigutus orbitaalidel (noolega on näidatud elektroni spinn) enne ja pärast energia ülekannet.



Joonis 4. Algselt ergastatud tripletses olekus doonor- ja põhiolekus O<sub>2</sub> aktseptormolekuli elektronorbitaalide skeem energia ülekandel.

Antud skeem lubab vahet teha lubatud ja keelatud protsessidel, kui jälgida elektrone orbitaalidel ümber paigutades, et nende spinn samaks jääks. Näiteks järgmisel joonisel

toodud protsessi korral ei ole võimalik viimast nõuet täita ja seega on energia ülekanne keelatud.



Joonis 5. Algselt ergastatud singletses olekus doonor- ja põhiolekus O<sub>2</sub> aktseptormolekuli elektronorbitaalide skeem energia ülekandel.

Kokkuvõttes näeme, et energia saab hapniku molekulile kanduda värvimolekuli  $T_1 \rightarrow S_0$ siirdelt, kuid ei saa kanduda  $S_1 \rightarrow S_0$  siirdelt. Hapnik ongi tuntud kui efektiivne (tripletsest olekust lähtuva) fosforestsentsi kustutaja, kusjuures energia ülekande on indutseerinud vahetusvastasmõju.

# 2.3 Fosforestsentsi kustutamine hapniku poolt – difusiooni poolt määratud energia ülekande teooria

Eelnevalt kirjeldati energia ülekande elementaarprotsessi. Eksperimentaalsete tulemuste kirjeldamisel tuleb arvesse võtta molekulide ansamblis summaarselt toimuvaid protsesse. Statistiline teooria energia ülekande kirjeldamiseks kondenseeritud aines, mis arvestab ka doonor- ja aktseptormolekulide difusiooni, on toodud näiteks artiklis [10]. Antud töös kirjeldatakse energia ülekande elementaarprotsessi lihtsustatult – eeldatakse, et ergastatud molekul ja kustutaja interakteeruvad ainult siis, kui kaugus nende vahel on  $R_0$ . Sellist eeldust saab väga heas lähenduses kasutada vahetusvastasmõju korral.

Teooria väljatöötamise lähtekohad olid järgmised:

- 1. Kustutajate omavahelisi ruumilisi korrelatsioone pole arvestatud, mis seab piirangu nende kontsentratsioonile.
- 2. Kustutamisprotsessid ei muuda kustutajate kontsentratsiooni aines.
- 3. Kustutajate paiknemine ergastatud molekuli ümber on täiesti juhuslik.
- Ergastatud molekulide vaheline kaugus on palju suurem kui difusiooniraadius ergastatud oleku eluea jooksul – iga ergastatud molekuli koos seda ümbritsevate kustutajatega võib vaadelda eraldi.

Töös leiti, et luminestsentsi kustumist pärast molekulide ergastamist δ-pulsiga saab kirjeldada valemiga:

$$\frac{n(t)}{n_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) \cdot \exp\left(-\sqrt{\frac{t}{\tau_2}}\right),$$
(2.4)

kus:

$$\tau_1^{-1} = 4\pi c D R_0 \tag{2.5}$$

ning

$$\tau_2^{-1} = 128\pi c^2 D R_0^4 \tag{2.6}$$

c - on kustutajate kontsentratsioon aines,

D - kustutaja difusioonikonstant,

 $R_0$  - energia ülekande raadius.

Saab näidata, et viimane eksponent valemis (2.4) ei ole oluline väikestel aktseptorite kontsentratsioonidel, juhul kui

$$c < 10^{-4} R_0^{-3} \,. \tag{2.7}$$

Seega on väikestel aktseptori kontsentratsioonidel kustumine eksponentsiaalne.

Võttes valemis (2.4) kahe esimese eksponendi astmed kokku, saame

$$\frac{n(t)}{n_0} = \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),\tag{2.8}$$

kus kustumisaeg on määratud Stern-Volmeri seadusega:

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K'c \tag{2.9}$$

ning Stern-Volmeri koefitsient avaldisega:

$$K' = 4\pi D R_0 \tau_0 \,. \tag{2.10}$$

Statsionaarse ergastuse korral saadakse väikestel kontsentratsioonidel (tingimus 2.7) samuti Stern-Volmeri seadus:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K'c$$
 (2.11)

Katsetes mõõdetakse mitte hapniku kontsentratsiooni aine sees, vaid hapniku osarõhku p aine kohal. Arvestades Henry seadust

$$c = S \cdot p \,, \tag{2.12}$$

kus S on hapniku lahustuvus aines, võib Stern-Volmeri seaduse kirjutada kujul:

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + Kp , \qquad (2.13)$$

kus Stern-Volmeri koefitsient avaldub kujul:

$$K = k_a \tau_0, \tag{2.14}$$

ning  $k_q$  on üldistatud bimolekulaarse kustutamise konstant:

$$k_q = 4\pi f DSR_0. \tag{2.15}$$

Viimasesse valemisse on lisatud koefitsient *f*, mis arvestab asjaolu, et igal põrkel energia ülekannet ei pruugi toimuda (näiteks spinni statistika tõttu [11]).

#### 2.4 Hapnikutundlike materjalide heterogeensus

Värvainetega aktiveeritud polümeerides on Stern-Volmeri sõltuvus sageli mittelineaarne. Selle põhjuseks on tavaliselt erineva fosforestsentsi kustutamisparameetritega piirkonnad materjalis. Enamasti on võimalik erinevate hapnikutundlike materjalide Stern-Volmeri sõltuvusi lähendada kolme parameetriga, seega võiks eeldada vähemalt kahe erinevate kustutamisparameetritega piirkonna olemaolu [12, 13]. Sellise kahe tsentri mudeli korral on luminestsentsi intensiivsus antud valemiga

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{1+K_1p} + \frac{1-a}{1+K_2p},$$
(2.16)

kus

 $K_1, K_2$  – erinevate piirkondade Stern-Volmeri koefitsiendid,

a – näitab Stern-Volmeri koefitsiendiga  $K_l$  piirkonna osakaalu.

Siiski on üldiselt mõistetud, et Stern-Volmeri sõltuvuse mittelineaarsus ei ole tingitud ainult kahe, vaid terve ansambli erinevate fosforestsentsi kustutamisparameetritega piirkondade olemasolust. Võiks eeldada, et Stern-Volmeri koefitsient on jaotunud Gaussi jaotuse järgi [14, 15]:

$$G(K) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{K-\tilde{K}}{\sigma}\right)^2\right].$$
(2.17)

Kui kustutamisparameetrite jaotus on väga lai, siis on aga vastav jaotus moonutatud, sest kustutamiskonstant ei saa olla negatiivne.

Gaussi jaotuse asemel on mõttekas kasutada log-normaalset jaotust, mis on määratud ainult argumendi positiivsetel väärtustel. A. Mills leiab oma töös [16], et Ru-komplekside Stern-Volmeri sõltuvuste lähendamine annab log-normaalset jaotust kasutades paremaid tulemusi. Sellisel juhul on luminestsentsi intensiivsus kirjeldatav valemiga

$$\frac{I}{I_0} = \int_0^\infty dK G(K) \frac{1}{1 + Kp}, \text{ kus}$$
(2.18)

$$G(K) = \frac{1}{\sigma K \sqrt{\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\ln\left(K/\tilde{K}\right)}{\sigma}\right)^2\right].$$
(2.19)

Tuumamagnet-resonantsi meetodil on leitud, et polümeerides on difusiooni konstandid jaotunud log-normaalselt [17]. Et Stern-Volmeri koefitsient on võrdeline difusioonikonstandiga (vt valem 2.10), siis võib eeldada, et log-normaalse jaotuse kasutamine on hästi põhjendatud.

Materjalide heterogeensuse uuringutes on enamasti käsitletud Ru-komplekse polümeerides [14, 15, 16]. Pt ja Pd-metalloporfüriinide heterogeensuse uurimisega on tegelenud Eaton [18]. Matemaatilise modelleerimisega Pt-komplekside heterogeensuse uurimisel tegeles nt Ogurtsov [19]. Oma töös käsitles ta eksperimentaalandmete lähendamisel erinevaid Stern-Volmeri koefitsiendi jaotusfunktsioone (Rayleigh' ja Maxwelli jaotused üheparameetrilistel mudelitel ning Gaussi, Laplace'i, Cauchy jt jaotused sümmeetrilistel kaheparameetrilistel mudelitel, lisaks log-normaalse Weibulli, gamma- ja beetajaotused asümmeetrilistel kaheparameetrilistel mudelitel. Paremaid lähendamistulemusi andsid Maxwelli ja log-normaalne jaotus.

Hapnikutundlike materjalide mikroheterogeensust mikroskoopiliselt on uuritud töödes [20, 21]. Töös [20] uuriti materjalide heterogeensust, mis väljendus fosforestsentsi erineva intensiivsusega piirkondadena. Mõõtes fosforestsentsi kiirguse eluigasid mikroskoopiliselt, on samuti leitud erinevate kustumisparameetritega piirkondi materjalides [21].

Tripletse oleku kustumisparameetreid on katseliselt uuritud ka üksikutel lisandimolekulidel [22, 23]. Teostades selliseid mõõtmisi suurel hulgal erinevatel molekulidel, on võimalik otseselt leida vastavate parameetrite jaotust. Artiklis [23] näidati üksikute DiI<sub>18</sub> molekulide tripletse seisundi eluigade varieerumisi ning korreleerunud jaotumist hapniku puudumisel ja juuresolekul (joonis 6).

13



Joonis 6. Üksikute DiI<sub>18</sub> molekulide tripletse oleku eluead lämmastikus ja hapnikus [23].

Jooniselt 6 on näha, et tripleti eluead on jaotunud suhteliselt laias vahemikus ning et lämmastikus ja hapnikus mõõdetud eluigade vahel on negatiivne korrelatsioon. Nendest andmetest järeldub, et hapnikutundlike molekulide ansambli korrektseks kirjeldamiseks tuleb lisaks Stern-Volmeri koefitsiendi jaotusele (mis oluliselt määrab eluea hapnikus) eeldada ka (lämmastikus mõõdetud) loomuliku eluea heterogeensust.

Hapnikutundlike materjalide fosforestsentsi intensiivsuse kirjeldamisel on mitme kustumisparameetri statistilist jaotust arvestatud töös [24], kus eeldati, et nii loomulik eluiga  $\tau_0$  kui kustutamiskonstant  $k_q$  on mõlemad jaotunud log-normaalselt.

#### 2.5 Hapnikutundlike materjalide fotokeemiline stabiilsus

Materjali fotokeemiline stabiilsus on oluline faktor hapniku poolt fosforestsentsi kiirguse kustutamisel põhinevas anduris. Siinjuures on oluline märkida, et kustutamisprotsessis tekib singletne hapnik, mis on keemiliselt agressiivne. Singletne hapnik põhjustab seetõttu värvaine molekulide lagunemist ning fosforestsentsi intensiivsuse vähenemist, mis on eriti kriitiline intensiivsust mõõtvate andurite korral. Materjalide puhul, mida saab kasutada hapnikuandurites, on kustumisparameetrite muutusi fotopleegitamisel uuritud vähe ja ainult Ru-kompleksidega aktiveeritud polümeeridel [25, 26, 27]. Töös [25] on näidatud, et valguse mõjul ei toimu ainult Ru-komplekside fotopleegitamine, vaid muutub ka nende ansambli eluiga. Seda nähtust on interpreteeritud kui energia ülekannet fotopleegitamisel tekkivatele fotoproduktidele [26]. Töös [27] on näidatud singletse hapniku mõju seost värvaine ja polümeermaatriksi molekulmassiga.

#### 3 Eksperimenditehnika

#### 3.1 Objektid

Värvimolekulid Pd-tetrafenüülporfüriin (Pd-TPP) ja Pd-penta-fluoro-tetrafenüül-porfüriin (Pd-pFTPP) osteti firmast Porphyrin Products Inc., PMMA (molekulmass 120 000 g/mol) ja kõrge puhtustasemega lahustid hangiti firmast Aldrich Chemicals. Objektid valmistati järgnevalt [29]. PMMA lahustati tetrahüdrofuraanis (PMMA 0,25 g, THF 3 cm<sup>3</sup>), millele lisati 1-2 mg värvainet. Lahus segati ultrahelivannis. Kiled valmistati vurrkatmisega (pöörlemiskiirus 2000 p/min, ajaliselt 30 s) puhastele kvartsplaatidele (mõõdud 8x12 mm). Valmistatud objektide paksus oli ~ 3  $\mu$ m. Enne antud töös teostatud kilede fotostabiilsuse ja heterogeensuse uuringuid olid läbi viidud pikaajalised füüsilise vanandamise katsed, kus uuriti ajalisi muutusi neeldumisspektrites, luminestsentsi intensiivsustes ja kustumisparameetrites [29, 30]. Käesolevas töös kasutatud objektid olid seisnud toatemperatuuril pimedas 1,5 aastat, mistõttu nende hapnikutundlikkuse triiv füüsikalise vananemise tõttu on < 0,1% kuus [30]. Allpool toodud joonisel on näha, et kasutatud objektide neeldumisspektrite kujud vanandamise käigus (70 °C juures) 6400 h jooksul ei ole muutunud, veidi on vähenenud vaid neeldumised Soret' ribas.



Joonis 7. Värvimolekulide Pd-TPP ja Pd-pFTPP neeldumisspektrid valmistamisjärgselt ja pärast vanandamist 6400 h jooksul.

#### 3.2 Katseseadmed

Uuritavate objektide neeldumisspektrite mõõtmisteks kasutati firma Jasco spektrofotomeetrit V-570. Neeldumist mõõdeti lainepikkuste vahemikus 300-700 nm spektraalse lahutusega 0,2-0,5 nm.

Kilede mikroskoopilistes uuringutes kasutati joonisel 8 toodud mõõteskeemi. Uuritav objekt paigutati Zeissi mikroskoobi Axioscope II alusele. Kile fosforestsentsi ergastamiseks kasutati violetset valgusdioodi (Ledtronics L200CUV405-12D), mis asetati mikroskoobi valgusallika sisendisse ja mida juhiti impulssgeneraatori abil. Valgusdioodist tuleva nõrga foonikiirguse eemaldamiseks paigutati kiirtetee ette sinine filter (C3C22). Fosforestsentsi kustumiskõverate kujutise ülesvõtmiseks kasutati aeglahutusega laenguülekandemaatriks-kaamerat Andor EEV30-11 (ICCD). Kilelt hajunud ergastava dioodvalguse tõkestamiseks paigutati kaamera ette punane filter (KC13). Pildid salvestati kaameraga ühendatud arvuti abil. Impulssgeneraatoriga sünkroniseeriti ergastusallikas, aeglahutuskaamera ja arvuti. Eksperiment viidi läbi kahel juhul: 1) õhus ja 2) hapniku puudumisel. Viimasel juhul uhuti uuritavat objekti lämmastikujoaga.



Joonis 8. Katseseadme skeem materjalide heterogeensuse mikroskoopiliseks uurimiseks.

Hapnikutundlike kilede heterogeensuse ja fotostabiilsuse uurimiseks kasutati joonisel 9 kujutatud mõõtesüsteemi.



Joonis 9. Luminestsentsi spektromeeter hapnikutundlike kilede mõõtmiseks.

Mõõteseade koosnes monokromaatorist MDR-2 (LOMO), fotoelektronkordistist H6240-01 (Hamamatsu), mis töötas footonite loendamise režiimis, ja lauaarvutisse paigaldatud multiskaaleri blokist TOF882-2 (Fastcomtec). Ergastusallikana kasutati firma Ledtronics violetset valgusdioodi L200CUV405-12D kiirgusmaksimumiga 405 nm. Ergastav dioodvalgus (impulsi pikkus 1 µs) juhiti uuritavale objektile valgusfiibri abil läbi filtri C3C-22. Ergastava valguse täiendavaks tõkestamiseks kasutati monokromaatori ees punast filtrit KC-13.

Mõõtmiseks asetati objekt termostateeritud vaakumkambrisse, kus soojendamiseks või jahutamiseks kasutati Peltier' elementi. Kuumutamise ja jahutamise protsessi juhtis temperatuurikontroller CN77000 (Micromega). Temperatuuri mõõdeti Pt-anduriga, mille takistus oli 0 °C juures 100  $\Omega$ . Termostateeritud vaakumkambrist pumbati õhk välja eelvaakumpumbaga ja vajadusel täideti O<sub>2</sub>-ga etteantud rõhul. Luminestsentsi kustumiskõverate ja statsionaarse intensiivsuse mõõtmised teostati üldiselt temperatuuril 20 °C ning lainepikkustel 693 nm (Pd-TPP) või 679 nm (Pd-pFTPP), valides monokromaatori pilulaiusteks 2 mm (mis vastab spektraalsele lahutusele 8 nm).

Mõnedes eksperimentides (näiteks singletse hapniku mõju uurimiseks fotostabiilsusele) kasutati laserergastust, kusjuures joonisel 10 toodud mõõtesüsteem oli sarnane eespool kirjeldatuga.



Joonis 10. Katseskeem singletse hapniku mõju uurimiseks hapnikutundlikes materjalides fotopleegitamise käigus.

Luminestsentsi ergastamiseks kasutati argoonlaserit INNOVA-70 (Coherent), kusjuures selektoriga eraldati spektrijoon lainepikkusega 514,5 nm. Ergastava valguse moduleerimiseks (mikrosekundiliste impulsside formeerimiseks) kasutati akusto-optilist modulaatorit (Coherent, mudel 308). Fotopleegitamise katsetes kasutati lisaks mõõtekonfiguratsiooni, kus laserkiirde paigutati vertikaalse teljega polarisaator, ning luminestsentsi registreerimise optilisele teljele polarisaator, mille telg oli vertikaali suhtes nn maagilise nurga (55,7°) all. Sellises konfiguratsioonis ei sõltu fotopleegitamise kineetika neeldumise ja luminestsentsiga seotud elektronsiirete momentide vahelisest nurgast [31].

Eksperimentide andmete töötlemisel kasutati programmipaketti MathCad. Tulemuste graafikud on koostatud programmiga Origin.

#### 4 Luminestsentsi kineetika heterogeenses süsteemis

# 4.1 Kustumisparameetrite määramine intensiivsuste ja eluigade järgi

Hapnikutundlike materjalide uurimisel kasutab enamus eksperimentaatoritest Stern-Volmeri sõltuvust luminestsentsi intensiivsuse järgi. Samas pakuvad luminestsentsi kustumise ajalised mõõtmised rikkalikumat informatsiooni, kuid on keerukamad. Seetõttu on oluline teada, missugust informatsiooni saame hapnikutundlike kilede heterogeensuse uurimisel fosforestsentsi intensiivsusi kasutades ja millist kustumise uurimisel ajalises plaanis.

Joonisel 11 on toodud Pd-TPP/PMMA toatemperatuuril mõõdetud neeldumisspekter, ergastava valgusdioodi spekter ja fosforestsentsi kiirgusspekter.



Joonis 11. Pd-TPP/PMMA neeldumisspekter, ergastava valgusdioodi spekter (sinine) ja fosforestsentsi kiirgusspekter (punane).

Joonisel 12 on toodud Pd-TPP vaakumis mõõdetud fosforestsentsi kustumiskõver. Kõver lähendati eksponentfunktsiooniga, millele lisati detektori pimevoolu kirjeldav konstantne komponent. Eksperimentaalandmete ja lähenduskõvera võrdlemiseks kasutati kaalutud vähimruutude meetodit, kus kaaluteguri leidmisel arvestati, et müra komponent on võrdeline ruutjuurega mõõdetavas signaalis. Lähendamisel leiti kustumise eluiga  $\tau_0 = 0.945$  ms.



Joonis 12. Fosforestsentsi kustumiskõver Pd-TPP/PMMA kiles hapniku puudumisel ning selle lähendus eksponentfunktsiooniga. Alumisel joonise osal on kujutatud eksperimentaalse ja lähenduskõvera vahe.

Joonisel 13 on toodud sama objekti Stern-Volmeri sõltuvus luminestsentsi statsionaarse intensiivsuse järgi. Graafikul on toodud ka katsepunktide joonistatud regressioonsirge vastavalt valemile (2.13). Materjali Stern-Volmeri koefitsiendi väärtuseks saadi K = 0,0161 Torr<sup>-1</sup> (temperatuuril 20 °C). Kuna valem (2.13) kirjeldab ka fosforestsentsi eluigade rõhusõltuvust, siis võiks joonise põhjal järeldada, et fosforestsentsi kustumine on eksponentsiaalne ka hapniku juuresolekul.



Joonis 13. Pd-TPP/PMMA Stern-Volmeri sõltuvus fosforestsentsi intensiivsuste järgi ning selle lähendused valemitega (2.13) ja (2.18-19). Temperatuur 20 °C.

Luminestsentsi kineetika ja eluigade täpsemaks uurimiseks on vaja teada katsesüsteemi reaalseid kasutusvõimalusi, kuivõrd mõõdetava signaali vastuvõtja oli fotoelektronkordisti (FEK) footonloendusrežiimis, mille väljundsignaal muutub suurte signaali intensiivsuste korral veidi mittelineaarseks. Eksperimendiga uuriti, kuidas muutub kustumiskõverate lähendamisest määratud eluiga vaakumis sõltuvalt FEK-i signaalist. Signaali tugevust kustumise alghetkel pärast impulssergastust varieeriti vahemikus 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> footonit/s.

Katseobjektina kasutati Pd-pFTPP/PMMA kilet kvartsil. Mõõtmised teostati vaakumis ning tulemused lähendati eksponentfunktsiooniga. Tulemused on toodud joonisel 14, millel on kujutatud luminestsentsi eluea sõltuvus algsignaali tugevusest. Jooniselt selgub, et lubatud suurimatel signaali intensiivsustel 10<sup>6</sup> footonit/s lisandub kustumiskõvera eluea

mõõtmisel täiendav mõõtemääramatuse komponent  $\sim 2$  %. Signaali-müra suhte ja registreerimise mittelineaarsusest tingitud süstemaatilise vea omavaheliseks optimeerimiseks jälgiti seetõttu, et FEK-signaali intensiivsus ei ületaks kustumiskõverate mõõtmisel 200 000 footonit/s.



Joonis 14. Lähenduskõveratest määratud fosforestsentsi kiirguse eluea sõltuvus signaali intensiivsusest.

Järgnevalt uuriti kustumiskõverate iseloomu hapniku juuresolekul. Tulemus on toodud joonisel 15, millelt ilmneb, et mõõdetud kustumiskõveraid ei saa hästi kirjeldada eksponentfunktsiooniga. Seetõttu eeldati kustutamiskiiruste mittehomogeense jaotuse olemasolu ning lähendati kõveraid funktsiooniga:

$$I(t) = \int_{0}^{\infty} dKG(K) \exp\left[-\frac{t}{\tau_{0}}(1+Kp)\right] + F, \qquad (4.1)$$

kus kasutati Stern-Volmeri koefitsiendi log-normaalset jaotust (2.18). Kustumisparameetritest varieeriti suurusi  $\sigma$  ja  $\tilde{K}$  valemis (2.10);  $\tau_0$  oli lähendamisel fikseeritud parameeter, mis oli eelnevalt määratud hapniku puudumisel mõõdetud kustumiskõvera lähendamisel; F kirjeldab detektori pimevoolust tingitud konstantset signaali. Joonisel 15 on näha, et lähendus valemiga (4.1) on väga hea: kustumiskõvera algosas on erinevused eksperimentaalsest kõverast suurusjärgu võrra väiksemad kui eksponentlähenduse korral ning lähenduskõver on praktiliselt identne eksperimentaalsega ka pikematel kustumisaegadel. Leitud parameetrite väärtused on järgnevad:  $\tilde{K} = 0,0162$ Torr<sup>-1</sup>,  $\sigma = 0,59$ . Leitud parameetritega log-normaaljaotus on toodud joonisel 18.



Joonis 15. Fosforestsentsi kustumiskõver Pd-TPP/PMMA kiles hapniku osarõhul 150 Torr ning selle lähendus log-normaaljaotusega (sinine joon) ja eksponentfunktsiooniga (punane joon). Joonise keskmisel osal on kujutatud eksperimentaalse ja log-normaaljaotusega saadud lähenduskõvera vahe, joonise alumisel osal on kujutatud eksperimentaalse ja eksponentfunktsiooniga saadud lähenduskõvera vahe.

Kuna luminestsentsi kustumist kirjeldav teooria homogeense süsteemi korral [10] sisaldab rida eeldusi (1-4 lk 10), siis on oluline kontrollida nende eelduste täidetust meie poolt kasutatud materjalide korral. Nimelt eeldatakse valemis (4.1) homogeense alamsüsteemi jaoks eksponentsiaalset kustumisseadust, mis rangelt võttes kehtib vaid eelduste 1-4 täidetuse korral ning väikestel hapniku kontsentratsioonidel (tingimus (2.7)) aines.

Punktis 2.3 kirjeldatud teooria eeldustest esimese võib kirjutada kujul

$$c \cdot \Delta V \ll 1, \tag{4.2}$$

kus *c* on hapniku kontsentratsioon PMMA kiles ja  $\Delta V$  on ühe hapniku molekuli poolt efektiivselt hõlmatav ruumala. Viimane suurus ei ole määratud ainult O<sub>2</sub> molekuli suurusega, vaid pigem polümeeriahelate vahelise elementaarse "difusioonikanali" suurusega [32]. Viimase mõõtmeks võib hinnata 2-3 polümeerahela läbimõõtu ehk ligikaudu 1 nm. Hapniku kontsentratsioon PMMA kiles on antud Henry seadusega (2.12). Võttes hapniku lahustuvuseks  $S = 8,3 \times 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup> [33], saame normaalrõhu korral (hapniku osarõhk p = 0,21 atm)  $c = 10^{24}$  m<sup>-3</sup>. Kokkuvõttes saame hapniku poolt täidetud "difusioonikanalite" osakaaluks  $c\Delta V=0,1\%$  ning seega on tingimus (4.2) heas lähenduses täidetud.

Tingimuse 2 (lk 10) võib kirjutada kujul

$$c_s \ll c, \tag{4.3}$$

kus  $c_s$  on singletse hapniku kontsentratsioon PMMA kiles. Selle suuruse määramiseks lähtume kineetilisest võrrandist

$$\dot{c}_{s} = I\kappa \cdot \eta_{T} \frac{k_{q}p}{k_{0} + k_{q}p} C - \frac{c_{s}}{\tau_{s}}, \qquad (4.4)$$

mille parema poole esimene liige kirjeldab singletse hapniku tekkimist värvimolekuli optilisel ergastusel ja teine liige kadumist spontaansel siirdel tripletsesse põhiolekusse.

Valemis (4.4) on kasutatud järgmisi tähiseid

I – ergastava valguse footonite voog (s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>),

 $\kappa$  - värvimolekuli neeldumisristlõige (cm<sup>2</sup>),

 $\tau_s$  – singletse hapniku eluiga (s).

Statsionaarse optilise ergastuse korral saame ( $\dot{c}_s = 0$ ),

$$c_s = CI\kappa\tau_s,\tag{4.5}$$

kus on lihtsuse huvides arvestatud, et Pd-TPP korral  $\eta_T \approx 1$  ja normaalrõhul  $k_0 < k_q p$ . Antud töös kasutati fosforestsentsi kustumiskõverate mõõtmisel maksimaalselt 1 mW/cm<sup>2</sup> tugevust optilist ergastust Soret' ribas. Vastav footonite voog *I* on  $10^{15}$  s<sup>-1</sup> cm<sup>-2</sup> ja neeldumise ristlõige  $\kappa$  on  $10^{-15}$  cm<sup>2</sup> (vastab neeldumise ekstinktsioonikoefitsiendile  $5,8 \times 10^5$  1 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [7]). Värvaine kontsentratsioon C on leitav valemist

$$C = 1000 \cdot N_A \cdot \frac{m_{Pd-TPP}}{M_{Pd-TPP}} \cdot \frac{\rho_{PMMA}}{m_{PMMA}}, \qquad (4.6)$$

kus on kasutatud järgmisi tähiseid:

 $m_{Pd-TPP}$  – kile valmistamisel kasutatud Pd-TPP mass (2 mg),

 $_{mPMMA}$  – kile valmistamisel kasutatud PMMA mass (0,25 g),

*M*<sub>Pd-TPP</sub> – värvimolekuli Pd-TPP molekulmass (g/mol),

$$\rho_{PMMA}$$
 – PMMA tihedus (g/cm<sup>3</sup>),

 $N_A$  – Avogadro arv.

Arvestades, et PMMA tihedus on 1,19 g/cm<sup>3</sup> ning Pd-TPP molekulmass on 718 g/mol, saame Pd-TPP kontsentratsiooniks  $C = 8 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ .

Singletse hapniku eluiga on põhiliselt määratud mittekiirgusliku siirdega, mille tõenäosus sõltub tugevalt ümbritsevast ainest (vees on eluiga 3,3  $\mu$ s, halogeniseeritud süsivesinikes sadu millisekundeid) [34]. PMMA-s on leitud  $\tau_s \approx 35 \,\mu$ s [35]. Asendades leitud *I*,  $\kappa$ , *C* ja  $\tau_s$  väärtused valemisse (4.5), saame singletse hapniku maksimaalseks kontsentratsiooniks  $c_s = 10^{20} \,\mathrm{m}^{-3}$ . Seega on singletse hapniku kontsentratsioon neli suurusjärku väiksem kogu hapniku kontsentratsioonist ning tingimus 2 hästi täidetud.

Eeldus 3 (lk 10) nõuab, et kustutajate paiknemine ergastatud molekuli ümber oleks täiesti juhuslik. See tingimus ei ole kindlasti täidetud mittekorrapärases PMMA maatriksis, kuid seda asjaolu arvestatakse efektiivselt kustumisparameetrite mittehomogeense jaotuse sissetoomisega.

Eelduse 4 (lk 10) korral tuleb hinnata värvimolekulide vahelist keskmist kaugust R PMMA kiles ning Pd-TPP fosforestsentsi elueale vastavat hapniku difusiooniraadiust  $R_D$ . Keskmine kaugus R on määratud valemiga

$$R = \frac{1}{\sqrt[3]{C}},\tag{4.7}$$

mis annab molekulide vaheliseks keskmiseks kauguseks 5 nm.

Hapniku difusiooniraadius on leitav valemist

$$R_D = \sqrt{6D\tau_0} \ . \tag{4.8}$$

Arvestades, et  $D = 0.7 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [30] ja  $\tau_0 = 0.945$  ms, saame difusiooniraadiuseks  $R_D = 63$  nm. Seega ületab difusiooniraadius suurusjärgu võrra värvimolekulide vahelist kaugust ning tingimus 4 (lk 10) ei ole täidetud. Järelikult tuleks molekulide ansambli kustumisseaduse leidmisel läbiviidaval statistilisel keskmistamisel rangelt võttes arvestada, et naabermolekulide kustutajate vahel esineb ruumiline korrelatsioon. Selle arvestamine on ilmselt oluline juhul, kui hapniku difusiooniraadiusele vastavas ruumalas on vaid üksikud hapniku molekulid. Antud juhul näitab aga hinnang, et selles ruumalas on ~ 1000 hapniku molekuli, mis tähendab, et nimetatud korrelatsiooniefektid peaks suuremas osas välja keskmistuma. Antud väite täpseks kontrollimiseks oleksid vajalikud kustumisseaduse numbrilised simulatsioonid.

Ilmselt kõige olulisem tingimus eksponentsiaalse kustumisseaduse (2.8) kehtivuseks on antud valemiga (2.7), mis lubab ära jätta viimase liikme kustumisseadusest (2.4). Energia ülekande raadius  $R_0$  on leitav valemite (2.14) ja (2.15) abil:

$$R_0 = \frac{K}{4\pi\tau_0 fDS} \,. \tag{4.9}$$

Joonisel 15 esitatud andmetest leitud *K* ja  $\tau_0$  korral ning eeltoodud *D* ja *S* väärtuste korral saame  $R_0$  väärtuseks 0,25-1 nm, kui *f* väärtus muutub vahemikus 4/9 kuni 1/9. Leitud  $R_0$  väärtus vastab hästi Pd-TPP molekuli mõõtmetele. Kuna suuruse *f* väärtus pole täpselt teada, siis kasutame valemis (2.7) keskmist väärtust  $R_0$ = 0,5 nm. Tulemuseks saame normaalrõhule vastava hapniku kontsentratsiooni korral, et

$$cR_0^3 = 1,3 \cdot 10^4$$

Seega on tingimus (2.7) praktiliselt täidetud, kuid suurematel hapniku rõhkudel võib viimase liikme ärajätmine valemist (2.4) tingida kustumisparameetrite määramisel mõningase süstemaatilise vea. Mudelarvutus Pd-TPP/PMMA parameetritega valemite (2.4) ja (2.8) alusel näitas, et antud juhul võib see viga olla maksimaalselt 10%.

Eeltoodud analüüsi olulisim järeldus on, et homogeense kustumisseaduse (2.8) kehtivusele seatud tingimused on täidetud piisavalt hästi ja katselise kustumiskõvera (joonis 15) oluline kõrvalekalle eksponendist nõuab selgelt kustutamisparameetrite mittehomogeense jaotuse kasutamist.

Võrdluseks arvutati ka mittehomogeenne Stern-Volmeri sõltuvus statsionaarse intensiivsuse jaoks (valem 2.17), kasutades kustumiskõverast määratud K ja  $\sigma$  väärtusi. Saadud tulemus lisati joonisele 13. Jooniselt on näha, et erinevus homogeensest Stern-Volmeri seadusest on väga väike. Seega näitavad antud alapunkti tulemused, et statsionaarse luminestsentsi andmetega võrreldes on luminestsentsi kustumiskõverad materjali hapnikutundlikkuse mittehomogeensuse suhtes palju tundlikumad.

#### 4.2 Aeglahutusega mikroskoopia

Järgnevalt uuriti katseobjekte optilise mikroskoobiga, et selgitada, kas neis esineb mikroskoopiliselt vaadeldavaid erineva hapnikutundlikkusega piirkondi, nagu oli tuvastatud töödes [20, 21] Ru-komplekside puhul.

Joonisel 16 on kujutatud mikroskoobiga mõõdetud luminestsentsi intensiivsuse ruumilist jaotust. Pildi suurus on 127×600 ICCD pikselit, kusjuures ühele pikselile vastab objektil 1×1 µm suurune ala. Luminestsentsi intensiivsuse varieerumine (tugevam intensiivsus pildi keskel) on põhjustatud sellest, et uuritavale objektile ei langenud ergastav valgus ühtlaselt. Kuna antud katse põhieesmärk oli mõõta hapniku mõju mitte intensiivuste jaotusele, vaid luminestsentsi eluigadele, siis absoluutselt ühtlane objekti valgustatus oluline ei olnud.

Järgnevalt mõõdetigi aeglahutuskaameraga luminestsentsi intensiivsuse kujutise ajalist käiku pärast ergastava impulsi lõppemist. Igas aegseerias mõõdeti 10 kujutist ajalise sammuga 20-100 mikrosekundit. Eeldades eksponentsiaalset kustumisseadust (ehk materjali homogeensust ühele pikselile vastavas ruumipiirkonnas), määrati nendest andmetest igale ICCD pikselile (i,j) vastava ruumipunkti kustumisaeg õhus  $\tau_{ij}$  ning lämmastikus  $\tau_{0ij}$ . Nendest andmetest arvutati omakorda Stern-Volmeri koefitsiendi kujutis vastavalt valemile

$$K_{ij} = \frac{1}{p_{\tilde{o}}} \left( \frac{\tau_{0ij}}{\tau_{pij}} - 1 \right).$$

Saadud tulemus on kujutatud joonisel 17. On näha, et hoolimata objekti mõneti ebaühtlasest valgustatusest on aeglahutus-mikroskoopia abil mõõdetud Stern-Volmeri koefitsientide väärtused jaotunud ühtlaselt. Samas võib näha ka viimaste suuruste mõningaid fluktuatsioone, mille jaotus on toodud joonisel 18 (punane histogramm).

Samale joonisele on kantud ka eelnevalt makroskoopilise kiletüki kustumiskõveratest määratud Stern-Volmeri koefitsiendi jaotus. Nagu näha, on viimase laius oluliselt suurem. Järelikult ei kirjelda aeglahutusega mõõtmistest saadud histogramm materjali hapnikutundlikkuse mittehomogeensust, vaid on tõenäoliselt põhiliselt määratud mõõtmismüradega. Kokkuvõtvalt võib öelda, et valmistatud kiled on antud ruumilise lahutuse (~  $1 \times 1 \times 2 \mu m$ ) korral homogeensed ja heterogeensus on nanoskoopilisel tasandil, mida tuleb uurida teiste meetodite abil.



Joonis 16. Pd-TPP/PMMA kile luminestsentsi intensiivsuse ruumiline jaotus.



Joonis 17. Pd-TPP/PMMA kile Stern-Volmeri kustumiskonstantide ruumiline jaotus.



Joonis 18. Mikroskoopiliste uuringutega saadud Stern-Volmeri koefitsientide histogramm (punane värvitud ala) ja kustumiskõvera lähendamisest saadud lognormaalne jaotus (pidev joon).

#### 4.3 Luminestsentsi kineetika sõltuvus hapniku rõhust

Järgnevalt uurime luminestsentsi kineetikat sõltuvalt hapniku rõhust, kasutades eksperimendi andmete lähendamisel Stern-Volmeri koefitsiendi log-normaaljaotust.

Joonisel 19 on kujutatud Pd-TPP/PMMA luminestsentsi kustumiskõverad, mis mõõdeti erinevatel hapniku rõhkudel (300, 150, 75, 0,1 Torr). Jooniselt on selgelt näha, et kustumine kiireneb, kui suurendatakse hapniku osarõhku objekti kohal.



Joonis 19. Pd-TPP/PMMA fosforestsentsi kustumiskõverad erinevatel hapniku rõhkudel.

Joonisel 20 on toodud erinevatel hapniku rõhkudel mõõdetud kustumiskõverate lähendamisel saadud log-normaaljaotuse keskväärtus  $\tilde{K}$  ning dispersioon  $\sigma$ . Jooniselt on näha, et hapniku rõhkude vahemikus 30-750 Torr muutuvad  $\sigma$  ja  $\tilde{K}$  kolm korda. Kasutatav teoreetiline mudel eeldab aga, et  $\sigma$  ja  $\tilde{K}$  väärtused peaksid olema konstantsed. Üks võimalik põhjus *K* sõltuvuseks hapniku rõhust võib olla kõrvalekalle Henry seadusest [32], mille korral hapniku lahustuvus *S* sõltub hapniku rõhust. Antud juhul ei saa tulemusi aga nii seletada, sest nn Langmuiri mehhanismi tõttu hapniku rõhu kasvades *K* väheneb, mitte ei suurene [32]. Teine võimalus on, et teoreetilist mudelit tuleks täpsustada ning tulemuste kirjeldamisel arvestada ka  $\tau_0$  mittehomogeenset jaotust. Seda vaadeldakse järgmises alapunktis.



Joonis 20. Fosforestsentsi kustumiskõverate lähendamisel saadud Stern-Volmeri koefitsiendi keskväärtus ja jaotuse dispersioon erinevatel hapniku rõhkudel.

# 4.4 Luminestsentsi kustumise kirjeldamine parameetrite mitmemõõtmelise jaotuse korral

Korrastamata süsteemidel võivad kõik luminestsentsi kustumist kirjeldavad kineetilised parameetrid olla statistiliselt jaotunud. Kustumiskonstantide  $k_q$  (defineeritud valemiga (2.14)) varieerumiste põhjusteks võib pidada hapniku difusioonikonstandi, hapniku lahustuvuse ja energia ülekande parameetrite (lihtsaimal juhul – energia ülekande raadiuse) lokaalseid erinevusi. Samuti on molekulide keelatud üleminekute kiirused suhteliselt tugevasti mõjutatud ümbruskonna muutustest, mistõttu tuleks üldiselt arvestada ka suuruse  $k_0$  jaotust ( $k_0 = \frac{1}{\tau_0}$ ). Kokkuvõtvalt võib antud juhul korrastamata süsteemi

kirjeldada kahe parameetri  $(k_q, k_0)$  ühise normeeritud jaotusfunktsiooniga:

$$\iint dk_0 dk_q \Phi(k_0, k_q) = 1.$$
(4.10)

Suurus  $\Phi(k_0, k_q) dk_0 dk_q$  on võrdne luminofooride osakaaluga, mille kustumisseadus avaldub kujul:

$$i_{p}(t) = \bar{I}_{0} \exp\left[-t(k_{0} + k_{q}p)\right].$$
(4.11)

Mittehomogeense luminofooride ansambli fosforestsentsi signaali saame keskmistades valemit (4.3) ühise jaotusfunktsiooni kaudu:

$$I_p(t) = \overline{I_0} \iint dk_0 dk_q \Phi(k_0, k_q) \exp\left[-t(k_0 + k_q p)\right].$$
(4.12)

Fosforestsentsi signaali pideval ergastusel võib sarnaselt üldistada kujule

$$\tilde{I}_{p} = \overline{I}_{0} \iint dk_{0} dk_{q} \Phi\left(k_{0}, k_{q}\right) \frac{1}{k_{0} + k_{q} p}.$$
(4.13)

Valemiga (2.13) antud Stern-Volmeri sõltuvuse analoog avaldub mittehomogeense süsteemi korral valemiga:

$$\frac{\tilde{I}_{0}}{\tilde{I}_{p}} = \frac{\iint dk_{0}dk_{q}\Phi(k_{0},k_{q})\frac{1}{k_{0}}}{\iint dk_{0}dk_{q}\Phi(k_{0},k_{q})\frac{1}{k_{0}+k_{q}p}}.$$
(4.14)

Erijuhul, kui vaadeldavad kustumisparameetrid on teineteisest sõltumatud, lahutub ühine jaotusfunktsioon algteguriteks:

$$\Phi(k_0, k_q) = P(k_0) \cdot G'(k_q).$$

$$(4.15)$$

Kustumissignaali saab sellisel juhul kirjeldada valemiga

$$I_{p}(t) = \overline{I}_{0} \int_{0}^{\infty} dk_{0} P(k_{0}) \exp\left(-tk_{0}\right) \int_{0}^{\infty} dk_{q} G'(k_{q}) \exp\left(-tk_{q} p\right).$$

$$(4.16)$$

Hapniku puudumisel (p = 0) lihtsustub viimane valem kujule:

$$I_{0}(t) = \overline{I}_{0} \int_{0}^{\infty} dk_{0} P(k_{0}) \exp(-tk_{0}).$$
(4.17)

Jagades valemi (4.16) valemiga (4.17), saame

$$\frac{I_p(t)}{I_0(t)} = \int_0^\infty dk_q G'(k_q) \exp\left(-tk_q p\right).$$
(4.18)

Valemist (4.18) järgneb, et suhe  $I_p(t)/I_0(t)$  sõltub aja t ja hapniku rõhu p korrutisest. Mõõtes fosforestsentsi kustumiskõveraid erinevatel hapniku kontsentratsioonidel ja esitades suhted (4.18) ühtsel  $t \cdot p$  skaalal, on seega võimalik kontrollida korrelatsiooni puudumist suuruste  $k_0$  ja  $k_q$  vahel. Korrelatsiooni puudumisel peavad erinevatel hapniku rõhkudel mõõdetud kustumiskõverad, mis on läbi jagatud kustumiskõveraga hapniku puudumisel, olema  $t \cdot p$  skaalal identsed.

Et näidata antud üldisema lähenemise vastavust lihtsamale piirjuhule, kui  $k_0$  on konstant (ehk selle jaotus on antud  $\delta$ -funktsiooniga), toome siinkohal ära ka valemid selle piirjuhu jaoks:

$$I_{p}(t) = \overline{I}_{0} \exp\left(-k_{0}t\right) \int_{0}^{\infty} dk_{q} G'\left(k_{q}\right) \exp\left(-tk_{q}p\right) = \overline{I}_{0} \int_{0}^{\infty} dKG(K) \exp\left[-tk_{0}\left(1+Kp\right)\right].$$
(4.19)

Stern-Volmeri sõltuvus intensiivsuste jaoks on sellel erijuhul avaldatav suhtena:

$$\frac{\tilde{I}_{0}}{\tilde{I}_{p}} = \left[\int_{0}^{\infty} dk_{q} G'(k_{q}) \frac{k_{0}}{k_{0} + k_{q} p}\right]^{-1} = \left[\int_{0}^{\infty} dK G(K) \frac{1}{1 + K p}\right]^{-1},$$
(4.20)

kus  $K = \frac{k_q}{k_0}$  on Stern-Volmeri koefitsient ja G(K) on selle jaotusfunktsioon. Mõlemad antud valemid on Stern-Volmeri koefitsiendi jaotusi sisaldavana toodud eespool (vastavalt valemid (2.17) ja (4.1)). Neid valemeid on lähtealusena kasutatud luminestsentsi kustumise kirjeldamisel mitmetes töödes [16, 18, 19].

Analüüsime nüüd lähemalt üldisemat juhtu eeldades, et suurused  $k_q$  ja  $k_0$  on mõlemad jaotunud log-normaalselt.

Tehes muutujate vahetuse

$$u_{0} = \frac{\ln(k_{0} / \widetilde{k}_{0})}{\sigma_{0}}$$
$$u_{q} = \frac{\ln(k_{q} / \widetilde{k}_{q})}{\sigma_{q}},$$

saab kahemõõtmelise jaotuse kirjutada kujul:

$$\varphi(u_0, u_q) = \frac{1}{\pi\sqrt{1-\rho^2}} \exp\left\{-\frac{1}{(1-\rho^2)} (u_0^2 - 2\rho u_0 u_q + u_q^2)\right\},$$
(4.21)

kus  $\rho$  on korrelatsioonitegur kahe juhusliku suuruse vahel (-1  $\leq \rho \leq$  1):

$$\rho = \int_{-\infty}^{\infty} du_0 \int_{-\infty}^{\infty} du_q \varphi(u_0, u_q) \cdot u_0 u_q.$$
(4.22)

Kui  $\rho = 0$ , siis on muutujad sõltumatud ja kui  $\rho = \pm 1$ , siis on  $k_0$  ja  $k_q$  üks-üheses sõltuvuses.

 $\widetilde{k}_0$  ja  $\widetilde{k}_q$  on seotud suuruse ln(k) keskväärtustega järgmiselt:

$$\widetilde{k} = \exp(\langle \ln k \rangle). \tag{4.23}$$

Suuruse k keskväärtus on leitav järgmise valemiga:

$$\langle k \rangle = \widetilde{k} \exp\left(\frac{\sigma^2}{4}\right).$$
 (4.24)

Suurused  $\sigma_0$  ja  $\sigma_q$  on vastavalt suuruste  $\ln(k_0)$  ja  $\ln(k_q)$  dispersioonid.

Asendades jaotusfunktsiooni (4.21) valemisse (4.12), kus viimases on vahetatud vastavalt muutujad, saame fosforestsentsi signaali kustumisseaduseks:

$$I_{p}(t) = \overline{I}_{0} \int_{-\infty}^{\infty} du_{0} \int_{-\infty}^{\infty} du_{q} \varphi(u_{0}, u_{q}) \exp\left[-t\tilde{k}_{0} \exp(\sigma_{0} u_{0}) - t\tilde{k}_{q} p \exp(\sigma_{q} u_{q})\right].$$
(4.25)

Fosforestsentsi signaal pideval ergastusel on valemist (4.13) lähtudes teisendatav kujule:

$$\tilde{I}_{p} = \overline{I}_{0} \int_{-\infty}^{\infty} du_{0} \int_{-\infty}^{\infty} du_{q} \varphi \left(u_{0}, u_{q}\right) \frac{1}{\tilde{k}_{0} \exp\left(\sigma_{0} u_{0}\right) + \tilde{k}_{q} p \exp\left(\sigma_{q} u_{q}\right)}.$$
(4.26)

Tehes veel muutujate vahetuse:

$$u_0 = y$$
$$u_q = y\rho + z\sqrt{1-\rho^2},$$

võime jaotusfunktsiooni kirjutada järgmiselt:

$$\varphi(z, y) = \frac{1}{\pi} \exp(-z^2) \exp(-y^2).$$
(4.27)

Fosforestsentsi signaali iseloomustavad valemid võime nüüd lõplikult kirjutada kujul:

$$I_{p}(t) = \frac{\overline{I}_{0}}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^{2}\right) \exp\left[-t\tilde{k}_{0} \exp\left(y\sigma_{0}\right)\right] \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left(-z^{2}\right) \exp\left[-t\tilde{k}_{q} p \exp\left(y\sigma_{q}\rho + z\sigma_{q}\sqrt{1-\rho^{2}}\right)\right]$$

$$(4.28)$$

$$\frac{\tilde{I}_{0}}{\tilde{I}_{p}} = \frac{\sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^{2} - y\sigma_{0}\right)}{\int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left(-z^{2}\right) \int_{-\infty}^{\infty} dy \frac{\exp\left(-y^{2} - y\sigma_{0}\right)}{1 + \tilde{K}p \exp\left[y\left(\sigma_{q}\rho - \sigma_{0}\right)\right] \exp\left(z\sigma_{q}\sqrt{1 - \rho^{2}}\right)},$$
(4.29)

kus

$$\widetilde{K} = \frac{\widetilde{k}_q}{\widetilde{k}_0} \,. \tag{4.30}$$

Juhul kui korrelatsioonitegur  $\rho = \pm 1$ , lihtsustub valem (4.29) kujule, mis on tuletatud töös [24]. Töös [24] vaadeldakse seega küll olukorda, kui nii  $\tau_0$  kui  $k_q$  omavad mittehomogeenset jaotust, kuid ainult erijuhul, mil need suurused on üks-üheselt seotud. Kokkuvõttes on antud alapunktis tuletatud valemid, mis kirjeldavad luminestsentsi intensiivsust ja kustumise ajalist käiku üldisel juhul kustumiskiiruste  $k_q$  ja  $k_0$ mittehomogeense jaotuse olemasolul.

#### 4.5 Võrdlus eksperimendiga

Eelnevas tuletatud kustumisseaduse võrdlemiseks katseandmetega lähendati esmalt hapniku puudumisel mõõdetud kõverat täpsemas lähenduses, milles eeldati kustumiskiiruste  $k_0$  log-normaalset jaotust vastavalt valemile (4.17). Sellest lähendamisest saadi järgnevad parameetrid:  $\tilde{k}_0 = 1,05$  ms<sup>-1</sup>,  $\sigma_0 = 0,2$ .

Hapniku juuresolekul mõõdetud kustumiskõveraid on mõttekas esitada  $t \cdot p$  teljestikus. Selline esitusviis lubab graafikutelt kohe näha, kas suuruste  $k_0$  ja  $k_q$  vahel on korrelatsioon või mitte. Erinevatel hapniku partsiaalrõhkudel (p = 75, 150, 300 torri) mõõdetud kustumiskõveratest lahutati esmalt pimevoolust tingitud konstantne osa ning seejärel jagati need läbi p = 0 korral mõõdetud kustumiskõveraga (millest samuti oli eelnevalt lahutatud pimevoolust tingitud konstantne osa). Pimevoolust tingitud osa määramiseks mõõdeti kustumiskõveraid ajas pikemalt, nii et kõvera lõpp oligi määratud ainult pimevooluga. Seejärel teisendati katseliste kustumiskõverate ajaskaalad vastavalt valemile

$$\widetilde{t}_p = \widetilde{k}_0 \cdot t_p \cdot \frac{p}{p_1},\tag{4.31}$$

kus  $t_p$  on ajaskaala vastava kõvera mõõtmisel rõhu p korral,  $p_1$  – rõhk, mille ajaskaala võeti reeperiks. Tulemused, mille korral reeperiks võeti 75 Torri juures mõõdetud kõverate ajaskaala, on esitatud joonistel 21-23.

Esitatud eksperimentaalsed kustumiskõverad on dimensioonitu aja (4.31) korral korral teoreetiliselt kirjeldatavad valemitega

$$I_{p}(\tilde{t}_{p}) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^{2} - \tilde{t}_{p} \frac{p_{1}}{p} \exp(y\sigma_{0})\right) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left[-z^{2} - \tilde{t}_{p} \tilde{K} p_{1} \exp\left(y\sigma_{q}\rho + z\sigma_{q} \sqrt{1 - \rho^{2}}\right)\right]$$

$$(4.32)$$

$$I_0(\tilde{t}_p) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^2 - \tilde{t}_p \frac{p_1}{p} \exp(y\sigma_0)\right), \qquad (4.33)$$

mis järgnevad valemist (4.28). Märgime, et ajaskaala on nüüd erinev iga rõhu korral. Vastavalt tuleb iga kõver jagada läbi nullrõhul mõõdetud kõveraga (4.33), mille ajaskaala on teisendatud täpselt samamoodi (st rõhk p valemis (4.33) on rõhk, millel on "mõõdetud" kõver (4.32)).

Kokkuvõttes lähendatakse eksperimentaalsete kustumiskõverate suhe valemiga

$$\frac{I_{p}(\tilde{t}_{p})}{I_{0}(\tilde{t}_{p})} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^{2} - \tilde{t}_{p} \frac{p_{1}}{p} \exp(y\sigma_{0})\right) \int_{-\infty}^{\infty} dz \exp\left[-z^{2} - \tilde{t}_{p} \tilde{K} p_{1} \exp\left(y\sigma_{q} \rho + z\sigma_{q} \sqrt{1-\rho^{2}}\right)\right]}{\sqrt{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dy \exp\left(-y^{2} - \tilde{t}_{p} \frac{p_{1}}{p} \exp(y\sigma_{0})\right)}$$

$$(4.34)$$

Joonisel 21 on toodud kolmel erineval hapniku rõhul mõõdetud suhtelised eksperimentaalsed kustumiskõverad ühisel  $t \cdot p$  skaalal. Kõige aeglasemalt kustuv fosforestsentsi kiirgus ühisel  $t \cdot p$  skaalal on hapniku osarõhul 75 Torri ning hapniku rõhu suurenedes kustumine kiireneb. Teoreetiliste kõverate lähendamisel fikseeriti hapniku puudumisel mõõdetud kõverate lähendamisest saadud kustumisparameetrid  $\tilde{k}_0$  ja  $\sigma_0$  ning varieeriti parameetreid  $\tilde{K}, \sigma_q, \rho$ . Parim lähendus saadi kustumisparameetrite väärtustel  $\tilde{K} = 0,0153Torr^{-1}, \sigma_q = 0,512, \rho = 0,8.$ 



Joonis 21. Fosforestsentsi kiirguse kustumiskõverad, mis on mõõdetud kolmel hapniku rõhul, ning esitatud ühisel  $t \cdot p$  skaalal. Vastavad teoreetiliselt kustumiskõverad, mille korral korrelatsioonitegur  $\rho = 0.8$ , on antud pideva joonega. Hapniku rõhud olid järgnevad: 75 (punased punktid), 150 (rohelised punktid), 300 Torri (sinised punktid).

Korrelatsiooniparameetri mõju hindamiseks, on joonistel 22 ja 23 võrreldud suhtelisi eksperimentaalseid kustumiskõveraid teoreetiliste kõveratega, mis arvutati erinevatel korrelatsiooniteguri väärtustel (seejuures ei muudetud teiste kustumisparameetrite väärtusi). Joonisel 22 toodud kõverate korral valiti korrelatsioonitegur  $\rho = 0$ , mille korral teoreetilised kustumiskõverad on identsed.



Joonis 22. Fosforestsentsi kiirguse kustumiskõverad, mis on mõõdetud kolmel hapniku rõhul, ning esitatud ühisel  $t \cdot p$  skaalal. Vastavad teoreetiliselt kustumiskõverad, mille korral korrelatsioonitegur  $\rho = 0$ , on antud pideva joonega. Hapniku rõhud olid järgnevad: 75 (punased punktid), 150 (rohelised punktid), 300 Torri (sinised punktid).

Joonisel 23 toodud kõverate korral on korrelatsioonitegur  $\rho = -1$ . Jooniselt on näha, et teoreetilised kustumiskõverad joonistuvad sel juhul vastupidises järjekorras joonisel 21 toodutele – st hapniku rõhu kasvades kustumine aeglustub  $t \cdot p$  skaalas.



Joonis 23. Fosforestsentsi kiirguse kustumiskõverad, mis on mõõdetud kolmel hapniku rõhul, ning esitatud ühisel  $t \cdot p$  skaalal. Vastavad teoreetiliselt kustumiskõverad, mille korral korrelatsioonitegur  $\rho = -1$ , on antud pideva joonega. Hapniku rõhud olid järgnevad: 75 (punased punktid), 150 (rohelised punktid), 300 Torri (sinised punktid).

Mudelarvutused teistel  $\tilde{K}$  ja  $\sigma_q$  väärtustel näitasid, et selline kustumiskõverate järjestus  $t \cdot p$  teljestikus on üldise iseloomuga: positiivse korrelatsiooni korral on kustumine aeglasem ning negatiivse korrelatsiooni korral kiirem kui korrelatsiooni puudumisel. Vastavad erinevused vähenevad seejuures hapniku rõhu kasvades. See on mõistetav, sest suurtel hapniku rõhkudel on kustumine määratud põhiliselt kiirusega  $k_q$  ning kuna loomuliku kustumise mõju on väike, siis ei mängi rolli ka korrelatsioon selle kiirusega  $k_0$ .

Lõpetuseks kommenteerime ka joonisel 20 lihtsama mudeli kasutamisel saadud sõltuvusi. Hapniku puudumisel ja väikeste hapniku rõhkude korral on oluline põhiliselt suuruse  $k_0$  jaotus. Kui see jaotus eksisteerib, kuid sellega ei arvestata kustumiskõverate lähendamisel, siis valemiga (4.19) lähendamine suurendab efektiivselt  $k_q$  jaotust väikestel hapniku rõhkudel, kuna viimane püüab hõlmata ka  $k_0$  variatsioone. Selline olukord kajastub joonisel 20, kus paremal pool on toodud kustumisparameetri  $k_q$  jaotuse laiuse  $\sigma$ sõltuvus hapniku partsiaalrõhust – on näha, et väikestel hapniku rõhkudel on  $k_q$  jaotuse laius oluliselt suurem. Hapniku rõhu kasvades suureneb kustumises järjest  $k_q$  osakaal, leitud jaotuse laius väheneb ning mingist osarõhust alates (mil  $k_0$  panus muutub tühiseks) muutub konstantseks. Seega võib joonisel 20 toodud sõltuvusi seletada kui artefakte, mis on tingitud ebatäpsest mudelist.

Kokkuvõtvalt selgus hapnikutundlike materjalide heterogeensuse uurimisel, et kustumiskõverate lähendamisel tuleks arvestada erinevate kineetiliste parameetrite jaotumist. Tuletati mudel, kus arvestati lisaks kineetiliste parameetrite jaotumisele ka nendevahelist korrelatsiooni. Leiti lihtne tingimus, mille alusel on võimalik hinnata kustumisparameetrite vahelise korrelatsiooni olemasolu või puudumist. Eksperimendiandmete võrdlemisel teoreetiliselt arvutatud kustumiskõveratega demonstreeriti positiivse korrelatsiooni olemasolu Pd-TPP/PMMA luminestsentsi loomuliku kustumiskiiruse ja kustumiskiiruse vahel, mis on tingitud energia ülekandest hapniku molekulidele. Leitud mudelit oleks edaspidi huvitav rakendada ka Rukompleksidele, mille korral  $k_0$  ja  $k_q$  mittehomogeensed jaotused on tõenäoliselt oluliselt laiemad ( $\sigma_q$ ,  $\sigma_0 > 1$ ) [24] ja seetõttu on erinevused kustumiskõverates oluliselt suuremad.

### 5 Fotostabiilsuse uuringud

Hapnikutundliku materjali pikaajalist stabiilsust iseloomustab lisandmolekulide vastupidavus fotopleegitamisele. Materjalide korral, mida kasutatakse fosforestsentsi eluiga mõõtvates hapnikuandurites, ei ole molekulide mõningane fotolagunemine suur probleem, kuid väga oluline on kustumisparameetrite stabiilsus fotopleegitamise käigus. Viimast probleemi on suhteliselt vähe uuritud, vaid mõningatel Ru-kompleksidel suure hapnikuläbitavusega ristseondatud polümeerides [25, 26, 27]. Käesolevas töös uuriti Pd-TPP ja Pd-pFTPP molekulide fotopleegitamist ning põhiliselt selle käigus toimunud kustumisparameetrite muutusi PMMA kiledes.

#### 5.1 Muutused neeldumises ja fosforestsentsi intensiivsuses

Joonisel 24 on toodud värvimolekuli Pd-TPP fosforestsentsi intensiivsuse vähenemine ajas mõõdetuna õhus ja vaakumis. Eksperimendi läbiviimiseks kasutati joonisel 10 olevat mõõteskeemi, kusjuures laserkiir ( $\lambda = 514,5$  nm) võimsusega 9 mW fokuseeriti objektile. Joonisel 24 esitatud tulemustest on näha, et õhus toimub fotopleegitamine oluliselt kiiremini kui vaakumis. Seda saab selgitada asjaoluga, et õhus tekib hapniku poolt molekulide tripletse ergastuse kustutamise tagajärjel objektides singletne hapnik. Viimane on keemiliselt väga aktiivne ning ilmselt põhjustabki kiirema fotopleegituse. Samas toimub osa fotokeemilisi muutusi ka singletse hapniku osaluseta – vaakumis mõõdetud kõvera kiire alglangus näitab, et umbes 10% molekulidest on suhteliselt fotolabiilsed.



Joonis 24. Pd-TPP fosforestsentsi intensiivsuse vähenemine fotopleegitamisel laservalgusega ( $\lambda = 514,5$  nm) vaakumis ja õhus.

Muutuste jälgimiseks objektide neeldumisspektrites fotopleegitamise käigus oli vajalik kiiritada suuremat pindala. Selleks kasutati violetse valgusega valgusdioodide maatriksit (5 dioodi kiirguse maksimumiga 405 nm, valguse koguintensiivsus objektil 10 mW/cm<sup>2</sup>). Erinevatel fotopleegitamise etappidel mõõdetud Pd-TPP ning Pd-pFTPP neeldumisspektrid on toodud joonisel 25. Jooniselt ilmneb, et kui Pd-pFTPP/PMMA kiles on tekkinud uus neeldumisriba (maksimumi asukohaga ~ 600 nm), siis Pd-TPP/ PMMA neeldumisspektrisse ei ole tekkinud uut täiendavat karakteristlikku neeldumist. Tekkinud muutused on paremini näha joonisel 26, millel on kujutatud fotopleegitamise käigus neeldumisspektris tekkinud muutused (algse neeldumisspektri ja fotopleegitatud objekti spektrite vahed). Kuna metallivaba pFTPP iseloomulik neeldumisriba on piirkonnas ~ 600 nm [36], võibki metallivaba vormi pidada tekkivaks fotoproduktiks. Seda kinnitavad ka joonisel 27 esitatud tulemused, kus on toodud värvimolekulide neeldumisspektrite Soret' ja Q1 riba pindala muutused fotopleegitamise käigus. Soret' riba suhteliselt aeglane kahanemine fluoreeritud molekulide korral on seletatav asjaoluga, et metallivabal pFTPP-1 on Soret' neeldumisriba samuti 400 nm juures. Seega kujutab eksperimentaalselt jälgitav riba endast kahaneva Pd-pFTTP ja kasvava pFTTP neeldumisspektrite summat.  $Q_1$  riba kuulub ainult Pd-pFTTP-le ja kahaneb vastavalt nende molekulide lagunemisele. Värvimolekulil Pd-TPP väheneb neeldumine Soret' ja  $Q_1$ ribades ühesuguselt. Seega võib tulemustest järeldada, et Pd on fluoreeritud ühendis seotud vähem stabiilselt.



Joonis 25. Värvimolekulide Pd-TPP (vasakul) ja Pd-pFTPP (paremal) neeldumisspektrid fotopleegitamise käigus. Ülanurgas on näidatud erinevatele neeldumisspektrile vastavad pleegitamise ajad tundides.



Joonis 26. Värvimolekulide Pd-TPP (vasakul) ja Pd-pFTPP (paremal) neeldumisspektrite vahed algse neeldumisspektriga fotopleegitamise käigus.



Joonis 27. Värvimolekulide Pd-TPP ja Pd-pFTPP neeldumisspektri Soret' ja S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> ribade pindala muutumine fotopleegitamise käigus.

Fotolagunemisest tingitud signaali ajaliste muutuste kiirused erinevad laserergastuse korral (joonis 24) ja ergastusel valgusdioodidega (joonis 27) üle tuhande korra – kui esimesel juhul väheneb Pd-TPP fosforestsentsi signaal 50%-ni algsignaalist 5 minutiga, siis teisel juhul 6000 minutiga. See on seletatav oluliselt erinevate ergastuskiirustega, mida neil kahel juhul kasutati. Kuna ergastuskiirus B on võrdne ergastava valguse footonite voo ja molekuli neeldumisristlõike korrutisega, siis laserergastuse korral:

$$B_L = I_L \kappa(\lambda_L) \,, \tag{5.1}$$

kus  $I_L$  on lainepikkusega  $\lambda_L$  laserkiirguse footonite voog. Nagu joonistelt 25 ilmneb, oli meie objektide optiline tihedus laseri lainepikkusel väike ja seetõttu võib ergastava valguse intensiivsust objektides lugeda konstantseks. Kuna valgusdioodi spekter ei ole absoluutselt monokromaatne ning Soret' ribas ergastades tuleb arvestada ka ergastuse intensiivsuse vähenemist kile ristisihis neeldumise tõttu (optiline tihedus 0,3-0,8), siis avaldub keskmine ergastuskiirus kujul:

$$B_{V} = \frac{1}{l} \int_{\lambda} d\lambda \int_{0}^{l} dx I(\lambda, x) \kappa(\lambda) , \qquad (5.2)$$

kus

 $I(\lambda, x)$  – on footonite voog kiles lainepikkusel  $\lambda$  ja sügavusel x,

 $\kappa(\lambda)$  – objekti neeldumise ristlõige lainepikkusel  $\lambda$ ,

l – objekti paksus.

Footonite voog kiles lainepikkusel  $\lambda$  ja sügavusel x avaldub järgmiselt:

$$I(\lambda, x) = I_V \cdot V(\lambda) \cdot e^{-\kappa(\lambda) \cdot C \cdot x}, \qquad (5.3)$$

kus

 $I_V$  – valgusdioodi integraalne footonite voog,

 $V(\lambda)$  – lainepikkusel  $\lambda$  valgusdioodi normeeritud kiirgusspektri komponent,

 $\kappa(\lambda)$  – neeldumise ristlõige,

C – värvimolekulide kontsentratsioon kiles.

Asendades valemi (5.3) valemisse (5.2), asendades neeldumisristlõike optilise tihedusega seosest

$$D(\lambda) = \frac{k(\lambda)Cl}{\ln 10}, \qquad (5.4)$$

ning arvutades integraali x järgi, saame:

$$B_{V} = \frac{I_{V}}{C \cdot l} \int_{\lambda} d\lambda \cdot V(\lambda) \cdot \left[1 - 10^{-D(\lambda)}\right].$$
(5.5)

Valemitest (5.1), (5.4) ja (5.5) on nüüd leitav ergastuskiiruste suhe  $R = B_L / B_V$  laser- ja dioodergastuse korral:

$$R = \frac{I_L}{I_V} \cdot \frac{\ln 10 \cdot D_L}{\int d\lambda V(\lambda) \left[1 - 10^{-D(\lambda)}\right]}.$$
(5.6)

Valemi (5.6) tuletusel on ka vaikimisi eeldatud, et optilised tihedused  $D_L$  ja  $D(\lambda)$  on määratud sama objekti korral. Objekti neeldumisspekter ning valgusdioodi intensiivsuse jaotus on toodud joonisel 11. Katsetes oli  $\approx 0,2$  mm täpiks fokuseeritud laserkiire võimsus 9 mW, ning valgusdioodide maatriksi intensiivsus 10 mW/cm<sup>2</sup>. Vastavad footonite vood on  $1,9\times10^{19}$  ja  $5,3\times10^{15}$  s<sup>-1</sup>cm<sup>-2</sup>. Asendades need väärtused koos jooniselt 11 ning 25 leitud optiliste tihedustega valemisse (5.6), saame ergastuskiiruste suhteks  $R \approx 1000$ , mis vastab hästi eelpool leitud karakteristlike pleegitus aegade suhtele.

Joonisel 27 kujutatud andmete põhjal võib ligikaudselt hinnata ka uuritud molekulide fotolagunemise algkiiruste suhet. Optilise tiheduse suhteline muutus alghetkel (t = 0) oli 3 %/h Pd-TPP korral ning 2,5 %/h Pd-pFTPP korral. Täpsemaks võrdluseks on vaja

arvestada ka ergastuskiiruste erinevust kahe molekuli korral, mis tuleneb Soret' riba erinevast paiknemisest valgusdioodi spektri suhtes ning erinevast algsest optilisest tihedusest. Ergastuskiiruste suhe on leitav valemiga (5.6). Seejuures tuleb arvestada, et fluoreeritud objekti valmistamiseks võeti kaks korda vähem värvainet, mistõttu ka molekulide kontsentratsioon oli kaks korda väiksem. Objektide paksust võib lugeda samaks, sest need valmistati ühesuguse metoodika järgi. Hinnang valemi (5.6) alusel näitab nüüd, et Pd-TPP korral on ergastuskiirus 1,7 korda suurem kui Pd-pFTTP korral. Kokkuvõttes saame Pd-TPP ja Pd-pFTPP fotolagunemise algkiiruste suhte hinnanguks  $(0,03 / 0,025) \times 1,7 = 2,1$ . Seega on Pd-TPP molekulidel fotolagunemise saagis ligikaudu kaks korda suurem kui Pd-pFTPP molekulidel.

Kuna antud töö põhiliseks eesmärgiks ei olnud fotolagunemise protsessi täpsem iseloomustamine, vaid kustumisparameetrite muutumiste uurimine, siis asumegi vastavate tulemuste juurde.

#### 5.2 Muutused fosforestsentsi kustumisparameetrites

Joonisel 28 on toodud Pd-TPP kustumiskõverad PMMA maatriksis enne ja pärast violetse valgusega kiiritamist 200 h jooksul. Samal joonisel on kujutatud ka lähendused eksponentfunktsiooniga (vaakumis mõõdetud kõver) või funktsiooniga (4.19) (õhus mõõdetud kõver). Õhus mõõdetud kustumiskõverad enne ja pärast kiiritamist peaaegu ühtivad. Järelikult materjali hapnikutundlikkus praktiliselt ei muutu fotopleegitamise käigus. Hapniku puudumisel mõõdetud kustumiskõverad enne ja pärast kiiritamist erinevad aga märgatavalt.



Joonis 28. Värvimolekuli Pd-TPP kustumiskõverad vaakumis (üleval) ja õhus (all) enne ja pärast fotopleegitamist.

Selgub, et fosforestsentsi loomulik kustumine on kiirem pärast fotopleegitamist. Samasugust efekti loomuliku eluea muutumisel on leitud Ru-kompleksidel polümeerkiledes. Selgitatud on seda Försteri energia ülekandega fotoproduktile. Fluoreeritud molekulide Pd-pFTTP korral olid vastavad muutused kustumiskõverates pleegitamise käigus praktiliselt samasugused. Kuna Pd-TPP ja Pd-pFTPP molekulide fotoproduktid on spektraalselt väga erinevad, siis (Försteri) energia ülekande efektiivsused (mis võrdelised doonori neeldumisspektri on ja aktseptori luminestsentsspektri kattumisintegraaliga [8]) fotoproduktidele peaksid samuti olema oluliselt erinevad.

Teine võimalus saadud tulemuste interpreteerimiseks on selektiivne fotopleegitamine, mille käigus suurema loomuliku elueaga molekulid lagunevad kiiremini. Selline korrelatsioon fotokeemilise lagunemise saagise ning loomuliku eluea vahel on kooskõlas ettekujutusega, mille kohaselt korrapäratu polümeermaatriksi hõredamates piirkondades on molekulidel liikumisruumi rohkem ja lagunemine tõenäolisem, samas kui nende piirkondade mõju loomulikule elueale on väiksem tänu keskmisest nõrgemale vastasmõjule molekuli ja ümbruse vahel.

Järgnevalt vaatleme täpsemalt Pd-TPP ning Pd-pFTPP kustumisparameetrite muutusi õhus toimunud fotopleegituse käigus. Eksperimentaalseid kustumiskõveraid lähendati kahel viisil: esiteks lihtsama mudeliga, milles ei arvestata loomuliku kustumiskiiruse jaotust (valem 4.19) ja teiseks üldisema mudeliga, milles arvestatakse  $k_0$  jaotust ning  $k_0$  ja  $k_q$  vahelist korrelatsiooni (valem 4.28). Tulemused on toodud joonistel 29-32 võrdlevalt kahe molekuli ja kahe mudeli jaoks.

Jooniselt 29 ilmneb, et mõlema värvimolekuli fosforestsentsi kustumise kiirused hapniku puudumisel suurenevad, kuid Pd-pFTPP korral on muutus aeglasem ning väiksem. Mõlemad mudelid annavad kvalitatiivselt sarnased tulemused.



Joonis 29. Värvimolekulide Pd-TPP (vasakul) ja Pd-pFTPP (paremal) fosforestsentsi loomuliku kustumise kiiruse  $\tilde{k}_0$  muutumine fotopleegitamise käigus, kasutades kustumiskõverate lähendamisel eksponentfunktsiooni (üleval) ning  $\tilde{k}_0$  mittehomogeenset jaotumist log-normaalselt (all).

Joonisel 30 on toodud üldisema mudeliga leitud loomuliku kustumiskiiruste jaotuste dispersiooni sõltuvus pleegitusajast. Näeme, et ka jaotuse laius suureneb pleegitamise käigus, kusjuures jällegi kiiremini ja rohkem Pd-TPP korral.



Joonis 30. Värvimolekulide Pd-TPP (vasakul) ja Pd-pFTPP (paremal) fosforestsentsi loomuliku kustumise kiiruse  $\tilde{k}_0$  jaotuse laiuse muutumine fotopleegitamise käigus.

Joonisel 31 on toodud õhus mõõdetud eksperimentaalsete kustumiskõverate lähendamisest määratud kustutamiskiiruse  $k_q$  sõltuvused pleegitusajast. Joonisest järeldub, et Pd-TPP korral jääb kustutamiskiirus kogu pleegitamisaja korral konstantseks ning mõlemad mudelid annavad praktiliselt identse  $\tilde{k}_q$  väärtuse. Pd-pFTPP korral ilmneb aga  $\tilde{k}_q$  vähenemistendents, kusjuures üldisem mudel annab lihtsama mudeli  $\tilde{k}_q$  väärtusega võrreldes 15% väiksema  $\tilde{k}_q$  väärtuse.



Joonis 31. Värvimolekulide Pd-TPP (vasakul) ja Pd-pFTPP (paremal) kustumisparameetri  $\tilde{k}_q$  muutumine fotopleegitamise käigus. Fosforestsentsi kiirguse kustumiskõverate lähendamisel kasutatud erinevaid mudeleid: 1) ülemistel piltidel eeldatud ainult kustumisparameetri  $\tilde{k}_q$  log-normaalset jaotumist; 2) alumistel piltidel arvestatud kustumisparameetrite  $\tilde{k}_0$  ja  $\tilde{k}_q$  ühist log-normaaljaotust.

Sarnane käitumine ilmneb ka üldisema mudeliga määratud kustutamiskiiruse dispersiooni  $\sigma_q$  korral (joonis 32 alumine osa): kui Pd-TPP korral on dispersioon konstantne kogu pleegitamise aja jooksul, siis Pd-pFTPP korral ilmneb väike kasvutendents. Dispersiooni ajaliste sõltuvuste korral ilmneb ka selge erinevus kahe mudeli vahel. Lihtsama mudeli korral (joonise 32 ülemine osa) on näha, et  $\sigma_q$  väärtus kasvab pleegitamise algstaadiumis mõlema molekuli korral. See efekt on seletatav asjaoluga, et lihtsama mudeli korral valemiga (4.11) kustumiskõverate lähendamine suurendab efektiivselt  $k_q$  jaotust, kuna viimane püüab hõlmata ka  $k_0$  variatsioone. Kuna viimased suurenevad pleegitamise käigus (joonis 30), siis kasvab vastavalt ka  $\sigma_q$  väärtus lihtsamas mudelis. Seega võib

üldiselt konstateerida, et täpsema mudeli kasutamine kirjeldab paremini molekulide ansambli fosforestsentsi kustumist õhus.



Värvimolekulide Joonis 32. Pd-TPP (vasakul) ia **Pd-pFTPP** (paremal)  $k_a$ kustumisparameetri jaotuse laiuse muutumine fotopleegitamise käigus. Fosforestsentsi kiirguse kustumiskõverate lähendamisel kasutati erinevaid mudeleid: 1) ülemistel piltidel eeldatud ainult kustumisparameetri  $\vec{k}_{q}$  log-normaalset jaotumist alumistel piltidel kasutatud kustumisparameetrite  $\widetilde{k}_0$  ja  $\widetilde{k}_a$ ühist log-2) normaaljaotust.

Peatüki lõpetuseks võib välja tuua järgmist. Uuritud ainetel muutub fotopleegitamise käigus põhiliselt loomuliku kustumise eluiga. Seejuures on Pd-pFTPP korral muutus väiksem ja aeglasem võrreldes Pd-TPP-ga.. See on kooskõlas interpretatsiooniga, et kustumise kiirenemine vaakumis on tingitud energia ülekandest fotolagunemisel tekkivatele fotoproduktidele, sest Pd-pFTPP algkontsentratsioon kiles oli väiksem ning fotopleegitamine aeglasem. Eksperimentide tulemustega näidati ka, kuidas ja millisel määral on andurite väljatöötamisel vaja arvesse võtta fotopleegitamisega kaasnevaid kustumisparameetrite muutusi.

Antud peatüki tulemused on ette kantud rahvusvahelisel konverentsil Advanced Optical Materials and Devices 2004 ja esitatud artiklis [37].

## Kokkuvõte

Antud töös uuriti Pd-TPP ja Pd-pFTTP värvimolekulide fosforestsentsi kustutamist molekulaarse hapniku poolt PMMA maatriksis, kusjuures põhiprobleemid olid seotud kustumisseaduse adekvaatse kirjeldamisega parameetrite mittehomogeense jaotuse korral korrastamata maatriksis ning kustumisparameetrite fotostabiilsusega. Mõlemad probleemid on rakenduslikus aspektis olulised luminestsentsi kustutamisel põhinevate hapnikusensorite väljatöötamiseks.

Luminestsentsi kustumise uurimisel leiti esiteks, et see on nanoskoopilise iseloomuga ja kustumiskõveraid saab hästi lähendada, kui eeldada Stern-Volmeri koefitsiendi lognormaaljaotust. Samas ilmnes, et kustumise korrektseks kirjeldamiseks erinevatel hapniku rõhkudel on vaja arvestada ka loomuliku eluea mittehomogeense jaotusega. Selleks tuletati teoreetiline mudel, kus arvestati lisaks kineetiliste parameetrite jaotumisele ka nendevahelist korrelatsiooni. Pakuti välja tingimus, mille alusel saab eksperimentaalsete kustumiskõverate puhul suhteliselt lihtsalt hinnata korrelatsiooni olemasolu (või puudumist) kustumisparameetrite vahel. Eksperimendiandmete võrdlemisel teoreetiliselt arvutatud kustumiskõveratega näidati, et Pd-TPP/PMMA korral esineb positiivne korrelatsioon loomuliku kustumiskiiruse ja kustumiskiiruse vahel, mis on tingitud energia ülekandest molekulaarsele hapnikule.

Fotostabiilsuse uuringutest selgus, et värvimolekulide Pd-TPP ja Pd-pFTPP fotolagunemine toimub väga erinevalt. Viimase molekuli korral tuvastati põhilise fotoproduktina metallivaba pFTTP, samas kui Pd-TPP korral kindlat fotoprodukti ei leitud. Töö selle osa põhieesmärgiks oli kustumisparameetrite muutuste uurimine fotopleegitamise käigus. Selgus, et fotopleegitamise käigus vähenes mõlema värvimolekuli loomulik eluiga ning laienes selle mittehomogeenne jaotus, samas kui hapniku mõju iseloomustav kustumiskoefitsient jäi praktiliselt konstantseks. Antud tulemuste lõplikuks füüsikaliseks interpretatsiooniks on vaja täiendavaid uuringuid, kuid oluliseks praktiliseks järelduseks on, et eluea mõõtmisel põhinevatel hapnikuanduritel võib materjali fotopleekumise tõttu esineda null-punkti triiv.

Tahaksin tänada juhendajat hr Raivo Jaanisod igakülgse abi, hr Artur Suisalut eksperimentide läbiviimisel tekkinud probleemide lahendamiseks osutatud abi ning pr Tea Avarmaad alati heasoovlike nõuannete eest.

54

#### 6 Summary

## "Stability and heterogenity of oxygen sensitivity in polymer films doped with Pd-porphyrins"

The development of oxygen sensors on the basis of luminescent materials has attracted much interest during the last decade. In these devices, the oxygen concentration is determined by measuring the changes in the luminescence intensity or lifetime of dye molecules. Lifetime-detection is generally considered superior, as it does not suffer from the drifts in the intensity of the excitation source, light throughput, detector sensitivity, electronic amplification, and in the concentration of sensing molecules. The problems of calibration of such sensors are directly related to the more fundamental questions of interpreting accurately the information one obtains from decay curves. In particular, the luminescence decay of spin-forbidden transitions is usually non-exponential in the presence of oxygen, which acts as an effective acceptor in electronic energy transfer involving such transitions. The other essential problem for the applicability of such sensors is the long-term photo-stability of decay parameters.

In the first part of the present work, a general model has been outlined for the description of phosphorescence decay kinetics, which takes into account the distributions of triplet state decay rate in the absence of oxygen  $k_0$  and quenching constant by oxygen  $k_q$ . The model is concretized by assuming joint log-normal distribution of  $k_0$  and  $k_q$ . This result generalizes the model of Ref. [24], as it allows arbitrary correlations between two variables and describes not only stationary phosphorescence but the time-decay as well. Model calculations were performed and compared with the luminescence decay measurements performed on Pd-TPP/PMMA. Positive correlation has been found between  $k_0$  and  $k_q$  in this material.

The second problem, addressed in this work, was the photo-stability of Pd-TPP- and PdpFTPP-doped PMMA thin films with the emphasis on the change in decay parameters during photo-illumination. The two molecules were shown to have very different kind of photoproduct(s): whereas one observed after photo-exposure a new band in the absorption spectrum of Pd-pFTPP (located at 600 nm and interpreted as  $Q_1$  band of pFTPP), no characteristic absorption maximums appeared in the spectrum of Pd-TPP. Regarding the luminescence decay parameters, then the natural decay appeared to be faster after the photo-bleaching, whereas the quenching by oxygen remained practically unchanged during the bleaching of both molecules. The model, derived in the first part of the work, successfully described the decay curves, measured during different stages of bleaching.

#### 7 Kasutatud kirjandus

- 1. Lübbers, D. W., Opitz, N. The pCO2 and pO2 optode: a new probe for measuring pCO2 and pO2 of gases and liquids. *Z. Naturforsch.* 1975, C30, 532-533.
- Demas, J. N., DeGraff, B. A. Applications of luminescent transition platinum group metal complexes to sensor technology and molecular probes. *Coord. Chem. Rev.* 2001, 211, 317-351.
- Gewehr, P. M., Delpy, D. T. Optical oxygen sensor based on phosphorescence lifetime quenching and employing a polymer immobilized metalloporphyrin probe. *Med. Biol. Eng. Comput.* 1993, 31, 2-21.
- Hartmann, P., Trettnak, W. Effects of polymer matrices on calibration functions of luminescent oxygen sensors based on porphyrin ketone complexes. *Anal.Chem.* 1996, 68, 2615-2620.
- 5. Mills, A., Lepre, A. Controlling the response characteristics of luminescent porphyrin plastic film sensors for oxygen. *Anal. Chem.* 1997, 69, 4653-4659.
- Lee, S.-K., Okura, I. Porphyrin-doped sol-gel glass as a probe for oxygen sensing. *Anal. Chim. Acta.* 1997, 342, 181-188.
- Gouterman, M. Optical Spectra and Electronic Structure of Porphyrins and Related Rings. *Academic Press, New York*, 1978.
- Förster, T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz Ann. Physik 1948, 6, 2, 55.
- Dexter, D. L. A Theory of Sensitized Luminescence in Solids J. Chem. Phys. 1953, 21, 5, 836-850
- Youerabide, J., Dillon, M. A., Burton, M. Kinetics of Diffusion-Controlled Processes in Liquids. Theoretical Consideration of Luminescent Systems: Quenching and Excitation Transfer in Collision, *The Journal of Chemical Physics* 1964, 40, 10, 3040-3052.
- Douglas, P. Eaton, K. Response characteristics of thin film oxygen sensors, Pt and Pd octaethylporphyrins in polymer films. *Sensors and Actuators*, 2002, B 82, 200-208

- Carraway, E. R., Demas, J. N., DeGraff, B. A., Bacon, J. R. Photophysics and photochemistry of oxygen sensors based on luminescent transition-metal complexes, *Anal. Chem.* 1991, 63, 337-342.
- Demas, J. N., DeGraff, B. A. Xu, W. Modeling of Luminescence Quenching-Based Sensors: Comparison of Multisite and Nonlinear Gas Solubility Models. *Anal. Chem.* 1995, 67, 1377-1380
- Demas, J. N., DeGraff, B. A. Luminescence sensors: modelling of microheterogeneous systems and model differentiation. *Fiber Opt. Sens.*, SPIE Proc. 1992, 1681, 211.
- 15. Demas, J. N., DeGraff, B. A. Luminescence-based sensors: microheterogeneous and temperature effects. *Sensors and Actuators*. 1993, B 11, 35-41.
- 16. Mills, A. Optical sensors for oxygen: a log-gaussian multisite-quenching model. *Sensors and Actuators*, 1998, B 51, 69-76.
- Jerschow, A., Müller, N. Diffusion-Separated Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polymer Mixtures. *Macromolecules*. 1998, 31, 6573-6578.
- Eaton, K., Douglas, B., Douglas, P. Luminescent oxygen sensors: time-resolved studies and modelling of heterogeneous oxygen quenching of luminescence emission from Pt and Pd octaethylporphyrins in thin polymer films. *Sensors and Actuators*. 2004, B 97, 2-12.
- Ogurtsov, V. I., Papkovsky, S. B. Modelling of luminescence-based oxygen sensors with non-uniform distribution of excitation and quenching characteristics inside active medium. *Sensors and Actuators*. 2003, B 88, 89-100.
- Bedlek-Anslow, J. M., Hubner, J. P., Carroll, B. F., Schanze, K. S. Microheterogeneous Oxygen Response in Luminescence Sensor Films. *Langmuir*. 2000, 16, 9137-9141.
- Kneas, K. A., Demas, J. N., DeGraff, B.A., Periasamy, A. Fluorescence Microscopy Study of Heterogeneity in Polymer-supported Luminescence-based Oxygen Sensors. *Microsc. Microanal.* 2000, 6, 551-561.

- Veerman, J. A., Garcia-Parajo, M. F., Kuipers, L., van Hulst, N. F. Time-Varying Triplet State Lifetimes of Single Molecules. *Physical Review Letters*. 1999, 83, 11, 2155-2158.
- 23. Hübner, C. G., Renn, A., Renge, I., Wild, U. P. Direct observation of the triplet lifetime quenching of single dye molecules by molecular oxygen. *Journal of Chemical Physics*. 2001, 115, 21, 9619-9622.
- 24. Mills, A, Response characteristics of optical sensors for oxygen: a model based on a distribution in  $\tau_0$  and  $k_a$ . *The Analyst*. 1999, 124, 1309-1314.
- 25. Hartmann, P., Leiner, M. J. P., Kohlbacher, P. Photobleaching of a ruthenium complex in polymers used for oxygen optodes and its inhibition by singlet oxygen quenchers. *Sensors and Actuators*. 1998, B51, 196-202.
- 26. Hartmann, P. Photochemically Induced Energy-Transfer Effects on the Decay Times of Ruthenium Complexes in Polymers. *Anal. Chem.* 2000, 72, 2828-2834.
- 27. Fuller, Z. J., Bare, W. D., Kneas, K. A., Xu, W.-Y., Demas, J. N., DeGraff, B. A. Photostability of Luminescent Ruthenium(II) Complexes in Polymers and in Solution. *Anal. Chem.* 2003, 75, 2670-2677.
- Lill, Y., Hecht, B. Single dye molecules in an oxygen-depleted environment as photostable organic triggered single-photon sources. *Applied Physics Letters*. 2004, 84, 10, 1665-1667.
- 29. Õige, K. Fiiber-optilise anduri hapnikutundliku kihi optimeerimine. 2004, TÜ magistritöö.
- 30. Õige, K., Avarmaa, T., Suisalu, A., Jaaniso, R. Effect of long-term aging on oxygen sensitivity of luminescent Pd-tetraphenylporphyrin/PMMA films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Available online 14 October 2004
- 31. Jaaniso, R. Spektraalselektiivsed energiamuundusprotsessid klorofüllilaadsete molekulide tahketes lahustes (kandidaaditöö käsikiri, vene k.). 1988, 161 lk, Tartu
- 32. Vieth, W. Diffusion in and through polymers: principles and applications. Univ. Press, 1991, 19-20
- 33. Charlesworth, J. M., Gan, T. H. Kinetics of Quenching of Ketone Phosphorescence by Oxygen in Glassy Matrix. *J. Phys. Chem.* 1996, 100, 36, 14922-14927

- 34. Wilkinson, F., Helman, W. P., Ross, A. B. Rate Constants for the Decay and Reactions of Lowest Electronically Excited Singlet State of Molecular Oxygen [Singlet Oxygen] in Solution. Revised and Expanded. J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995, 25, 663-1021.
- 35. Дарманян, А. П., Матвеев, М. Ю. Кинетика затухания люминесценции синглетного кислорода в полимерах. Влияние полимерной матрицы на процесс тушения триплетного состояния сенсибилизатора молекулярным кислородом. *Химическая физика*, 1986, 5, 11, 1488-1495.
- 36. Cavaleiro, J. A. S., Görner, H., Lacerda, P. S. S., MacDonald, J. G., Mark, G., Neves, M. G. P. M. S., Nohr, R. S., Schuchmann, H.-P., Sonntag, C., Tomé, A. C. Singlet oxygen formation and photostability of *meso*-tetraarylporphyrin derivatives and their copper complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2001, 144, 131-140.
- 37. Jaaniso, R., Avarmaa, T., Suisalu, A., Floren, A., Ruudi, A., Õige, K. Stability of luminescence decay parameters in oxygen sensitive polymer films doped with Pdporphyrins. 2004, Proceedings of the Fourth International Conference on Advanced Optical Materials and Devices.

Filename:	Aare magister27.doc			
Directory:	C:\Users\emuidugi\Magister			
Template:	C:\Documents and Settings\Aare\Application			
Data\Microsoft\Te	emplates\Normal.dot			
Title:	AARE FLOREN			
Subject:				
Author:	Aare			
Keywords:				
Comments:				
Creation Date:	10.03.2005 20:41			
Change Number:	2			
Last Saved On:	10.03.2005 20:41			
Last Saved By:	Kaidi			
Total Editing Time:	0 Minutes			
Last Printed On:	11.03.2005 13:12			
As of Last Complete Printing				
Number of Pages: 59				
Number of Words	: 12 031 (approx.)			
Number of Charac	eters: 68 581 (approx.)			