

Laboratorinis darbas

Fotosensibilizatorių fotostabilumo tyrimas

2008
Vilnius

Fotosensibilizatorių fotostabilumo tyrimas

1. Darbo tikslas.

Susintetinti skirtingo dydžio puslaidininkinius CdSe kvantinius taškus ir ištirti jų fotostabilumą. Palyginti CdSe kvantinių taškų fotostabilumą su fotosensibilizatorių fotostabilumu.

2. Darbo uždaviniai.

1. Surinkti sintezės stendą ir susintetinti skirtingo dydžio CdSe kvantinius taškus.
2. Išmatuoti CdSe kvantinių taškų sugerties spektrus bei atlikti kiekybinę rezultatų analizę, pritaikant dalelės potencinėje duobėje modelį.
3. Išmatuoti CdSe kvantinių taškų fotoluminescencijos spektrus, įvertinti Stokso poslinkį. Palyginti su žymekliu Rodaminu 6G. Apskaičiuoti šių kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinį našumą.
4. Suderinti švitinimo sistemą, išmatuoti CdSe ir (CdSe)ZnS kvantinių taškų sugerties pokyčius, sąlygotus temperatūros ir UV švitinimo. Įvertinti apvaskalo ZnS įtaką kvantinio taško stabilumui. Palyginti šių kvantinių taškų fotostabilumą su fotosensibilizatorių chlorino e6 ir AlPcS(4) fotostabilumu. Apskaičiuoti pradinį fotodestrukcijos greitį bei fotodestrukcijos kvantinį našumą.

3. Teorinė dalis.

I Puslaidininkinių kvantinių taškų sintezė

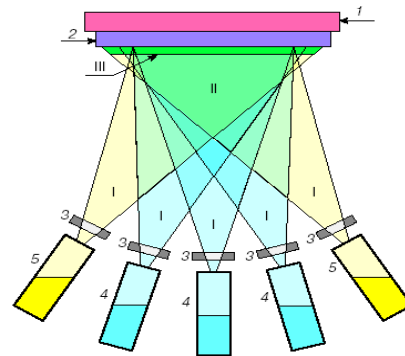
Pirmieji kvantiniai taškai buvo gaunami įvairiais epitaksiniais metodais, tokie kvantiniai taškai turėjo nemažai trūkumų, tik XX-ojo amžiaus pabaigoje pavyko susintetinti pakankamai geros kokybės, monodispersinius

puslaidininkinius koloidinius kvantinius taškus. Šiuolaikinės cheminės sintezės ir gamybos technologijos leidžia gauti reikiamos formos bei dydžio kvantinių taškų. Labai tiksliai kontroliuojant struktūrą (nanometrų eilės tikslumu) galima reguliuoti savybes taip, kad kvantiniai taškai geriau tiktų įvedimui į biologines sistemas. Skirtingi sintezės metodai užtikrina kvantinių taškų gamybos įvairovę. Šiuo metu egzistuojantys sintezės būdai :

- Epitaksiniai metodai (skystinė epitaksija, dujų epitaksija, molekulinio pluoštelio epitaksija)
- Nanotechnologiniai metodai (kvantinių taškų surinkimas skenuojančio zondo mikroskopu)
- Koloidų chemijos metodai

Epitaksiniai metodai Visi epitaksiniai metodai skirti įvairių puslaidininkinių

junginių sluoksnių auginimui. Vienas iš efektyvesnių kvantinių taškų gavimo metodų yra molekulinio pluoštelio epitaksija (MPE). Šis metodas leidžia auginti monokristalinius sluoksnius iš puslaidininkinių junginių. Proceso metu užtikrinama monokristalinio sluoksnio storio kontrolė, kuri vyksta labai aukštame



vakuume reguliuojant garinimo proceso intensyvumą. A_3B_5 junginių (3 – Ga, Al arba In, 5 – As, P arba Sb) auginimo ir legiravimo procesas parodytas 1 pav.

1 pav. MPE proceso schematinis vaizdas. Auginimo procesas vyksta vakuuminėje kameroje 1 – kaitinimo blokas, 2 – padėklas, dangteliai, 4 – pagrindiniai komponentai, 5 – legiruotos priemonės.

Molekulinio pluoštelio epitaksijos metodu buvo užauginti tokie junginiai kaip GaAs, GaP, $Al_{1-x}Ga_xAs$, $GaAs_xSb_{1-x}$. Visai neseniai buvo pastebėta, kad monosluoksnio augimo metu puslaidininkio, kurio gardelės parametrai skiriasi nuo padėklo gardelės parametru, augimo paviršiuje įmanoma gauti beveik vienodas struktūras. Piramidės formos užaugintos puslaidininkinės struktūros neturi defektų ir yra ne kas kita kaip kvantiniai taškai. Kaip pavyzdį galima

pateikti InAs nusodinimą ant GaAs padėklo. Šis procesas buvo pavadintas kvantinių taškų saviorganizacijos reiškiniu. Šių kvantinių taškų susidarymo priežastis sistemos energijos minimumo paieška.

Kadangi padėkliuko ir besiformuojančio kvantinio taško kristalinės gardelės parametrai skiriasi augimo metu atsiranda deformacijos. Jei augimo proceso metu paviršius lieka plokščias, tai tampriosios deformacijos energija auga, o paviršiaus energija nesikeičia. Esant tam tikram storiui (dažniausiai apie kelėtą monosluoksnių) tokia situacija tampa energetiškai nenaudinga. Energijos minimumą atitiks trimačių piramidės formos struktūrų formavimasis, kuriu pagrindas bus stipriai deformuotas, bet deformacija mažės tostant nuo padėklo link piramidės viršūnės. Tokiu būdu pagrindinis veiksnys kvantinių taškų formavimosi saviorganizacijos proceso metu yra deformacijos energijos mažinimas. Jei ant GaAs padėklo auginti InAs sluoksni, kurio kristalo gardelės parametrai didesni, atsiras tamprus įtempimai, kurie prives prie piramidės formos struktūrų InAs (kvantiniai taškai) atsiradimo GaAs paviršiuje. Visas GaAs paviršius bus padengtas InAs kvantiniais taškais. Piramidės auga iki tol kol pilnai nuimamas tamprusis paviršiaus įtempimas piramidės viršūnėje. Piramidžių susidarymas priklauso kristalinių gardelių nesuderinamumo ir nusodintos ant padėklo medžiagos kiekiu. Energijos minimumas nulemia panašiu pagal formą ir dydį piramidės formos struktūrų susidarymą. Tokiu būdu galima užauginti ne tik monosluoksni, bet ir keletą sluoksnių.

Nanotechnologiniai metodai. Skenuojančio zondo pagalba galima stumdyti pavienius atomus ir taip sukurti objekto struktūrą. Jo pagalba galima gaminti ir kvantinius taškus, tačiau šis pavienių atomų surinkimo į kvantinį tašką metodas yra ganėtinai brangus, vienas kvantinis taškas sukurtas atominės jėgos mikroskopu kainuotų keletą tūkstančių dolerių, todėl šiuo metu jis mažai naudojamas.

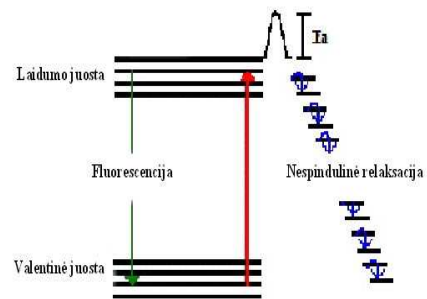
Koloidų chemijos metodai Vienas iš seniausių sintezės metodų, 1857m. M. Faradėjus pirma karta panaudojo koloidinio aukso sintezei. Šiuo metodu galima

susintetint II-VI (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe ir HgS) ir III-V (GaAs, InP ir InAs) grupės elementų sferines formas 1 iki 10 nm dydžio kvantinius taškus. Šio metodo skiriamieji bruožai yra ganėtinai aukšta koloidinių dalelių sintezės temperatūra (apie 300 °C), galimybė keisti koloidinių dalelių koncentraciją pakankamai plačiame diapazone bei maži koloidinių dalelių paviršiaus defektai. Pastaruoju metu išstobulinta II ir IV grupės elementų junginių sintezė, III-V grupės elementų kvantinių taškų sintezė labai sudėtinga. Iš III-V grupės elementų sintetinant kvantinį tašką geriausi rezultatai gauti InP. Kvantinių taškų sintezė koloidinės chemijos metodais vyksta keletą dienų esant 270-290 °C temperatūrai, o sintezės trukmė apsprendžia kvantinio taško dydį. Šiuo metodu pagamintų kvantinių taškų paviršius padengtas stabilizuojančiais ligandais, o gautus kvantinius taškus galima suspenduoti įvairiuose tirpaluose, išskirti miltelių pavidale arba įvesti į polimerą ar organinį stiklą. Koloidiniai kvantiniai taškai yra “laisvi“, t.y jie nėra užauginti kito puslaidininkio matricoje.

Abi II-VI (ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe ir HgS) ir III-V (GaAs, InP ir InAs) puslaidininkinių elementų klasės buvo ilgai tyrinėjamos, tačiau iki 1990 m. nanokristalų sintezė iš šių medžiagų buvo ganėtinai netobula, kvantiniai taškai buvo sintetinami vandeninėje terpėje naudojant stabilizuojančius reagentus, labai panaši technika naudojama gaminant koloidines aukso nanodaleles. Tokiu būdu gaminami kvantiniai taškai būdavo nelabai kokybiški (kvantinio taško dydžio kitimas > 15%) ir turėjo mažą fotoluminescencijos kvantinę išeigą. Kadangi kvantiniai taškai buvo polidispersiški, neįmanoma buvo paaiškinti jų optinių savybių priklausomybės nuo dydžio. Situacija pasikeitė kai Murray ir kt. koloidinių kvantinių taškų sintezei panaudojo organinę terpę ir organometalinius prekursorius. Murray ir kt. susintetino pakankamai aukštos kokybės monokristalinius ir beveik monodispersinius CdSe kvantinius taškus. Lyginant su prieš tai sukurtais metodais jų susintetinti koloidiniai kvantiniai taškai buvo beveik be defektų, jų dydžio kitimas buvo mažiau nei 5%, tačiau fotoluminescencijos kvantinė išeiga buvo maža (~10%).

Vėliau buvo nustatyta, kad pagrindinė priežastis tokios mažos fotoluminescencijos kvantinės išeigos yra nanokristalų paviršiaus netobulumai.

Dėl kvantinio taško paviršiaus defektų atsiranda energijos lygmenys draustinės juostos tarpe, todėl padidėja nespindulinės relaksacijos tikimybė ir sumažėja kvantinio taško fluorescencijos kvantinė išeiga (2 pav.). Hines ir Guyot-Sionnest pranešė, kad CdSe nanokristalą padengus ZnS sluoksniu fotoluminescencijos kvantinė išeiga tampa



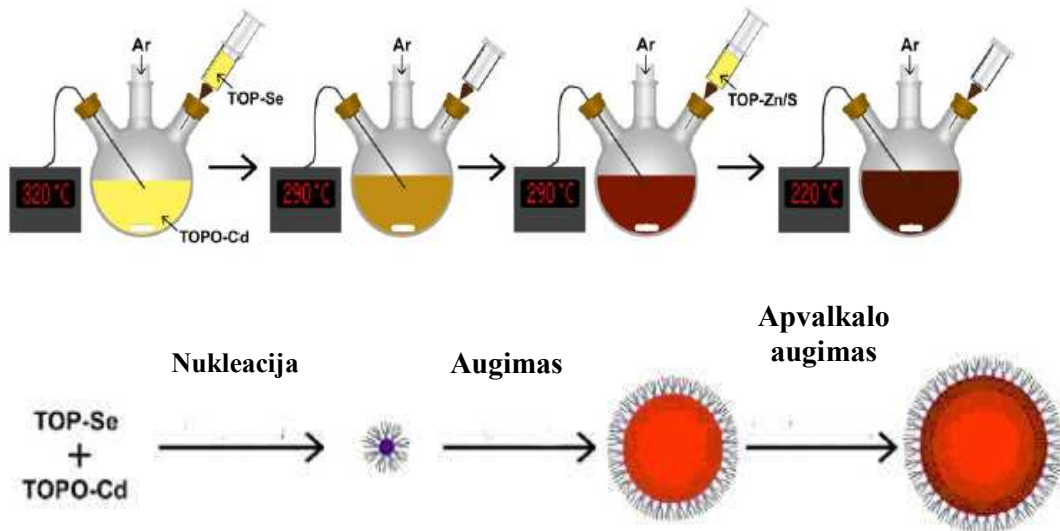
2 pav. Kvantinio taško paviršiaus defekto atvėju energijos lygmenų diagrama

didesne nei 50%. Vėliau susintetinti CdSe kvantiniai taškai padengti CdS sluoksniu turėjo fotoluminescencijos kvantinę išeigą apie 80%. Priežastys dėl ko CdSe kvantinio taško dengimas ZnS apvalkalu padidina fotoluminescencijos kvantinę išeigą:

- Apvalkalas pagamintas iš medžiagos su panašiomis cheminėmis savybėmis (kadangi Zn-S ir Cd-S ryšio ilgiai panašūs į Cd-Se)
- Apvalkalo kristalinė struktūra identiška CdSe
- Apvalkalas turi platesnį draustinės juostos tarpą nei branduolys

Pirmos dvi savybės leidžia sumažinti paviršiaus įtempimą tarp apvalkalo ir branduolio, branduolio padengimas apvalkalu apsaugo nuo išorinių poveikių.

Šiuo metu visų koloidinių kvantinių taškų sintezės metodų pagrindas sukurti branduolio-apvalkalo tipo kvantinį tašką, skiriasi tik sintezės metodika. 1993 m. Bawendi pranešė, kad jam pavyko sukurti aukštatemperatūrinį organometalinį metodą aukštos kokybės kvantinių taškų sintezei (3 pav.).



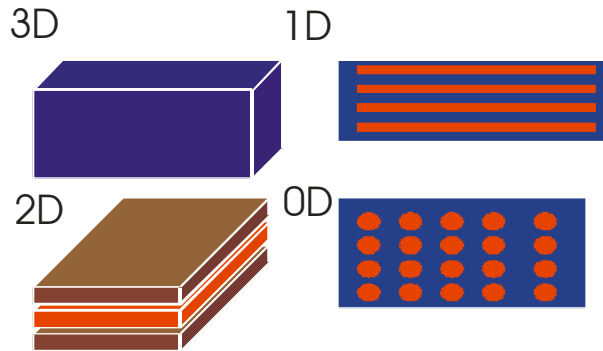
3 pav. Aukštemperatūrinis koloidinių CdSe kvantinių taškų sintezės metodas. Cd prekursorius (Cd oksidas arba Cd acetatas) ištirpintas tris-n-okti fosfino oksido (TOPO) tirpale inetrineje atmosferoje (Ar arba N srautas) Eesant temperatūrai 320°C Se prekursorius ištirpintas tris-n-oktilfosfine injektuojamas į kolbą, inicijuojama staigi CdSe nanokristalų nukleacija. Nanodalelės augimas kontroliuojamas mažinant temperatūrą. Analogiškai susintetinamas apvalkalas.

II Puslaidininkinės nanostruktūros

Dydžio kvantavimo efektai puslaidininkiuose buvo pademonstruoti 1970 metais kvantinėse duobėse. Kvantinės duobės - tai heterostruktūros sudarytos iš puslaidininkinio sluoksnio su mažesniu draustinės juostos tarpu, kuris buvo uždarytas tarp dviejų puslaidininkinių sluoksnių su didesniu draustinės juostos tarpu. Jeigu sluoksnio storis artimas krūvininko De Broilio bangos ilgiui pradeda pasireikšti dydžio kvantavimo efektai. Struktūros pasižyminčios dydžio kvantavimo efektais buvo suklasifikuoti pagal krūvininko judėjimo laisvę. Jei krūvininko judėjimas apribotas tik viena kryptimi turime 2D-struktūrą (kvantinės duobės), jei dviem kryptimis 1-D struktūros (kvantinės vielos), jei visomis trimis kryptimis 0-D struktūros (kvantiniai taškai) (4 pav.).

Dydžio kvantavimo efektai labiausiai pasireiškia 0-D struktūrose, kurios buvo intensyviai tiriamos ir buvo nustatyta, kad kvantinių taškų optoelektroninės savybės labai priklauso nuo jų dydžio. 1982 metais Ekimov ir

Efros pirmieji teoriškai aprašė kvantinių taškų savybes. Jie parodė, kad puslaidininkinio kristalo savybės labai stipriai priklauso nuo jo dydžio.

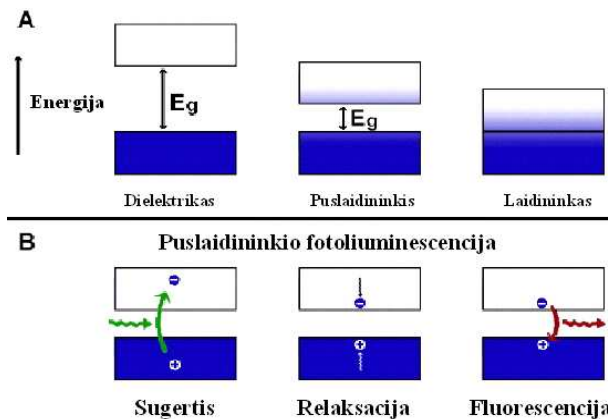


4 pav. Struktūros pasižyminčios dydžio kvantavimo efektais (3D- kristalas, 2D- kvantinė duobė, 1D- kvantinė viela, 0D- kvantinis taškas).

Elektronai ir skylės puslaidininkyje

Kietieji kūnai pasižymi formos ir matmenų pastovumu. Pagal elektrinį laidumą jie skirstomi į laidininkus, puslaidininkius ir dielektrikus (5 pav. A.). Kietųjų kūnų savybes lemia medžiagų sandaros ypatumai.

Puslaidininkio optoelektroninėms savybėms paaiškinti naudojamas juostinis

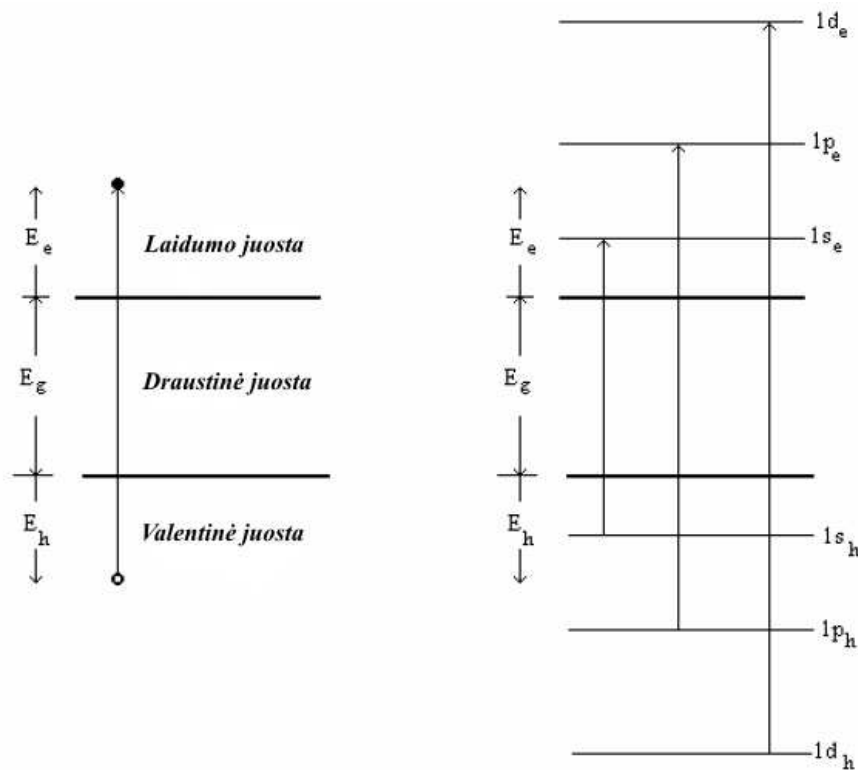


5 pav. A) Kietojo kūno klasifikacija pagal energetinius lygmenis. B) Pusalaidininkio fotoluminescencija.

modelis (6 pav.). Viena juosta yra susidariusi iš valentinių elektronų pagrindinio lygmens ir vadinama valentine juosta, o kita – iš valentinių elektronų pirmojo sužadinto lygmens ir vadinama laidumo juosta. Tarp šių dviejų juostų yra draustinė juosta, kurioje

elektronų būti negali. Kadangi valentinė juosta atsiradusi iš nesužadinto lygmens, tad joje būna daug elektronų, o į laidumo juostą elektronai patenka tik gavę papildomos energijos.

Puslaidininkiuose sugerties metu elektronas peršoka iš valentinės juostos į laidumo juostą, palikdamas valentinėje juostoje skylę (5 pav. B) Vėliau elektronas sparčiai relaksuoja į laidumo juostos žemiausią lygmenį, tuo tarpu skylė užima aukščiausią valentinės juostos lygmenį. Skylės užima aukščiausius valentinės juostos lygmenis tam, kad elektronai galėtų grįžti į valentinę juostą. Elektronas laidumo juostoje yra laisvas, tačiau turi efektyvią masę m_e^* . Skylė valentinėje juostoje irgi yra laisva ir turi krūvį e^+ bei efektyvią masę m_h^* . Sąveika tarp elektronų ir skylių yra įskaičiuojama į jų efektyviasias mases.



6 pav. Kairėje Puslaidininkinio kristalo energetinė struktūra. Vertikaliai parodytas elektrono šuolis į laidumo juostą ir valentinėje juostoje atsiradusi skylė. Dešinėje Sferinio puslaidininkinio nanokristalo energetinė struktūra

Sužadavimo metu puslaidininkyje susidaro elektrono ir skylės pora, kuri vadinama eksitonu. Sužadinto elektrono energija E_e yra registruojama nuo laidumo juostos žemiausio lygmens, tuo tarpu skylės energija E_h registruojama nuo aukščiausio valentinės juostos lygmens.

Pilna energija reikalinga elektrono-skylės poros (eksitono) sukūrimui yra lygi sugerto fotono energijai E_{ph} :

$$E_{ph} = E_g + E_e + E_h + E_{int} \quad (1)$$

,kur E_g – draustinės juostos energija, E_e – sužadinto elektrono energija, E_h – skylės energija, E_{int} – sužadinto elektrono ir skylės sąveikos energija.

Pagal efektyviosios masės aproksimacija elektronas ir skylė skrieja tam tikra orbita aplink jų bendrą masės centrą, analogiškai kaip elektronas ir protonas vandenilio atome. Naudojant vandenilio atomo Boro modelį galime įvertinti elektrono-skylės sąveikos energiją. Vandenilio atomo pagrindinės būsenos energija:

$$E_1 = -Ry, \text{ kur } Ry = ke^2 / (2a_{BH}) = 13,6 \text{ eV}, \text{ ir Boro spindulys yra } a_{BH} = 0.053 \text{ nm}.$$

Tada elektrono-skylės sąveikos energija:

$$E_{int} = -Ry^* = -(13,6 \text{ eV})(\mu / m_0)(1 / \epsilon^2),$$

Boro eksitono spindulys puslaidininkyje:

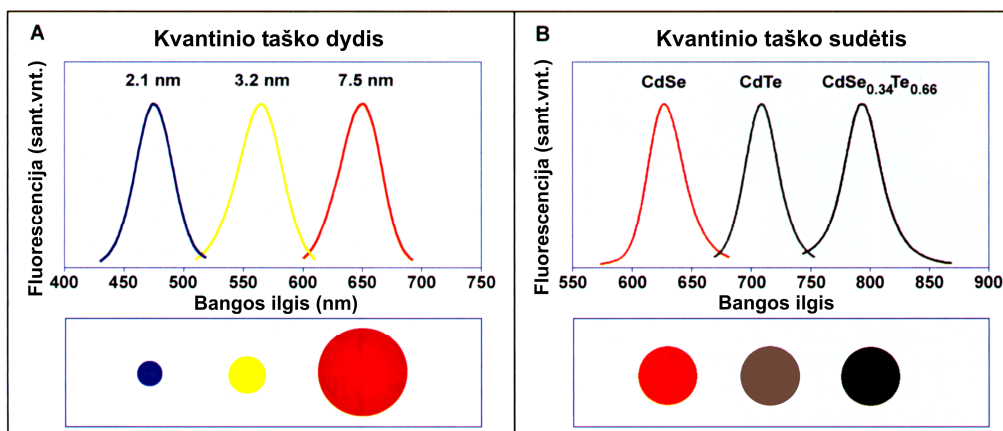
$$a_B = (0,053)(m_0 / \mu)(\epsilon),$$

kur ϵ - medžiagos dielektrinė konstanta nuo kurios priklauso elektrono ir skylės kuloninės sąveikos stiprumas; μ redukuota masė ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$) ir m_0 yra laisvojo elektrono masė.

Išyrant eksitonui atiduodama energija yra per didelė, kad būtų išsklaidyta vibracinių modų, todėl elektrono ir skylės rekombinacijos metu yra išspinduliuojamas fotonas. Kadangi kvantinio taško elektronų energijos lygmenys yra diskretiniai, tai pridėjimas ar atėmimas kelių atomų kvantiniame taške gali pakeisti tarpą tarp energinių lygmenų. Keičiant draustinę energijos tarpą galima keisti kvantinio taško išspinduliuojamą bangos ilgį. Nors visi puslaidininkiniai kristalai sugeria šviesą, tik nedaugelis iš jų pasižymi fotoluminescencinėmis savybėmis. Tik tiesiajuosčiai puslaidininkiniai turi didelį fotoluminescencijos kvantinį našumą. Taip yra todėl, kad rekombinacijos metu turi būti išlaikomi energijos ir judesio kiekio tvermės dėsniai:

$$E_{\text{laidumo}} - E_{\text{valentinė}} = h\nu ; \text{ ir } \eta k_{\text{valentinė}} + \eta k_{\text{fotono}} = \eta k_{\text{laidumo}}$$

Tai užtikrinama tada kai optiniai šuoliai vyksta vertikaliai iš laidumo juostos į valentinę juostą. Netiesiajuosčiai puslaidininkiniai kristalai tokie kaip silicis turi 4-5 kartus mažesnius fotoluminescencijos kvantinius našumus. Nors pastaruoju metu parodyta, kad silicio nanodalelės pasižymi dideliu fotoluminescencijos kvantiniu našumu. Kvantiniai taškai gaminami iš tiesiajuosčių puslaidininkinių kristalų. Kvantiniai taškai skiriasi nuo puslaidininkinių kristalų tuo, kad jų fotoluminescencinės savybės priklauso ne tik nuo puslaidininkio prigimties, bet ir nuo kvantinio taško dydžio. Nemažai tyrimų atliekama, norint suprasti, kaip puslaidininkinės medžiagos dydis įtakoja elektronines savybes. Įdomios ir stipriai nuo dydžio priklausomos savybės šiose medžiagose atsiranda tuomet, kai jų dydis pasidaro palyginamas su elektrono ir skylės poros – Boro eksitono – spinduliu. Šiuo atveju elektrono ir skylės banginės funkcijos yra ribojamos trimačių kvantinių kraštinių efektų, atitinkančių dalelės ribas. Dėl šio apribojimo kvantiniuose taškuose atsiranda laidumo ir valentinės juostų kvantavimas, diskretūs elektronų šuoliai, kurie slenka didesnių energijų pusėn mažėjant dydžiui. Draustinės juostos pokyčiai susiję su kvantinio taško dydžiu aprašomi kvantmechaniniais modeliais. Pavyzdžiui, kadmio selenido (CdSe) puslaidininkinio kristalo draustinės juostos energija yra 1,7 eV (atitinka 730 nm fotoluminescencijos bangos ilgį). Keičiant CdSe nanokristalų dydį nuo 2 iki 7 nm, galima sukurti KT, kurie fotoluminescuos 450-650 nm spektrinio ruožo bangas. (7 pav. A).



7 pav. Kvantinių taškų spektrinių savybių priklausomybė nuo dydžio ir cheminės sudėties. A: Vienodos cheminės sudėties CdSe kvantinių taškų fluorescencijos juostų padėtys priklauso nuo dalelių dydžio (skersmens). B: Vienodo dydžio, bet skirtingos cheminės sudėties kvantiniai taškai fluorescuoja skirtingų bangų ilgio šviesą

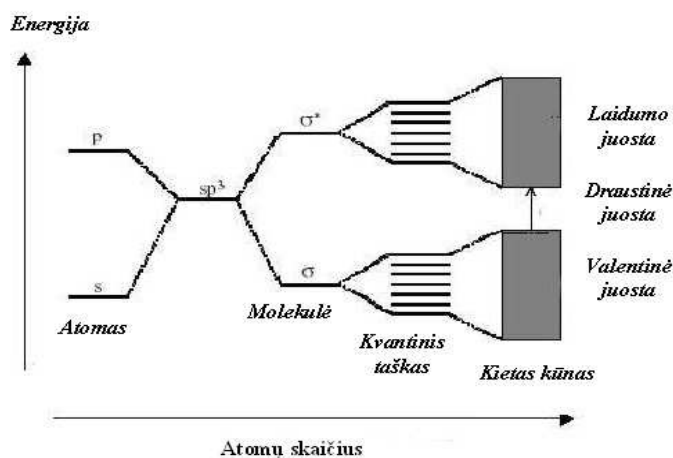
Nuo puslaidininkinio lydinio cheminės sudėties taip pat priklauso išspinduliuojamos šviesos bangos ilgis. Pavyzdžiui, keičiant trinario lydinio CdSe_xTe_{1-x} 5 nm dydžio dalelių komponentų santykius, gaunami KT, fluorescuojantys spektriniame ruože nuo 610 iki 800 nm (7 pav. B).

Eksitonai puslaidininkinėse nanostruktūrose (kvantiniai taškai)

Nanostruktūros – nauja medžiagų klasė, kuri energetinėje skalėje atsiduria tarp molekulinų sistemų ir kietojo kūno (8 pav.). Atomų skaičius kristale stipriai įtakoja viso kristalo savybes, todėl neorganinio kristalo sudaryto iš nedidelio atomų skaičiaus savybės ženkliai skirsis ne tik nuo vieno atomo savybių, bet ir nuo makroskopinės sistemos savybių. Kai fizikinės sistemos dydis yra artimas dalelės De Broilio bangos ilgiui tokią sistemą aprašoma kvantmechanškai, aprašant makroskopinę sistemą pakanka klasikinės fizikos.

Begaliniame puslaidininkyje laidumo juostos elektronai ir valentinės juostos skylės gali laisvai judėti kristalu ir jų judėjimas gali būti aprašytas naudojant tiesinę plokščiųjų bangų kombinaciją. Elektrono De Broilio bangos ilgis puslaidininkyje yra apie 100 nm. Jeigu puslaidininkio matmenys būtų

tokios pačios eilės kaip ir bangos, tada laisvosios dalelės, uždarytos šioje struktūroje elgtųsi tarsi dalelė potencinėje duobėje.



8 pav. Atomo, molekulės, kvantinio taško ir kieto kūno energetinė skalė

Šredingerio lygties sprendinys šiai dalelei būtų stovinti banga, apribota potencinės duobės ir energijos, aprašomos skirtingomis netolydžiomis banginėmis funkcijomis. Tai reiškia, kad dalelė negali įgyti bet kokios energijos ir ji pasižymi diskretine energetine struktūra (6 pav. b). Jeigu elektrono judėjimas apribotas bent viena kryptimi pasireiškia dydžio kvantavimo efektai, gauname elektrono lygmenų kvantavimą, analogiškai yra ir su skylėmis. Kai turime puslaidininkinį kristalą kurio dydis yra 5-20 nm, krūvininkai yra tarsi uždaromi kristalo tūryje, jų judėjimas visose kryptyse yra apribotas. Tokie puslaidininkiniai nanodydžio kristalai vadinami “dirbtiniais atomais“ arba kvantiniais taškais.

Pabandykime pritaikyti dalelės potencinėje duobėje modelį sferiniam kvantiniam taškui, kurio spindulys yra a . Taikant efektyviosios masės aproksimaciją yra apkačiuota, kad žemiausių elektroninių lygmenų energijos yra $1s$, $1p$ ir $1d$. Kvantiniame taške sugerties metu šuoliai galimi tik tarp lygmenų su vienodais orbitiniais kvantiniais skaičiais l . Kaip parodyta 1 pav. b mažiausios energijos šuolis vyksta iš $1s$ valentinės juostos į $1s$ laidumo juostą, atitinkamai sugerto fotono energija yra E_{1s1s} .

Naudojant dalelės potencinėje duobėje modelį galime apskaičiuoti energijas E_{1s1s} , E_{1p1p} ir E_{1d1d} :

$$E_{1s1s} = E_g + \pi^2 (a_B / a)^2 (Ry^*) - 1.786 (a_B / a) (Ry^*) \quad (2)$$

$$E_{1p1p} = E_g + (4.493)^2 (a_B / a)^2 (Ry^*) - 1.884 (a_B / a) (Ry^*) \quad (3)$$

$$E_{1d1d} = E_g + (5.764)^2 (a_B / a)^2 (Ry^*) - 1.7 (a_B / a) (Ry^*) \quad (4)$$

,kur a yra kvantinio taško spindulys, E_g – draustinės juostos tarpas, a_B – Boro eksitono spindulys, ir Ry^* - eksitono energijos parametras. CdSe kristalui :

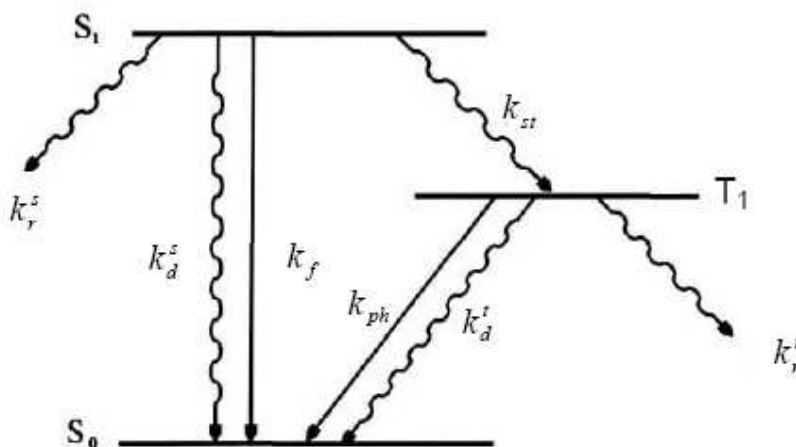
$$E_g = 1.84 eV, Ry^* = 0.016 eV, a_B = 3.8 nm ; \quad (5)$$

(2)-(4) lygtys pirmi du nariai apibūdina atskirų elektrono ir skylės energijas, trečias narys apibūdina elektrono ir skylės sąveikos energija.

Stipraus apribojimo režime, kai kvantinio taško spindulys $a \ll a_B$, eksitono judėjimas apribotas žymiai mažesniame tūryje nei dideliame puslaidininkiniame kristale. Jei $a_B / a \gg 1$, tai turime $(a_B / a)^2 \gg (a_B / a)$, šiame apribojime sąveikos energija yra mažesnė už elektrono ir skylės energijas.

III Fotofizikinių ir fotocheminių virsmų dinamika

Fotocheminių virsmų reakcijų bei atskirų stadijų efektyvumą patogiu įvertinti naudojant kvantinį našumą – santykį pakitusių molekulių (suirusių ar kitaip fotochemiškai pakitusių, kas bus aptarta vėlesniuose skyriuose) ir sugertų kvantų. Jis apibūdina fotocheminio vyksmo naudingumo koeficientą.



9 pav. Elektroninių šuolių tarp žemiausių organinės molekulės singuletinių ir tripletinių lygmenų diagrama su relaksacijos spartos konstantomis.

Remiantis schema, pavaizduota 9 pav., galima užrašyti atskirų vyksmų kvantinius našumus.

Fluorescencijos kvantinis našumas:

$$\Phi = \frac{k_f}{k_f + k_d^s + k_{st} + k_r^s}; \quad (6)$$

kur k_r^s - fotoprodukto susidarymo spartos konstanta, jei reakcija vyksta iš singuletinio

lygmens.

Jei vyksta paprasta fotocheminė reakcija (pavyzdėlis (kiuветė) apšviečiamas monochromatine šviesa, vienodu apšviestumu, šviesa krinta statmenai pavyzdėlio plokštumai, jei tiriamas skystis, tai jis turi būti maišomas, kvantinis našumas nepriklauso nuo šviesos intensyvumo, šviesą sugeria tik viena medžiaga kurios pokyčius galima eksperimentiškai kontroliuoti) – tai reakcijos greitį galima aprašyti formule:

$$\frac{d[c]}{dt} = \varphi \cdot I_s \quad (7)$$

kur $[c]$ – tiriamos medžiagos koncentracija, φ – virsmo kvantinis našumas, I_s – sugeriamas šviesos intensyvumas. Remiantis Lamberto-Bugero-Bero dėsnio sugertas šviesos intensyvumas :

$$I_s = I_0 \exp(-\varepsilon[c]l) \quad (8)$$

kur ε – tiriamosios medžiagos ekstinkcijos koeficientas, l – bandinio storis.

Energinis ir kvantinis našumai

Viena iš svarbiausių fotoluminescencijos charakteristikų yra našumas, parodantis sužadinimo šviesos vartimo išspinduliuotą šviesa efektyvumą. Energinis liuminescencijos našumas nusakomas išspinduliuotos energijos E_L santykiu su sugertąja energija E_A :

$$\varphi_{en} = \frac{E_L}{E_A}. \quad (9)$$

Kvantiniu liuminescencijos našumu vadinamas medžiagos išspinduliuotų kvantų N_L skaičiaus santykis su sugertųjų kvantų skaičium N_A :

$$\varphi_{kv} = \frac{N_L}{N_A} \quad (10)$$

Šie našumai vienas su kitu susiję ryšiu: $\varphi_{en} = \frac{E_L}{E_A} = \frac{h\nu_L N_L}{h\nu_A N_A} = \varphi_{kv} \frac{\nu_L}{\nu_A}$;

Čia ν_A ir ν_L - vidutinės fluorescencijos ir sugerties dažnių vertės.

Paprastai $\nu_A > \nu_L$ ir $\varphi_{en} < \varphi_{kv}$.

Pagal kvantinio našumo apibrėžimą išspinduliuotų per sekundę kvantų skaičius N_L lygus sugertų per sekundę kvantų skaičiui N_A , padaugintam iš kvantinio našumo:

$$N_L = N_A \varphi = (I_0 - I) \varphi = I_0 (1 - e^{-\alpha c d}) \varphi. \quad (11)$$

Išskleidę eilute ir atmetę aukštesnės eilės narius, gauname:

$$N_L = I_0 \alpha c d \varphi. \quad (12)$$

Plotas po fotoliuminescencijos kreive proporcingas išspinduliuotų kvantų skaičiui. Apskaičiuoti fotoliuminescencijos energinį ir kvantinį našumą pagal (9) – (10) formules, remiantis absoliutiniais sugertos ir išspinduliuotos energijos matavimais, yra sudėtinga. Dėl šios priežasties fotoliuminescencijos kvantinis našumas praktikoje dažniausiai matuojamas palyginamuoju būdu. Jo esmę sudaro tai, kad vienodomis eksperimento sąlygomis yra išmatuojami etalono ir tiriamojo tirpalo fotoliuminescencijos integraliniai intensyvumai:

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{F_2 A_1}{F_1 A_2} \quad (13)$$

Kaip seka iš (13) lygties tiriamo pigmento kvantiniam našumui apskaičiuoti reikia:

- 1) apskaičiuoti tiriamo pigmento fluorescencijos kvantinio intensyvumo funkcijos F_1 plotą;
- 2) apskaičiuoti etaloninio dažiklio fluorescencijos kvantinio intensyvumo funkcijos F_2 plotą;
- 3) išmatuoti tiriamo pigmento sugertį A_1 žadinančios šviesos bangos ilgiui;
- 4) išmatuoti etaloninio dažiklio sugertį A_2 žadinančios šviesos bangos ilgiui.

Švitinimas

Šviesos dozė – tai šviesos energijos kiekis į ploto vienetą. Dozės (D) apskaičiavimui, reikia žinoti spinduliuotės galią W , švitinimo plotą S ir švitinimo laiką t :

$$D = \frac{W \cdot t}{S} \quad (14)$$

Šiame darbe švitinimui gali būti naudojami keli diodiniai lazeriai¹ arba UV/VIS švitinimo lempa.

Prieš pasirenkant švitinimo šaltinį, būtina išsimatuoti tiriamojo bandinio sugerties spektrą. Švitinimas atliekamas su tuo šaltiniu, kurio spinduliuotė sugeria tiriamasis bandinys.

Fotodestrukcijos greičio ir kvantinio našumo skaičiavimas

Reakcijos greičio pastoviąją k_{gr} galime įvertinti kaip pakitusių (suirusių) molekulių n santykį su visom molekulėm N , dozės vienetui:

$$k_{gr} = \frac{n}{N} \frac{1}{D} \quad (15)$$

n / N santykis atitinka $\Delta A / A$ santykį, kur ΔA tiriamos medžiagos optinio tankio pokytis po švitinimo, o A – tiriamojo tirpalo optinis tankis prieš švitinimą. Daugiklio $1/A$ prasmė – normavimas į sugertį ties matuojamu bangos ilgiu. Taip pat reikia sunormuoti į sugertį ties žadinimo bangos ilgiu. Prisdės normavimo daugiklis $1/A_z$, kur A_z – optinis tankis ties žadinimo bangos ilgiu. Sugerties pokyčius skaičiavimams reikia imti tose spektro srityse, kur nėra susidarančio fotoproducto sugerties, taip siekiama, kad nagrinėtume tik tiriamos medžiagos sugertį. Po šių aptarimų užrašysime fotodestrukcijos greičio konstantą:

$$k_{gr} = \frac{\Delta A}{A A_z D} \quad (16)$$

Kvantinis našumas yra sureagavusių molekulių skaičiaus n ir sugertų kvantų skaičiaus N santykis.

¹ Parenka dėstytojas

$$\Phi = \frac{n}{N} \quad (17)$$

Nagrinėjame fotodestrukcijos kvantinį našumą, taigi mus dominanti cheminė reakcija substrato suyrimas. Sureagavusių molekulių skaičių galime išreikšti per optinio tankio pokyčius. Šiame darbe, skaičiuojant fotodestrukcijos kvantinį našumą, priimame, kad tiriamame tirpale molekulės yra tik monomerinėje formoje. Sugertų kvantų skaičius:

$$N = \frac{D(1 - 10^{-A_z})S\lambda}{hc} \quad (18)$$

Čia D – spinduliavimo dozė, A_z – optinis tankis ties švitinimo bangos ilgiu, λ – lazerio bangos ilgis, c – šviesos greitis, $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$ J s – Planko konstanta, S – švitinimo plotas.

Iš optinio tankio pokyčių randame sureagavusių molekulių skaičių:

$$n = N_A V (C_0 - C) = \frac{N_A V (A_0 - A)}{l \cdot \varepsilon} \quad (19)$$

Čia N_A - Avogadro skaičius ($6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), V - apšvitinto tirpalo tūris, l - optinis kelias arba kiuvetės storis, C_0 ir C – pradinė molekulių koncentracija ir koncentracija tiriamuoju laiko momentu, atitinkamai; A_0 ir A – tiriamo tirpalo optinis tankis pradiniu ir tiriamuoju laiko momentu, ε – ekstinkcijos koeficientas ties tiriamuoju bangos ilgiu, kuris randamas iš formulės:

$$A = C\varepsilon l \quad (20)$$

Fotodestrukcijos kvantinis našumas:

$$\Phi = \frac{hcN_A(A_0 - A)}{D(1 - 10^{-A_z})\lambda\varepsilon} \quad (21)$$

Kvantinis našumas parodo fotodestrukcijos efektyvumą.

Čia pateiktos formulės bus teisingos kai nevyksta fotolizė ir dvifotonė sugertis. Jei vyktų minėti vyksmai, kvantinis našumas ir fotodestrukcijos greitis priklausytų nuo bangos ilgio ir intensyvumo. Fotolizė pradeda vykti kai šviesos kvanto energija yra pakankamai didelė. Jei vyktų dvifotonė sugertis kvantinis našumas ir fotodestrukcijos greitis priklausytų nuo šviesos intensyvumo, nes

dvifotonė sugertis pradeda vykti kai šviesos intensyvumas yra pakankamai didelis. Dvifotonė sugertis gali sukelti ir fotolizę, o dėl didelio šviesos intensyvumo gali vykti šiluminis medžiagos irimas.

4. Praktinės užduotys.

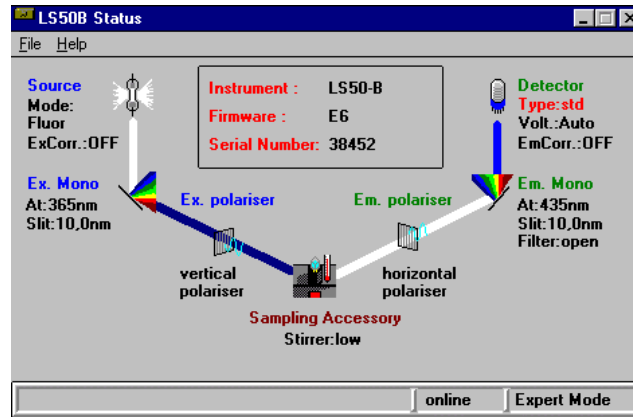
1. Buvo išmatuota CdSe kvantinio taško suspenduoto toluene fotoluminescencija. Nustatyta, kad šis kvantinis taškas turi fotoluminescencijos smailę ties 580nm. Apskaičiuokite šio kvantinio taško diametrą.
2. Kiuvete su kvantiniais taškais buvo švitinama 20 minučių lazerine spinduliuote, kurios intensyvumas $2,5\text{W}/\text{cm}^2$. Apskaičiuokite šviesos dozė.
3. Aukso nanodalelės skersmuo 6 nm. Apytiksliai iš kelių aukso atomų sudaryta tokia nanodalelė? Aukso atomo spindulys 0.144 nm.
4. Aukso nanodalelės skersmuo 2 nm. Kiek procentų visų Au atomų yra šios dalelės paviršiuje?
5. 2nm diametro CdSe kvantinis taškas išspinduliavo 520nm bangos ilgio fotoną, o 4nm diametro 580nm. Apskaičiuokite šių fotonų mases ir pasakykite kurio kvantinio taško išspinduliuotas fotonas yra sunkesnis.

5. Aparatūra ir darbo metodika.

Laboratoriniame darbe „Fotosensibilizatorių fotostabilumo tyrimai“ CdSe kvantinių taškų bei sensibilizatorių fluorescencijos spektrai bus registruojami Perkin Elmer LS50B fluorimetru (10 pav.) arba Cary Eclipse spektrofluorimetru². Perkin Elmer fluorimetro veikimas paremtas tuo, kad šaltinio skleidžiama spinduliuotė yra išskaidoma į monochromatinę šviesą ir tam tikra žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgio šviesa nukreipiama į

² Perskaitykite naudojimosi instrukciją

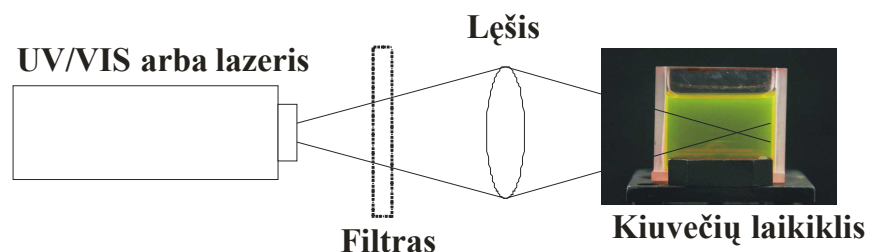
bandinį, kuriame sukelia fluorescenciją. Dėl fluorescencijos atsiradusi spinduliuotė detektuojama ir rezultatas – nevienalaikis fluorescencijos (ar žadinimo) spektras – yra rodomas kompiuterio ekrane.



10 pav. Perkin Elmer LS50B spektrofotometro schema.

Fluorescencijos spektras gaunamas esant fiksuotam žadinančios šviesos bangos ilgiui ir matuojant fluorescencijos intensyvumą tam tikrame nustatytame bangos ilgio diapazone, o fluorescencijos žadinimo spektras gaunamas keičiant žadinimo bangos ilgį ir matuojant fluorescencijos intensyvumą ties fiksuotu bangos ilgiu.

Laboratoriniame darbe fotosensibilizatorių fotostabilumo tyrimas bus derinamas švitinimo stendas (11 pav.). Šį stendą sudaro šviesos šaltinis (UV/VIS lempa arba keli diodiniai lazeriai), optinė sistema bei kiuviečių laikykliis. Lazerio arba UV/VIS šaltinio spinduliuotė nukreipiama per glaudžiamąjį lęšį, kuris tolygiai išskleidžia spindulį į kiuvetę. Išskleistas spindulys turi tolygiai apšviesti apie 0,5 cm² bandinio plotą. Prieš švitinant išmatuojama lazerio spinduliuotės galia, naudojantis spinduliuotės energijos ir galios matuokliu. Šviesos galios matuoklis statomas ten kur bus dedama kiuvetė su tiriamuoju tirpalu.



11 pav. Fotosensibilizatorių fotostabilumo tyrimo laboratorinio darbo schema

Visi matavimai atliekami 10 mm kvarcinėse kiuvetėse. Sugerties spektrai CdSe kvantinių taškų matuojami Varian 50 Scan UV-Visible spektrofotometru³.

6. Darbo eiga

1 užduotis

CdSe kvantinių taškų sintezė. Metodinis aprašymas.

CdSe kvantiniai taškai bus sintetinami iš CdO ir Se junginių, naudojant kinetinio augimo metodą. Kvantinių taškų dydis priklausys nuo reakcijos laiko.

Apsaugos priemonės



Akių apsauga, cheminės pirštinės, traukos spinta

Sintezės procedūra

1. Se prekursoriaus paruošimas:

Įspėjimas: Se yra nuodingas, pažeidžia kvėpavimo takus, todėl visi tyrimai turi būti atliekami traukos spintoje.

³ Perskaitykite prietaiso aprašą



Į apvalią kolbą įdedame 30 mg Se bei 5mL 1-oktadeceno (tech., 90%) tirpalo. Paimame 0,4mL trioktilfosfino (TOP) ir įpilame į ta pačią kolbą. Įjungiamo maišyklę ir tirpalą maišome tol, kol ištirpsta visas Se. Norint padidinti Se tirpumo greitį, tirpalą galima pakaitinti. Gauta tirpalą ataušiname iki kambario temperatūros. Tirpalas laikomas kambario temperatūroje sandariame indelyje ir jo pakanka 5 sintezės eksperimentams.

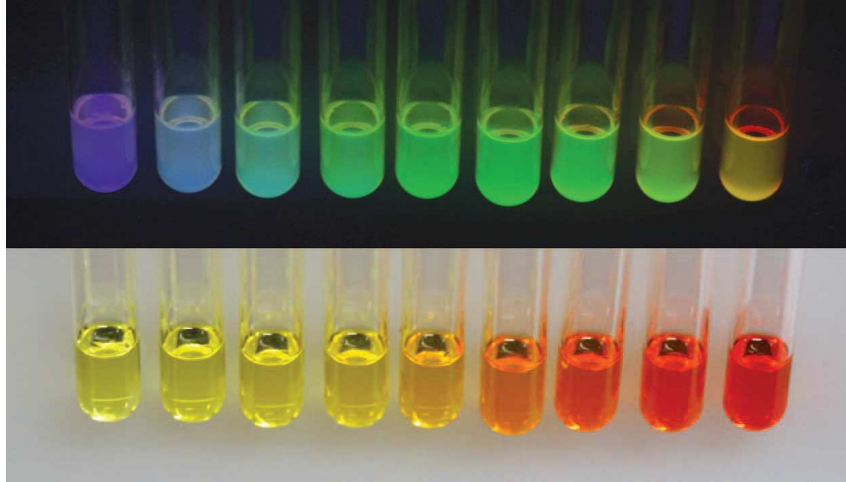
2. Cd prekursoriaus paruošimas

Įspėjimas: CdO yra nuodingas, pažeidžia kvėpavimo takus, todėl visi tyrimai turi būti atliekami traukos spintoje.



Kiekvienas studentas turi paruošti savo Cd prekursorių tokiu būdu: į apvalią 25mL kolbą įdedame CdO bei įpilame 0,6mL oleino rūgšties ir 10mL 1-oktadeceno(tech., 90%) tirpalo. Į kolbą įdedamas 225⁰C termometras ir tirpalas kaitinamas. Kai temperatūra pasiekia 225⁰C įpilame 1mL Se prekursoriaus. Kadangi produktų charakteristikos priklauso nuo reakcijos laiko, tai jis turi būti

nuimamas iš karto po Se prekursoriaus įpilimo. Vienodais laiko intervalais, arba stebint tirpalo spalvos pokyčius ištraukiame po 1mL CdSe kvantinių taškų tirpalo. Gauname apie 9-10 skirtingų reakcijos laikų kvantinių taškų tirpalus (12 pav.).



12 pav. Skirtingo dydžio CdSe kvantiniai taškai

2 užduotis

Sugerties spektrų matavimai

CdSe kvantinių taškų sugerties spektrus užregistruokite UV-VIS spektrometru Varian 50 Scan UV-Visible⁴ 300-700nm intervale. Norint išvengti netikslumo, prieš registruojant CdSe kvantinių taškų sugerties spektrus nuimkite tirpiklio kuriame jie suspenduoti atraminį sugerties spektrą. Matavimams naudokite 10mm storio kvarcinės kiuvetės.

Pastaba

Skaičiavimams jums reikės energijos sąryšio su bangos ilgiu, t.y Planko formulės:

$E = E_{ph} = h\nu = hc / \lambda$, kur ν fotono dažnis, λ – bangos ilgis, h – Planko konstanta ir c – šviesos greitis. Įstačius h ir c galime šią lygtį užrašyti taip:
 $E_{ph} = 1240 / \lambda(nm)$.

⁴ Prieš atliekant laboratorinį darbą būtina perskaityti darbo su spektrometru Varian 50 Scan UV-Visible aprašymą.

Rezultatų analizė

a) Ištirkite jūsų išmatuotus CdSe kvantinių taškų sugerties spektrus. Suraskite visas smailes jūsų sugerties spektre pradedami nuo didžiausio bangos ilgio (1). Nustatykite šių smailių bangos ilgius.

b) Turite prisiminti, kad didžiausio bangos ilgio (1) smailė atitinka šuolį $1s - 1s$ CdSe kvantiniame taške kaip parodyta 1 pav. b. Panaudokite šios smailės bangos ilgį apskaičiuodami sugerto fotono energiją E_{1s1s} . Panaudodami (2) lygtį apskaičiuokite kvantinio taško spindulį a . Palyginkite a su a_B . Įsitikinkite ar jūsų kvantiniam taškui galioja stiprus apribojimo režimas. Trumpai paaiškinkite.

c) Naudodami (3) ir (4) lygtis CdSe kvantiniam taškui apskaičiuokite energijas E_{1p1p} ir E_{1d1d} panaudodami kvantinio taško spindulį a , kuri apskaičiavote b) punkte. Apskaičiuokite bangos ilgį fotono kuris turėjo būti sugertas $1p - 1p$ šuolio metu. Tą patį paskaičiuokite ir $1d - 1d$ šuoliui.

d) Palyginkite paskaičiuotą c) punkte $1p - 1p$ ir $1d - 1d$ šuolių fotonų bangos ilgius su užregistruotais smailių bangos ilgiais sugerties spektre (jei šios smailės yra). Pažymėkite jūsų sugerties spektre smailių pozicijas atitinkančias $1s-1s$, $1p-1p$ ir $1d-1d$ šuolius.

3 uždutis

Sugerties spektrų matavimai

- 1) Paimkite nedidelį kiekį (~2ml) jūsų susintetintų CdSe kvantinių taškų ir užregistruokite jų sugerties spektrą su UV-VIS spektrometru Varian 50 Scan. Nustatykite optinį tankį ties 480nm, jei optinis tankis ties šiuo bangos ilgiu yra didesnis nei 0.08 opt. vnt. praskieskite jūsų tirpalą. Pvz. jei ties 480nm optinis tankis yra 0.8 opt. vnt. tai tirpalą jums reikės praskiesti 10 kartų.
- 2) Išmatuokite praskiestų CdSe tirpalų sugerties spektrus, atkreipdami dėmesį į tai kad, ties 480nm turi būti 0.08 opt. vnt. Nustatykite pirmos eksitoninės juostos smailės bangos ilgį.

- 3) Pakartokite a) ir b) punktus Rodaminui 6G. Sugertis ties 480 nm taip pat kaip ir kvantiniams taškams turi būti 0.08 opt. vnt.

Fotoluminescencijos spektrų matavimai

- 4) Užregistruokite praskiestų CdSe kvantinių taškų fotoluminescencijos spektrus su spektrofluorimetru Cary Eclipse⁵ 490-700 nm srityje. Žadinimui naudokite 480 nm bangos ilgį.
- 5) Nustatykite fotoluminescencijos spektro smailės bangos ilgį. Suintegravę šį spektrą gausite plotą. Šis plotas yra proporcingas išspinduliuotų fotonų skaičiui F lygtyje (13).
- 6) Pakartokite 4) ir 5) punktus Rodaminui 6G.

Rezultatų analizė

- a) Palyginkite sugerties ir fluorescencijos spektrus Rodamino 6G. Ar šie spektrai vienodos formos? Palyginkite smailės λ_{\max} abiejų spektrų. Ar jis toks pats? Jei ne, kuris didesnis? Įvertinkite Stokso poslinkį.
- b) Pakartokite a) punktą CdSe kvantiniams taškams. Stokso poslinkį vertinkite nuo didžiausio bangos ilgio smailės sugerties spektre.
- c) Palyginamuoju būdu apskaičiuokite CdSe kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinį našumą, panaudodami (13) lygtį. Laikykite, kad Rodamino 6G kvantinis našumas $QY = 0.95$.

4 užduotis

1. Išmatuokite CdSe ir (CdSe)ZnS kvantinių taškų sugerties spektrus su UV-VIS spektrometru Varian 50 Scan.
2. Išmatuokite Rodamino 6G fluorescencijos bei CdSe ir (CdSe)ZnS kvantinių taškų fotoluminescencijos spektrus, kad galėtumėte įvertinti šių kvantinių taškų fotoluminescencijos kvantinį našumą.
3. Pašildikite ir paveikite UV spinduliuote kiuvetė su CdSe kvantiniais taškais. Po 5min., 10min., 15min., 30min., 1h., 2h., 4h. Pakartokite 1) ir 2) punktus. Tą patį atlikite su (CdSe)ZnS kvantiniais taškais.

⁵ Prieš atliekant laboratorinį darbą būtina perskaityti darbo su spektrofluorimetru Cary Eclipse aprašymą.

4. Pakartokite 1), 2) ir 3) punktus visiems kvantiniams taškams.

Rezultatų analizė

- a) CdSe kvantiniams taškams apskaičiuokite fotoluminescencijos kvantini našumą QY prieš ir po oksidacinės reakcijos.
- b) Raskite santykį $[\varphi_{po} / \varphi_{prieš}]$ CdSe ir (CdSe)ZnS kvantiniams taškams. Ką mes galime pasakyti iš šio santykio? Pasinaudodami šiais rezultatais įvertinkite kurie kvantiniai taškai buvo stipriau paveikti oksidacinės reakcijos? Paaiškinkite kodėl?
- c) Įvertinkite CdSe kvantinių taškų sugerties spektro pirmos smailės pokyčius prieš ir po oksidacinės reakcijos. Tą patį pakartokite (CdSe)ZnS kvantiniams taškams. Kaip oksidacinė reakcija įtakoja šių kvantinių taškų dydį? Kurie kvantiniai taškai buvo labiau paveikti oksidacinės reakcijos? Kodėl?

5 užduotis

1. Suderinkite švitinimo stendą. Parinkite lazerį tinkanti jūsų tiriamojo objekto švitinimui.

2. Išmatuokite CdSe bei (CdSe)ZnS kvantinių taškų ir kelių fotosensibilizatorių (pvz. AlPcS(4), chlorino e6) sugerties spektrus prieš švitinimą.

3. Pradėkite švitinti mažomis dozėmis (apie 10min.). Vėliau didinkite švitinimo dozė po 2 kartus. Po kiekvienos švitinimo dozės išmatuokite bandinio sugerties spektrą. Švitinimus ir sugerties spektrų matavimus atlikite maždaug 8-10 kartų. Suminė švitinimo dozė turi būti nemažesnė kaip $200\text{J}/\text{cm}^2$ (charakteringa fotosensibilizuotos navikų terapijos dozė).

Rezultatų analizė

a) Apdorokite duomenys ir nubraižykite skirtuminius sugerties spektrus (ΔA priklausomybė nuo bangos ilgio). Nubraižykite 2 – 3 blyškimo kinetinės kreivės. Kinetinių kreivių pradžioje nubraižykite liestines. Iš jų, naudojant (16) formulę, apskaičiuokite fotodestrukcijos spartos konstanta. Tam

pasirenkite du liestinės taškus su koordinatėmis $D1, \Delta A1$ ir $D2, \Delta A2$, bei raskite santykį $|\Delta A2 - \Delta A1| / |D2 - D1|$. Gautą dydį padalinkite iš A_z ir A . Fotodestrukcijos spartos konstanta suskaičiuokite kelioms kinetikoms ir raskite jos vidurkį.

b) Pasinaudojus (20) ir (21) formulėmis, iš nešvitinto tirpalo sugerties spektro ir blyškimo kinetikų, apskaičiuokite fotodestrukcijos kvantinius našumus kiekvienai kinetikai ir raskite jų vidurkį.

7. Kontroliniai klausimai.

7.1 Kas vyksta kvantiniuose taškuose, juos sužadinus šviesa?

7.2 Kodėl kvantinių taškų paviršius dengiamas stabilizuojančiais ligandais?

7.3 Po švitinimo kvantinio taško fotoluminescencijos juostos smailė pasistūmė į trumpesnių bangų pusę. Kodėl? Atsakymą argumentuokite.

7.4 Kuom kvantiniai taškai yra pranašesni už biologinius žymeklius?

7.5 Kokius kvantinių taškų sintezės metodus žinote? Kuris jūsų manymu yra paprasčiausias ir kodėl?

7.6 Po švitinimo CdSe kvantinių taškų fotoluminescencijos spektro smailė išplito ir pasistūmė į ilgesnių bangų pusę. Kodėl?

8. Literatūra.

S.V. Gaponenko, Optical Properties of Semiconductor Nanocrystals (Cambridge University Press, 1997)

Joseph R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, 2nd ed (Kluwer Academic/Plenum Publishers, 1999)

Burda C., Chen X., Narayanan R., and El-Sayed M. Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1025-1102